

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-502504  
(P2012-502504A)

(43) 公表日 平成24年1月26日(2012.1.26)

(51) Int.Cl.

H01L 21/205 (2006.01)  
C23C 16/511 (2006.01)  
C23C 16/24 (2006.01)  
C23C 16/42 (2006.01)

F 1

H01L 21/205  
C23C 16/511  
C23C 16/24  
C23C 16/42

テーマコード(参考)

4K030  
5FO45

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2011-526952 (P2011-526952)  
(86) (22) 出願日 平成21年9月10日 (2009.9.10)  
(85) 翻訳文提出日 平成23年3月7日 (2011.3.7)  
(86) 国際出願番号 PCT/US2009/056445  
(87) 国際公開番号 WO2010/030729  
(87) 国際公開日 平成22年3月18日 (2010.3.18)  
(31) 優先権主張番号 12/209,699  
(32) 優先日 平成20年9月12日 (2008.9.12)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 511056600  
オブシンスキー イノベーション、エルエルシー  
アメリカ合衆国、ミシガン州 48304  
ブルームフィールド ヒルズ、1050  
イー・スクエア レイク ロード  
(74) 代理人 100114775  
弁理士 高岡 亮一  
(74) 代理人 100121511  
弁理士 小田 直

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】あらかじめ選択された中間生成物を介する高速薄膜蒸着

## (57) 【要約】

静止する基板上または連続する基板上に薄膜材料を高速蒸着するための方法および装置を提供する。この方法は、あらかじめ選択された前駆体中間生成物を蒸着チャンバーへと供給すること、中間生成物から薄膜材料を形成することと、を含む。中間生成物は、蒸着チャンバーの外部で形成され、自由ラジカル等の準安定化学種を含む。中間生成物は、低い欠陥濃度を有する薄膜材料の形成に貢献する準安定化学種を含むよう、あらかじめ選択される。低欠陥濃度の材料を形成することにより、蒸着速度と材料品質の関係は分断され、先例のない蒸着速度が達成される。1つの実施形態において、好適な前駆体中間生成物はSiH<sub>3</sub>である。この方法は、あらかじめ選択された中間生成物とキャリアガスとを、好ましくは不活性化状態において、混合することを含む。キャリアガスは、薄膜材料を蒸着するために、好適な中間生成物の基板への送給を導く。

【選択図】図3

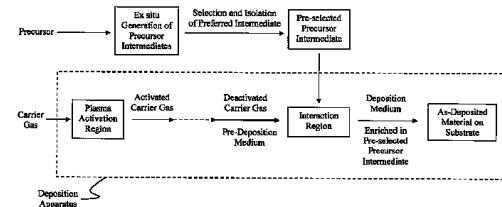


Fig. 3

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

蒸着チャンバを提供することと、

第1準安定化学種を含み且つ前記蒸着チャンバの外部で形成された第1中間生成物を前記蒸着チャンバへと供給することと、

前記第1準安定化学種に由来する元素を含む第1薄膜材料を前記蒸着チャンバで形成することと、

を含む、薄膜材料を形成するための方法。

**【請求項 2】**

前記第1準安定化学種は、中性ラジカルを含む、請求項1に記載の方法。 10

**【請求項 3】**

前記第1準安定化学種は、シリコンを含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記第1準安定化学種は、 $\text{SiH}_3$ を含む、請求項3に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記第1準安定化学種は、ゲルマニウムを含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記第1準安定化学種は、 $\text{SiF}_3$ を含む、請求項3に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記第1中間生成物は、ただ1つの準安定化学種を含む、請求項1に記載の方法。 20

**【請求項 8】**

前記第1中間生成物は、ただ2つの準安定化学種を含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記第1中間生成物は、希釈ガスをさらに含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記希釈ガスは、水素を含む、請求項9に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記第1薄膜材料は、アモルファス領域を含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記第1薄膜材料は、ナノ結晶領域をさらに含む、請求項11に記載の方法。 30

**【請求項 13】**

前記アモルファス領域は、シリコンを含む、請求項11に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記アモルファス領域は、水素をさらに含む、請求項13に記載の方法。

**【請求項 15】**

前記アモルファス領域は、ゲルマニウムをさらに含む、請求項13に記載の方法。

**【請求項 16】**

前記ナノ結晶領域は、シリコンを含む、請求項12に記載の方法。

**【請求項 17】**

水素添加物を前記蒸着チャンバへと供給することをさらに含む、請求項1に記載の方法。 40

**【請求項 18】**

前記第1薄膜材料は、前記水素添加物により提供された水素を含む、請求項17に記載の方法。

**【請求項 19】**

前記第1薄膜材料は、水素化アモルファスシリコン、水素化ナノ結晶シリコン、または水素化微晶質シリコンを含む、請求項18に記載の方法。

**【請求項 20】**

フッ素添加物を前記蒸着チャンバへと供給することをさらに含む、請求項1に記載の方法。 50

**【請求項 2 1】**

前記フッ素添加物は、 $F_2$ 、HF、 $SiF_xH_{4-x}$  ( $x = 1 \sim 4$ )、および $GeF_xH_{4-x}$  ( $x = 1 \sim 4$ )からなる群から選択される、請求項 2 0 に記載の方法。

**【請求項 2 2】**

前記第1薄膜材料は、前記フッ素添加物により提供されたフッ素を含む、請求項 2 0 に記載の方法。

**【請求項 2 3】**

前記第1薄膜材料は、フッ素化アモルファスシリコン、フッ素化ナノ結晶シリコン、またはフッ素化微晶質シリコンを含む、請求項 2 2 に記載の方法。

**【請求項 2 4】**

キャリアガスを前記蒸着チャンバへと供給することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 2 5】**

前記キャリアガスは、遷音速で前記蒸着チャンバへと供給される、請求項 2 4 に記載の方法。

**【請求項 2 6】**

前記キャリアガスと前記第1中間生成物とを混合することをさらに含み、

前記キャリアガスの運動量は、前記第1中間生成物を前記蒸着チャンバに配置された基板へと導き、前記第1薄膜材料は、前記基板上に形成された、請求項 2 4 に記載の方法。

**【請求項 2 7】**

プラズマを前記キャリアガスから形成することをさらに含み、

前記プラズマは、前記蒸着チャンバのプラズマ活性化領域において形成され、前記プラズマ活性化領域は、プラズマを生成するための手段を備える、請求項 2 4 に記載の方法。

**【請求項 2 8】**

前記キャリアガスを前記蒸着チャンバに配置された基板へと導くことをさらに含み、

前記基板は、前記プラズマ活性化領域の外部に配置され、前記キャリアガスは、前記プラズマ活性化領域から出て、前記導くステップの間に不活性化する、請求項 2 7 に記載の方法。

**【請求項 2 9】**

前記第1中間生成物と前記不活性化キャリアガスとを混合することをさらに含む、請求項 2 8 に記載の方法。

**【請求項 3 0】**

前記蒸着チャンバは、基板を備え、

前記第1薄膜材料は、前記基板上に形成される、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3 1】**

前記基板は、前記第1薄膜材料を形成することの間、移動状態にある、請求項 3 0 に記載の方法。

**【請求項 3 2】**

ドーピング前駆体を前記蒸着チャンバへと供給することをさらに含み、

前記ドーピング前駆体は、ドーパントを前記第1薄膜材料へと提供する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3 3】**

前記ドーピング前駆体は、ホウ素、リン、ガリウム、インジウム、またはアンチモンを含む、請求項 3 2 に記載の方法。

**【請求項 3 4】**

前記第1薄膜材料の欠陥濃度は、 $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$  より小さい、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3 5】**

前記第1薄膜材料の前記蒸着速度は、100 / s 以上である、請求項 3 4 に記載の方法。

10

20

30

40

50

**【請求項 3 6】**

前記第1薄膜材料の前記欠陥濃度は、 $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$ よりも小さい、請求項1に記載の方法。

**【請求項 3 7】**

前記第1薄膜材料の前記蒸着速度は、 $100 \text{ / s}$ 以上である、請求項3 6に記載の方法。

**【請求項 3 8】**

第2薄膜材料を前記第1薄膜材料上に形成することをさらに含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 3 9】**

前記第1薄膜材料は、n型であり、

前記第2薄膜材料は、p型である、請求項3 8に記載の方法。

**【請求項 4 0】**

前記第1薄膜材料および前記第2薄膜材料は、Siを含む、請求項3 8に記載の方法。

**【請求項 4 1】**

前記第1薄膜材料は、アモルファス相を含み、

前記第2薄膜材料は、ナノ結晶相を含む、請求項3 8に記載の方法。

**【請求項 4 2】**

前記第2薄膜材料は、第2中間生成物から形成され、

前記第2中間生成物は、第2準安定化学種を含み、

前記第2中間生成物は、前記蒸着チャンバの外部で形成される、請求項3 8記載の方法

。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、全般的には、高品質のアモルファス、ナノ結晶、微晶質、または多結晶の材料の高速蒸着のための装置および方法に関する。さらに詳細には、本発明は、蒸着前駆体にエネルギーを与え、1組の前駆体中間生成物を形成するための装置および方法を提供する。なお、この1組のうちから一部が選択され、その一部が蒸着プロセスに導かれると、低濃度の構造欠陥および電子欠陥を有する物質が形成されるようになっている。さらに詳細には、本発明は、あらかじめ選択された蒸着中間生成物を分離し、プラズマ蒸着プロセスへと供給するための装置および方法を提供する。

**【背景技術】****【0 0 0 2】**

太陽光エネルギーの分野では、現在、結晶シリコンから製造された太陽光電池が普及している。しかし、結晶シリコンは、太陽光エネルギー材料としては、いくつかの欠点を有する。第1に、結晶シリコンの調製は、通常、種結晶に支援されるチョクラルスキーフ法を通じて行われる。このチョクラルスキーフ法は、高温溶融プロセスを必要とし、ほぼ平衡状態において冷却を制御し、精製によって結晶シリコンのボールを生成する。高純度の結晶シリコンが達成可能であり、またチョクラルスキーフ法は、n型のおよびp型のドーピングに適用可能であるが、このチョクラルスキーフ法は、本質的に低速であり、多大なエネルギーを消費する。第2に、間接ギャップ材料として、結晶シリコンは、吸収効率が低い。妥当な太陽光変換効率の達成に十分な入射太陽光を吸収するためには、結晶シリコンの層は、かなり厚くなる必要がある。このように層が厚くなると、結晶シリコンソーラーパネルのコストは増大し、重量も顕著に増加することとなる。重量が増加すると、当然ながら、設置架台も大きなものとなり、結晶シリコンの使用が、数多くの用途において除外されてしまう。

**【0 0 0 3】**

アモルファスシリコン（およびアモルファスシリコンの水素化またはフッ素化された形

10

20

30

40

50

態)は、結晶シリコンの魅力ある代替品である。アモルファスシリコンは、高い吸収効率を有する直接ギャップ材料である。結果として、アモルファスシリコンに、または関連する材料の薄膜に基づく、軽量且つ効果的な太陽光電池が可能となる。

#### 【0004】

光起電材料製造における現在の努力は、蒸着速度の向上に向かっている。蒸着速度が高いと、薄膜太陽光電池のコストが低下し、太陽光エネルギーから得られる電気の単価が低下する。蒸着速度が向上すると、薄膜光起電材料は、エネルギー源として、化石燃料に対する競争力が増大する。現在、プラズマ化学気相成長法 (PECVD: plasma-enhanced chemical vapor deposition) は、商業規模のアモルファスシリコンおよび関連する太陽光エネルギー材料の製造方法として、対費用効果が最も高い。現在の PECVD 法は、蒸着速度が  $1 / \text{s} \sim 20 / \text{s}$  までのデバイス品質の光起電材料を有する広範囲の基板に、一様に適用される。現在の蒸着速度を飛躍的に向上させるためには、現在の PECVD 技術に関連する基本的な制限を克服する必要がある。PECVD 法により蒸着される光起電材料の 1 つの問題は、本来的な欠陥が蒸着直後状態において高濃度で存在する点である。この本来的な欠陥は、構造欠陥を含む。この構造欠陥により、電子状態は、光起電材料のバンドギャップ内となってしまう。この中間ギャップ状態は、太陽光変換効率を低減させてしまう。なぜなら、中間ギャップ状態は、吸収された太陽光により生成される自由キャリアの濃度を低下させる非輻射性の再結合中心として作用するからである。したがって、光起電材料により供給される外部電流が低下してしまう。

10

20

30

40

#### 【0005】

従来の PECVD 法により調製されるアモルファス半導体および他の光起電材料における本来的な欠陥の濃度を低下させる 1 つの戦略は、プラズマ中に欠陥補償剤を含めることである。例えば、フッ素または著しく過剰な水素をプラズマ中に含めると、材料の品質に、およびナノ結晶相の生成能力に顕著な改善が見られる。補償剤は、欠陥を不動態化し、結合を飽和させ、結合歪みを軽減し、蒸着直後の材料において生じる非四面体の構造歪みを除去する。その結果、中間ギャップバンド状態の濃度は低下し、より高い太陽光変換効率が達成される。

#### 【0006】

欠陥補償剤は光起電材料の性能を向上させるが、欠陥補償剤の利益を実現するためには、蒸着プロセスを低速化する必要がある。本来的な欠陥の補償または修復のためには、蒸着直後の光起電材料に十分な時間にわたって補償剤を接触させる必要がある。また、補償剤が蒸着プロセスの全体にわたって作用することも必要となる。光起電材料の最初の層が蒸着されると、そこには、一定の濃度および一定の分布の本来的な欠陥が含まれる。欠陥補償プロセスは、表面で行われるのが好ましいため、蒸着直後の材料を補償剤に曝露した後に、光起電材料の追加の厚みが蒸着される必要がある。欠陥の補償が行われる前に蒸着が継続すると、欠陥が材料の塊の内部に組み込まれてしまい、続いて欠陥補償剤に曝露することによる欠陥の除去は困難となる。その結果、最良品質の光起電材料は、欠陥補償剤が蒸着直後の材料と十分に相互作用することが確実に行われるよう、十分に低い蒸着速度で生成される。

#### 【0007】

光励起効率、キャリア収集効率、および他の品質特性を犠牲にすることなく、高い蒸着速度で光起電材料を調製する方法が当該技術分野において求められている。従来の PECVD 法により高効率の光起電材料を達成するに必要とされる低い蒸着速度は、光起電材料の経済的な競争力を制限する。

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本発明は、半導体および半導体合金に基づく光起電材料を含む、アモルファスの、ナノ結晶の、微晶質の、および多結晶の材料を高速に蒸着するための方法および装置を提供す

50

る。本発明により調製することが可能となる例示的な材料は、シリコン、シリコン合金、ゲルマニウム、ゲルマニウム合金、水素化およびフッ素化された、シリコンまたはゲルマニウムおよびそれらの組合せを含む材料等の、アモルファスの、ナノ結晶の、微晶質の、多結晶の、および単結晶の形態の材料を含む。

#### 【0009】

本発明は、薄膜材料の形成に関与することを許可された前駆体中間生成物の数量および種類の制御を対象とする、選択的プラズマ蒸着プロセスおよび装置を提供する。前駆体中間生成物は、高品質材料の形成に大きく貢献する、前駆体ガスから得られるこれらの化学種に対応するよう選択される。選択された前駆体中間生成物は、蒸着プロセスにおいて、不活性キャリアガスと混合され、その結果、低濃度の欠陥を有する材料が形成される。好適な前駆体中間生成物をあらかじめ選択し、これらの前駆体中間生成物のみを蒸着チャンバに供給することにより、蒸着直後の材料の欠陥濃度は著しく低下する。それにより、補償剤または他の修復プロセス工程の必要性が排除され、高品質な光起電材料が、400 / sまでの蒸着速度で、さらにそれよりも高速で、生産することが可能となる。

10

#### 【0010】

本発明の1つの実施形態は、好適な蒸着中間生成物を前駆体からあらかじめ選択することと、好適な前駆体中間生成物のみをプラズマ反応器へと供給することと、好適な前駆体中間生成物と、不活性キャリアガスから形成されたプラズマガス生成物またはエネルギーを与えられた（不活性化された）生成物とを混合することと、好適な前駆体中間生成物を基板に給送することと、アモルファス半導体、電子材料、光起電材料、またはコンピュータ処理材料またはメモリ材料等の薄膜物質を、好適な前駆体中間生成物から蒸着することと、を含む。蒸着直後の材料における欠陥濃度は、前駆体に由来する、蒸着直後の材料の品質を損なうこれらの中間生成物種を蒸着プロセスに供給しないことにより、低下する。有害な化学種が反応器へと侵入しキャリアガスと相互反応することができないよう、防がれる。

20

#### 【0011】

従来のプラズマ蒸着プロセスにおいては、前駆体はガスとして導入されてエネルギーを与えられ、ランダム且つ無秩序な分布の中間生成物種が形成される。この中間生成物種は、前駆体分子の元素または残留物に由来する、イオン、イオンラジカル、および中性ラジカルを含む。本発明の方法では、中間生成物種の分布の中で、一定の化学種は、低い欠陥密度および有利なキャリア輸送を有する薄膜材料の形成を促し、それに対して、他の化学種は、構造欠陥または電子欠陥の形成および蒸着直後の薄膜材料の性能特性の低下を促すために有害であることが認識されている。

30

#### 【0012】

好適な前駆体中間生成物は、前駆体にエネルギーを供給して1組の中間生成物を形成し、この好適な中間生成物を蒸着プロセスに供給するために分離することにより、形成され得る。あらかじめ選択された好適な中間生成物の分離は蒸着プロセスの外部で実施され、分離の実施後、あらかじめ選択された好適な中間生成物は蒸着チャンバに導入され、著しく変質されることなくキャリアガスにより、薄膜材料の蒸着のために基板へと給送される。あるいは、好適な前駆体中間生成物は、選択的に、有害な中間生成物の形成を最小限に留めながら、前駆体から直接形成されてもよい。

40

#### 【0013】

本発明の別の実施形態は、好適な蒸着中間生成物を前駆体からあらかじめ選択することと、好適な前駆体中間生成物をプラズマ反応器へと供給することと、好適な前駆体中間生成物を不活性キャリアガスと混合することと、好適な前駆体中間生成物と不活性キャリアガスとの混合物からプラズマを形成することと、エネルギーを与えられた好適な前駆体中間生成物を基板へと給送することと、アモルファス半導体または他の光起電材料等の薄膜材料を、エネルギーを与えられた好適な前駆体中間生成物から蒸着することと、を含む。蒸着直後の材料における欠陥濃度は、前駆体から得られる、蒸着直後の材料の品質を損なうこれらの中間生成物種を蒸着プロセスへと供給しないことにより、低下する。好適な前

50

駆体中間生成物は、あらかじめ選択され、分離され、有害な化学種が存在しない中で蒸着チャンバへと供給される。

**【0014】**

この実施形態において、好適な前駆体中間生成物のプラズマ活性化は、エネルギーを与えた前駆体種の分布をより狭いものとし、薄膜材料の蒸着に対して最も好適な化学種へと、その分布を偏らせる。好適な前駆体中間生成物は、前駆体にエネルギーを供給して1組の中間生成物を形成し、この好適な中間生成物を蒸着プロセスに供給するために分離することにより、形成され得る。1つの実施形態において、一度蒸着チャンバに導入されると、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物は、望ましいより秩序だった中間生成物または蒸着種へと自律的に変化していく。あるいは、好適な前駆体中間生成物は、有害な中間生成物の形成を最小限に留めながら、前駆体から選択的に形成されてもよい。

10

**【0015】**

さらに別の実施形態では、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物は、不活性化された流動キャリアガスと混合された後、薄膜材料の蒸着のために基板へと給送される。

**【0016】**

本発明の他の実施形態は、フッ素とあらかじめ選択された蒸着中間生成物とともに導入されることを含む。フッ素は、アモルファスと単結晶状態との間の秩序または周期性の中間生成物を有する相の形成を支援する。1つの実施形態では、ナノ結晶および微晶質の相のシリコンまたはゲルマニウム（またはそれらの合金）が、あらかじめ選択された前駆体中間生成物とともにフッ素前駆体を導入することにより、形成される。あるいは、フッ素前駆体から得られた好適な添加剤種が、プラズマ蒸着プロセスにおいて、あらかじめ選択された前駆体中間生成物と混合され、その結果、（中間範囲秩序物質等の）部分的な秩序を有する材料が形成されてもよい。

20

**【0017】**

1つの実施形態において、本発明に係る装置は、不活性キャリアガスの活性化または不活性キャリアガスと蒸着前駆体から得られるあらかじめ選択された好適な蒸着中間生成物との混合物の活性化のためのプラズマ活性化源を備える。好適な蒸着中間生成物の分離およびあらかじめ選択することは、本発明に係る装置の外部で実施される。あらかじめ選択された好適な蒸着中間生成物は、プラズマ活性化の実施前または実施後に、不活性キャリアガスに導入されてもよい。プラズマ活性化の実施後に導入される場合、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物は、活性化状態または不活性化状態で、キャリアガスと混合されてもよい。それぞれの例において、あらかじめ選択された好適な蒸着中間生成物は基板へと給送され、薄膜材料はそこから蒸着される。

30

**【0018】**

低濃度の欠陥を有する蒸着直後の材料の形成を許可することにより、本発明に係る装置は、本来的な欠陥を除去または不動態化するために処理時間を注ぐことを回避する。蒸着された材料の蒸着速度および品質は、分断される。その結果、材料品質について妥協することなく蒸着速度の著しい向上を図ることができ、太陽光エネルギーの単価を、化石燃料のコストよりも低いレベルまたは同等なレベルにまで低減することができる。

40

**【0019】**

本発明は、連続ウェブ蒸着プロセスにおけるスループットおよび薄膜形成速度の著しい向上を可能とする。本発明により、製造される薄膜層の品質を犠牲にすることなく、および、光起電効率を低下させる欠陥を導入することなく、ウェブ速度を向上させることができとなる。本発明は、小型設備においてギガワット体制の生産力を初めて可能とするものである。この技術は、単一層デバイスならびに三重接合太陽電池を含む多層型デバイスに適用可能である。これらのデバイスは、バンドギャップ調節と、太陽光スペクトルのより効率的な収集を提供するものである。

**【図面の簡単な説明】**

**【0020】**

【図1】従来のシランプラズマに存在するいくつかの化学種を示す概略図である。

50

【図2】あらかじめ選択された前駆体中間生成物およびエネルギーを与えられたキャリアガスから薄膜材料を蒸着するための蒸着装置の概略図である。

【図3】あらかじめ選択された前駆体中間生成物を不活性化されたキャリアガスへと供給し、基板上に薄膜材料を蒸着するための濃縮された蒸着媒体を形成するフロープロセスの概略図である。

【図4】本発明の原理に係る連続ウェブの実施形態を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明は、蒸着直後の状態において本来的な欠陥の濃度が低い、半導体材料、メモリ材料、および光起電材料を含む薄膜材料を形成するための、高い蒸着速度を有する装置を提供する。本発明においては、従来のプラズマにおいて活性化された蒸着前駆体が、高品質の光起電材料の形成に貢献する効果と有害な効果の両方を有する中間生成物種を含むことが認識されている。図1は、前駆体ガスのシラン( $\text{SiH}_4$ )が活性化されてプラズマが形成されるときに存在する潜在的な前駆体中間生成物の分布を示す。シランは、アモルファスシリコン、改良型のアモルファスシリコン、ナノ結晶シリコン、微晶質シリコン、および多結晶性シリコンを形成する際に通常用いられる。シランから活性化されたプラズマ中に存在する前駆体中間生成物は、様々なイオン、ラジカルおよび分子種を含む。これらのラジカルは、中性でもよく、また荷電されていてもよい。中性ラジカルは、 $\text{SiH}_3$ 、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}$ 、 $\text{Si}$ 、および $\text{H}$ を含む。これらの化学種は、基底状態にあってもよく、または励起状態(アスタリスク記号により示される(例えば、 $\text{SiH}^*$ は励起状態にあるラジカルである))にあってもよい。従来のプラズマプロセスでは、シランに由来する様々な前駆体中間生成物の相対的比率は、電子温度、電子密度、および残留時間等の蒸着パラメータに依存する。様々な条件に応じて、図1に示す化学種の一部または全部が、蒸着プロセスにおいて存在し得る。しかし、一般に、蒸着前駆体が活性化され従来のプラズマが形成された場合、そのプラズマは、高い品質の、蒸着直後の材料の形成に貢献する前駆体中間生成と、高い品質の、蒸着直後の材料の形成に有害な中間生成物とを含む。中性ラジカルの $\text{SiH}_2$ が有害であると考えられているのに対して、中性ラジカルの $\text{SiH}_3$ は、高品質な材料の形成に有益であると一般に信じられている。

【0022】

本発明のいくつかの目的の1つは、最適な前駆体中間生成物を薄膜蒸着装置の成長帯へと確実に供給することである。本発明においては、前駆体から得られる一定の中間生成物は、薄膜材料の蒸着に好適であり、1つまたはいくつかの好適なあらかじめ選択された前駆体中間生成物を蒸着プロセスへと供給するための装置および方法を蒸着戦略として提供することが認識されている。本目的は、前駆体から得られ且つ高品質の薄膜材料の形成に大いに貢献するこれら特定の中間生成物を施設外部であらかじめ選択および分離すること、および、これら特定の中間生成物のみを蒸着プロセスへと供給することである。有害な前駆体中間生成物が存在しない中での好適な前駆体中間生成物の分離および供給は、有害な中間生成物が、蒸着直後の材料と相互作用すること、ならびに、有益な前駆体中間生成物と相互作用することを回避する。なお、この相互作用により、有益な前駆体中間生成物がより効果の低い化学種へと変換され得る。その結果、有益な前駆体中間生成物の数量は最大限となり、蒸着チャンバの外部から供給される蒸着媒体は、主として、有益な前駆体中間生成物から構成されることとなる。なお、この有益な前駆体中間生成物には、従来のプラズマプロセスにおいて生成される有害な化学種による干渉は存在しない。

【0023】

1つの実施形態において、1つまたはいくつかの好適な中間生成物は、他の前駆体中間生成物が存在しない中で、蒸着前駆体から形成され、分離され、蒸着装置へと供給される。好適な中間生成物は、蒸着の直前に形成されてもよく、または、蒸着装置へと供給するために、あらかじめ調製および保存されてもよい。単一の最適な前駆体中間生成物を分離して、蒸着装置へと供給することが、一般的に好ましい。1つの実施形態において、あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、蒸着装置のプラズマ活性化領域へとキャリアガス

10

20

30

40

50

とともに提供され、プラズマが形成される。好適な実施形態においては、キャリアガスは、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物に対して、低い反応性を有する。そのように形成されたプラズマは、活性化状態にある、あらかじめ選択された前駆体中間生成物とキャリアガスとを含む。本明細書において用いられる活性化状態とは、イオン、イオンラジカル、中性のラジカル、および／または中性の原子種または分子種を成分として含み得る物質のプラズマ状態を指す。プラズマ成分は、基底状態または励起した電子状態の原子を含み得る。活性化状態における前駆体中間生成物は、本明細書においては、活性化された前駆体中間生成物とも称され得る。本実施形態のプラズマは、活性化状態のキャリアガス種も含み得る。

## 【0024】

10

一度形成されると、プラズマは、薄膜材料を蒸着するために基板へと導かれる。成長する薄膜の表面にすぐ隣接する領域は、本明細書においては、成長帯と称され得る。1つの実施形態において、基板は、プラズマ活性化領域から遠隔し、成長帯における化学種の物質状態は、プラズマではなく、むしろエネルギーを与えられた蒸着媒体である。本明細書で用いられる蒸着媒体とは、蒸着された薄膜材料の構成要素となり得る化学種の集合である。蒸着媒体は、成長する薄膜の表面の近傍にあり、成長帯内に存在する。蒸着された薄膜へと原子を寄与する化学種に加えて、蒸着媒体は、蒸着された薄膜に組み込まれない、キャリアガスに由来する化学種も含んでもよい。

## 【0025】

20

エネルギーを与えられた蒸着媒体は、イオン、イオンラジカル、中性のラジカル、および／または中性の原子種または分子種を、不活性化状態の成分として含み得る、励起ガス状態の物質状態にある。エネルギーを与えられた蒸着媒体は、励起された、回転状態、振動状態、または電子状態にあり得る化学種を含む。原則的に、プラズマ中に存在し得る同一の成分は、エネルギーを与えられた蒸着媒体中にも存在し得る。しかし、その状態（温度、圧力、電位差、等）は、プラズマが維持され得ないものとなっている。例えば、プラズマ活性化領域から遠隔する基板の場合、プラズマの膨張は、基板へと向かうに応じて圧力が低下し、その結果、プラズマが不安定化され、薄膜がそこから蒸着される、エネルギーを与えられたガス相の媒体が形成される。本実施形態のエネルギーを与えられた蒸着媒体は、キャリアガスに由来するエネルギーを与えられた化学種と、エネルギーを与えられた前駆体中間生成物とを含み得る。エネルギーを与えられた蒸着媒体は、エネルギー的に励起状態にある化学種に加えて、励起状態にない化学種の一部を含み得る。1つの実施形態において、エネルギーを与えられた蒸着媒体は、中性の化学種（ラジカルおよび／または分子）から実質的に構成される。

30

## 【0026】

40

他の実施形態においては、あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、プラズマ活性化領域と基板との間に存在する蒸着装置へと提供される。この実施形態においては、プラズマは、蒸着装置のプラズマ活性化領域において不活性キャリアガスから形成され、基板へと導かれる。プラズマが不安定化して、エネルギーを与えられた状態のキャリアガスが形成された後の何からの地点において、1つまたは複数のあらかじめ選択された前駆体中間生成物が蒸着装置へと供給され、エネルギーを与えられたキャリアガスに組み込まれ、その結果、そこから薄膜が基板上に蒸着される、エネルギーを与えられた蒸着媒体が形成される。エネルギーを与えられたキャリアガスと混合すると、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物は、エネルギーを与えられたキャリアガス種と相互作用し、エネルギーが与えられる。あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物にエネルギーが与えられる可能性は、キャリアガスがエネルギーを与えられた程度に部分的に依存する。キャリアガスに与えられたエネルギーが大きくなるにつれ、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物に与えられたエネルギーも大きくなる。一般的な規則として、キャリアガスに最大のエネルギーが与えられるのは、活性化状態のプラズマ中であり、プラズマ活性化領域から離れるにつれて、与えられエネルギーは低下する。キャリアガス種に与えられるエネルギーは、運動、衝突、不活性化、下方遷移、または光子のもしくはイオンの放出により、

50

あるいは、エネルギーを解放または移動させる他のプロセスにより、より低いものとなる。一般的には、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物の一部は、エネルギーを与えられ、一部はエネルギーを与えられない。しかし、本発明の実施形態は、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物の全部またはほぼ全部がエネルギーを与えられた、エネルギーを与えられた蒸着媒体と、エネルギーを与えられたあらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物がほとんど存在しないかまたはまったく存在しない、エネルギーを与えられた蒸着媒体と、様々な比率のあらかじめ選択された前駆体中間生成物がエネルギーを与えられたスペクトルと、様々な比率のあらかじめ選択された前駆体中間生成物がエネルギーを与えられないスペクトルとの間の連続的なスペクトルと、を含む。

## 【0027】

10

キャリアガスの使用が本発明の1つの実施形態を表す点に注意すべきである。あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物が薄膜を蒸着するために基板へと供給されるキャリアガスを使用しない実施形態も、本発明の範囲に含まれる。もし使用する場合は、キャリアガスのエネルギー状態は、活性化状態から不活性化状態までの範囲となり得る。キャリアガスは、イオン化された状態でも、イオン化されていない状態でもよい。キャリアガスは、励起された状態でも励起されていない状態でもよい。1つの実施形態においては、キャリアガスは、主に中性の分子からなる。ここで、この中性の分子は、キャリアガスプラズマのエネルギー緩和または不活性化により作られるか、または中性のキャリアガス分子は、中性のキャリアガス分子として蒸着装置へと供給され、基板へと給送される間に決してイオン化されることがない。

20

## 【0028】

あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物にエネルギーを与えたとしても必ずしも中間生成物の荷電状態が変化するとは限らない点に注意することが重要である。蒸着前駆体に由来する中性ラジカルは、エネルギーが与えられている間、中性ラジカルに留まり得る。例えば、中性ラジカルは、イオン化を行うことなしに、エネルギーを与えられたキャリアガス種により、基底電子状態から励起電子状態へと、エネルギーを与えることが可能である。結果として、エネルギーを与えられた蒸着媒体は、エネルギーを与えられた状態または与えられていない状態にある、イオン化された状態またはイオン化されていない状態にある、および／または蒸着装置に給送された状態と同一のまたは異なる状態にある、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物を含み得る。好適な実施形態において、あらかじめ選択された好適な中間生成物は、基板上に薄膜を蒸着するためにあらかじめ最適化された状態で、蒸着装置の外部から蒸着装置へと導入され、その状態に、またはキャリアガスと相互作用し基板へと給送されるとその状態へと容易に変形される状態に、留まる。

30

## 【0029】

1つの実施形態において、1次プラズマは、キャリアガスと、あらかじめ選択された好適な中間生成物のみとの組合せから形成される。あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物のみに前駆体源を限定することにより、高品質材料の形成に最も貢献するプラズマがプラズマ活性化領域において生成される。キャリアガスは、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物との反応を回避するように選択され、その結果、形成されるプラズマは、活性化状態の好適な前駆体中間生成物を豊富に含むものとなる。したがって、このプラズマから蒸着される薄膜材料は高品質となる。例えば、前駆体としてのシランから形成された（単独で、またはキャリアガスの存在する中で）プラズマは、前駆体源としての中性のSiH<sub>3</sub>から形成された（単独で、またはキャリアガスの存在する中で）プラズマとは、化学種の分布において異なるであろう。1つの実施形態において、SiH<sub>2</sub>ラジカルの濃度は、前駆体源としてのSiH<sub>4</sub>から形成されたプラズマにおいてよりも、前駆体源としての中性SiH<sub>3</sub>ラジカルから形成されたプラズマにおいて、より低くなる。1次プラズマは、蒸着媒体として機能する。なお、この蒸着媒体からは、薄膜材料が蒸着されるか、または、薄膜材料が給送、膨張（減圧）、または他の方法で不活性化されて、非プラズマ状態の、エネルギーを与えられた蒸着媒体が形成され、この蒸着媒体を用いて、薄膜

40

50

材料が形成され得る。

**【 0 0 3 0 】**

他の実施形態においては、1次プラズマは、活性化領域においてキャリアガスから形成され、1つまたは複数のあらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物が蒸着装置の活性化領域へと供給される。あらかじめ選択された前駆体中間生成は、キャリアガスのあらかじめ存在するプラズマが存在する中で活性化され、2次プラズマが形成される。2次プラズマは、薄膜材料を形成するための、エネルギーを与えられた蒸着媒体として機能し得る。あるいは、2次プラズマが、給送、膨張(減圧)、または他の方法で不活性化されて、薄膜材料を形成するための、エネルギーを与えられた蒸着媒体が形成され得る。あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物のみに前駆体源を限定することにより、高品質材料の形成に最も貢献するプラズマがプラズマ活性化領域において生成される。キャリアガスは、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物との反応を回避するように選択され、その結果、形成されるプラズマは、活性化状態の好適な前駆体中間生成物を豊富に含むものとなる。したがって、このプラズマから蒸着された薄膜材料、または、このプラズマに由来する、不活性化され且つエネルギーを与えられた蒸着媒体は、高品質である。

10

**【 0 0 3 1 】**

他の実施形態において、1次プラズマは、プラズマ活性化領域においてキャリアガスから形成され、プラズマ活性化領域から給送され、および不活性化されて、エネルギーを与えられたキャリアガスが形成される。エネルギーを与えられたキャリアガスは、エネルギーを与えられた、あらかじめ蒸着された媒体とみなされ得る。次に、1つまたは複数のあらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物が、エネルギーを与えられたキャリアガスへと供給され、基板へと給送される、エネルギーが与えられた蒸着媒体が形成される。基板において、1つまたは複数のあらかじめ選択された好適な駆体中間生成物が、エネルギーを与えられた蒸着媒体から脱すると、薄膜材料が形成される。この実施形態においては、あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、活性化されことがなく、エネルギーを与えられたキャリアガスと単に混合する。エネルギーを与えられたキャリアガスが、あらかじめ選択された前駆体中間生成物へとエネルギーを給送すると、その前駆体中間生成物がエネルギーを与えられた状態へと促され得る。エネルギーを与えられたキャリアガスは、与えられたエネルギーがキャリアガスプラズマよりも低いため、あらかじめ選択された前駆体中間生成物にエネルギーが与えられる程度は、この実施形態において低下する。したがって、本発明においては、蒸着媒体における、あらかじめ選択された前駆体中間生成物の状態はエネルギーがより低く、蒸着装置へと供給された地点における、あらかじめ選択された前駆体中間生成物の初期状態により似たものであると考えられている。あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、よりエネルギーが低いために、あらかじめ選択された前駆体中間生成物が自己相互作用または自己反応により状態変化する可能性も低くなる。最終結果は、あらかじめ選択された前駆体中間生成物が、より純粋且つより変化が少ない状態で、蒸着面へと供給されることである。1つの実施形態において、不活性化されたキャリアガスは、完全に、中性且つ非イオン化の状態にあり得る。

20

**【 0 0 3 2 】**

例えば、1つの実施形態において、中性ラジカル SiH<sub>3</sub> は、前駆体のシランに由来する、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物であり得る。SiH<sub>3</sub> が蒸着装置へと供給されて活性化され(プラズマ活性化領域へと注入され)るか、またはエネルギーを与えられる(励起された、またはエネルギーが与えられたキャリアガス種からのエネルギー伝達により)と、結合破壊が生じ、SiH<sub>3</sub> が、SiH<sub>2</sub> + Hへと、SiH + 2Hへと、またはSi + 3Hへと変化する可能性が大きくなる。あるいは、SiH<sub>3</sub> は、陽子移動反応においてそれ自体と結合してSiH<sub>4</sub> + SiH<sub>2</sub> が形成され得、またはHと結合して、SiH<sub>2</sub> + 2Hが形成され得る。これらの例において、好適なSiH<sub>3</sub> 前駆体中間生成物は、潜在的に望ましくないシリレン(SiH<sub>2</sub>)ラジカルへと変化する。係る相互作用により、蒸着媒体において望ましくない化学種の存在が増え、蒸着直後の材料において欠陥が形成される可能性が高くなる。

30

40

50

## 【0033】

あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物のエネルギー状態を制御することにより、好適な前駆体中間生成物が自己誘導により、より好ましくない前駆体中間生成物へとまたは望ましくない前駆体中間生成物へと変化する可能性が低くなり、蒸着媒体は、蒸着装置へと供給されたときに意図された状態にある、あらかじめ選択された好適な前駆体を豊富に含むこととなる。上記に示したように、あらかじめ選択された前駆体中間生成物のエネルギー状態を制御する1つの方法は、キャリアガスがプラズマ活性化領域を脱した後、不活性化して、エネルギーを与えられたキャリアガスとなった後に、その前駆体中間生成物をキャリアガスに導入することである。不活性化されたキャリアガスのエネルギーは、プラズマ活性化領域を脱するときに最も高くなり、基板の方向へと給送されるにつれて減少していく。エネルギーを与えられたキャリアガスへの供給地点を制御することにより、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物のエネルギー状態は制御可能となる。この実施形態において、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物は、プラズマ活性化領域の外側境界面(不活性化の地点)と、基板に直接隣接する位置との間の任意の地点において、不活性化されたキャリアガスへと供給され得る。集合的エネルギー状態のスペクトルは、不活性化キャリアガスに対して利用可能であって、あらかじめ選択された前駆体中間生成物を、特定のエネルギー状態の不活性化キャリアガスとの相互作用へと導入し、そのエネルギー状態のあらかじめ選択された前駆体中間生成物に対する不活性化キャリアガスの影響を制御することが可能である。中性ラジカルGeH<sub>3</sub>または他の化学種があらかじめされた好適な前駆体として供給されるとき、同様の考察が適用可能である。

10

20

30

## 【0034】

好適な実施形態において、不活性化キャリアガスのそのエネルギー状態は、あらかじめ選択された前駆体中間生成物の結合分割を促すには十分ではない。この実施形態において、不活性化キャリアガスは、エネルギーを与えられた状態に留まるが、あらかじめ選択された前駆体中間生成物と相互作用して結合を切断するには十分なエネルギーを有しない。さらに他の実施形態において、不活性化キャリアガスは、あらかじめ選択された前駆体中間生成物と相互作用して、前駆体中間生成物をイオン化するかまたはその電荷状態を変化させるには十分なエネルギーを有さない。むしろ、不活性化キャリアガスから、あらかじめ選択された前駆体中間生成物へのエネルギー伝達は、あらかじめ選択された前駆体中間生成物の、運動エネルギー状態、回転エネルギー状態、振動エネルギー状態、および/または電子エネルギー状態に影響を与える。

40

## 【0035】

不活性化キャリアガスの1つの影響は、あらかじめ選択された前駆体中間生成物へと、動きの運動エネルギーを伝達することである。以下にさらに十分詳細に説明するように、不活性化キャリアガスは、プラズマ活性化領域から基板へと至る経路を通り抜ける。あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、流動する不活性化キャリアガスに同伴して、蒸着のために基板へと導かれる。不活性化キャリアガスとあらかじめ選択された前駆体中間生成物との間の相互作用のエネルギーおよび性質を制御することにより、結合分割およびイオン化は回避され、あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、その意図された状態において、基板へと供給される。好適な実施形態において、あらかじめ選択された前駆体中間生成物の意図された状態とは、あらかじめ選択された前駆体中間生成物が、蒸着装置の外部の位置から蒸着装置へと供給されるときの状態のことである。不活性化キャリアガスは、プラズマ活性化領域から基板へと延長する軸に本質的に沿って、高速で移動することが好ましい。係る軌跡は、あらかじめ選択された前駆体中間生成物が、基板へと十分に送給されること、および、蒸着装置の壁面または他の部品から十分に脱することを、確実にする。高速な不活性化キャリアガスは、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物が、不活性化キャリアガスと相互作用することも阻害する。

## 【0036】

前に述べたように、不活性化キャリアガスは、あらかじめ選択された前駆体中間生成物の回転状態、振動状態、または電子状態に影響を与え得る。例えば、中性ラジカルRが、

50

不活性化キャリアガスからのエネルギーの給送により、エネルギーが与えられると、励起された形態の  $R^*$  が形成され得る。エネルギー伝達のメカニズムは、1つまたは複数の不活性化キャリアガス種が、あらかじめ選択された前駆体中間生成物に対して、衝突、輻射伝達、または非輻射伝達することによるものであり得る。輻射伝達は、1つまたは複数のあらかじめ選択された前駆体中間生成物からの陽子の放出およびあらかじめ選択された前駆体中間生成物による吸収を含む。非輻射的エネルギー伝達は、不活性化キャリアガスにおける、励起電子状態にある1つまたは複数の化学種から、あらかじめ選択された前駆体中間生成物へのエネルギーの伝達を含む。不活性化キャリアガスの化学種は、より低い電子状態へと戻り、緩和のエネルギーは、あらかじめ選択された前駆体中間生成物をより高い電子状態へと高める。非輻射的エネルギー伝達は、双極子 - 双極子のメカニズムによるものであることが好ましい。

10

## 【0037】

本発明のさらに他の実施形態においては、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物は、キャリアガスと混合しまたは混じり合い、薄膜材料の蒸着のために基板へと送給される。この実施形態においては、キャリアガスも、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物も、活性化状態にはない。逆に、あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、蒸着装置へと単に送給されて蒸着装置内で流動キャリアガスと混合するか、または蒸着装置へと供給される前にキャリアガスと混合する。キャリアガスは、非励起且つ非イオン化状態に留まり、運動の速度により、あらかじめ選択された前駆体中間生成物を同伴する。

20

## 【0038】

本発明においては、好適な前駆体中間生成物が特定され、あらかじめ選択され、分離され、次に、その中間生成物がプラズマ蒸着装置へと供給される。本明細書で用いられる中間生成物は、中性、原子、または分子の前駆体に由来する準安定状態にある化学種であるか、または係る化学種を含む。好適な実施形態において、前駆体は、ガスであり、中間生成物は、ガスに由来する中性ラジカルである。中性ラジカルは、前駆体から1つまたは複数の原子を結合切断または抽出することにより、形成され得る。（電磁気、光学、熱、磁気、または電子による）エネルギーを熱力学的に安定な前駆体へと加えると、前駆体は、原子断片または分子断片の結合破壊または解放により緩和または分解する励起状態へと変化する。先行技術のプラズマ蒸着プロセスと比較すると、前駆体中間生成物は、蒸着装置の外部で形成され、前駆体源として、プラズマ反応器へと供給される。熱力学的に安定な前駆体ガス（例えば、 $\text{SiH}_4$ ）をプラズマ蒸着システムへと供給し、プラズマ反応の間にランダムな分布の準安定な中間生成物を生成するのではなく、好ましい準安定な中間生成物（例えば、中性の $\text{SiH}_3$ ラジカル）が、供給原料または原料材料として、直接に反応器へと供給される。好適な前駆体中間生成物の形成は、先行技術においては施設内部で行われるのに対して、本発明においては施設外部で行われる。1つの好適な実施形態においては、あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、比較的純粋な形態において、または不活性種との組合せにおいて、プラズマ蒸着システムへと供給される。

30

## 【0039】

他の好適な実施形態においては、あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、フッ化添加物とともに、プラズマ蒸着システムへと供給される。フッ素は、分子  $\text{F}_2$ 、中性の F ラジカル、F を含有する化合物、または F を含有する化合物に由来する中間生成物の形態で供給されてもよい。F を含有する化合物は、 $\text{SiF}_{x}\text{H}_{4-x}$  ( $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiF}_3\text{H}$ 、 $\text{SiF}_2\text{H}_2$ 、 $\text{SiFH}_3$ ) および  $\text{GeF}_{x}\text{H}_{4-x}$  ( $\text{GeF}_4$ 、 $\text{GeF}_3\text{H}$ 、 $\text{GeF}_2\text{H}_2$ 、 $\text{GeFH}_3$ ) を含む。フッ素添加物は、F を含有する化合物に由来する中性ラジカルであってもよい。例示的な中性ラジカルは、 $\text{SiF}_x\text{H}_{n-x}$  または  $\text{GeF}_x\text{H}_{n-x}$  である。ただし、n は 2 または 3、x は 1 以上である。 $\text{Si}$  または  $\text{Ge}$  を含有するフッ素化添加剤は、シリコンおよびゲルマニウム薄膜材料の原料材料として使用され得る。ラジカル  $\text{SiF}_2$  は、例え、シリコン含有材料の好適な前駆体中間生成物としてまたはフッ素添加物として機能し得る。上述のように、S. R. Ovshinsky は、薄膜材料のプラズマ蒸着にフッ素を含めることの有益な効果を発見した。フッ素は、シリコン、ゲル

40

50

マニウム、および他の薄膜材料の構成要素の通常の配位結合を促し、ダングリングボンドおよび他の欠陥を不動態化するよう活動し、適量においては、シリコンおよびゲルマニウム、ナノ結晶、中間範囲秩序、または微晶質の相の形成を促すよう活動する。

#### 【0040】

本発明の実施形態は、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物としての中性ラジカルおよびフッ素添加物からの薄膜材料の蒸着を提供する。中性ラジカルおよびフッ素添加物は、ともに、または別個に、蒸着プロセスへと供給され得る。SiH<sub>3</sub>およびフッ素添加物（例えば、F<sub>2</sub>またはF）を、例えば、不活性化キャリアガスへと導入すると、アモルファスシリコン、ナノ結晶シリコン、中間範囲秩序のシリコン、微晶質シリコン、アモルファスシリコンと微晶質シリコンとを含有する複合材料、アモルファスシリコンとナノ結晶シリコンとを含有する複合材料、またはアモルファスシリコンと、微晶質シリコンと、ナノ結晶シリコンとを含有する複合材料のフッ素化薄膜材料が形成され、また、中間範囲秩序のシリコンを含有する前述の形態も形成される。対応するゲルマニウムを含有する材料は、GeH<sub>3</sub>およびフッ素添加物から形成され得る。対応するシリコン-ゲルマニウム合金も、SiH<sub>3</sub>、GeH<sub>3</sub>、およびフッ素添加物から形成され得る。

10

#### 【0041】

あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物としてのSiH<sub>3</sub>からアモルファスシリコン材料を形成することにより、本来の欠陥の濃度が低い材料が提供されるため、フッ素添加物は、残留濃度の欠陥を不動態化することに対して特に効果的であると期待され、蒸着速度がより高速となる。比較的低濃度のフッ素添加物が、欠陥の不動態化に十分であり得る。同様に、SiH<sub>3</sub>から形成された、さらに規則的な構造の蒸着直後のアモルファスシリコンは、ナノ結晶のまたは微晶質のシリコンの形成にさらに大きく貢献する。従来のプラズマ蒸着されたアモルファスシリコンにおける高濃度の欠陥は、秩序がより高いナノ結晶、中間範囲秩序、または微晶質の状態へと、アモルファスシリコンが変化することを阻害する。従来のプラズマにおいて高濃度の望ましくない化学種が存在することは、ナノ結晶、中間範囲秩序、または微晶質の相が、基板表面状に直接形成されることを阻害する。微晶質、中間範囲秩序、およびナノ結晶の相のシリコン、ゲルマニウム、またはシリコン-ゲルマニウム合金のための形成促進剤としてのフッ素の効果性は、高品質（低欠陥濃度およびより規則的な結合）の蒸着直後の材料の組合せ、および、有害種の生成を伴う、蒸着装置の内部における好適な蒸着種の形成に対比される、蒸着装置の外部における好適な蒸着種をあらかじめ選択することにより有害種を避けることを通して、本発明によりさらに向上する。

20

#### 【0042】

さらに他の実施形態においては、あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、蒸着プロセスの間に、水素添加物により希釈されてもよい。水素添加物は、H<sub>2</sub>またはH（中性のHラジカル）であることが好ましい。上で示したように、水素は、プラズマプロセスにおいて形成されるシリコン、ゲルマニウム、シリコン-ゲルマニウム合金の材料品質、およびこれらの相を制御することに関する限り、フッ素と同等の利点を提供すると期待される。フッ素添加物に対して述べたのと同様に、比較的低濃度の水素は、欠陥不動態化、結合の飽和、および相の制御を提供することに効果的である。

30

#### 【0043】

施設外で好適な前駆体中間生成物を形成する、様々な方法が利用可能である。係る方法は、コンパニオン特許の主題であり、結合分割に必要なエネルギーに対応する狭い範囲のエネルギーにわたって前駆体ガスを選択的に励起することを一般に含む。例えば、SiH<sub>4</sub>の場合、約8.75eVのエネルギーを用いる選択的励起は、Si-H結合を切断して、SiH<sub>3</sub>+Hを形成するに十分である。SiH<sub>3</sub>生成物は、陽子(H)副産物から分離され、原料材料としてプラズマ反応器へと供給され得る。SiH<sub>3</sub>は、あらかじめ選択された前駆体中間生成物の1つの実施形態である。上述のように、SiH<sub>3</sub>は、活性化キャリアガスまたは不活性化キャリアガスへと供給され、薄膜を蒸着するために、基板へと送給され得る。特定の結合分割反応に対してエネルギーを調節し、過剰なエネルギーを回避

40

50

することにより、励起プロセスは、好適な前駆体中間生成物を選択的に形成し、より秩序が高い且つよりエネルギーが高い中間生成物の形成を回避する（例えば、1つの結合ではなく2つの結合を切断するに十分なエネルギーを必要とする  $\text{SiH}_2$ ）。

#### 【0044】

代替的な実施形態においては、好適な前駆体中間生成物または好適なフッ素もしくは水素添加物は、化学的プロセスの生成物として、施設外部で形成され得る。例えば、中性のフッ素ラジカルは、 $\text{F}_2$ と陽性元素（例えば、アルカリまたはアルカリ土類金属）とを混合することにより、調製され得る。次に、中性のフッ素ラジカルは、シランから水素を抽出して、 $\text{SiH}_3$ を形成することができる。中間生成物  $\text{SiF}_2$  および  $\text{SiHF}$  は、例えば、シラン ( $\text{SiH}_4$ ) とフッ素ガス ( $\text{F}_2$ ) との反応から、形成され得る。

10

#### 【0045】

本発明は、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物から薄膜材料を形成するための装置および方法を提供する。あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、高品質光起電材料を提供する、その前駆体中間生成物自体の傾向に応じて選択され、有害種が存在しない中で蒸着装置へと導入される。1つの実施形態において、光起電材料に対する好適な化学種は中性ラジカルであり、本発明は、蒸着プロセスにおいて、あらかじめ選択された中性ラジカルを不活性キャリアガスへと供給するための方法および装置を提供する。理論に縛られることを意図するわけではないが、イオンおよびイオンラジカルは、アモルファスシリコンおよび他の光起電材料を含む、薄膜材料の品質に対して有害であると一般に考えられている。イオンおよびイオンラジカルは、それぞれの電荷のために、薄膜材料の蒸着された層に対して高エネルギーで衝突する傾向がある。高エネルギー衝突は、結合（例えば、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合）を切断することにより、原子またはクラスタを排出することにより、または非四面体構造歪みを誘発することにより、蒸着プロセスの間、薄膜材料に欠陥を生じさせる傾向がある。

20

#### 【0046】

イオンおよびイオンラジカルは、付着係数が高いため、たとえインパクトポイントにおける結合形態が、構造上または座標上、最適でない場合であっても、蒸着直後の材料の表面上でインパクトポイントにおいて残留する可能性が高い。それに対して、中性ラジカルは、より低エネルギーで蒸着直後の材料の表面に衝突するため、損傷はより小さくなり、形成される欠陥の個数もより少なくなる。中性ラジカルの付着係数は、イオンまたはイオンラジカルの付着係数よりも低い。したがって、最適でない結合形態に最初に組み込まれた中性ラジカルは、表面移動に対する活動化がより低い。そのため中性ラジカルは表面上を移動して、最適な、エネルギー的に好適な結合サイトと遭遇する可能性が高い。したがって、本来的な欠陥の濃度は低下する。

30

#### 【0047】

本発明に係る方法および装置により調整することが可能な薄膜材料は、アモルファスシリコンと、フッ素化アモルファスシリコンと、水素化アモルファスシリコンと、アモルファスゲルマニウムと、水素化アモルファスゲルマニウムと、フッ素化アモルファスゲルマニウムと、アモルファスシリコングルマニウム合金ならびにアモルファスシリコングルマニウム合金の水素化されたおよびフッ素化された形態と、ナノ結晶形態、微晶質形態、中間範囲秩序形態、および多結晶形態の、シリコン、ゲルマニウム、シリコン-ゲルマニウム合金、ならびにこれらの水素化されたおよびフッ素化された形態と、アモルファス形態、ナノ結晶形態、微晶質形態、中間範囲秩序形態、または多結晶形態の、上記の化学種の1つまたは複数を組み合わせる複合材料と、例えばIII族（例えば、B、Al、Ga、In）元素またはV族（例えば、P、As、Sb）元素でドーピングすることにより達成され得るn型のまたはp型の変型の上記の化学種と、を含む。

40

#### 【0048】

1つの実施形態において、本出願に係る方法は、以下の一般的なステップ、(1) キャリアガス（例えば、He、Ne、Ar、Kr、Xe、 $\text{H}_2$ のうちの1つまたは複数）を、高速または遷音速で、蒸着装置内のプラズマ活性化領域へと供給するステップと、(2)

50

10

20

30

40

50

プラズマ活性化領域においてキャリアガスからプラズマを形成するステップと、(3) プラズマ活性化領域と相互作用領域との間に圧力差を生じさせることにより、キャリアガスプラズマを相互作用領域へと供給し、キャリアガスプラズマの活性化種を相互作用領域へと導き、適切な運動速度を維持して、著しく崩壊または変形させることなく、キャリアガスの活性化種を相互作用領域へと導くステップと、(4) 蒸着装置の外部の地点において前駆体ガスに由来する、1つまたは複数の好適な中間生成物をあらかじめ選択し、分離するステップと、(5) あらかじめ選択された前駆体中間生成物を蒸着装置へと供給するステップと、(6) 相互作用領域において、あらかじめ選択された前駆体中間生成物とキャリアガスとを混合するステップと、(7) 高品質の薄膜材料を高速で蒸着するために、あらかじめ選択された前駆体中間生成物をキャリアガスにより、基板へと同伴し送給するステップと。基板へと送給された蒸着媒体は、前駆体ガスが、プラズマ活性化領域において活性化されるか、または、不活性化キャリアガスへと導入される、従来のプロセスと比較して、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物を豊富に含む。好適な実施形態においては、あらかじめ選択された前駆体中間生成物との混合時に、キャリアガスプラズマが不活性化し、エネルギーを与えられた(イオン化状態の、または非イオン化状態の)媒体が形成されるよう、相互作用ゾーンは、プラズマ活性化領域の外部に配置される。図3は、本発明の1つの実施形態に係る、全般的なステップを示す。この実施形態の基本的なステップは、以下のステップを含む。(1) 遷音速(好ましくは、変形されたパッシュ曲線の最小値付近の状態)で、蒸着装置のプラズマ活性化領域へとキャリアガスを提供するステップと、(2) キャリアガスからプラズマを開始して、活性化キャリアガスを形成するステップと、(3) 活性化キャリアガスを基板へと給送し、キャリアガスを不活性化して、あらかじめ蒸着された媒体を形成するステップと、(4) 1つまたは複数のあらかじめ選択された前駆体中間生成物を、蒸着装置の相互作用領域へと供給するステップと、(5) 相互作用領域において、あらかじめ選択された前駆体中間生成物と不活性化キャリアガスとを混合し、蒸着媒体を形成するステップと、(6) 蒸着媒体を基板へと導き、薄膜材料をその上に形成するステップとを含む。

#### 【0049】

図3は、さらに、前駆体ガスを選択し、蒸着装置の外部において、前駆体ガスを反応または励起させ、1つまたは複数の中間生成物種を生成し、好適な前駆体中間生成物を選択し、分離する、任意の項目である上流側プロセスを示す。代替的な実施形態においては、あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、活性化状態において、キャリアガスと混合する。

#### 【0050】

本発明の実施形態に係る装置および方法を示す概略図が図2に示される。図2は、本発明の1つの実施形態により、キャリアガスからプラズマブルームを生成し、あらかじめ選択された前駆体中間生成物とプラズマブルームとを接触させる、蒸着装置10の、部分的に切り取られた斜視図を示す。装置10は、基板を装填しエンクロージャの内部から取り出すための扉として機能し且つ枢動可能に取り付けられた正面14を有する排出可能エンクロージャ12を備える。扉14の内周部は、1つまたは複数の真空シールリング(図示せず)と、例えば、16および18のような、エンクロージャ12の機密性の閉鎖を確実にするためにシールリングを圧縮する1つまたは複数のラッチと、を備える。排出されたエンクロージャ12は、さらに、エンクロージャ12の底部壁面12cに、真空ポンプ22に接続された排出ポート20を備える。この真空ポンプ22は、のために使用される。(1) 使い尽くされた反応生成物を排出すること、および(2) エンクロージャ12の内部を、適切な減圧された背景圧力に維持すること、以下でさらに詳細に説明されるように、背景圧力は、エンクロージャの内部で発生する高速蒸着プロセスを開始し維持するために、注意深く選択される。

#### 【0051】

装置10は、さらに、直径dを有する第1長尺導管24を少なくとも備える。ここで、dは、約0.5cmから3.0cmの間であることが好ましい。第1長尺導管24は、側

壁 12 a を通り抜けて排出されたエンクロージャ 12 の内部へと延長する。第 1 導管 24 は、先端部分 24 a に形成された開口部 26 を有する先端部分 24 a を備える。第 1 導管 24 および開口部 26 は、それぞれ、キャリアガスから活性化種を形成するよう構成されたプラズマ活性化領域へ、排出されたエンクロージャ 12 の内部にキャリアガス源（図示せず）からキャリアガスを送給し、導入するよう構成されている。

#### 【0052】

1つの実施形態において、第 1 導管 24 は、キャリアガスを導入するよう構成されている。代表的なキャリアガスは、水素 ( $H_2$ )、ネオン ( $Ne$ )、ヘリウム ( $He$ )、アルゴン ( $Ar$ )、クリプトン ( $Kr$ )、キセノン ( $Xe$ )、または、これらの組合せを含む。好適な実施形態において、キャリアガスは、あらかじめ選択された前駆体中間生成物に対して、化学的に不活性である。所望により、キャリアガスは、 $O_2$ 、 $NH_3$ 、 $N_2$ 、 $NH_3$ 、 $PH_3$ 、 $PH_5$ 、 $SF_6$ 、 $BF_3$ 、 $B_2H_6$ 、 $BH_3$ 、 $SiF_4$ 、 $F_2$ 、 $GeF_4$ 、およびこれらの組合せを含むが、これらに限定されない、1つまたは複数の希釈ガス、処理（例えば、水素化またはフッ素化）ガス、またはドーパント（n型またはp型を含む）ガスを含んでもよい。

10

#### 【0053】

キャリアガスの組成に関わらず、第 1 導管 24 の先端部 24 a に形成された開口部 26 は、好適な流速でキャリアガスを供給する能力を有する必要がある。流速は、キャリアガスのプラズマ活性化を開始するために、変形されたパッシエン曲線の最小値付近の出力 - 圧力 - 開口部サイズの体制で、十分な圧力のキャリアガスを開口部 26 に供給するよう、選択される。

20

#### 【0054】

第 1 導管 24 は、さらに、開口部 26 の近傍で第 1 導管 24 において「チョーク状態」を創り出し、局所的高圧状態のキャリアガスを提供するために、キャリアガスの流路を制限する手段を備えてもよい。本明細書で用いられる「チョーク状態」とは、第 1 導管 24 の開口部 26 を通り抜けるキャリアガスの速度が遷音速となったときに生じる状態を指す。チョーク状態は、一般に、圧縮性のガスまたは流体において、均一なサイズの導管に対して、その導管を通り抜けるガスの速度が遷音速に達したときに生じる状態である。チョーク状態においては、キャリアガスの質量流量が増加することにより、速度が増加するよりもむしろ圧力が増加する。チョークモードにおける動作は、キャリアガスの圧力に関する制御を可能とし、パッシエン曲線の最小値におけるかまたはその近傍の状態条件を確立するために必要な動作条件における自由度を提供する。開口部 26 において確立された局所的高圧状態は、キャリアガスが開口部 26 から排出される際に十分な圧力を有するキャリアガスのゾーンを作り出し、その結果、プラズマが開始される。代替的な実施形態において、開口部 26 における圧力またはその近傍における圧力は、第 1 導管 24 内のソレノイド弁を使用することにより制御され得る。ソレノイド弁は、選択的に締めるか緩められ、それにより、キャリアガスが開口部 26 から排出される際のキャリアガスの流速および圧力が調節され得る。

30

#### 【0055】

なお、キャリアガスの活性化種は、第 1 導管 24 の開口部 26 の近傍において、圧力同重体のプルームを形成する。プルームは、プラズマ活性化領域 34 を画成する。このプラズマ活性化領域 34 においては、様々な条件が、プラズマの開始と、従来の比率におけるイオン、イオンラジカル、および中性ラジカルを含む活性化種の形成とを可能とする。活性化種 34 のプルームの境界は、開口部 26 の近傍において第 1 導管 24 の内部を通って流れるガス流と、エンクロージャ 12 の背景圧力との間に存在する圧力差により支配される。明らかに、第 1 導管 24 の表面から放出または除去される材料は、蒸着表面に供給され蒸着直後のアモルファス半導体に組み込まれたであろう、望ましくない不純物または他の有害種を提供することにより、プルーム 34 内の活性化種の品質を低下させる。したがって、保護オーバーコートが第 1 導管 24 の表面上に形成されることが好ましい。保護オーバーコートは、高温プラズマ環境に対する耐性を有する材料から形成されるか、または

40

50

、蒸着直後の薄膜に組み込まれたとき比較的良性（*b e n i g n*）である材料から形成されることが好ましい。1つの実施形態において、グラファイトまたは炭素が、保護オーバーコートを形成する際に用いられる材料として使用される。

#### 【0056】

蒸着装置10は、さらに、マイクロ波周波数（例えば、2.45GHz）の電磁エネルギーを、第1導管24を流れるエネルギー伝達ガスに供給するよう構成されたマイクロ波アプリケータ28を備える。アプリケータ28は、図2では、輻射マイクロ波アプリケータとして示されているが、直流エネルギー、マイクロ波エネルギー、無線周波数（rf：radio frequency）エネルギー、低周波交流エネルギー、または他の電磁エネルギー（例えば、高輝度パルス波の形態の）を含む、任意のエネルギーを供給するよう選択されてもよい。本発明に係るプラズマは、0Hzから5GHzの周波数範囲以上の電磁エネルギーから形成されてもよい。マイクロ波エネルギーは、高密度の活性化種を含有する大量のプラズマを効果的に提供することができるため、アプリケータ28は、マイクロ波アプリケータとして形成されることが好ましい。アプリケータ28は（低速波アプリケータとは対称的に）、2.45GHzの周波数で、少なくとも1キロワットのマイクロ波出力を、好ましくは5キロワットまたはそれ以上のマイクロ波出力を伝送する、輻射マイクロ波アプリケータであることが好ましい。

10

#### 【0057】

図2に示すように、アプリケータ28は、細長く、中空で、略長方形であり且つ、第1導管24からエンクロージャ12へと導入されるエネルギー伝達ガスへとマイクロ波エネルギーをマグネットロン（図示せず）から伝送するよう構成された導波構造である。アプリケータ28は、ニッケルまたはニッケルめっきを施された銅等の材料から形成されてもよい。アプリケータ28は、マイクロ波透過窓29を通って、エンクロージャ12へと入る。このマイクロ波透過窓29は、エンクロージャ12の底部表面12cに対して真空シールされている。この種類の真空シール窓29は、当該技術分野では十分に開示され、よく知られている。アプリケータ28は、マイクロ波透過窓29の内部プレート29aの上に設置される。

20

#### 【0058】

マイクロ波エネルギーをキャリアガスへと接続するために、第1導管24は、アプリケータ28の側面32に形成された開口部30を通って延長し、キャリアガスを供給する。開口部30は、第1導管24の開口部26の近傍に形成されたプラズマ活性化領域34へと第1導管24およびキャリアガスを運び、活性化種のプルームがアプリケータ28の内部から延長するよう、構成されている。

30

#### 【0059】

アプリケータ28は、さらに、開口部30が形成された表面32の反対側の表面35に形成された切り欠き部36を備える。プルーム34がアプリケータ28から排出される際にアプリケータ28を構成する材料がプルーム34に組み込まれること、および、アプリケータ28が劣化することを防ぐために、活性化種がアプリケータ28の壁面と相互作用することを回避する一方で、活性化種のプルーム34の圧力同重体がアプリケータ28から、およびアプリケータ28を通って膨張および動くことができるよう、切り欠き部36は、開口部30の直径よりも大きく、好ましくは少なくとも2インチ（約5.1cm）の直径を有する。したがって、アプリケータの切り欠き部36は、アプリケータ28の内部からの方向性を有する脱出手段をキャリアガスの活性化種に対して提供するよう構成されている。アプリケータ28は、使用されていないマイクロ波エネルギーが、排出されたエンクロージャ12の内部へと脱出することを防ぐために、閉口端プレート40をさらに備える。切り欠き部36のサイズを確立することに関して考慮すべき点は、（1）表面35に形成された開口部が小さいほど、表面35から腐食される物質の量はそれに応じて多くなるが、アプリケータ28内に閉じ込められ且つエンクロージャ12へと漏出することが阻止されたマイクロ波エネルギーは、それに応じてより良くなる一方で、（2）表面35に形成された開口部が大きいほど、表面35から腐食される物質の量は、それに応じて

40

50

小さくなるが、エンクロージャ12へと漏出するマイクロ波エネルギーは、それに応じて増加するとする認識である。切り欠きセクション36は、マイクロ波吸収または反射スクリーン、もしくはマイクロ波エネルギーがアプリケータ28から脱出しエンクロージャ12へと入ることを防ぐよう構成された他の手段をさらに含んでもよい。これは、背景圧力と、第1導管24におけるキャリアガスの圧力との間の圧力差が低減されると、少なくとも5の前述の要因にアプローチすることができるため、特に重要である。

#### 【0060】

蒸着装置10は、さらに、少なくとも1つの、遠隔に位置し、且つ薄膜材料の蒸着のための表面を提供するためにエンクロージャ12の内部に動作可能に配置された略平坦な基板50を備える。平坦基板50は、蒸着中の薄膜材料がプラズマ活性化領域34に存在する電子に対して直接に曝露しないよう、プラズマ活性化領域34から十分な距離の間隔をあけている。プラズマ活性化領域34における電子は高エネルギーを有し、薄膜材料が蒸着される際、薄膜材料に対して重度の損傷を加える。

10

#### 【0061】

装置10は、所望により、基板50を加熱するよう、および/または電気的バイアスまたは磁気的バイアスを基板50に印加するよう構成された手段52をさらに備えてもよい。しかし、熱またはバイアスの使用は、本明細書に開示された発明を実施するにあたっては必要とされないことを理解すべきである。好適な実施形態において、基板50は、第1導管24に対して実質的に整列するよう、動作可能に配置されている。その結果、活性化領域34において生成された活性化種の輻射束は、基板50上に蒸着されるよう、基板50に向かって導かれる。

20

#### 【0062】

蒸着装置10は、あらかじめ選択された前駆体中間生成物をエンクロージャ12へと導入するための手段も備える。図2に示す実施形態において、蒸着装置10は第2の、細長い、中空導管60を備える。なお、この中空導管60は、中空導管60の先端部60aに形成された、少なくとも1つの開口部62を有する。第2導管60の開口部60aは、エンクロージャ12の上部壁12bを通ってエンクロージャ12の内部へと延長し、開口部62は基板50の近傍において終端する。第2導管60は、あらかじめ選択された前駆体中間生成物の流れを、供給源(図示せず)から、基板50の近傍に作られた相互作用領域65へと供給するよう構成されている。相互作用領域65は、基板50とプラズマ活性化領域34との間に配置され、図2に示す実施形態においては、不活性化キャリアガスが、第2導管60の開口部62から脱するあらかじめ選択された前駆体中間生成物と相互作用する領域を一般的に表す。相互作用領域65は、基板50の近傍に配置され、不活性化キャリアガスとあらかじめ選択された前駆体中間生成物との相互作用により形成された媒体が蒸着媒体を構成する。この蒸着媒体から薄膜材料が基板50上に蒸着される。

30

#### 【0063】

上述のように、導管60を介して導入されたあらかじめ選択された前駆体中間生成物は、通常、シリコンまたはゲルマニウム前駆体ガスに由来する中性ラジカルである。あらかじめ選択された前駆体中間生成物がそれから形成され得る、代表的なシリコンまたはゲルマニウム前駆体ガスは、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{GeH}_4$ 、 $\text{Ge}_2\text{H}_6$ 、および $\text{GeF}_4$ を含む。上述のように、あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、単独で、またはフッ素添加物、水素添加物、もしくはフッ素添加物あるいは水素添加物に由来する中間生成物種との組合せで、導入されてもよい。代表的なフッ素または水素添加物は、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{GeF}_4$ 、 $\text{SiF}_{4-x}\text{H}_x$ 、 $\text{GeF}_{4-x}\text{H}_x$ 、 $\text{F}_2$ 、および $\text{H}_2$ を含む。あらかじめ選択された前駆体中間生成物が、ドーパント前駆体またはドーパント前駆体に由来する中間生成物との組み合わせで導入されると、n型またはp型の特性を有する薄膜材料が提供される。ドーパント含有ガスは、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{BH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{BF}_3$ 、および $\text{SF}_6$ を含む。あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、不活性希釈ガスに伴われてもよい。あらかじめ選択された前駆体中間生成物の流速は、一般には、少なくとも約10 sccmであり、通常は、約10から200 sccmの間である。

40

50

## 【0064】

上述のように、あらかじめ選択された前駆体中間生成物は、第2導管60により、相互作用領域65へと導入される。相互作用領域65は、プラズマ活性化領域34から出て基板50に向かって導かれるキャリアガスの不活性化種の経路に配置される。相互作用領域65において、不活性化キャリアガスは、導管60を介して導入された1つまたは複数のあらかじめ選択された前駆体中間生成物と衝突するかまたは他の方法で相互作用する。上述のように、中性の前駆体中間生成物と不活性化キャリアガスとの相互作用により、中性の前駆体中間生成物にエネルギーが与えられ得る。不活性化キャリアガスのエネルギー状態、および不活性化キャリアガスがあらかじめ選択された中間生成物と相互作用する地点を制御することにより、あらかじめ選択された中間生成物のイオン化または他の変化は回避することが可能である。その結果、不活性キャリアガスの主要な効果は、あらかじめ選択された中間生成物へと運動量を提供し、薄膜を蒸着するために、あらかじめ選択された中間生成物を効果的に基板へと送給するとなる。

10

## 【0065】

相互作用領域65は、相互作用領域65へと導入されたあらかじめ選択された前駆体中間生成物が、顕著な変化またはあらかじめ選択された前駆体中間生成物との他の相互作用なしに、基板50の表面全体にわたって均一に蒸着するよう、基板50から必要な距離に配置されることが好ましい。あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物の、またはあらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物の間の、複数の衝突または相互作用は、あらかじめ選択された前駆体中間生成物を、イオン、イオンラジカル、または他の望ましくない、もしくはより望ましくない化学種へと変化させる可能性を増大させる。

20

## 【0066】

圧力が活性化領域から衝突領域へと変化するにつれて、不活性化キャリアガス種およびあらかじめ選択された前駆体中間生成物種の平均自由行程の長さも変化する点にも注意すべきである。平均自由行程は、圧力が活性化領域34から相互作用領域65へ基板50の方向において減少するに応じて、大きくなる。その結果、プラズマは、プラズマ活性化領域34においては維持されるが、相互作用領域65または基板50の近傍領域においては維持され得ない。1つの実施形態において、エンクロージャ12が排出される背景圧力は、相互作用領域65において、キャリアガスまたは前駆体中間生成物の中性の自由ラジカル種に対して、約1～15cmの平均自由行程を提供する。したがって、1つの実施形態において、基板を相互作用領域から1～15cmの距離だけ離間させることにより、基板の表面全体は、材料の均一な薄膜で覆われ、中性ラジカルのあらかじめ選択された前駆体中間生成物と基板の表面全体との、または不活性化キャリアガス種との衝突または相互作用の可能性は、最小限となる。背景圧力および蒸着装置の温度を調節することにより、平均自由行程は、約1mmから約5mに調節され得る。

30

## 【0067】

変形されたパッシュエン曲線の最小値における条件、またはその付近の条件のキャリアガスプラズマを形成することが望ましい。1つの実施形態において、この目的は、第1導管24の先端部24a（または開口部26）における圧力と、エンクロージャ12内で排出する背景圧力との圧力差を少なくとも5倍に維持することにより、達成される。一般に、エンクロージャ12の背景圧力は、約50torrよりも低く、0.01mbarから10mbarの間であることが好ましい。エンクロージャ12の背景圧力の1つの範囲においては、第1導管24の先端部24aまたは開口部26の近傍における圧力は、30torr以下である。第1導管24におけるキャリアガスの流速は圧力差にも影響を与えるものであり、100から2000sccmの範囲に維持されるとよい。当業者に知られているように、任意の同重体内における圧力は、第1導管24の先端部24aまたは開口部26から遠ざかるに応じて、減少する。したがって、任意の出力において、パッシュエン曲線の勾配は、圧力により決定される、活性化領域の境界を提供するであろう。

40

## 【0068】

本発明の原理に係る方法および装置は、静止した基板に加えて、さらに移動式の連続ウ

50

エブ蒸着ならびに複数の蒸着チャンバを要求する蒸着プロセスにまで及ぶ。これらの実施形態において、基板材料のウェブは、一連の1つまたは複数の動作可能に相互接続され、環境的に保護された蒸着チャンバを通して連続的に進められ得る。ここで、各チャンバは、半導体合金材料の特定の層を、ウェブ上に、またはウェブ上に位置する以前蒸着された層上に、蒸着する用途専用となっている。連続する蒸着チャンバを通り抜ける複数の経路を形成することにより、または蒸着チャンバの追加的アレイを提供することにより、様々な構成の複数の積層電池が得られ得、あらかじめ選択された前駆体中間生成物を供給する本発明より得られる利益は、多層型デバイス内の複数の組成に対しても達成され得る。例えば、蒸着装置の異なるチャンバに、異なる、あらかじめ選択された前駆体中間生成物が提供されると、組成が異なる複数の層を有する電子デバイスが形成され得る。

10

#### 【0069】

例えば、重要な光起電デバイスは、三重接合太陽電池である。この三重接合太陽電池は、勾配のあるバンドギャップを有する、一連の3つの積層されたn-i-p型デバイスを共通の基板上に備える。勾配のあるバンドギャップ構造は、太陽光スペクトルの収集により効果的なものとする。n-i-p型の光起電デバイスを作る際、第1チャンバは、n型半導体材料の層を蒸着する用途専用となり、第2チャンバは、実質的に真性(i型)アモルファス半導体材料の層を蒸着する用途専用となり、第3チャンバは、p型半導体材料の層を蒸着する用途専用となる。このプロセスは、ウェブを6つの追加的チャンバへと伸ばすことにより、反復され、ウェブ上に、第2のおよび第3のn-i-p型構造が形成され得る。バンドギャップの勾配は、真性(i型)層の組成を変化させることにより達成される。バンドギャップの勾配は、窒素を用いたシリコンまたは窒素の合金化によっても達成され得る。1つの実施形態では、三重接合電池におけるバンドギャップは、n-i-p型構造のうちの1つに真性層としてアモルファスシリコンを組み込むことにより、最も高くなる。ゲルマニウムを用いてシリコンを合金化すると、アモルファスシリコンゲルマニウム合金が作られ、その結果、バンドギャップが低くなる。1つの実施形態において、三重接合電池の第2および第3のn-i-p型構造は、異なる比率のシリコンおよびゲルマニウムを有するSiGe合金を含有する真性層を含む。複数の前駆体ガスを同時にこの蒸着装置へと供給すると、合金が形成され得る。バンドギャップを変化させることは、真性層の微細構造を制御することによっても、達成され得る。例えば、多結晶シリコンは、アモルファスシリコンとは異なるバンドギャップを有し、様々な構造層の多層積層は、この連続ウェブ装置を用いることにより形成され得る。ナノ結晶シリコンは、結晶シリコンのバンドギャップよりも大きく、アモルファスシリコンのバンドギャップよりも小さいバンドギャップを提供する。このバンドギャップは、直接文字(direct character)を有するか、または選択規則の緩和を可能にする。上に示したように、蒸着プロセスにおけるフッ素の混在物は、ナノ結晶、中間範囲秩序、および微晶質の相の形成を促す。三重接合デバイスに加えて、タンデム型デバイスも本発明により達成することが可能である。

20

#### 【0070】

他の重要な多層構造は、p-n接合である。上述のように、従来のアモルファスシリコンまたは従来の水素化アモルファスシリコンにおいては、正孔移動度が極めて低いため、p-n接合の効果的な動作が可能ではない。低い正孔移動度は、欠陥密度が高いことによるものである。欠陥密度が高いと、光生成キャリアは、外部電流として取り出される前に、迅速に捕捉されてしまう。キャリアの捕捉を補償するために、しばしばi型層が構造に含められる。本発明により調製された材料を用いると、欠陥濃度は著しく低下し、効果的なp-n接合がシリコン、ゲルマニウム、およびシリコン-ゲルマニウム合金から形成され得る。あるいは、現行のデバイスに要求される十分な電荷分離のために必要なi層の厚さがはるかに小さいp-i-n型構造が形成され得る。

30

#### 【0071】

1つの実施形態において、蒸着装置は、シリコン含有薄膜材料を蒸着するための第1チャンバと、ゲルマニウム含有薄膜材料を蒸着するための第2チャンバとを備える。第1チ

40

50

チャンバにおいて、 $\text{SiH}_3$  があらかじめ選択された前駆体中間生成物として導入され、第2チャンバにおいて、 $\text{GeH}_3$  があらかじめ選択された前駆体中間生成物として導入される。いずれかの、または両方のチャンバは、さらに、水素またはフッ素添加物を供給してもよい。

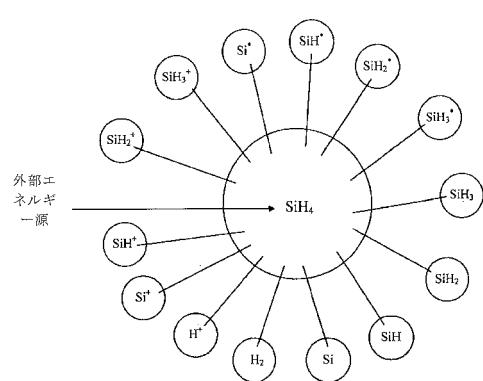
#### 【0072】

本発明は、連続ウェブ蒸着プロセスにおけるスループットおよび薄膜形成速度の著しい向上を可能とする。中性の且つ高濃度の、あらかじめ選択された好適な前駆体中間生成物を原料材料として蒸着プロセスへと供給することを通して、本来的な欠陥を最小限にすることにより、本発明によって、蒸着された薄膜層の品質を犠牲にすることなく、ウェブ速度の向上が可能となる。本発明により、当該技術分野の現在の状況から、蒸着速度を相当に向上させることを通して、現段階の生産力をギガワット体制へと拡張することが可能となる。 $400 \text{ / s}$  を超える蒸着速度は、本発明の原理を用いることにより、達成され得る。1つの実施形態において、 $20 \text{ / s} \sim 50 \text{ / s}$  の蒸着速度が達成される。他の実施形態において、 $50 \text{ / s} \sim 150 \text{ / s}$  の蒸着速度が達成される。さらに他の実施形態において、 $150 \text{ / s} \sim 400 \text{ / s}$  の蒸着速度が達成される。これらの蒸着速度が、蒸着された薄膜材料の品質を損なうことなく、達成可能である点に注目することが重要である。薄膜材料を本発明の原理にしたがって形成することにより、欠陥の形成が阻害され、蒸着速度と材料品質との関係が分断される。有害な化学種が存在しない中で、好適な前駆体中間生成物をあらかじめ選択し、その中間生成物を蒸着プロセスへと供給することにより、欠陥は回避され、蒸着速度を低下させる必要性、または多大な時間を必要とする補助的な欠陥改善ステップをプロセスに組み込む必要性が排除される。光起電効率等の材料品質および特性は、広範囲の蒸着速度にわたって、最適化され、最適な状態に留まる。

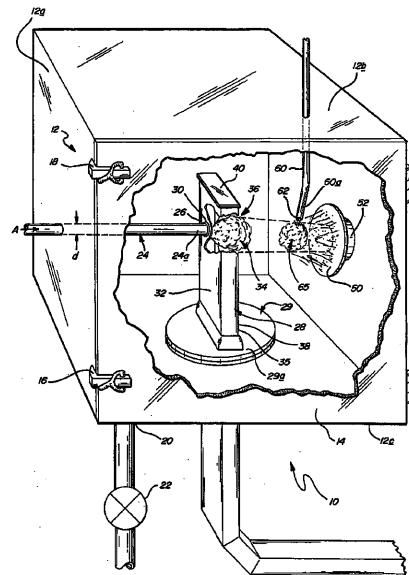
#### 【0073】

図4は、図3に示す実施形態と一致する連続ウェブ蒸着装置を示す。蒸着装置10は、移動式の連続ウェブ基板50を備える。この基板50は、巻き出しローラ75により供給され、エンクロージャ12へと入りエンクロージャ12から脱出し、巻き取りローラ85により巻き取られる。連続基板50は、スチール製、プラスチック製（例えば、マイラーまたはカプトン）、または他の耐久性のある材料製であってもよい。基板50が蒸着装置10へと入り、蒸着装置10から出ると、薄膜材料が、上述した原理にしたがって基板50上に蒸着され得る。キャリアガスは導管24へと入る。キャリアガスのプラズマがプラズマ活性化領域34において形成され、衝突領域65においてあらかじめ選択された前駆体中間生成物と相互作用する。その結果、領域72において蒸着媒体が形成される。薄膜材料は、エンクロージャ12を通過する際に、ウェブ基板50上に形成される。12の種類の複数のエンクロージャが、多層型デバイスを連続的に形成するために、直列に接続されてもよい。

【図 1】



【図 2】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/US2009/056445</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01L 21/20(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i, H01L 21/31(2006.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L 21/20; B08B 5/00; B08B 7/04; C23C 16/00; H05H 1/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models (Chinese Patents and application for patent)		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords:Deposit, Plasma, Medium		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6787185 B2 (DERDERIAN; GARO J. et al.) 07 September 2004 See figure 1; columns 4-6 and claim 14.	1-43
A	US 6305314 B1 (SNEH; OFER et al.) 23 October 2001 See figure 6; columns 10-11 and abstract.	1-43
A	US 2008-0090022 A1 (OVSHINSKY; STANFORD R. et al.) 17 April 2008 See figures 1-3; pages 7-9 and claim 1.	1-43
A	US 5788778 A1 (SHANG; QUANYUAN et al.) 04 August 1998 See figure 1; columns 4-5 and claim 1.	1-43
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  11 MARCH 2010 (11.03.2010)	Date of mailing of the international search report  <b>12 MARCH 2010 (12.03.2010)</b>	
Name and mailing address of the ISA/KR   Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer  Shim, Byoung Rho  Telephone No. 82-42-481-8499	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

		International application No. <b>PCT/US2009/056445</b>
--	--	---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6787185 B2	07.09.2004	US 2002-0164420 A1 US 2004-0094092 A1 US 2004-0213908 A1 US 7393562 B2 US 7527693 B2	07.11.2002 20.05.2004 28.10.2004 01.07.2008 05.05.2009
US 6305314 B1	23.10.2001	AT 323948 T AU 2000-34791 A1 AU 2001-19254 A1 CN 1191614 C0 CN 1415115 A0 DE 1125324 T1 DE 60027401 D1 DE 60027401 T2 EP 1125324 A1 EP 1125324 A4 EP 1125324 B1 EP 1238421 A1 EP 1238421 A4 EP 1238421 B1 JP 03-798248 B2 JP 2002-539326 A JP 2003-517731 A KR 10-0489140 B1 KR 10-0522951 B1 US 2001-0000866 A1 US 2001-0002280 A1 US 2002-0162506 A1 US 2002-0192854 A1 US 2002-0192955 A1 US 2002-0197864 A1 US 2003-0183171 A1 US 6200893 B1 US 6451119 B2 US 6451695 B2 US 6475910 B1 US 6540838 B2 US 6602784 B2 US 6630401 B2 US 6638862 B2 WO 00-54320 A1 WO 01-45158 A1	15.05.2006 28.09.2000 25.06.2001 02.03.2005 30.04.2003 18.04.2002 24.05.2006 07.12.2006 22.08.2001 27.10.2004 19.04.2006 11.09.2002 21.06.2006 05.03.2008 19.07.2006 19.11.2002 27.05.2003 17.05.2005 24.10.2005 10.05.2001 31.05.2001 07.11.2002 19.12.2002 19.12.2002 26.12.2002 02.10.2003 13.03.2001 17.09.2002 17.09.2002 05.11.2002 01.04.2003 05.08.2003 07.10.2003 28.10.2003 14.09.2000 21.06.2001
US 2008-0090022 A1	17.04.2008	None	
US 5788778 A1	04.08.1998	JP 03-693798 B2 JP 10-149989 A JP 2005-236332 A KR 10-0852796 B1 KR 10-1998-0024578 A	07.09.2005 02.06.1998 02.09.2005 18.08.2008 06.07.1998

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/US2009/056445**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		KR 10-2006-0086894 A	01.08.2006

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,S,K,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BS,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 オブシンスキー , スタンフォード

アメリカ合衆国 , ミシガン州 48304 , ブルームフィールド ヒルズ , 1050 イー . スク  
エア レイク ロード , オブシンスキー イノベーション , エルエルシー

F ターム(参考) 4K030 AA04 AA05 AA06 AA17 AA20 BA09 BA29 BA30 BA48 BB04  
BB05 BB13 EA06 FA01 GA04 GA14 JA06 JA12 LA15 LA16  
5F045 AA09 AB01 AB03 AB04 AB05 AC01 AC16 AC17 AC19 CA13  
DA52 DP03 DP04 DP22 EE12 EE14