

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4768182号
(P4768182)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

(51) Int.Cl.

F I

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

H O 1 L 31/04 (2006.01)

H O 1 L 31/04 V

請求項の数 19 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2001-512943 (P2001-512943)	(73) 特許権者	504299782
(86) (22) 出願日	平成12年7月25日 (2000.7.25)		ショット アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2003-505596 (P2003-505596A)		Schott AG
(43) 公表日	平成15年2月12日 (2003.2.12)		ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラーセ 10
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/007082		Hattenbergstr. 10, D-
(87) 国際公開番号	W02001/007678		55122 Mainz, Germany
(87) 国際公開日	平成13年2月1日 (2001.2.1)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成16年7月30日 (2004.7.30)		弁理士 矢野 敏雄
審査番号	不服2009-17781 (P2009-17781/J1)	(74) 代理人	100099483
審査請求日	平成21年9月24日 (2009.9.24)		弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号	199 35 046.9	(74) 代理人	100114890
(32) 優先日	平成11年7月26日 (1999.7.26)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微結晶質 Si : H 膜を製造するためのプラズマ CVD 方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ステップ：

1 . 1 基板に少なくとも 1 つのアモルファス Si : H 薄膜をプラズマアシステッド CVD 被覆する、

1 . 2 水素プラズマを用いてアモルファス Si : H 膜をプラズマアシステッド処理し、その際アモルファス Si : H 膜を微結晶質 Si : H 膜に変換させる、及び

1 . 3 ステップ 1 . 1 及び 1 . 2 を繰り返す

からなる、基板に微結晶質 Si : H 膜を製造するプラズマ CVD 方法において、被覆もしくは処理を、被覆ガスもしくは処理ガスは連続的に流し、パルス化した電磁ビームを用いてプラズマを励起することにより実施し、2 . 5 4 G H z のマイクロ波ビームの励起周波数を使用し、電磁ビームのパルスのパルス継続期間を 0 . 1 m s に設定し、電磁ビームの 2 つのパルスの間のパルス休止期間を 2 0 0 m s に設定し、基板温度が当該方法の実施中に 2 0 0 を上回らないことを特徴とする、薄膜太陽電池の構成成分用微結晶質 Si : H 膜を製造するためのプラズマ活性化 CVD 方法。

【請求項 2】

それぞれ 1 ~ 5 0 のアモルファス Si : H 単一膜からなるアモルファス Si : H 膜を堆積させる請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

それぞれ 1 つの 0 . 1 ~ 5 n m のアモルファス Si : H 薄膜を堆積させかつ変換させる

請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

パルス化した水素プラズマでの処理継続時間を 30 秒までに設定する請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

基板上に総計 5000 nm までの厚さの微結晶質 Si : H 膜を製造する請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

プラズマをマイクロ波ビームを用いて励起する請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 7】

$150 \text{ mW} / \text{cm}^3 \sim 1500 \text{ mW} / \text{cm}^3$ の平均マイクロ波ビームを使用する請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

少なくとも 1 種の Si 有機膜形成剤を含有する被覆ガスからアモルファス Si : H 膜を堆積させる請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

被覆ガスとしてシラン、 SiH_4 又はクロルシランを使用する請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

被覆ガスに水素を添加する請求項 8 又は 9 記載の方法。

20

【請求項 11】

プロセス圧を 0.1 ~ 1 ヘクトパスカルに設定する請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

各アモルファス Si : H 膜の堆積の後に被覆ガスを交換する請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

基板温度が 100 を上回らない請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

基板温度が 50 を上回らない請求項 13 記載の方法。

30

【請求項 15】

微結晶質 Si : H 膜の導電率を $10^{-7} \text{ S} / \text{cm} \sim 10 \text{ S} / \text{cm}$ に設定する請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 16】

ガラス、ガラスセラミック又はプラスチックからなる基板を使用する請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 17】

基板が透明な導電性膜を備えている請求項 16 記載の方法。

【請求項 18】

透明な導電性膜がITO膜、ドープされた SnO_2 膜又はドープされたZnO膜である請求項 17 記載の方法。

40

【請求項 19】

請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項記載のプラズマ活性化CVD方法で基板に微結晶質 Si : H 膜を製造する装置において、装置の内部表面に微結晶質 Si : H 膜の製造前にアモルファス Si : H 膜が堆積されていることを特徴とする薄膜太陽電池の構成成分用微結晶質 Si : H 膜を製造するためのプラズマ活性化CVD装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、基板上に薄膜太陽電池の構成成分用微結晶質 Si : H 膜を製造するためのプ

50

ラズマ活性化CVD方法及び装置並びにその特に薄膜太陽電池としての使用に関する。

【0002】

その際、Si:H膜にはシリコン膜が水素中に組み込まれている。水素割合は、約3~20%である。

【0003】

半導体材料シリコンを基礎とした太陽電池は、数10年来周知である。これらの太陽電池は、大抵は充実の単結晶又は多結晶シリコンから製造され、その際このような太陽電池の典型的厚さは約300~500 μ mである。これらの厚さは一面では、十分な機械的安定性を保証するために、他面では入射する太陽光の可能な限り完全な吸収を得るために必要である。比較的に大きな膜厚及びそれに結合した高い材料使用、並びにシリコンウェハのド・ピングのための不可避的な高温ステップ(T 1000)のために、このような太陽電池はコストの甚大な製造と結び付いている。

【0004】

これらの相対的に厚い前記のシリコン太陽電池に対して選択的に、アモルファスSi:H膜(以下a-Si:Hと称する)の、既に約20年来必要とされた薄膜と並んで微結晶質Si:H(以下 μ c-Si:Hと称する)として設定される。a-Si:Hからも認識されるような、この電池材料からは単結晶シリコンと比較可能な、ただし廉価な製造法と結び付いた、類似した高い効率が予測される。もちろん、 μ c-Si:Hの使用により、a-Si:Hの使用の際に不可避的な、効率の低下は強力な照明においては抑圧されねばならない。しかし、薄膜太陽電池において機能膜としての μ c-Si:Hの商業的利用は、今日までなお若干の重要な点が妨げている。約300nmの光電池的に活性膜の厚さを有するa-Si:Hを有する太陽電池とは反対に、 μ c-Si:Hからなる太陽電池は、入射光の類似して良好な利用を保証するために、約3000nm、即ち10倍の厚さであらねばならない。従って、経済的プロセスは、a-Si:Hに対する微結晶質材料の高い前記の倍率で高い堆積速度が可能であるべきである。 μ c-Si:Hの商業的利用のための別の必要な特徴として、廉価な基板下地が省略不能な、特に窓ガラス又はその上標準プラスチックとして見なされる。さらに、この基板に対して相溶性の堆積法、即ち低温法(プラスチックのためにはT<100もしくは透明な導電性膜を備えているガラスのためのT 200~300)が利用されねばならず、これはさらになお高い膜堆積速度をもたらす。

【0005】

微結晶質シリコン(μ c-Si:H)は、従来の技術によれば約200よりも高い温度で異なる方法で薄膜で支持材料に施される。例えば、気相から直接的に堆積させることができる。例えば以下の堆積法が公知である:高周波数グロ-放電堆積(HF-PECVD)、電子/サイクロン共鳴(ECR)法、電子/サイクロン/波共鳴(ECWR)法、スパッタリング堆積、ホットワイヤ技術(HW)、マイクロ波CVDが公知である。

【0006】

さらに、 μ c-Si:Hを、まずa-Si:H気相から堆積させ、次いで引き続き μ c-Si:Hに変換する方法も公知である。a-Si:Hから μ c-Si:Hへの転移は例えば以下のステップから公知である。

【0007】

例えば米国特許第5,470,619号明細書には、450~600の温度での熱処理を用いたa-Si:Hから μ c-Si:Hへの変換が記載されている。

【0008】

米国特許第5,486,237号明細書には、550~650の温度で3~20時間のa-Si:H膜から μ c-Si:H膜への温度誘発変換が記載されている。

【0009】

米国特許第5,344,796号明細書には、ガラス基板への μ c-Si:H薄膜の製造方法が記載されている。この場合には、基板にまず第一に芽晶として役立つ μ c-Si:H膜を製造し、この芽晶膜にCVD法によりa-Si:Hを堆積させる。有利には580

10

20

30

40

50

～ 600 で 20 ～ 50 秒にわたる熱処理により a - Si : H を μ c - Si : H に変換させる。

【 0010 】

米国特許第 5,693,957 号明細書には、同様に 600 での a - Si : H から μ c - Si : H への変換が記載されており、この場合には、一定の a - Si : H 膜の汚染によりその μ c - Si : H への変換が意図的に阻止される。

【 0011 】

a - Si : H 及び μ c - Si : H を製造するためのマイクロ / プラズマ CVD 法が米国特許第 5,334,423 号明細書に記載されており、この場合には飽和モードでマイクロ波出力 100 % が導入される。

10

【 0012 】

国際公開パンフレット第 93 / 13553 号には、半導体薄膜を製造するためにマイクロ波 CVD 法が記載されており、この場合にはプロセス圧がパッシェン最低 (Paschen minimums) 未満にある。半導体薄膜を製造するための制御可能なバイアスポテンシャルでのマイクロ波 CVD 法は、米国特許第 5,204,272 号明細書に記載されている。

【 0013 】

マイクロ波 CVD 法による μ c - Si : H 膜の製造は、米国特許第 4,891,330 号明細書に記載されており、この場合には μ c - Si : H の形成を支援するために、プロセスガス又は先駆ガスに有利には水素少なくとも 67 % を添加する。

【 0014 】

μ c - Si : H 膜を製造するためのプラズマ法は、国際公開第 97 / 24769 号に記載されており、この場合先駆ガスを水素及び / 又はアルゴンで希釈する。

20

【 0015 】

さらに、 μ c - Si : H を得るために、アルゴンプラズマによる a - Si : H 膜のプラズマ処理は米国特許第 4,762,803 号明細書にかつ水素プラズマによる a - Si : H 膜のプラズマ処理は国際公開パンフレット第 93 / 10555 号に記載されている。

【 0016 】

欧州特許出願公開第 0571632 (A1) 号明細書から、基板に微結晶質 Si : H 膜を製造するためのプラズマ CVD 法が公知である。このためには、まず第一に基板にアモルファス Si : H 薄膜をプラズマアシステッド CVD 被覆により製造する。次いで、アモルファス Si : H 薄膜を水素プラズマでプラズマアシステッド処理し、その際アモルファス Si : H 膜を微結晶質アモルファス Si : H 膜に変換する。

30

【 0017 】

基板にアモルファス Si : H 薄膜を製造するためのパルスモードにおけるプラズマアシステッド CVD 被覆は、米国特許 5,618,758 第号明細書から公知である。

【 0018 】

さらに、a - Si : H の交互に堆積しかつ引き続きこの膜を水素プラズマで処理することにより μ c - Si : H を製造することも可能である。この方法は、文献においては大抵レイヤ - - バイ - レイヤ - (Layer-by-layer: LBL) 技術と記載される。a - Si : H の μ c - Si : H への変換方法は、今日まで明白には解明されていない (多数のモデルがディスカッションされている) が、しかし好ましくない Si - Si 結合のエッチングと、エネルギー的に一膜好ましい結晶質相のための網状構造の水素誘導再構造化との間の競合法である。

40

【 0019 】

a - Si : H の堆積のために、しばしば良好な、即ち構成部材に適する a - Si : H 膜を提供するようなパラメータが使用される。文献に記載された個々の膜の厚さは典型的には 1.4 nm と 10 nm の間である。このことから、この比較的に大きな膜厚バリエーションのために、数秒ないし数分の範囲にある H₂ プラズマでの後処理時間が生じる。堆積法としては、HF - PECVD 法が使用され、この際低い励起周波数のために、堆積速度は比較的小さい。

50

【 0 0 2 0 】

H F - P E C V D 法は、明らかに 1 0 n m / 分未満である最大有効堆積速度（このためには、実際に堆積した膜厚さをそのために必要な時間で割る）を達成する。

【 0 0 2 1 】

次に、L B L 技術により $\mu c - S i : H$ 堆積の従来の技術を表す文献箇所を示す：

【 0 0 2 2 】

【表 1】

- Asano, A.; Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 533;
- Jin Jang; Sung Ok Koh; Tae Gon Kim; Sung Chul Kim, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2874;
- Otake, M.; Oda, S.; Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 1948;
- Kyu Chang Park, Sung Yi Kim; Min Park; Jung Mok Jun; Kyung Ha Lee; Jin Jang; Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.34 (1994), 509;
- Hapke, P.; Carius, R.; Finger, F.; Lambert, A.; Vetterl, O.; Wagner, H.; Material Research Society Symposium Proceedings, Vol.452; (1997), 737.

10

【 0 0 2 3 】

L B L 技術のために従来使用された全ての方法は、制限的に商業的利用に作用する極めて低い有効堆積速度（1 ~ 6 n m / 分）を提供する。従来使用された L B L 法においては、さらに個々の膜厚（1 n m ~ 数 1 0 n m）を費用のかかる現場（in-situ）測定技術では許容可能に調整することはできない。該方法の第 1 ステップからの前記の不鮮明は第 2 ステップに転移される。これから、特に、第 2 ステップ（ H_2 プラズマ処理）の継続時間を正確に予め決定できないことが生じる。それに伴い、該方法は、工業的変換の際には達成することができない固有の安定性に依存する。

20

【 0 0 2 4 】

例えば高められたパワー入力結合（高いプラズマ密度）による速度上昇のための手段は、膜内の粒子割合の上昇、ひいては品質低下を生じる。

【 0 0 2 5 】

前記の刊行文献及び前記の論文に、十分な膜品質（コンパクトな、即ち密な膜）を達成するため及び膜付着を保証するために明らかに必要である比較的高いプロセス温度（2 5 0 ~ 3 3 0 ）が記載されている。それに伴い、熱不安定な基板は被覆可能である。

30

【 0 0 2 6 】

このことから出発して、本発明が解決しようとする課題は、アモルファス $S i : H$ 膜を水素プラズマで処理することにより微結晶質 $S i : H$ 膜が製造される、基板上に薄膜太陽電池の構成成分用微結晶質 $S i : H$ 膜を製造するためのプラズマ C V D 法及びプラズマ C V D 装置を提供することである。この場合、廉価に高い堆積速度で、基板上に高価な微結晶質 $S i : H$ 膜を製造することを目的とする。膜厚さ及び組成は制御して調整及び調節可能であるべきあり、製造は基板の可能な限り低い加熱で行われるべきである。

【 0 0 2 7 】

前記課題を解決するために、本発明によれば請求項 1 記載に基づき、ステップ：

40

1 . 1 基板に少なくとも 1 つのアモルファス $S i : H$ 薄膜をプラズマアシステッド C V D 被覆する、

1 . 2 水素プラズマを用いてアモルファス $S i : H$ 膜をプラズマアシステッド処理し、その際アモルファス $S i : H$ 膜を微結晶質 $S i : H$ 膜に変換させる、及び

1 . 3 場合によりステップ 1 . 1 及び 1 . 2 を繰り返す

からなる、基板上に薄膜太陽電池の構成成分用微結晶質 $S i : H$ 膜を製造するプラズマ C V D 方法において、被覆もしくは処理を被覆ガスもしくは処理ガスの連続的流れで及びプラズマを励起するパルス化した電磁ビームで実施し、2 . 5 4 G H z のマイクロ波ビームの励起周波数を使用し、電磁ビームのパルスのパルス継続期間を 0 . 1 m s に設定し、電磁ビームの 2 つのパルスの間のパルス休止期間を 2 0 0 m s に設定し、基板温度が 2 0

50

0 を上回らないことを特徴とする前記方法を提供する。

【0028】

装置に関しては、請求項19記載の装置により解決され、該装置は、プラズマCVD法で基板に薄膜太陽電池の構成成分用微結晶質Si:H膜を製造する装置において、装置の内部表面、特に堆積室の内部表面に微結晶質Si:H膜の製造前にアモルファスSi:H膜が堆積されていることを特徴とする。

【0029】

プラズマパルスCVD法は公知でありかつ例えば"Journal of the Ceramic Society of Japan, 99 (10), 894-902 (1991)"に記載されている。この方法においては、一般に被覆ガスの連続的流れにおいてプラズマを励起する電磁ビームをパルス化して供給し、その際各パルスにおいて薄膜（典型的には 0.1 nm）が基板に析出される。各出力パルスにパルス休止期間が続くことにより、温度不安定性の基板でさえもパルス中に高い出力で負荷されうる。これにより、特に高い被覆速度が問題になる基板の温度負荷を必要とせず可能である。

【0030】

従って、本発明によるプラズマCVD法は、第一に基板上への高価な微結晶質Si:H膜を極めて高速な廉価な製造を可能にする。Si:H膜の膜厚並びに組成は、再現可能に調整可能及び制御可能である。膜の製造は、基板の極めて低い加熱の下で行う。

【0031】

有利には、アモルファスSi:H膜を個々の膜パケットに堆積させ、その際パルス当たり1~50、特に1~5のa-Si:H単膜からなる層パケットを製造することができる。

【0032】

この場合、膜パケットの膜厚さは、再現可能に調整可能である。その他は一定の条件で、パルス当たり常に一定の層厚のa-Si:Hが堆積される。そこで、パルスの簡単な計数により数倍の膜パケットの膜厚を生ぜしめることができる。このために、膜パケットの膜厚は、1回経験的に決定することができる。

【0033】

a-Si:H膜の所定のもしくは調整可能な膜厚で、パルス誘導処理時間も水素プラズマで簡単に実験的に予め決定可能、ひいては正確に規定可能である。

【0034】

それぞれのパルスによりパケット状のアモルファスSi:H膜が堆積された後に、有利に被覆ガスを導出し、新たな被覆ガスを堆積室に導入し、被覆ガスの極めて急速な交換を行う。

【0035】

基板に施された第1の膜層を有利には低下する勾配制御の形で高められた固有の微結晶質Si:H割合で堆積させる。この場合、勾配膜を製造するための有利な方法は、ドイツ国特許第4445427(C2)号明細書に記載されている。第1の膜が既にある程度の割合の μc -Si:Hを有することにより、a-Si:Hの μc -Si:Hへの変換が著しく急速かつ簡単に行われる。それというのも、第1の膜内に結晶フォーメーションが存在するからである。

【0036】

それに伴い、さらなる勾配膜の製造は不必要である。この手順は著しく時間及び費用がかかるので、 μc -Si:Hを含有する勾配膜の1回の製造後に該方法を、引き続いてなおa-Si:Hだけを堆積しかつ μc -Si:Hに変換するように切り替える。

【0037】

有利には0.1~5 nmのアモルファスSi:H薄膜を堆積させかつ引き続き μc -Si:Hに変換させ、この場合電磁ビームのパルスのパルス継続時間を0.1 msにかつ電磁ビームのパルス休止期間、即ち2つのパルスの間の休止期間を200 msに設定する。

【0038】

パルス化した水素プラズマでの処理時間は、有利には30秒、特に10秒に設定する。

【0039】

この場合、全体として5000nmの厚さのSi:H膜が基板上に製造され、より大きな厚さも制限なく可能である。

【0040】

PIICVDは、約50kHzと300GHzの間の周波数の交流電圧パルスで実施することができる。高い被覆速度及び比較的幅広い圧力範囲(0.001~約10ヘクトパスカル)で作業する可能性のために、マイクロ波周波数が特に適当である；この周波数の下では、工業用周波数としての2.45GHzが有利である。それというのも、相応するマイクロ波構成部材は簡単に調達されかつ廉価であるからである。該パルス方法は、別の利点として、パルス自体を形成しかつそれにより膜成長方向での唯一のプラズマパルスにより堆積される薄膜の特性になおさらに影響を及ぼす可能性を提供する。0.1~2ヘクトパスカルの圧力、2.45GHzの励起周波数で、特に0.1~2msのパルス継続時間及び5msと200msの間のパルス休止期間が本発明による膜タイプの製造のためには有利であることが判明した。プラズマ内での反応時間が極めて短い場合には、0.01msのパルス継続時間が重要なこともあり得る。しかしながら、このように短いパルスの使用は、しばしば装置的制限(パルス上昇時間)より制限される。パルスの高さのための推奨される範囲は、数値で表すことはできない。最小値は、まさになお当該の被覆ガス及びその他のプロセスパラメータにおいて放電を点弧することできる値であり、最大値はまさに使用されるパルス発生器の出力能により与えられる。

【0041】

勾配膜を製造するには一般に、前実験系列において膜特性もしくは組成のパルス継続時間、高さ及び休止期間への依存性を確認しかつパラメータの勾配膜の実際の製造の際にこのパラメータを、膜成長方向において所望の勾配が生じるように制御する。勾配が予め固定されねばならない精度は、その都度の膜の要求によって決まる。本発明による方法を用いれば困難なく、例えば膜成長方向における基板上での膜の組成を単膜毎に変化させることが可能である。

【0042】

150mW/cm³~1500mW/cm³の平均マイクロ波出力を使用するのが有利である。

【0043】

アモルファスSi:H膜は、有利には、少なくとも1種のSi有機膜形成剤を含有する被覆ガスから堆積させ、その際被覆ガスとしてシラン、特にSiH₄又はクロルシランを使用しかつ0.1~1ヘクトパスカルの範囲内のプロセス圧を使用する。高い析出速度、即ち比較的高いプロセス圧及び高いパルス出力でも、予測に反して膜内でのダスト又は粉末形成は観察されなかった。

【0044】

被覆ガスを各a-Si:H膜後に極めて急速に交換すれば、特に有利である。極めて急速なガス交換時間(<10ms)により、該方法は特に経済的になり、かつ再現可能に調整可能な厚さ及び品質を有するμc-Si:H膜を製造することができる。

【0045】

被覆ガスには、水素を添加することができる。

【0046】

有利には、本発明による方法は、基板温度が200、特に100及び特に有利には50上回らないように実施する。

【0047】

本発明による方法によれば、有利に、μc-Si:H膜の導電性を10⁻⁷S/cm~10S/cmに設定し、その際導電性を場合により異種原子を、例えば被覆ガスを介して調整することが可能である。

【0048】

この際、 n - , p - 又は非ドーパド μc - Si : H 製造するのが有利である。特に薄膜太陽電池を製造するためには、基板上に多数の異なる上下に位置する μc - Si : H を製造することが必要である。

【0049】

基板としては、有利にはガラス、ガラスセラミック又はプラスチックを使用し、その際基板は特に有利には透明な導電性膜、特にITO膜、ドーピングした SnO_2 膜又はドーピングした ZnO 膜を備えているのが特に有利である。

【0050】

基板上の本発明による方法に基づき製造された μc - Si : H 膜は、有利に薄膜太陽電池の構成成分として又は薄膜トランジスタ (TFT) の構成成分として使用される。

10

【0051】

本発明を以下の実施例及び図面により詳細に説明する：

プラズマCVD法で基板上に薄膜太陽電池の構成成分用 μc - Si : H 膜を製造するための本発明による装置を、堆積室 (反応器) の内部表面に a - Si : H 膜がパルス誘導されて堆積されるように前状態調節した。その際に、堆積室内に、数10nm、有利には数100nmを有する a - Si : H 膜を付着させた。

【0052】

0.1 ~ 1ヘクトパスカルの典型的なプロセス圧で、交互に水素希釈した又は希釈しない、シリコン水素含有先駆ガス、有利にはシラン、特にモノシラン (SiH_4) からなる a - Si : H 膜 (2) を0.1 ~ 5nmの薄膜として基板 (1) (図1) に堆積させた。水素プラズマ処理の継続時間は、最大30秒、有利には10秒、特に5秒であってよい。 a - Si : H 膜の堆積のため並びに引き続いての水素プラズマでの膜の処理のために、パルス化したマイクロ波 (2.45GHz) を使用した。このマイクロ波パルス技術により、膜厚を正確に制御可能なパルス列 (パルス継続時間 0.1ms ; パルス休止期間 200ms) に基づき正確に調整する (堆積は、準単膜で行う) ことが可能である。この場合、平均マイクロ波出力は約150mW / cm³ ~ 約1500mW / cm³ の範囲をカバーする。マイクロ波のパルス化した作業は、一面では連続的マイクロ波作業における同じ平均出力におけるよりも基板の明らかに低い温度負荷をもたらす。他面では、高い膜品質で a - Si : H 膜パケットの明らかに高速の堆積が達成される。極めて高速のガス交換を用いて極めて短い個々のプロセス時間を達成することができ、それにより約10 ~ 80nm / 分を有する、全 a - Si : H 膜のための被覆時間プラス水素プラズマのための使用時間に対する全膜厚さの商から計算される有効速度は従来文献に記載されたよりも少なくとも1桁高い。この場合、基板温度は25 ~ 400 °Cであってよい。従って、予測に反して $T < 100$ °C、特に $T < 50$ °C においても良好な品質のコンパクトな膜を製造することができ、この際それに伴い、特に温度に敏感なプラスチック基板 (例えばPE) にも本発明による方法で μc - Si : H 膜 (2) を堆積させる可能性が与えられる。

20

30

【0053】

図2は、詳細図示において、低下する勾配制御の形で高められた固有の微結晶質基板 Si : H 割合で堆積させた膜 (2) を示す。

【0054】

この場合、膜形成剤濃度は時間及びパルス時間が増大するに伴い上昇する。時間に対する及びパルス時間 (マイクロ波パルスシーケンス) に依存した膜形成剤の経過 (濃度勾配) は、図2の右側に示されている。

40

【0055】

この場合、予め状態調節した反応器内の水素プラズマは、2つの重要な効果を惹起する：一方では、 μc - Si : H 相が有利に形成されかつさらに同時に進行するエッチング効果はマイクロ波窓及びその他の反応器内部表面上の望ましくない膜の剥離をもたらす。それに伴い、水素プラズマは、反応器に対する清浄化作用と結び付いて所望される材料変性にプラスに作用する。それにともない、技術的変更可能性にプラスに作用する明らかに長いメンテナンス間隔を採用することができる。

50

【 0 0 5 6 】

時の経過において種々の $\mu c - Si$ の形成のためのモデル設定が開発された。いわゆるエッチングモデル(英語: etching model)においては、成長する膜表面におけるプラズマにより形成された原子水素は優先的に弱い $Si - Si$ 結合を切断しかつ網状組織内のシリコン原子と交換されるので、最終的にアモルファス膜に対して結晶質相(より強い結合)が支配するということから出発する。いわゆる化学アニーリング(chemical annealing)のモデルは、堆積温度の適当な選択において水素プラズマ処理中に膜厚変化が観察されないという事実を考慮している。モデル設定において、原子水素は膜表面下の成長帯域内に侵入しかつそこでシリコン結合をエッチング除去することなく、フレキシブルな網状組織の形成、即ち結晶質相に基づく網状組織の再構成を促進する。

10

【 0 0 5 7 】

本発明による方法においては、微結晶質 $Si : H$ 相の形成プロセスは、先に析出したアモルファス $Si : H$ 膜に作用する水素プラズマが先に析出したアモルファス膜の殆ど完全な表面形成を惹起することによりほぼ間違いなく影響を受ける。表面の水素被覆は、一方では自由原子価の飽和によりかつ他方では再結合エネルギーの調達により膜形成粒子の表面拡散定数の驚異的上昇を生じる。それにより、これらの粒子がエネルギー的に好ましい場所を占有することができることが可能になり、このことは結晶質領域(芽晶)の形成及び引き続いて多数の単層の完全な結晶化を生じる。

【 0 0 5 8 】

こうして形成された膜は、高い結晶性並びに個々の結晶間の粒境界の良好な飽和により優れている。第1の原子層内で形成される芽晶膜(高められた $\mu c - Si : H$ 割合)の形成により、変換速度($a - Si$ から $\mu c - Si$ へ)が明らかに高められる。このことは本発明によれば速度勾配の意図的なガイドにより可能である。前記の速度勾配の精確な制御は、マイクロ波のパルス化したモードによってのみ可能である。それというのも、それによってのみフレッシュガス及び廃ガスの膜形成に対する影響を意図的に調整することができるからである。さらに、マイクロ波のパルスモードは、高いピーク出力を使用し、ひいては高い堆積速度を得ることを可能にする。この際に、膜形成が粒子の組み込みにより、膜の品質の点で低下されることは観察されない。明らかに、この場合プラズマ境界層からの静電的影響は大きな役割を演じる。パルスモードは高いピーク出力においても粒子形成を抑制する。その結果として、これらの膜の電子構造素子、特に太陽電池における経済

20

30

【図面の簡単な説明】

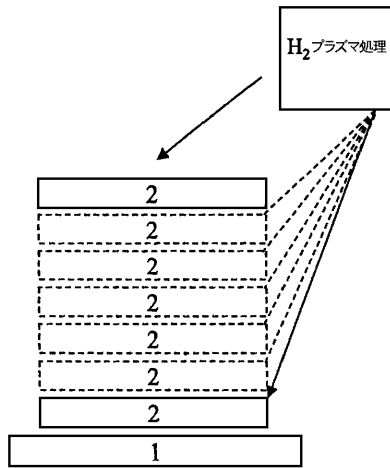
【図1】 水素プラズマを用いたプラズマアシステッド処理による基板上的個々の膜パケットからなる膜構造を示す図である。

【図2】 基板に低下する勾配ガイドの形で施した第1の $Si : H$ 膜を詳細に示す図である。

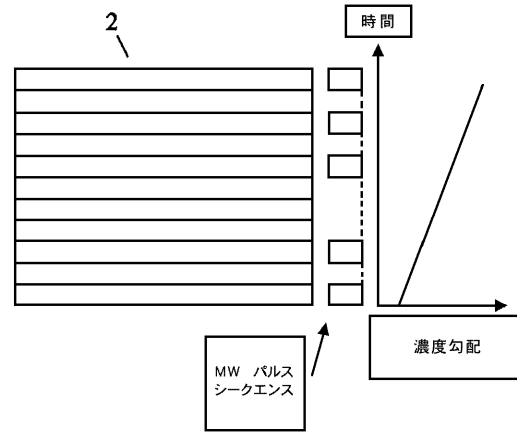
【符号の説明】

1 基板、 2 $a - Si : H$ 膜

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(74)復代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)復代理人 100143959

弁理士 住吉 秀一

(74)復代理人 100167852

弁理士 宮城 康史

(72)発明者 マンフレート ローマイアー

ドイツ連邦共和国 ナッケンハイム アン デア レーンスヴァイデ 49

(72)発明者 シュテファン バウアー

ドイツ連邦共和国 ヴェルシュタット アイヒェンリング 17

(72)発明者 ブルクハルト ダニエルツィク

ドイツ連邦共和国 インゲルハイム アウトウンシュトラッセ 23

(72)発明者 ヴォルフガング メール

ドイツ連邦共和国 ヴォルムス バッカスシュトラッセ 8

(72)発明者 ニーナ フライターク

ドイツ連邦共和国 ヴァレルトハイム イム ボルンタール 11

合議体

審判長 吉水 純子

審判官 志水 裕司

審判官 大橋 賢一

(56)参考文献 特開平5 - 136062 (JP, A)

特開平5 - 156451 (JP, A)

特開平10 - 313125 (JP, A)

国際公開第99 / 14787 (WO, A2)

特開平5 - 62913 (JP, A)

特開平9 - 283371 (JP, A)

特開平1 - 306565 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00 - 16/56