



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월04일
 (11) 등록번호 10-1722903
 (24) 등록일자 2017년03월29일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01L 31/18</i> (2006.01) <i>C23C 16/455</i> (2006.01)
 <i>C23C 16/509</i> (2006.01) <i>H01L 21/02</i> (2006.01)
 <i>H01L 31/0392</i> (2006.01) <i>H01L 31/046</i> (2014.01)
 <i>H01L 31/077</i> (2012.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-0077119
 (22) 출원일자 2010년08월11일
 심사청구일자 2015년08월04일</p> <p>(65) 공개번호 10-2011-0021652
 (43) 공개일자 2011년03월04일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2009-194806 2009년08월25일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
 JP2001093842 A*
 JP2006237490 A*
 US20080188062 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
 일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398</p> <p>(72) 발명자
 히우라 요시카즈
 일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가
 이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
 카타이시 리호
 일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가
 이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
 야마자키 순페이
 일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가
 이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이</p> <p>(74) 대리인
 이화익, 김홍두</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 안지현

(54) 발명의 명칭 **광전 변환장치의 제조방법**

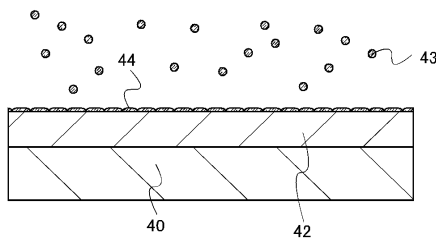
(57) 요약

결정립 사이에 공동이 없는 치밀한 결정성 반도체막을 사용해서 광전변환 소자를 제조하는 기술을 제공한다. 기판 위에, 제1 전극과, 유닛 셀과, 제2 전극을 형성하는 광전 변환장치의 제조방법으로서, 유닛 셀을 구성하는, 제1 도전형을 표시하는 반도체막, 광전변환을 발휘하는 반도체막, 또는, 제2 도전형을 표시하는 반도체

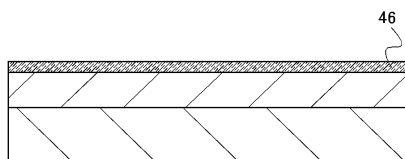
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

(a)



(b)



막 중 어느 한개를, 플라즈마 CVD 장치의 챔버 내에 있어서의 반응 가스의 압력을 450Pa 이상 13332Pa 이하로 하고, 해당 플라즈마 CVD 장치의 제1 전극과 제2 전극의 간격을 1mm 이상 20mm 이하, 바람직하게는, 4mm 이상 16mm 이하로 하고, 제1 전극에 60MHz 이하의 고주파 전력을 공급함으로써, 제1 전극 및 제2 전극 사이에 플라즈마 영역을 형성하고, 플라즈마 영역을 포함하는 기상 중에 있어서, 결정성을 갖는 반도체로 이루어진 퇴적 전구체를 형성하고, 퇴적 전구체를 퇴적시킴으로써, 5 이상 15nm 이하의 결정 핵을 형성하고, 결정 핵으로부터 결정성장시킴으로써 형성한다.

(30) 우선권주장

JP-P-2009-194846 2009년08월25일 일본(JP)

JP-P-2009-194855 2009년08월25일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

기관 위에, 제1 전극과, 유닛 셀과, 제2 전극을 갖는 광전 변환장치를 제조하는 방법으로서,

반응실 내에 상부 전극과 하부 전극이 구비된 플라즈마 CVD 장치를 사용하고,

상기 반응실 내에 반응 가스를 도입하는 단계와,

상기 반응실의 압력을 450Pa 이상 13332Pa 이하로 설정하는 단계와,

상기 상부 전극에 60MHz 이하의 고주파 전력을 공급함으로써 상기 상부 전극과 상기 하부 전극 사이에 플라즈마

영역을 형성하는 단계와,
 상기 플라즈마 영역을 포함하는 기상 중에서 결정성을 갖는 퇴적 전구체를 형성하는 단계와,
 상기 결정성을 갖는 퇴적 전구체를 퇴적시킴으로써, 5nm 이상 15nm 이하의 결정 핵을 형성하는 단계와,
 상기 결정 핵으로부터 결정을 성장시킴으로써, 상기 유닛 셀 내부의 제 1 반도체막, 제 2 반도체막 및 제 3 반도체막 중 어느 한개를 형성하는 단계를 포함하고,
 상기 제 1 반도체막의 제 1 도전형과 상기 제 3 반도체막의 제 2 도전형이 서로 다르고,
 상기 상부 전극은,
 상기 고주파 전력을 공급함으로써 상기 반응실 내에 플라즈마를 형성하는 복수의 블록부와,
 상기 복수의 블록부의 각각의 정수리부에 설치된 제1 가스 공급구와,
 상기 복수의 블록부 중에서 각각의 2개의 블록부 사이에 설치된 제2 가스 공급구를 갖고,
 상기 복수의 블록부 각각은 테이퍼 형상을 갖고 모따기되어 있으며,
 상기 상부 전극과 상기 하부 전극 사이의 간격은 1mm 이상 20mm 이하이고,
 상기 제 1 가스 공급구를 통해 상기 반응실에 수소 가스가 도입되고,
 상기 제 2 가스 공급구를 통해 상기 반응실에 퇴적성 가스와 수소 가스의 혼합 가스가 도입되는, 광전 변환장치의 제조방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,
 상기 반응 가스와 함께 희가스가 상기 반응실에 도입되는, 광전 변환장치의 제조방법.

청구항 15

반응실 내에 상부 전극과 하부 전극이 구비된 플라즈마 CVD 장치를 사용하여, 미결정 반도체막을 제조하는 방법으로서,
 상기 반응실 내에 반응 가스를 도입하는 단계와,
 상기 반응실의 압력을 450Pa 이상 13332Pa 이하로 설정하는 단계와,
 상기 상부 전극에 60MHz 이하의 고주파 전력을 공급함으로써 상기 상부 전극과 상기 하부 전극 사이에 플라즈마 영역을 형성하는 단계와,
 상기 플라즈마 영역을 포함하는 기상 중에서 결정성을 갖는 퇴적 전구체를 형성하는 단계와,
 상기 결정성을 갖는 퇴적 전구체를 퇴적시킴으로써, 5nm 이상 15nm 이하의 결정 핵을 형성하는 단계를 포함하고,
 상기 상부 전극은,
 상기 고주파 전력을 공급함으로써 상기 반응실 내에 플라즈마를 형성하는 복수의 블록부와,
 상기 복수의 블록부의 각각의 정수리부에 설치된 제1 가스 공급구와,
 상기 복수의 블록부 중에서 각각의 2개의 블록부 사이에 설치된 제2 가스 공급구를 갖고,
 상기 복수의 블록부 각각은 테이퍼 형상을 갖고 모따기되어 있으며,
 상기 상부 전극과 상기 하부 전극 사이의 간격은 1mm 이상 20mm 이하이고,
 상기 제 1 가스 공급구를 통해 상기 반응실에 수소 가스가 도입되고,
 상기 제 2 가스 공급구를 통해 상기 반응실에 퇴적성 가스와 수소 가스의 혼합 가스가 도입되는, 미결정 반도체

막의 제조방법.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 반응 가스와 함께 희가스가 상기 반응실에 도입되는, 미결정 반도체막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 일 태양은, 기상성장법을 사용한 결정성 반도체막을 갖는 광전 변환장치의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 박막 트랜지스터의 기술분야에 있어서, 반도체막의 제조에 사용되는 플라즈마 CVD(Plasma Chemical Vapor Deposition)법이 사용되고, 보다 좋은 제품을 제조하기 위해 다양한 개량이 시도되어 있다.

[0003] 예를 들면, 반응실 내에 플라즈마를 생성하기 위한 전극에 통 모양의 오목부를 설치하고, 상기 오목부의 직경보다 폭의 좁은 홈에 의해 오목부가 서로 연결된 플라즈마 CVD 장치의 전극 구조가 개시되어 있다(특허 문헌 1을 참조).

[0004] 또한, 가스를 처리 챔버 내부에 분산시키고, 막 두께나 막 특성을 균일하게 하기 위해, 중심부로부터 가장자리를 향하고, 직경, 깊이 및 표면적이 서서히 증가하는 가스 유로를 갖는 가스 디퓨저 플레이트(소위 샤워판)가 개시되어 있다(특허문헌 2를 참조). 다른 예로서, 보다 고품질의 막을 보다 효율적으로 제조하기 위해, 사다리형 전극을 사용하여, 400Pa의 가스 압력에서 100MHz의 초고주파 전력을 공급하고, 사다리형 전극과 기관의 간격을 6mm로 한 상태에서 성막 속도를 2nm/초로 하여 막을 성막하는 기술이 개시되어 있다(특허문헌 3을 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본국 특개 2004-296526호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특개 2005-328021호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 특개 2005-259853호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그렇지만, 종래의 플라즈마 CVD 장치에서는, 국부적으로 전계가 집중해 버리는 구조적인 결함이 존재하고 있었기 때문에, 치밀한 미결정 반도체막을 제조할 수 없었다. 예를 들면, 평판형의 전극의 표면에 오목부 또는 볼록부가 설치된 것에 의해, 그 오목부 또는 볼록부의 각 부에 있어서 전계가 집중하는 구조로 되고 있었다. 그 때문에 전계가 집중하는 영역에서 반응 가스가 격렬하게 반응하고, 또한 기상 중의 반응으로 이상 성장한 분체가 퇴적막 중에 포함되는 것에 의해, 치밀한 반도체막을 형성할 수 없었다.

[0007] 이러한 상황을 감안하여, 본 명세서에서 개시되는 발명의 일 형태는, 결정립 사이에 공동이 없는 치밀한 결정성 반도체막 (예를 들면, 미결정 반도체막)을 사용해서 광전변환소자를 제조하는 기술을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 형태는, 반응실에 공급되는 반응 가스의 공급구의 근방에 플라즈마의 고밀도 영역을 형성하면서, 그 고밀도 플라즈마 영역을 포함하는 기상 중에서 반도체의 결정을 성장시켜, 그것을 막으로서 퇴적시키는 방법이다.
- [0009] 기상 중에서 반도체의 결정을 성장시키기 위해서는 반응 압력을 높게 하고, 전극 간격을 좁게 하는 것이 바람직하다. 반응 압력이 높을수록, 글로우방전에 의해 생성된 라디칼끼리, 및 라디칼과 반응 가스 분자와의 충돌 반응을 일으킬 확률이 높아지고, 전극 간격을 좁게 함으로써 결정성을 갖는 퇴적 전구체가 비대화하기 전에 기관의 퇴적 표면에 도달시켜, 퇴적 표면에서 결정 핵으로 되고, 해당 결정 핵을 결정성장시킴으로써, 치밀한 결정성을 갖는 미결정 반도체막을 형성할 수 있다. 그리고, 기상 중에서 결정성을 갖는 퇴적 전구체를 생성함으로써, 퇴적 초기 단계부터 결정성의 좋은 미결정 반도체막을 제조할 수 있다.
- [0010] 또한, 반응 가스에 희가스를 첨가하는 것은 바람직하다. 반응 가스와 함께 반응실에 도입된 희가스는, 전자 온도를 하강시켜 전자밀도를 높게 하는 작용이 있다. 그것에 의해 라디칼의 생성량이 증대하여, 성막 속도가 향상되고, 미결정 반도체막의 결정성이 향상되어, 미결정 반도체막이 치밀화하도록 작용한다. 이러한 작용을 얻기 위해서는, 희가스를 준안정 상태로 여기시킬 필요가 있고, 그것을 위해서는 희가스의 여기종을 생성시키거나, 혹은 희가스를 전리시킬 수 있는 정도의 전계를 인가할 필요가 있다. 예를 들면, 반응 가스인 실란 가스와 수소 가스 이외에, 희가스로서 아르곤을 가하면, 수소 라디칼이 증대하여 미결정 반도체막의 결정성을 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0011] 예를 들면, 본 발명의 일 형태는, 기관 위에, 제1 전극과, 유닛 셀과, 제2 전극을 형성하는 광전 변환 장치의 제조방법으로서, 유닛 셀을 구성하는, 제1 도전형을 표시하는 반도체막, 광전변환을 발휘하는 반도체막, 또는, 제2 도전형을 표시하는 반도체막 중 어느 한개를, 플라즈마 CVD 장치의 챔버 내에 있어서의 반응 가스의 압력을 450Pa 이상 13332Pa 이하, 바람직하게는 450Pa 이상 2000Pa 이하로 하고, 해당 플라즈마 CVD 장치의 제1 전극과 제2 전극의 간격을 1mm 이상 20mm 이하, 바람직하게는 4mm 이상 16mm 이하로 하여, 상기 제1 전극에 60MHz 이하의 고주파 전력을 공급함으로써, 제1 전극 및 제2 전극의 사이에 플라즈마 영역을 형성하고, 플라즈마 영역을 포함하는 기상 중에 있어서, 결정성을 갖는 퇴적 전구체를 형성하고, 퇴적 전구체를 퇴적시킴으로써, 5 이상 15nm 이하의 결정 핵을 형성하고, 결정 핵으로부터 결정성장시킴으로써 형성하는, 광전 변환 장치의 제조 방법이다.
- [0012] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는, 기관 위에, 제1 전극과, 복수의 유닛 셀과, 제2 전극과를 형성하는 광전 변환 장치의 제조방법으로서, 복수의 유닛 셀의 1개를 구하는, 제1 도전형을 표시하는 반도체막, 광전변환을 발휘하는 반도체막, 또는, 제2 도전형을 표시하는 반도체막 중 어느 한개를, 플라즈마 CVD 장치의 챔버 내에 있어서의 반응 가스의 압력을 450Pa 이상 13332Pa 이하, 바람직하게는 450Pa 이상 2000Pa 이하로 하고, 해당 플라즈마 CVD 장치의 제1 전극과 제2 전극의 간격을 1mm 이상 20mm 이하, 바람직하게는 4mm 이상 16mm 이하로 하여, 제1 전극에 60MHz 이하의 고주파 전력을 공급함으로써, 제1 전극 및 제2 전극 사이에 플라즈마 영역을 형성하고, 플라즈마 영역을 포함하는 기상 중에 있어서, 결정성을 갖는 퇴적 전구체를 형성하고, 퇴적 전구체를 퇴적시킴으로써, 5 이상 15nm 이하의 결정 핵을 형성하고, 결정 핵으로부터 결정성장시킴으로써 형성하는, 광전 변환 장치의 제조 방법이다.
- [0013] 이때, 제1 전극 또는 제2 전극에 볼록의 모양의 구조체(돌기부)가 설치되어 있는 경우, 제1 전극 또는 제2 전극의 공통 평면, 또는 볼록 형상의 구조체의 정수리부 혹은 그 근방에 설치된 가스 공급구로부터 반응 가스를 공급하고, 고밀도 플라즈마 영역에 반응 가스가 흐르도록 하여, 퇴적 전구체를 생성해도 된다. 또는, 제1 전극 또는 제2 전극의 볼록 형상의 구조체의 정수리부 혹은 그 근방에 설치된 제1 가스 공급구와, 전극의 공통 평면에 설치된 제2 가스 공급구로부터 반응 가스를 공급하고, 고밀도 플라즈마 영역에 각각의 가스 공급구로부터 공급된 반응 가스가 흐르도록 해서 퇴적 전구체를 생성해도 된다.
- [0014] 상기에 있어서, 반응 가스에 희가스를 첨가하는 것에 의해, 고밀도 플라즈마 영역에 있어서의 전자 온도를 낮추는 동시에, 고밀도 플라즈마 영역에 있어서의 전자밀도를 높여, 미결정 반도체막의 결정성을 향상시킬 수 있다.

발명의 효과

- [0015] 가스 공급구로부터 공급되는 반응 가스를 고밀도 플라즈마 영역에 흘림으로써, 기상 중에서 퇴적 전구체를 생성하고, 그것의 반응을 촉진할 수 있다.
- [0016] 또한, 평판형의 전극 표면에 구조체를 설치하고, 그 구조체의 모서리부를 곡면 형상으로 함으로써, 해당 모서리부에 전계를 집중시키지 않고 고밀도 플라즈마 영역을 형성할 수 있다.
- [0017] 또한, 전극 간격을 좁게 함으로써 나노 크리스탈로 된 퇴적 전구체끼리의 충돌이 생기는 일은 없어, 비정질 성분을 생기게 하지 않는다.
- [0018] 상기에 의해, 퇴적되는 미결정 반도체막에 포함되는 비정질 성분의 비율을 저감할 수 있어, 치밀한 미결정 반도체막을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 미결정 반도체막의 제조방법을 설명하는 도면이다.
- 도 2는 플라즈마 CVD 장치의 일례를 설명하는 도면이다.
- 도 3은 플라즈마 CVD 장치의 상부 전극의 형상을 설명하는 도면이다.
- 도 4는 성막 장치의 일례를 설명하는 도면이다.
- 도 5는 플라즈마 CVD 장치의 일례를 설명하는 도면이다.
- 도 6은 플라즈마 CVD 장치의 상부 전극의 형상을 설명하는 도면이다.
- 도 7은 플라즈마 CVD 장치의 상부 전극의 형상을 설명하는 도면이다.
- 도 8은 플라즈마 CVD 장치의 상부 전극의 형상을 설명하는 도면이다.
- 도 9는 플라즈마 CVD 장치의 상부 전극의 형상을 설명하는 도면이다.
- 도 10은 플라즈마 CVD 장치 중의 플라즈마의 강도를 설명하는 도면이다.
- 도 11은 플라즈마 CVD 장치의 일례를 설명하는 도면.
- 도 12는 플라즈마 CVD 장치의 일례를 설명하는 도면.
- 도 13은 플라즈마 CVD 장치의 상부 전극의 형상을 설명하는 도면.
- 도 14는 플라즈마 CVD 장치의 상부 전극의 형상을 설명하는 도면.
- 도 15는 플라즈마 CVD 장치의 상부 전극의 형상을 설명하는 도면.
- 도 16은 광전 변환장치의 제조방법을 설명하는 도면이다.
- 도 17은 광전 변환장치의 제조방법을 설명하는 도면이다.
- 도 18은 태양광 발전 시스템의 구조를 설명하는 도면이다.
- 도 19는 성막 장치의 구성의 개략을 도시한 도면이다.
- 도 20은 수소 라디칼 밀도를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하에서는, 본 발명의 실시형태에 대해 도면을 사용해서 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않고, 본 발명의 취지 및 그 범위에서 이탈하지 않고 그 형태 및 상세를 다양하게 변경할 수 있는 것은, 당업자라면 용이하게 이해된다. 따라서, 본 발명은, 이하에 나타내는 실시형태의 기재 내용에 한정해서 해석되는 것은 아니다. 이때, 도면을 사용해서 발명의 구성을 설명함에 있어서, 동일한 것을 가리키는 부호는 다른 도면 사이에서도 공통되어 사용한다. 또한, 동일한 것을 가리킬 때에는 해치 패턴을 동일하게 하고, 특별히 부호를 붙이지 않는 경우가 있다. 또한, 편의상, 절연층은 평면도에는 나타내지 않는 경우가 있다. 이때,

각 도면에 있어서 나타내는 각 구성의, 크기, 층의 두께, 또는 영역은, 명료화를 위해 과장되어 표기하고 있는 경우가 있다. 따라서, 반드시 그것의 스케일에 한정되지 않는다.

[0021] (실시형태 1)

[0022] 실시형태에서는, 결정성이 높은 미결정 반도체막의 제조방법에 대해, 도 1 내지 도 4를 사용하여 설명한다.

[0023] 본 실시형태에 나타난 미결정 반도체막의 형성방법은, 도 1a에 나타난 것과 같이, 기상 중에서 퇴적 전구체(43)를 형성하고, 기판(40) 위로 형성된 하지막(42) 위에 해당 퇴적 전구체(43)를 퇴적시켜, 결정 핵(44)을 형성한다. 다음에, 도 1b에 나타난 것과 같이, 결정 핵(44) 위에 미결정 반도체막을 형성함으로써, 결정 핵(44)을 결정 성장의 핵으로 하여, 결정성장한 미결정 반도체막(46)을 형성할 수 있다.

[0024] 퇴적 전구체(43)는 플라즈마중에서 원료 가스와 전자의 반응에 의해 형성되는 것으로, 성막실 내의 압력을 종래의 미결정 반도체막의 성막 압력 300Pa보다 높은 압력, 대표적으로는 450Pa 이상 13332Pa 이하, 바람직하게는 450Pa 이상 2000Pa 이하, 더욱 바람직하게는 500Pa 이상 1500Pa 이하로 함으로써 생성할 수 있다. 퇴적 전구체는, 크기가 수 nm이며, 복수의 라디칼이 순차 반응하여, 어느 정도 질서성을 갖는 고차 라디칼 $(SiH_n)_x$ (n=1, 2, 3)이라고도 할 수 있다. 원료 가스가 실리콘 또는 게르마늄을 포함하는 퇴적성 기체인 경우, 퇴적 전구체(43)는, 실리콘, 게르마늄, 또는 실리콘 게르마늄으로 형성된다. 이 때문에, 하지막(42) 위에 퇴적한 퇴적 전구체(43)는 결정 핵(44)이 된다. 또는, 하지막(42) 위에 퇴적한 퇴적 전구체(43)에 플라즈마중에서 해리된 활성의 라디칼이 결합하여, 결정 핵(44)이 된다. 결정 핵(44)은, 5nm 이상 15nm 이하이며, 입자 내에 단결정으로 간주할 수 있는 미소 결정인 결정자를 갖기 때문에, 질서성을 갖는다. 이 때문에, 결정 핵(44)에 플라즈마중에서 해리된 활성의 라디칼이 도달하면, 결정 핵(44)을 핵으로서 결정성장하기 때문에, 하지막과의 계면으로부터 결정성이 높은 미결정 반도체막(46)을 형성할 수 있다.

[0025] 본 실시형태에서는, 반응실의 압력을 종래의 미결정 반도체막의 성막 압력보다 높은 압력, 대표적으로는 450Pa 이상 13332Pa 이하, 바람직하게는 450Pa 이상 2000Pa 이하, 더욱 바람직하게는 500Pa 이상 1500Pa 이하로 함으로써, 결정 핵(44)을 하지막(42) 위에 치밀하게 퇴적시키는 것이 가능하다. 즉, 인접하는 결정 핵(44)이 조밀하게 접한 상태에서 하지막(42) 위에 퇴적시키는 것이 가능하다. 이 때문에, 결정 핵(44)을 핵으로서 결정성장시키면, 결정립이 치밀하게 되어, 결정립의 사이에 있어서의 비정질 반도체나 저밀도 영역이 저감하기 때문에, 결정성이 높은 미결정 반도체막(46)을 형성할 수 있다.

[0026] 이때, 하지막(42)이란, 미결정 반도체막(46)이 형성되는 피형성면을 갖는 막을 말한다. 기판(40) 및 하지막(42)은 적절히 사용할 수 있다. 또한, 하지막(42)으로서는, 도전막, 일 도전형을 부여하는 불순물 원소가 첨가된 반도체막 등이 있다.

[0027] 여기에서, 본 실시형태의 특징인 퇴적 전구체(43) 및 결정 핵(44)을 제조하는 것이 가능한 플라즈마 CVD 장치에 대해 도 2 내지 도 4를 사용하여 설명한다.

[0028] 도 2는 플라즈마 CVD 장치의 반응실의 일 구성을 나타낸 것이다. 반응실(100b)은 알루미늄 또는 스테인레스 등 강성이 있는 소재로 형성되고, 내부를 진공배기할 수 있도록 구성되어 있다. 본 실시형태에서 나타난 반응실(100b)은, 기계적 강도를 높이기 위해 챔버의 소재를 스테인레스로 하고, 내면에 알루미늄 용사를 실행한 것이다. 또한, 본 실시형태에서 나타난 플라즈마 CVD 장치는, 메인티넌스를 위해 분해가 가능한 챔버 구성으로 하여, 정기적으로 다시 알루미늄 용사를 실행하는 것이 가능한 구성으로 하면 좋다. 반응실(100b)에는 제1 전극(101)(상부 전극이라고도 부른다)과, 제1 전극(101)과 대향하는 제2 전극(102)(하부 전극이라고도 부른다)이 구비되어 있다.

[0029] 제1 전극(101)에는 고주파 전력 공급수단(103)이 연결되어 있다. 제2 전극(102)은 접지되고, 기판(40)을 재치할 수 있도록 구성되어 있다. 제1 전극(101)은 절연재(116)에 의해 반응실(100b)과 절연 분리됨으로써, 고주파 전력이 누설하지 않도록 구성되어 있다. 절연재(116)로서, 예를 들면, 세라믹 재료를 사용하는 경우에는, 상부 전극의 쉴에 나이프 엣지형 메탈 쉴 플랜지를 사용하는 것이 곤란하기 때문에, 0링 쉴을 사용하면 된다.

[0030] 이때, 도 2에서는, 제1 전극(101)과 제2 전극(102)을 갖는 용량결합형(평행 평판형)의 구성을 나타내고 있지만, 이것에 한정되지 않는다. 고주파 전력을 공급해서 반응실(100b)의 내부에 글로우 방전 플라즈마를 발생

시킬 수 있는 것이면, 유도결합형 등 다른 구성을 적용해도 된다.

- [0031] 제1 전극(101)과 제2 전극(102)은, 그것의 일표면이 대략 평행하게 되도록 설치되어 있다. 제1 전극(101)에는, 가스 공급수단(108)에 접속되는 중공부(144)가 설치되어 있다. 중공부(144)는, 가스 라인(146)을 통해 가스 공급수단(108)의 실리콘 또는 게르마늄을 포함하는 퇴적성 기체가 충전된 실린더(110a)에 접속되어 있다. 이 때문에, 중공부(144)의 가스 공급구로부터는, 실리콘 또는 게르마늄을 포함하는 퇴적성 기체가 반응실(100b)에 공급된다.
- [0032] 가스 공급수단(108)은, 가스가 충전된 실린더(110), 압력 조정 밸브(111), 스톱 밸브(112), 매스 플로우 콘트롤러(113) 등으로 구성되어 있다. 또한, 가스 공급수단(108)은, 실리콘 또는 게르마늄을 포함하는 퇴적성 기체가 충전된 실린더(110a)와, 수소가 충전된 실린더(110b)와, 희석 가스가 충전된 실린더(110c)를 갖는다. 이때, 여기에서는, 희석 가스가 충전된 실린더(110c)를 설치했지만, 반드시 필요로 하지는 않는다.
- [0033] 실린더 110a에 충전된 실리콘 또는 게르마늄을 포함하는 퇴적성 기체로서, 대표적으로는, 실란(SiH_4) 가스, 디실란(Si_2H_6) 가스, 게르만(GeH_4) 가스, 디게르만(Ge_2H_6) 가스 등이 있지만, 다른 퇴적성 기체를 사용할 수도 있다.
- [0034] 실린더 110c에 충전된 희석 가스로서는, 아르곤, 크세논, 크립톤 등의 희가스가 있다.
- [0035] 히터 콘트롤러(115)에 의해 온도제어되는 기관 가열 히터(114)는, 제2 전극(102) 내부에 설치되어 있다. 기관 가열 히터(114)가 제2 전극(102) 내부에 설치되는 경우, 열전도 가열방식이 채용된다. 기관 가열 히터(114)는, 예를 들면, 쉬즈 히터(sheathed heater)로 구성된다.
- [0036] 고주파 전력 공급수단(103)에는, 고주파 전원(104), 정합기(106), 고주파 컷트 필터(129)가 포함되어 있다. 고주파 전원(104)으로부터 공급되는 고주파 전력은, 제1 전극(101)에 공급된다.
- [0037] 고주파 전원(104)은, 60MHz 이하의 고주파 전력을 공급한다. 또한, 제2 전극(102) 위에 재치되는 기관이 제7세대 이상의 대면적 기관인 경우에는, 고주파 전원(104)으로서, 파장이 대략 10m 이상인 고주파 전력을 공급하는 것이 바람직하다. 대표적으로는, 13.56MHz 이하, 예를 들면, 3MHz 이상 13.56MHz 이하의 고주파 전력을 공급하는 것이 바람직하다. 고주파 전원(104)이, 상기 범위의 고주파 전력을 공급함으로써, 제7세대 이상의 대면적 기관을 제2 전극(102) 위에 재치해서 글로우방전을 행하여도, 표면 정재파의 영향을 받지 않고 균일한 플라즈마를 발생시킬 수 있기 때문에, 기관이 대면적이더라도 기관 전체에 균질하고 양질의 막을 형성할 수 있다.
- [0038] 또한, 고주파 전원(104)으로서 주파수 13.56MHz를 발진하는 전원을 사용하는 경우, 고주파 컷트 필터(129)로서 10pF~100pF의 가변 콘덴서를 사용하면 된다.
- [0039] 또한, 고주파 컷트 필터(129)로서, 코일을 더 사용하여, 코일과 가변 콘덴서를 사용하는 병렬 공진회로를 구성해도 된다.
- [0040] 반응실(100b)에 접속되어 있는 배기수단(109)에는 진공배기하는 기능과, 반응 가스를 흘리는 경우에 반응실(100b) 내부를 소정의 압력에 유지하도록 제어하는 기능이 포함되어 있다. 배기수단(109)의 구성으로서, 버터플라이 밸브 117, 버터플라이 밸브 118, 스톱 밸브(119~124), 터보 분자펌프 125, 터보 분자펌프 126, 드라이 펌프(127) 등이 포함된다. 이때, 터보 분자펌프 126은 스톱 밸브 124를 거쳐 드라이 펌프(127)와 연결되어 있다.
- [0041] 반응실(100b) 내부를 진공배기하는 경우에는, 우선, 대략 흡인용(rough vacuum)의 스톱 밸브 119와 대략 흡인용의 스톱 밸브 121을 열어, 반응실(100b) 내부를 드라이 펌프(127)로 배기한 후, 스톱 밸브 119를 닫고, 버터플라이 밸브 117, 스톱 밸브 120을 열어, 진공배기를 행한다. 더구나, 반응실(100b) 내부를 10^{-5} Pa보다도 낮은 압력의 초고진공까지 배기하는 경우에는, 반응실(100b) 내부를 드라이 펌프에 의해 배기한 후, 버터플라이 밸브 117, 스톱 밸브 120 및 스톱 밸브 121을 닫고, 버터플라이 밸브 118로부터 스톱 밸브 122, 123, 124를 열고, 직렬접속된 터보 분자펌프 125, 터보 분자펌프 126 및 드라이 펌프(127)에 의한 배기를 행해서 진공배기한다. 또한, 진공배기를 행한 후에, 반응실(100b) 내부를 가열처리해서 내벽으로부터의 탈가스 처리를 행하는 것이 바람직하다.
- [0042] 제1 전극(101)과 제2 전극(102)의 간격(갭 간격이라고도 부른다)은 적당하게 변경할 수 있도록 구성되어 있다. 이 갭 간격의 조절은, 반응실(100b) 내부에서 제2 전극(102)의 높이의 조절에 의해 행할 수 있다. 벨로우즈(107)를 사용함으로써, 반응실(100b) 내부를 진공에 유지하면서, 갭 간격의 조절을 행할 수 있다.

- [0043] 여기에서, 제1 전극(101)의 형상의 일 형태에 대해, 도 3에 나타난다. 도 3a는 제1 전극(101)을 제2 전극(102)측에서 본 평면도이며, 도 3b는, 도 3a의 A-B에 있어서의 단면도이다.
- [0044] 도 3a 및 도 3b에 나타난 것과 같이, 제1 전극(101)에는 중공부(144)의 가스 공급구가 규칙적으로, 바람직하게는 동일한 간격으로 배치된다. 가스 공급구의 구경은, 제1 전극(101)의 전체면에 있어서 균일하여도 되고, 달라도 된다. 이때, 도면에 나타난 가스 공급구의 배치는 일례에 지나지 않고, 개시하는 발명의 일 태양이 이것에 한정해서 해석되는 것은 아니다. 예를 들면, 가스 공급구를 제1 전극(101)의 중앙부에만 형성해도 된다.
- [0045] 도 4는, 복수의 반응실을 구비한 멀티·챔버·플라즈마 CVD 장치의 일 형태의 개략도를 나타낸 것이다. 이 장치는, 공통실(130), 로드/엔로드실(131), 제1 반응실(100a), 제2 반응실(100b), 제3 반응실(100c), 및 제 4 반응실(100d)을 구비하고 있다. 로드/엔로드실(131)은, 카세트에 장전되는 기판이 공통실(130)의 반송기구(134)에 의해 각 반응실로 반출입되는 매엽식의 구성이다. 공통실(130)과 각 실의 사이에는 게이트 밸브(133)가 구비되어, 각 반응실에서 행해지는 처리가, 서로 간섭하지 않도록 구성되어 있다.
- [0046] 각 반응실은, 형성하는 박막의 종류에 따라 구분되어 있다. 물론, 반응실의 수는 이것에 한정되는 것은 아니고, 필요에 따라 임의로 증감시킬 수 있다. 또한, 1의 반응실에서 1의 막을 성막하도록 하여도 되고, 1의 반응실에서 복수의 막을 성막하도록 구성해도 된다.
- [0047] 각 반응실에는, 배기수단(109)이 접속되어 있다. 배기수단은 도 2 및 도 4에 나타난 진공펌프의 조합에 한정되는 것은 아니고, 개략 10^{-5} Pa 내지 10^{-1} Pa의 진공도까지 배기할 수 있는 것이면 다른 진공펌프를 적용해도 된다.
- [0048] 이때, 로드/엔로드실(131)에, 드라이 펌프(136) 이외에 초고진공까지 진공배기가 가능한 크라이오 펌프(cryopump)(135)를 연결해도 된다. 크라이오 펌프(135)를 사용함으로써, 로드/엔로드실(131)의 압력을 10^{-5} Pa보다도 낮은 압력의 초고진공으로 할 수 있어, 반응실 중의 기판에 퇴적되는 막의 불순물 농도를 저감할 수 있다. 또한, 크라이오 펌프(135)는, 터보 분자펌프 및 드라이 펌프와 비교해서 배기속도가 빠르기 때문에, 개폐 빈도가 높은 로드/엔로드실(131)에 크라이오 펌프(135)를 설치함으로써, 스루풋을 향상시킬 수 있다.
- [0049] 가스 공급수단(108)은, 가스가 충전된 실린더(110), 압력 조정 밸브(111), 스톱 밸브(112), 매스 플로우 콘트롤러(113) 등으로 구성되어 있다. 여기에서는 도시하지 않지만, 가스가 충전된 실린더는, 실리콘 또는 게르마늄을 포함하는 퇴적성 기체가 충전된 실린더, 수소가 충전된 실린더, 희석 가스가 충전된 실린더, 반응성 가스(산화성 가스, 질화성 가스, 할로젠 가스 등)가 충전된 실린더, 일 도전형을 부여하는 불순물 원소를 갖는 가스가 충전된 실린더 등을 갖는다.
- [0050] 각 반응실에는 플라즈마를 형성하기 위한 고주파 전력 공급수단이 연결되어 있다. 고주파 전력 공급수단에는, 적어도 고주파 전원(104)과 정합기(106)가 포함된다.
- [0051] 각 반응실은 형성하는 박막의 종류에 따라 나누어 사용하는 것이 가능하다. 각각의 박막에는 최적의 성막 온도가 있으므로, 반응실을 개별적으로 나누어 놓음으로써 성막 온도를 형성하는 막마다 관리하는 것이 용이해진다. 더구나, 동일한 막종을 반복하여 성막할 수 있으므로, 이전에 형성된 막에 기인하는 잔류 불순물의 영향을 배제할 수 있다.
- [0052] 도 2에 나타난 플라즈마 CVD 장치의 반응실(100b)에 있어서, 반응실의 압력을 종래의 미결정 반도체막의 성막 압력보다 높은 압력, 대표적으로는 450Pa 이상 13332Pa 이하, 바람직하게는 450Pa 이상 2000Pa 이하, 더욱 바람직하게는 500Pa 이상 1500Pa 이하로 하고, 원료 가스로서 실리콘 또는 게르마늄을 포함하는 퇴적성 기체 및 수소를 반응실에 도입하고, 제1 전극(101)에 고주파 전력을 공급하여, 글로우 방전시키면, 분자의 평균 자유 행정 길이가 짧아져, 플라즈마 중에 있어서 전자가 기체 분자에 충돌할 확률이 높아져, 반응 확률이 증가한다. 이 때문에, 플라즈마 중에서 활성의 라디칼이 생성되기 쉽다. 특히, 플라즈마 밀도가 높은 영역에서는 수명이 짧은 활성의 라디칼이 생성되고, 이것이 기상 중에서 반응해서 핵이 형성된다. 핵이 형성되면 기상 중에서 순차 반응이 진행하여 나노미터 사이즈의 퇴적 전구체의 성장이 촉진된다. 이러한 종래의 미결정 반도체막의 성막 압력보다 높은 압력에서의 방전은, 제1 전극(101) 및 제2 전극(102)의 거리가 짧고, 대표적으로는 1mm 이상 20mm 이하, 바람직하게는 4mm 이상 16mm 이하, 더욱 바람직하게는 5mm 이상 10mm 이하의 경우에 발생시키기 쉽다. 이때, 여기에서는, 제1 전극(101) 및 제2 전극(102)의 거리란, 제1 전극(101) 및 제2 전극(102)의 간격을 말한다.
- [0053] 퇴적 전구체의 핵이 발생하면, 활성의 라디칼이 핵에 부착되어 퇴적 전구체가 성장한다. 핵 발생에 필요한 라디칼은 핵 성장으로 소비되므로, 새로운 핵의 생성은 억제된다. 따라서, 반응실의 압력과 함께, 제1 전

극(101)에 공급하는 전력의 공급 시간(예를 들면, 펄스와 전력에 있어서의 펄스폭, 펄스 주파수), 가스 유량, 가스의 배기 속도를 제어함으로써, 퇴적 전구체의 사이즈 및 생성량을 제어하는 것이 가능하다.

[0054] 퇴적 전구체의 조성은, 공급하는 가스의 선택에 의해 제어할 수 있다. 가스의 종류에 의해, 플라즈마 중에서 생성되는 라디칼이 다르기 때문이다. 따라서, 퇴적 전구체의 성장의 도중에 퇴적성 기체의 종류를 전환함으로써, 다층 구조의 퇴적 전구체의 생성도 가능하다. 이때, 원료 가스가 실리콘 또는 게르마늄을 포함하는 퇴적성 기체의 경우, 퇴적 전구체는, 실리콘, 게르마늄, 또는 실리콘 게르마늄으로 형성된다.

[0055] 플라즈마 중에서 퇴적 전구체는 음으로 대전하기 쉽기 때문에, 쿨롬력에 의해 퇴적 전구체끼리의 응집은 억제되는 성질이 있다. 따라서, 본 실시형태에 의해, 단분산에 가까운 퇴적 전구체를 고밀도로 얻을 수 있다.

[0056] 퇴적 전구체의 구조는, 성장에 기여하는 라디칼의 종류 이외에, 퇴적 전구체의 온도가 중요하다. 퇴적 전구체의 온도는, 그것의 표면(퇴적 전구체의 표면)에 입사하는 이온, 전자의 운동에너지, 표면에 있어서의 화학반응에 의한 에너지의 방출 또는 흡수, 중성 가스 분자의 충돌에 의한 가열 또는 냉각 등의 영향을 받아 결정된다.

[0057] 예를 들면, 실리콘의 퇴적 전구체를 생성하는 경우, 실란(SiH₄)을 수소로 희석함으로써 결정 구조로 할 수 있다. 이것은, 미결정 실리콘 막을 퇴적하는 경우에 발생하는 표면반응과 동일한 메커니즘이라고 생각되고, 실란이 해리하여 생성된 라디칼과 수소의 반응이, 결정 구조를 갖는 실리콘의 퇴적 전구체의 생성에 주로 기여하고 있기 때문으로 생각된다.

[0058] 이에 따라, 기상 중에서 형성된 질서성을 갖는 퇴적 전구체를 기판 표면에 퇴적시켜, 결정핵으로 하고, 해당 결정 핵을 기판 상에서의 결정성장의 핵으로서 사용할 수 있다. 또한, 퇴적하는 막 중에 결정성의 퇴적 전구체를 포함시킬 수 있다. 더구나, 결정 핵 위에 미결정 반도체막을 퇴적하면, 질서성을 갖는 결정 핵을 결정성장의 핵으로 하여 하지막과의 계면으로부터 결정성장하기 때문에, 하지막 계면으로부터 결정성이 높은 미결정 반도체막을 형성할 수 있다. 더구나, 반응실의 압력을 종래의 미결정 반도체막의 성막 압력보다 높은 압력, 대표적으로는 450Pa 이상 13332Pa 이하, 바람직하게는 450Pa 이상 2000Pa 이하, 바람직하게는 500Pa 이상 1500Pa 이하로 함으로써, 퇴적 전구체의 생성 속도가 증가하기 때문에, 인접하는 결정 핵(44)이 조밀하게 접한 상태에서 하지막(42) 위에 형성시키는 것이 가능한 동시에, 결정립의 사이에 있어서의 비정질 반도체나 저밀도 영역(공동이라고도 한다)이 저감하기 때문에, 결정성이 높은 미결정 반도체막의 성막 속도를 높일 수 있다.

[0059] (실시형태 2)

[0060] 본 실시형태에서는, 실시형태 1에 나타낸 플라즈마 CVD 장치에 있어서, 제1 전극에 적용가능한 구조에 대해서, 도 5 내지 도 10을 사용하여 설명한다.

[0061] 도 5에 나타낸 플라즈마 CVD 장치의 반응실의 일 구성에 있어서, 제1 전극(101)은, 블록부(141) 및 오목부(143)가 규칙적으로, 바람직하게는 등간격으로 배치된 요철 전극이다. 즉, 블록 형상의 구조체로 형성되는 블록부(141)가 규칙적으로, 바람직하게는 등간격으로 배치되어 있다. 또한, 제1 전극(101)의 오목부(143)에는, 가스 공급수단(108)에 접속되는 중공부(144)가 설치되어 있다. 즉, 가스 공급구가 설치되는 공통 평면이 오목부(143)이다. 이때, 여기에서는, 제2 전극(102)의 표면과의 거리가 가까운 가스 공급구를 갖는 영역을 블록부(141)로 하고, 제2 전극(102)의 표면과의 거리가 먼 가스 공급구를 갖는 영역을 오목부(143)로서 나타낸다.

[0062] 또한, 중공부(144)는, 가스 라인(146)을 통해 가스 공급수단(108)의 실리콘 또는 게르마늄을 포함하는 퇴적성 기체가 충전된 실린더(110a)에 접속되어 있다. 이 때문에, 오목부(143)에 설치되는 중공부(144)의 가스 공급구로부터는, 실리콘 또는 게르마늄을 포함하는 퇴적성 기체가 반응실(100b)에 공급된다.

[0063] 여기에서, 제1 전극(101)의 형상의 일 형태에 대해, 도 6 및 도 7을 사용하여 설명한다. 도 6a 및 도 7a는, 제1 전극(101)을 제2 전극(102)측으로부터 본 평면도이며, 도 6b 및 도 7b는, 도 6a 및 도 7a의 A-B에 있어서의 단면도다. 이때, 도 6a 및 도 7a에 있어서, 요철의 모양을 이해하기 쉽게 하기 위해, 움푹 들어간 영역(즉, 오목부)을 간격이 좁은 해치 패턴으로 나타낸다.

[0064] 도 6a 및 도 6b에 나타낸 것과 같이, 오목부(143)가 형성되는 중공부(144)의 가스 공급구가, 규칙적으로, 바람직하게는 등간격으로 배치된다. 또한, 오목부(143)에는 중공부(144)의 가스 공급구가 설치되어 있다.

복수의 블록부(141)의 각각은 분리되어 있고, 오목부(143)는 연결된 1개의 평면(공통 평면)이다. 즉, 가스 공급구가 설치되는 공통 평면으로부터 돌출하도록 설치된 블록 형상의 구조체를 갖고, 상기 블록 형상의 구조체는 각각 고립되어 있다. 여기에서는, 블록부(141)를 4각뿔대로 하고 있다. 이때, 블록부(141)는 이것에 한정되지 않고, 적절히, 3각뿔대, 5각뿔대, 6각뿔대 그 이외의 다각뿔대로 해도 된다. 또한, 블록부(141)의 모퉁이 및 모서리에 둥근 모따기를 실시하고, 모서리가 둥근 다각뿔대로 하는 것이 바람직하다. 블록부(141) 및 오목부(143)의 모퉁이 및 모서리에 둥근 모따기를 실시함으로써, 과잉의 전계집중을 저감하는 것이 가능하다. 이 때문에, 국소적인 아크방전을 저감하는 것이 가능해서, 파티클의 발생을 저감할 수 있다.

[0065] 또한, 도 7a 및 도 7b에 나타낸 것과 같이, 블록부(141)가 원뿔대로 되어 있어도 된다. 이때, 오목부(143)에는 중공부(144)의 가스 공급구가 설치되어 있다. 또한, 블록부(141)의 모퉁이에 둥근 모따기를 실시하여, 모서리가 둥근 원뿔대로 하는 것이 바람직하다. 블록부(141) 및 오목부(143)의 모퉁이에 둥근 모따기를 실시함으로써, 과잉의 전계집중을 저감하는 것이 가능하다. 이 때문에, 국소적인 아크방전을 저감하는 것이 가능해서, 파티클의 발생을 저감할 수 있다.

[0066] 또한, 도 6 및 도 7에 나타낸 블록부(141)에 있어서는, 모서리가 둥근 다각뿔대 또는 원뿔대를 나타냈지만, 도 8a에 나타낸 것과 같이, 다각뿔대 또는 원뿔대의 모퉁이 및 모서리에 둥글게 되지 않도록 모따기를 실시할 수 있다. 대표적으로는, 블록부(141)를 테이퍼 형상으로 하여 모서리 147을 모따기할 수 있다. 또한, 오목부(143)를 테이퍼 형상으로 하여 모서리 149를 모따기할 수 있다. 블록부(141) 및 오목부(143)에 있어서, 모서리 147, 149를 모따기함으로써, 해당 영역의 전계집중을 저감하는 것이 가능하며, 파티클의 발생을 저감할 수 있다.

[0067] 또한, 도 6 및 도 7에 나타낸 오목부(143)에 있어서, 도 8b에 나타낸 것과 같이, 중공부(144)의 가스 공급구 주변의 모퉁이 및 모서리(155)를 둥글게 해도 된다. 더구나, 도시하지 않지만, 중공부(144)의 가스 공급구 주변에 둥글게 되지 않도록 모따기를 실시해도 된다. 이 결과, 가스 공급구 부근에 있어서의 전계집중을 저감하는 것이 가능하며, 파티클의 발생을 저감할 수 있다.

[0068] 여기에서, 제1 전극(101)의 단면 형상과 전계의 강도에 대해, 도 10을 사용하여 설명한다. 도 10a 및 도 10b는 각각, 계산에 사용한 제1 전극(101)의 단면 형상을 나타내고, 도 10c 및 도 10d는 각각, 전계 시뮬레이션에 의해 계산한 전계의 강도를 나타낸다.

[0069] 도 10a는 제1 전극(101)의 블록부의 측면이 오목부의 표면과 수직인 형상(제1 형상)을 나타내고, 도 10b는 제1 전극(101)의 블록부의 단면 형상이 테이퍼 형상(제2 형상)을 나타낸다. 즉, 제1 전극(101)의 블록부의 측면과 오목부의 표면이 블록부 내에서 이루는 각도를 θ 로 하고, 블록부의 정수리부의 표면과 측면이 이루는 각도를 γ 로 하면, θ 이 90° 미만이며, γ 이 90° 보다 큰 형상이다. 이때, 블록부의 단면 형상이 테이퍼 형상인 경우(도 10b의 경우)에는, 정수리부를 향함에 따라 단면적이 단조하게 작아진다.

[0070] 도 10a에 있어서는, 오목부의 깊이 d1을 40mm, 인접하는 블록부의 간격 d2를 20mm, 제1 전극(101) 및 제2 전극(102)의 간격 d3을 20mm로 했다.

[0071] 도 10b에 있어서는, 오목부의 깊이 d4를 40mm, 인접하는 블록부에 있어서 제2 전극(102)측의 정수리부의 간격 d5를 60mm, 제1 전극(101) 및 제2 전극(102)의 간격 d6을 20mm로 했다. 이때, 오목부에 있어서 가스 공급구가 형성되는 평면의 직경 d7을 20mm로 했다. 또한, 블록부의 모퉁이 및 모서리의 곡률반경 R을 10mm로 했다.

[0072] 또한, 도 10 a 및 도 10b의 각각에 있어서, 가스 공급구 근방을 A, 오목부의 중앙 근방을 B, 오목부의 제2 전극(102) 근방을 C, 제1 전극(101)의 블록부의 튀어나온 부분 근방을 D로 하여, 이들의 전계의 강도에 대해 계산한 결과를 표 1에 나타낸다. 이때, 표 1은, 도 10a에 나타낸 제1 전극(101)의 블록부의 근방 D의 전계강도를 1로 하고, 그 밖의 영역의 전계강도를 규격화한 것이다. 이때, 제1 전극(101)에 공급한 전력의 주파수는 13.56MHz이다.

표 1

[0073]

	A	B	C	D
제 1 형상	0.0006	0.01	0.6	1
제 2 형상	0.01	0.1	0.6	0.9

- [0074] 도 10c는, 도 10a에 대해서 계산한 전계강도의 분포를 나타내고, 도 10d는, 도 10b에 대해서 계산한 전계강도의 분포를 나타낸 것이다.
- [0075] 도 10c에 있어서, 인접하는 블록부의 사이의 오목부 표면의 근방(A의 근방)에는 전계가 극단적으로 약한 영역(181)이 형성되고, 블록부와 플라즈마(187) 사이(제1 전극(101)의 블록부의 근방(D의 근방))에는 전계가 강한 영역(185)이 형성된다.
- [0076] 한편, 도 10d에 있어서, 테이퍼 각 θ 가 작을수록 오목부의 표면까지 전계가 돌아 들어가기 때문에, 오목부에서는 전계가 약한 영역(191)이 형성되고, 블록부의 정수리부 표면 근방에서는 중 정도의 전계의 영역(193)이 형성된다.
- [0077] 도 10c와 도 10d를 비교하면, 도 10b의 형상에서는, 블록부의 정수리부, 특히 블록부의 모퉁이 및 모서리 근방에 있어서의 전계를 완화할 수 있어, 기관(40) 표면에서의 플라즈마 대미지를 저감하는 동시에, 아크방전이 원인인 파티클의 발생을 저감할 수 있다. 또한, 블록부의 정수리부의 표면의 영역을 작게 할수록, 블록부의 정수리부 근방에 고밀도 플라즈마 영역을 형성할 수 있다.
- [0078] 본 실시형태에 나타낸 제1 전극은, 블록부(141) 및 오목부(143)를 갖기 때문에, 블록부(141)의 정수리부에 고밀도 플라즈마 영역을 형성하는 것이 가능하다. 이 때문에, 고밀도 플라즈마 영역에 있어서 반응성이 높아져, 핵 및 퇴적 전구체의 생성을 촉진시킬 수 있다. 이 결과, 실시형태 1과 마찬가지로, 기상 중에서 형성된 질서성을 갖는 퇴적 전구체를 기관 표면에 퇴적시켜 결정 핵으로 하고, 해당 결정 핵을 기관 위에서의 결정성장의 핵으로서 사용할 수 있다. 또한, 퇴적하는 막 중에 결정성의 퇴적 전구체를 포함시킬 수 있다. 더구나, 결정 핵 위에 미결정 반도체막을 퇴적하면, 질서성을 갖는 결정 핵을 결정성장의 핵으로 하여 하지막과의 계면으로부터 결정성장하기 때문에, 하지막 계면으로부터 결정성이 높은 미결정 반도체막을 제조할 수 있다. 더구나, 반응실의 압력을 종래의 미결정 반도체막의 성막 압력보다 높은 압력, 대표적으로는 450Pa 이상 13332Pa 이하, 바람직하게는 450Pa 이상 2000Pa 이하, 바람직하게는 500Pa 이상 1500Pa 이하로 하는 동시에, 블록부 근방에 있어서 고밀도 플라즈마 영역을 형성함으로써, 퇴적 전구체의 생성 속도가 증가하기 때문에, 인접하는 결정 핵(44)이 조밀하게 접한 상태에서 하지막(42) 위에 형성시키는 것이 가능한 동시에, 결정립의 사이에 있어서의 비정질 반도체나 저밀도 영역(공동이라고도 한다)이 저감하기 때문에, 결정성이 높은 미결정 반도체막의 성막 속도를 높일 수 있다.
- [0079] (실시형태 3)
- [0080] 본 실시형태에서는, 실시형태 1에 나타낸 플라즈마 CVD 장치에 있어서, 제1 전극에 적용가능한 구조에 대해, 도 9를 사용하여 설명한다. 도 9a는 제1 전극(101)을 제2 전극(102)측에서 본 평면도이며, 도 9b는, 도 9a의 A-B에 있어서의 단면도다. 이때, 도 9a에 있어서, 요철의 모양을 이해하기 쉽게 하기 위해, 움푹 들어간 영역(즉, 오목부)을 간격이 좁은 해치 패턴으로 나타낸다.
- [0081] 도 9a 및 도 9b에 나타낸 것과 같이, 블록부(141)에 형성되는 증공부(142)의 가스 공급구가 규칙적으로, 바람직하게는 등간격으로 배치된다. 또한, 도 9b에 나타낸 것과 같이, 블록부(141)에는 증공부(142)의 가스 공급구가 설치되어 있다. 복수의 블록부(141)의 각각은 분리되어 있고, 오목부(143)는 연결된 1개의 평면(공동 평면)이다. 여기에서는, 블록부(141)를 4각뿔대로 하고 있다. 이때, 블록부(141)는 이것에 한정되지 않고, 적절히, 3각뿔대, 5각뿔대, 6각뿔대 기타의 다각 뿔대로 해도 된다. 또한, 블록부(141)의 모퉁이 및 모서리를 둥글게 하여, 모서리가 둥근 다각뿔대로 하는 것이 바람직하다. 또한, 블록부(141)가 원뿔대로 되어 있어도 된다. 더구나, 블록부(141)의 모퉁이를 둥글게 하여, 모서리가 둥근 원뿔대로 하는 것이 바람직하다.
- [0082] 글로우 방전에 의해, 블록부(141)의 정수리부에 있어서 고밀도 플라즈마 영역이 형성되기 때문에, 블록부(141)의 가스 공급구로부터 반응실로 도입된 원료 가스의 반응이 더욱 촉진된다. 이 때문에, 퇴적 전구체(43)의 생성이 진행하여, 하지막 위에 보다 많은 결정 핵(44)을 치밀하게 퇴적할 수 있다.
- [0083] (실시형태 4)
- [0084] 본 실시형태에서는, 실시형태 1에 나타낸 플라즈마 CVD 장치에 있어서, 제1 전극에 적용가능한 구조에 대해서, 도 11 내지 도 15를 참조해서 설명한다.

[0085] 도 11에 나타낸 플라즈마 CVD 장치의 반응실의 일 구성에 있어서, 제1 전극(101)은, 블록부(141) 및 오목부(143)가 규칙적으로, 바람직하게는 등간격으로 배치된 요철 전극이다. 즉, 블록 형상의 구조체로 형성되는 블록부(141)가 규칙적으로, 바람직하게는 등간격으로 배치되어 있다. 또한, 제1전극(101)의 블록부(141)에는, 가스 공급수단(108)에 접속되는 증공부 142가 설치되어 있고, 제1 전극(101)의 오목부(143)에는, 가스 공급수단(108)에 접속되는 증공부 144가 설치되어 있다. 즉, 가스 공급구가 설치되는 공통 평면이 오목부(143)이다. 이러한 구조로 함으로써, 블록부(141)와 오목부(143)로부터 반응실(100b)에 공급되는 가스 종류를 다르게 할 수 있다. 이때, 여기에서는, 제2 전극(102)의 표면과의 거리가 가까운 가스 공급구를 갖는 영역을 블록부(141)이라고 해서 제2 전극(102)의 표면과의 거리가 먼 가스 공급구를 갖는 영역을 오목부(143)로서 나타낸다.

[0086] 여기에서, 증공부 142와 증공부 144로부터 흘리는 가스의 종류는 필요에 따라 결정하면 된다. 예를 들면, 증공부 142로부터 퇴적성 가스를 흘리고, 증공부 144로부터 수소 가스를 흘려도 된다. 또는, 증공부 142로부터 수소 가스를 흘리고, 증공부 144로부터 퇴적성 가스를 흘려도 된다. 또는, 증공부 142로부터 퇴적성 가스와 수소 가스의 혼합 가스를 흘리고, 증공부 144로부터 퇴적성 가스를 흘려도 된다. 또는, 증공부 142로부터 퇴적성 가스를 흘리고, 증공부 144로부터 퇴적성 가스와 수소 가스의 혼합 가스를 흘려도 된다. 또는, 증공부 142로부터 퇴적성 가스와 수소 가스의 혼합 가스를 흘리고, 증공부 144로부터 수소 가스를 흘려도 된다. 가장 바람직하게는, 증공부 142로부터 수소 가스를 흘리고, 증공부 144로부터 퇴적성 가스와 수소 가스의 혼합 가스를 흘리는 것이다. 증공부 142로부터 수소 가스를 흘리고, 증공부 144로부터 퇴적성 가스와 수소 가스의 혼합 가스를 흘림으로써, 형성되는 미결정 반도체막의 결정성을 향상시킬 수 있다.

[0087] 이때, 성막 도중에 가스의 유량비를 바꾸어도 된다. 예를 들면, 성막 초기에는 퇴적성 가스의 유량비를 높게 하고, 성막 후기에는 희석율을 높게 함으로써, 결정성을 향상시킬 수 있다.

[0088] 또한, 제1 전극(101)은, 복수의 확산판을 가져도 된다(도 12를 참조). 도 12에서는, 가스 라인 145로부터 공급된 가스는, 확산판 151에서 확산한 후, 확산판 151의 관통공 153을 통과하여, 블록부(141)에 설치되는 증공부 142의 도입구로부터, 반응실(100b)에 공급된다. 또한, 가스 라인 146으로부터 공급된 가스는, 확산판 152에서 확산한 후, 확산판 152의 관통공 154를 통과하여, 오목부(143)에 설치된 증공부 144의 도입구로부터, 반응실(100b)에 공급된다. 도 12에 나타낸 것과 같이, 제1 전극(101)은 확산판 151 및 확산판 152를 갖는 것에 의해, 가스 라인 145 및 가스 라인 146으로부터 도입된 가스가 제1 전극(101) 내부에서 충분히 확산되어, 균질한 가스를 반응실(100b)에 공급할 수 있으므로, 기판 위에 균질하고 양질의 막을 형성할 수 있다.

[0089] 여기에서, 제1 전극(101)의 형상의 일 형태에 대해서, 도 13 및 도 14를 참조해서 설명한다. 도 13a 및 도 14a는, 제1 전극(101)을 제2 전극(102)측에서 본 평면도이며, 도 13b 및 도 14b는, 도 13a 및 도 14a의 A-B에 있어서의 단면도다. 이때, 도 13a 및 도 14a에 있어서, 요철의 모양을 이해하기 쉽게 하기 위해, 움푹 들어간 영역(즉, 오목부)을 간격이 좁은 해치 패턴으로 나타낸다.

[0090] 도 13a 및 도 13b에 나타낸 것과 같이, 블록부(141)에 형성되는 증공부 142의 가스 공급구와, 오목부(143)에 형성되는 증공부 144의 가스 공급구가 규칙적으로, 바람직하게는 등간격으로 배치된다. 또한, 블록부(141)에는 증공부 142의 가스 공급구가 설치되어 있고, 오목부(143)에는 증공부 144의 가스 공급구가 설치되어 있다. 복수의 블록부(141)의 각각은 분리되어 있고, 오목부(143)는 연결된 1개의 평면(공통 평면)이다. 즉, 가스 공급구가 설치되는 공통 평면으로부터 돌출하도록 설치된 블록 형상의 구조체를 갖고, 상기 블록 형상의 구조체는 각각 고립되어 있다. 여기에서는, 블록부(141)를 4각뿔대로 하고 있다. 이때, 블록부(141)는 이것에 한정되지 않고, 적절히, 3각뿔대, 5각뿔대, 6각뿔대 기타의 다각뿔대로 해도 된다. 또한, 블록부(141)의 모퉁이 및 모서리에 둥근 모따기를 실시하여, 모서리가 둥근 다각뿔대로 하는 것이 바람직하다. 블록부(141) 및 오목부(143)의 모퉁이 및 모서리에 둥근 모따기를 실시함으로써, 과잉의 전계집중을 저감하는 것이 가능하다. 이 때문에, 국소적인 아크방전을 저감하는 것이 가능해서, 파티클의 발생을 저감할 수 있다.

[0091] 또한, 도 14a 및 도 14b에 나타낸 것과 같이, 블록부(141)가 원뿔대로 되어 있어도 된다. 또한, 블록부(141)에는 증공부 142의 가스 공급구가 설치되어 있고, 오목부(143)에는 증공부 144의 가스 공급구가 설치되어 있다. 이때, 블록부(141)의 모퉁이에 둥근 모따기를 실시하여, 모서리가 둥근 원뿔대로 하는 것이 바람직하다. 대표적으로는, 블록부(141)를 테이퍼 형상으로 하고, 모서리 156, 158을 모따기할 수 있다. 또한, 오목부(143)를 테이퍼 형상으로 할 수 있다. 블록부(141) 및 오목부(143)를 테이퍼 형상으로 하고, 모서리 156, 158을 모따기함으로써, 해당 영역의 전계집중을 저감하는 것이 가능해서, 파티클의 발생을 저감할 수 있다(도 15a를 참조). 블록부(141)를 원뿔대로 하고, 블록부(141) 및 오목부(143)의 모퉁이에 둥근 모따기를 실시함으로써, 과잉의 전계집중을 저감하는 것이 가능하다. 이 때문에, 국소적인 아크방전을 저감하는 것이 가능해서, 파티클의 발

생을 저감할 수 있다

[0092] 또한, 도 13 및 도 14에 나타난 블록부(141)에 있어서는, 모서리가 둥근 다각뿔대 또는 원뿔대를 나타냈지만, 다각뿔대 또는 원뿔대의 모퉁이 및 모서리에 둥글게 되지 않도록 모따기를 실시해도 된다.

[0093] 또한, 중공부 144의 가스 공급구 주변의 모퉁이 및 모서리(157)를 둥글게 해도 된다(도 15b를 참조). 더구나, 도시하지 않지만, 중공부 144의 가스 공급구 주변에 둥글게 되지 않도록 모따기를 실시해도 된다. 이 결과, 가스 공급구 부근에 있어서의 전계집중을 저감하는 것이 가능해서, 파티클의 발생을 저감할 수 있다.

[0094] 이때, 실리콘의 퇴적 전구체를 생성하는 경우, 실란(SiH₄)을 수소로 희석함으로써 결정 구조로 할 수 있다. 이것은, 미결정 실리콘 막을 퇴적하는 경우에 발생하는 표면반응과 동일한 메커니즘이라고 생각되고, 실란이 해리해서 생성된 라디칼과 수소의 반응이, 결정 구조를 갖는 실리콘의 퇴적 전구체의 생성에 주로 기여하고 있기 때문으로 생각된다.

[0095] 이 경우, 예를 들면, 오목부에 설치된 중공부 144의 가스 공급구로부터 공급하는 가스를 실란 가스 또는 수소 희석의 실란 가스로 하면, 퇴적 전구체의 성장이 촉진되어, 기관(40)에 퇴적하는 막의 퇴적 속도를 향상시킬 수 있다. 한편, 오목부에 설치된 중공부 144의 가스 공급구로부터 공급하는 가스를 크세논, 크립톤, 아르곤 등의 희가스로 하면, 희가스의 여기중에 의해 실란의 분해가 촉진되어 고차 라디칼의 생성에 기여하게 된다.

[0096] 본 실시형태에 나타난 제1 전극은, 블록부(141) 및 오목부(143)를 갖기 때문에, 블록부(141)의 정수리부에 고밀도 플라즈마 영역을 형성하는 것이 가능하다. 이 때문에, 고밀도 플라즈마 영역에 있어서 반응성이 높아져, 핵 및 퇴적 전구체의 생성을 촉진시킬 수 있다. 이 결과, 실시형태 1과 마찬가지로, 기상 중에서 형성된 질서성을 갖는 퇴적 전구체를 기관 표면에 퇴적시켜 결정 핵으로 하고, 해당 결정 핵을 기관 상에서의 결정성장의 핵으로서 사용할 수 있다. 또한, 퇴적하는 막 중에 결정성의 퇴적 전구체를 포함시킬 수 있다. 더구나, 결정 핵 위에 퇴적하면, 질서성을 갖는 결정 핵을 결정성장의 핵으로 하여 하지막과의 계면으로부터 결정성장하기 때문에, 하지막 계면으로부터 결정성이 높은 미결정 반도체막을 형성할 수 있다. 더구나, 반응실의 압력을 종래의 미결정 반도체막의 성막 압력보다 높은 압력, 대표적으로는 450Pa 이상 13332Pa 이하, 바람직하게는 450Pa 이상 2000Pa 이하, 바람직하게는 500Pa 이상 1500Pa 이하로 한다 동시에, 블록부 근방에 있어서 고밀도 플라즈마 영역을 형성함으로써, 퇴적 전구체의 생성 속도가 증가하기 때문에, 인접하는 결정 핵(44)이 조밀하게 접한 상태에서 하지막(42) 위에 형성시키는 것이 가능한 동시에, 결정립의 사이에 있어서의 비정질 반도체나 저밀도 영역(공동이라고도 한다)이 저감하기 때문에, 결정성이 높은 미결정 반도체막의 성막 속도를 높일 수 있다.

[0097] (실시형태 5)

[0098] 본 실시형태에서는, 실시형태 1 내지 실시형태 4보다 더욱 결정성이 높은 미결정 반도체막의 형성방법에 대해 설명한다.

[0099] 본 실시형태에서는, 도 1의 퇴적 전구체(43) 및 미결정 반도체막(46)의 원료 가스로서, 실리콘 또는 게르마늄을 포함하는 퇴적성 기체 및 수소 이외에, 아르곤, 크세논, 크립톤 등의 희가스를 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0100] 원료 가스로서, 아르곤, 크세논, 크립톤과 같은 여기 에너지가 작고, 또한, 실란 및 수소의 해리 에너지에 가까운 준안정 에너지를 갖는 희가스를 사용함으로써, 플라즈마 중에 있어서의 전자밀도 및 수소 라디칼 양이 증가한다. 또한, 전자 온도가 저하하기 때문에, 플라즈마 전위차가 감소하고, 미결정 반도체막에의 대미지가 저감하여, 결정성이 높은 미결정 반도체막(46)을 형성할 수 있다. 또한, 희가스를 원료 가스에 사용함으로써, 플라즈마가 안정되고, 실리콘 또는 게르마늄을 포함하는 퇴적성 기체, 및 수소의 해리가 촉진되어, 활성의 라디칼의 양이 증가한다. 이 때문에, 활성의 라디칼끼리의 반응이 촉진되어, 퇴적 전구체(43)의 생성 속도 및 미결정 반도체막(46)의 성막 속도가 높아진다. 또한, 성막 속도가 높아지면, 미결정 반도체막(46)의 퇴적시간이 짧아져, 퇴적중에 받아들이는 반응실 내의 불순물 양이 저감하기 때문에, 미결정 반도체막(46)에 포함되는 불순물 양이 저감하여, 미결정 반도체막(46)의 결정성을 높일 수 있다.

[0101] (실시형태 6)

- [0102] 본 실시형태에서는, 광전 변환장치의 일 형태에 대해, 설명한다. 본 실시형태에 나타난 광전 변환장치에서는, 실시형태 1 내지 실시형태 5에 나타난 것과 같은 결정성이 높은 미결정 반도체막이 채용되는 반도체막 으로서는, 광전변환을 발휘하는 반도체막이나 도전형을 표시하는 반도체막 등이 있지만, 특히, 광전변환을 발휘 하는 반도체막에 채용하는 것이 적합하다. 또는, 광전변환을 발휘하는 반도체막이나 도전형을 표시하는 반도체 막과, 다른 막과의 계면에, 결정립의 사이의 틈의 수가 극히 적고, 그것의 크기가 극히 작고, 또한, 결정성이 높은 미결정 반도체막을 형성할 수도 있다.
- [0103] 전술한 것과 같은 구성을 채용함으로써, 광전변환을 발휘하는 반도체막이나 도전형을 표시하는 반도체 막에 의해 생기는 저항(직렬저항)을 저감하여, 광전 변환장치의 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 광전변환을 발 휘하는 반도체막이나 도전형을 표시하는 반도체막과, 다른 막과의 계면에 있어서의 광학적·전기적인 손실을 억 제하여, 광전변환 효율을 향상시킬 수 있다. 이하, 도 16 및 도 17을 사용하여, 광전 변환장치의 제조방법의 일 형태에 대해 설명한다.
- [0104] 18
- [0105] 도 16 a에 나타난 것과 같이, 기판(200) 위에 제1 전극(202)을 형성한다.
- [0106] 기판(200)으로서, 대표적으로는, 알루미늄 실리케이트 유리, 바륨 보로실리케이트 유리, 알루미늄 보 로실리케이트 유리 등의 전자공업용으로 사용되는 각종 유리 기판이 채용된다. 그 이외에, 석영 기판, 사파이어 기판 등을 사용할 수 있다. 또한, 유기재료를 포함하는 기판을 사용할 수도 있다. 유기재료를 포함하는 기판으 로서는, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리이미드 수지, 비스말레이미드 트리아진수지, 시아네이트 수지 등의 열경화성 수지를 포함하는 기판이나, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 불소 수지 등 의 열가소성 수지를 포함하는 기판을 사용하면 된다.
- [0107] 이때, 기판(200)의 표면은, 텍스처 구조이면 된다. 이에 따라, 광전변환 효율을 향상시키는 것이 가능 하다.
- [0108] 또한, 본 실시형태에서는, 빛이 기판(200)의 이면측(도면의 아래쪽)으로부터 입사하는 구성으로 하기 위해, 투광성을 갖는 기판을 채용하지만, 나중에 형성되는 제2 전극측(도면의 윗쪽)으로부터 빛이 입사하는 구 성으로 하는 경우에는, 이것에 한정되지 않는다. 이 경우, 실리콘 등의 재료를 포함하는 반도체 기판이나, 금속 재료 등을 포함하는 도전성 기판을 사용해도 된다.
- [0109] 제1 전극(202)은, 대표적으로는, 광 투과성을 갖는 도전성 재료를 사용한 전극이 채용된다. 광 투과성 을 갖는 도전성 재료에는, In-Sn-Zn-O계, In-Al-Zn-O계, Sn-Ga-Zn-O계, Al-Ga-Zn-O계, Sn-Al-Zn-O계, In-Zn-O계, Sn-Zn-O계, Al-Zn-O계, In-O계, Sn-O계, Zn-O계 등의 산화물(금속 산화물)이 있다. 특히, 산화 인듐, 산 화 인듐·주석 합금(ITO), 산화 아연, 산화 인듐·산화 아연 합금 등을 사용하는 것이 바람직하다. 이 이외에, Zn-O-Al-N계의 재료를 사용할 수도 있다. 또한, 무기재료에 한정되지 않고, 유기재료를 사용해도 된다. 유기재 료로서는, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 이들의 유도체 등의 재료(도전성 고분자 재료)를 사용할 수 있다. 제1 전극(202)은, 스퍼터링법, CVD법, 진공증착법, 도포법, 인쇄법 등을 사용해서 형성한다.
- [0110] 제1 전극(202)은, 10nm 내지 500nm, 바람직하게는, 50nm 내지 100nm의 두께로 형성한다. 또한, 제1 전 극(202)의 시트 저항은, 20Ω/sq. 내지 200Ω/sq. 정도가 되도록 형성한다.
- [0111] 이때, 본 실시형태에서는, 빛이 기판(200)의 이면측(도면의 아래쪽)으로부터 입사하는 구성으로 하기 위해, 투광성을 갖는 도전성 재료를 사용해서 제1 전극(202)을 형성하고 있지만, 나중에 형성되는 제2 전극측 (도면의 윗쪽)으로부터 빛이 입사하는 구성으로 하는 경우에는, 이것에 한정되지 않는다. 이러한 경우에는, 알 루미늄, 백금, 금, 은, 구리, 티타늄, 탄탈, 텅스텐 등의 투광성을 갖지 않는 도전성 재료를 사용해서 제1 전극 (202)을 형성할 수 있다. 특히, 알루미늄, 은, 티타늄, 탄탈 등의 빛을 반사하기 쉬운 재료를 사용하는 경우에 는, 광전변환 효율을 충분히 향상시키는 것이 가능하다.
- [0112] 기판(200)의 표면과 마찬가지로, 제1 전극(202)의 표면을, 텍스처 구조로 해도 된다. 또한, 제1 전극 (202)에 접하도록, 저저항의 도전성 재료로 이루어진 보조 전극을 별도 형성해도 된다.
- [0113] 다음에, 도 16b에 나타난 것과 같이, 제1 전극(202) 위에 제1 도전형을 표시하는 반도체막 204를 형성 하고, 제1 도전형을 표시하는 반도체막 204 위에 광전변환을 발휘하는 반도체막 206을 형성하고, 광전변환을 발 휘하는 반도체막 206 위에 제2 도전형을 표시하는 반도체막 208을 형성한다.
- [0114] 제1 도전형을 표시하는 반도체막 204는, 대표적으로는, 도전형을 부여하는 불순물 원소가 첨가된 반도체

체 재료를 포함하는 반도체막을 사용해서 형성한다. 반도체 재료로서는, 생산성이나 가격 등의 점에서 실리콘을 사용하는 것이 적합하다. 반도체 재료로서 실리콘을 사용하는 경우, 도전형을 부여하는 불순물 원소로서는, n형을 부여하는 인, 비소, p형을 부여하는 붕소, 알루미늄 등이 채용된다.

[0115] 이때, 본 실시형태에서는, 빛이 기판(200)의 이면측(도면의 아래쪽)으로부터 입사하는 구성으로 하고 있기 때문에, 제1 도전형을 표시하는 반도체막 204의 도전형(제1 도전형)은 p형으로 하는 것이 바람직하다. 이것은, 홀의 수명이 전자의 수명의 대략 절반으로 짧고, 결과적으로 홀의 확산 길이가 짧은 것, 전자와 홀의 형성이, 광전변환을 발휘하는 반도체막의 빛이 입사하는 쪽에 있어서 많이 행해지는 것 등에 의한 것이다. 이와 같이, 제1 도전형을 p형으로 함으로써, 홀이 소멸하기 전에 전류로서 추출하는 것이 가능하기 때문에, 광전변환 효율의 저하를 억제할 수 있다. 이때, 상기 내용이 문제로 되지 않는 것과 같은 상황, 예를 들면, 광전변환을 발휘하는 반도체막이 충분히 얇은 경우 등에 있어서는, 제1 도전형을 n형으로 해도 된다.

[0116] 제1 도전형을 표시하는 반도체막 204의 결정성에 관한 요구는 특별히 없지만, 제1 도전형을 표시하는 반도체막 204에, 실시형태 1 내지 실시형태 5에 나타난 결정성이 높은 미결정 반도체막을 채용함으로써, 종래의 미결정 반도체막을 채용하는 경우와 비교하여, 직렬저항을 저감하고, 또한, 제1 도전형을 표시하는 반도체막 204와 다른 막과의 계면에 있어서의 광학적·전기적인 손실을 억제 할 수 있으므로, 바람직하다. 물론, 비정질, 다결정, 단결정 등의 다른 결정성의 반도체를 채용하는 것도 가능하다.

[0117] 이때, 제1 도전형을 표시하는 반도체막 204의 표면을, 기판(200)의 표면과 마찬가지로, 텍스처 구조로 해도 된다.

[0118] 제1 도전형을 표시하는 반도체막 204는, 실리콘을 포함하는 퇴적성 가스, 및 디보란을 사용한 플라즈마 CVD법으로, 형성할 수 있다. 또한, 제1 도전형을 표시하는 반도체막 204는, 1nm 내지 100nm, 바람직하게는, 5nm 내지 50nm의 두께가 되도록 형성한다.

[0119] 또한, 도전형을 부여하는 불순물 원소가 첨가되어 있지 않은 실리콘 막을 플라즈마 CVD법 등에 의해 형성한 후, 이온주입 등의 방법으로 붕소를 첨가하여, 제1 도전형을 표시하는 반도체막 204를 형성해도 된다.

[0120] 광전변환을 발휘하는 반도체막 206을 형성한다. 광전변환을 발휘하는 반도체막으로서, 반도체 재료로서, 실리콘, 실리콘 게르마늄 등을 사용할 수 있다.

[0121] 여기에서는, 광전변환을 발휘하는 반도체막 206의 제조방법으로서, 실시형태 1 내지 실시형태 5에 나타난 미결정 반도체막의 제조공정을 적용한다. 광전변환을 발휘하는 반도체막 206에, 실시형태 1 내지 실시형태 5에 나타난 미결정 반도체막을 채용함으로써, 종래의 미결정 반도체막을 채용하는 경우와 비교해서 직렬저항을 저감하고, 또한, 반도체막 204와 다른 막과의 계면에 있어서의 광학적·전기적인 손실을 억제할 수 있다.

[0122] 이때, 광전변환을 발휘하는 반도체막 206에는 충분한 광흡수가 요구되기 때문에, 그것의 두께는, 100nm 내지 10 μm 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0123] 본 실시형태에서는, 제2 도전형을 n형으로 한다. 제2 도전형을 표시하는 반도체막 208은, 도전형을 부여하는 불순물 원소로서 인이 첨가된 실리콘 등의 재료를 사용해서 형성할 수 있다. 제2 도전형을 표시하는 반도체막 208에 사용되는 반도체 재료는, 제1 도전형을 표시하는 반도체막 204와 동일하다.

[0124] 제2 도전형을 표시하는 반도체막 208은, 제1 도전형을 표시하는 반도체막 204와 마찬가지로 형성할 수 있다. 예를 들면, 실리콘을 포함하는 퇴적성 가스, 및 포스핀을 사용한 플라즈마 CVD법으로, 형성할 수 있다. 제2 도전형을 표시하는 반도체막 208에 대해서도, 실시형태 1 내지 실시형태 5에 나타난 결정성이 높은 미결정 반도체막을 채용하는 것이 바람직하다.

[0125] 이때, 본 실시형태에서는, 빛이 기판(200)의 이면측(도면의 아래 쪽)으로부터 입사하는 구성으로 하고 있기 때문에, 제2 도전형을 표시하는 반도체막 208의 도전형(제2 도전형)을 n형으로 하고 있지만, 개시하는 발명의 일 형태는 이것에 한정되지 않는다. 제1 도전형을 n형으로 하는 경우에는, 제2 도전형이 p형이 된다.

[0126] 상기한 공정에 의해, 제1 도전형을 표시하는 반도체막 204, 광전변환을 발휘하는 반도체막 206, 제2 도전형을 표시하는 반도체막 208을 갖는 유닛 셀(210)이 완성된다.

[0127] 동일 기판 위에 복수의 유닛 셀을 형성하기 위해, 레이저 가공법에 의해 유닛 셀(210) 및 제1 전극(202)을 관통하는 개구 C₀~C_n을 형성한다. 해당 공정에 의해, 제1 전극(202)이 분할되어, 제1 전극 T₁~T_n으로 된다. 또한, 유닛 셀(210)이 분할되어, 유닛 셀 K₁~K_n이 된다(도 16c 참조).

- [0128] 개구 $C_0, C_2, C_4, \dots, C_{n-2}, C_n$ 은 절연 분리용의 개구이다. 개구 $C_1, C_3, C_5, \dots, C_{n-1}$ 은, 제1 전극(202) 및 나중예 형성되는 제2 전극의 접속을 형성하기 위한 개구이다. 제1 전극(202) 및 유닛 셀(210)이 적층된 상태에서 레이저 가공을 행함으로써, 가공시에 있어서, 기관(200)으로부터의 제1 전극(202)의 박리를 방지할 수 있다.
- [0129] 다음에, 개구 $C_0, C_2, C_4, \dots, C_{n-2}, C_n$ 을 충전하면서, 그 개구의 상단부를 덮는 절연 수지층 $Z_0 \sim Z_n$ 을 형성한다(도 16d 참조). 절연 수지층 $Z_0 \sim Z_n$ 은 스크린인쇄법에 의해, 아크릴계, 페놀계, 에폭시계, 폴리이미드계 등의 절연성이 있는 수지재료를 사용해서 형성하면 된다. 예를 들면, 페녹시 수지에 시클로헥산, 이소포론, 고저항 카본블랙, 에로실(aerosil), 분산제, 소포제, 레벨링제를 혼합시킨 수지 조성물을 사용하여, 스크린인쇄법에 의해 개구 $C_0, C_2, C_4, \dots, C_{n-2}, C_n$ 을 충전하도록 절연 수지 패턴을 형성한다. 절연 수지 패턴을 형성한 후, 160°C 오븐 중에서 20분간 열경화시켜, 절연 수지층 $Z_0 \sim Z_n$ 을 얻는다.
- [0130] 다음에, 제2 전극 $E_0 \sim E_n$ 을 형성한다(도 17 참조). 제2 전극 $E_0 \sim E_n$ 은, 금속 등의 도전성 재료를 사용해서 형성한다. 예를 들면, 알루미늄, 은, 티타늄, 탄탈 등의 빛을 반사하기 쉬운 재료를 사용해서 형성할 수 있다. 빛을 반사하기 쉬운 재료를 사용해서 형성하는 경우, 광전변환을 발휘하는 반도체막에 있어서 완전히 흡수되지 않았던 빛을 재차, 광전변환을 발휘하는 반도체막에 입사시킬 수 있고, 광전변환 효율을 향상시키는 것이 가능하기 때문에, 바람직하다.
- [0131] 제2 전극 $E_0 \sim E_n$ 의 형성방법으로서는, 스퍼터링법, 진공증착법, CVD법, 도포법, 인쇄법 등이 있다. 또한, 제2 전극 $E_0 \sim E_n$ 은, 10nm 내지 500nm, 바람직하게는, 50nm 내지 100nm의 두께로 형성한다.
- [0132] 이때, 본 실시형태에서는, 빛이 기관(200)의 이면측(도면의 아래쪽)으로부터 입사하는 구성으로 하기 때문에, 투광성을 갖지 않는 재료를 사용해서 제2 전극 $E_0 \sim E_n$ 을 형성하고 있지만, 제2 전극 $E_0 \sim E_n$ 의 구성은 이것에 한정되지 않는다. 예를 들면, 제2 전극 $E_0 \sim E_n$ 측(도면의 윗쪽)으로부터 빛이 입사하는 구성으로 하는 경우에는, 제2 전극 $E_0 \sim E_n$ 은, 제1 전극(202)에 나타난 투광성을 갖는 도전성 재료를 사용해서 형성할 수 있다.
- [0133] 각각의 제2 전극 $E_0 \sim E_n$ 은, 개구 $C_1, C_3, C_5, \dots, C_{n-1}$ 에 있어서 제1 전극 $T_1 \sim T_n$ 과 접속하도록 형성한다. 즉 개구 $C_1, C_3, C_5, \dots, C_{n-1}$ 에도 제2 전극 $E_0 \sim E_n$ 을 충전한다. 이렇게 하여, 예를 들면, 제2 전극 E_1 은 제1 전극 T_2 와 전기적으로 접속하고, 제2 전극 E_{n-1} 은 제1 전극 T_n 과 전기적으로 접속한다. 즉, 제2 전극은, 인접하는 제1 전극과의 전기적인 접속을 얻을 수 있고, 유닛 셀 $K_1 \sim K_n$ 은 직렬로 전기적인 접속을 한다.
- [0134] 이때, 제2 전극 $E_0 \sim E_n$ 에 접하도록, 저저항의 도전성 재료로 이루어진 보조 전극을 형성해도 된다.
- [0135] 밀봉수지층(212)은, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지를 사용해서 형성한다. 밀봉수지층(212)은, 제2 전극 E_0 과 제2 전극 E_n 위에 개구부 214, 개구부 216을 형성한다. 해당 개구부 214, 216에 있어서, 제2 전극 E_0 과 제2 전극 E_n 은 각각, 외부 배선과 접속한다.
- [0136] 이상과 같이 해서, 기관(200) 위에 제1 전극 T_n , 유닛 셀 K_n , 및 제2 전극 E_n 으로 이루어진 유닛 셀 U_n 이 형성된다. 또한, 제1 전극 T_n 은 인접하는 제2 전극 E_{n-1} 과 개구 C_{n-1} 에 있어서 접속한다. 이 결과, n개의 유닛 셀이 직렬로 접속하는 광전 변환장치를 제조할 수 있다. 제2 전극 E_0 는, 유닛 셀 U_1 에 있어서의 제1 전극 T_1 의 추출 전극이 된다.
- [0137] 상기한 방법으로, 결정성이 높은 미결정 반도체막을, 광전변환을 발휘하는 반도체막, 제1 도전형을 표시하는 반도체막, 제2 도전형을 표시하는 반도체막 중 어느 한개에 사용한 광전 변환장치를 제조할 수 있다. 그리고, 이에 따라, 광전 변환장치의 변환 효율을 높일 수 있다. 이때, 결정성을 높인 미결정 반도체막은, 광전변환을 발휘하는 반도체막, 제1 도전형을 표시하는 반도체막, 제2 도전형을 표시하는 반도체막 중 어느 한개에 이용되고 있으면 되고, 그것의 어느 것에 사용하는지는 적절히 변경이 가능하다. 또한, 상기 반도체막의 복수에 결정립 사이의 틈의 수가 극히 적고, 그 크기가 극히 작고, 또한, 결정성이 높은 미결정 반도체막을 사용하는 경우에는, 보다 효과적이다.
- [0138] 이때, 본 실시형태에서는, 1개의 유닛 셀을 갖는 광전 변환장치를 나타냈지만, 적절히 2개 이상의 유닛

셀을 적층한 광전 변환장치로 할 수 있다.

[0139] 본 실시형태는, 다른 실시형태와 적절히 조합해서 사용할 수 있다.

[0140] (실시형태 7)

[0141] 도 18에, 이전의 실시형태에서 나타난 광전 변환장치(501)를 사용한 태양광 발전 시스템의 예를 나타낸다. 충전 제어회로(500)는, 1 또는 복수의 광전 변환장치(501)로부터 공급되는 전력을 사용하여, 축전지(502)를 충전한다. 또한, 축전지(502)가 충분하게 충전되어 있는 경우에는, 광전 변환장치(501)로부터 공급되는 전력을 부하(504)에 직접 출력한다.

[0142] 축전지(502)로서 전기 이중층 커패시터를 사용하면, 충전에 화학반응을 필요로 하지 않기 때문에, 급속한 충전이 가능하다. 또한, 화학반응을 이용하는 납 축전지 등과 비교하여, 수명을 8배 정도, 충방전 효율을 1.5배 정도로 높일 수 있다. 본 실시형태에서 나타난 태양광 발전 시스템은, 조명, 전자기기 등, 전력을 사용하는 다양한 부하(504)에 대해 사용할 수 있다.

[0143] 이때, 본 실시형태는, 다른 실시형태와 적절히 조합해서 사용할 수 있다.

[0144]

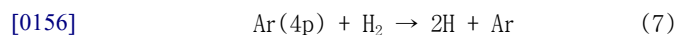
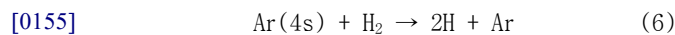
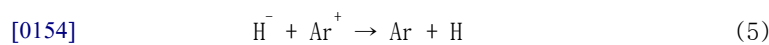
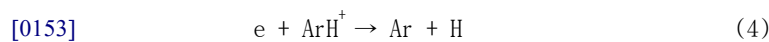
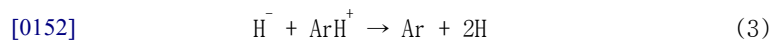
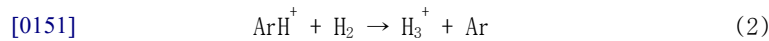
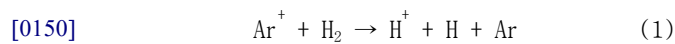
[0145] [실시예 1]

[0146] 본 실시예에서는, 고압 조건, 또는, 아르곤 첨가 조건에 의해, 미결정 반도체막의 결정성이 향상되는 모양에 대해, 컴퓨터 시뮬레이션을 사용해서 확인한 결과를 나타낸다. 구체적으로는, 다른 압력, 다른 가스 종류에 있어서의 수소 라디칼의 밀도를 계산하고, 비교한 결과를 나타낸다. 이때, 계산에는, CFD Research Corporation사제의 멀티 피직스 해석 소프트웨어 CFD-ACE+을 사용했다.

[0147] 계산에 있어서의 성막 장치의 모델로서는, 평행 평판 용량 결합형의 CVD장치를 상정했다. 막제조장치의 구성의 개략을 도 19에 나타낸다. 상부 전극(1000)(RF 전극으로 불려도 된다)은, 콘덴서(1010)를 거쳐 고주파 전원(1020)에 접속된다. 기판 스테이지로서 기능하는 하부 전극(1002)은 접지되어 있다.

[0148] 계산에 의해 구해진 수소 라디칼 밀도를 도 20에 나타낸다. 도 20에 있어서, 횡축은 상부 전극으로의 거리(m)를 나타내고, 종축은 수소 라디칼의 밀도(m^{-3})를 나타낸다. 도 20으로부터, 고압 조건(500Pa, H₂)의 경우에는, 저압 조건(100Pa, H₂)과 비교하여, 수소 라디칼 밀도가 높아지고 있는 것을 알 수 있다. 이것은, 고압 조건에서는, 저압 조건과 비교하여, 수소의 충돌 해리 레이트가 향상되는 것에 기인하는 것이다.

[0149] 또한, 수소만인 경우(100Pa, H₂)와 비교하여, 아르곤을 첨가한 혼합 가스(100Pa, H₂+Ar)에서는, 수소 라디칼 밀도가 높아지고 있는 것을 알 수 있다. 아르곤을 첨가함으로써 수소 분자밀도는 저하하기 때문에, 수소의 충돌 해리 레이트는 저하하지만, 기상 중에 있어서의 이하의 반응에 의해, 수소의 해리가 촉진되어, 수소 라디칼 밀도가 높아지고 있는 것으로 고찰된다.



[0157] 수소 라디칼 밀도가 높아지는 것에 의해, 수소 라디칼-수소 라디칼의 반응이 촉진된다. 그리고, 해당

반응에 의한 잉여 에너지가 방출되어, 반응 표면에서는 가열의 효과가 생긴다. 예를 들면, 해당 반응이 고차 라디칼($(SiH_n)_x$ ($n=1, 2, 3$)의 표면에서 생긴 경우, 잉여 에너지에 의해, 고차 라디칼의 결정성이 향상하게 된다.

[0158] 이와 같이, 수소 라디칼 밀도는, 양호한 결정성을 구비한 결정 핵의 생성에 큰 영향을 준다. 상기 계산의 결과로부터, 수소 라디칼 밀도를 높임으로써, 미결정 반도체막의 결정성이 향상되는 것이 이해된다.

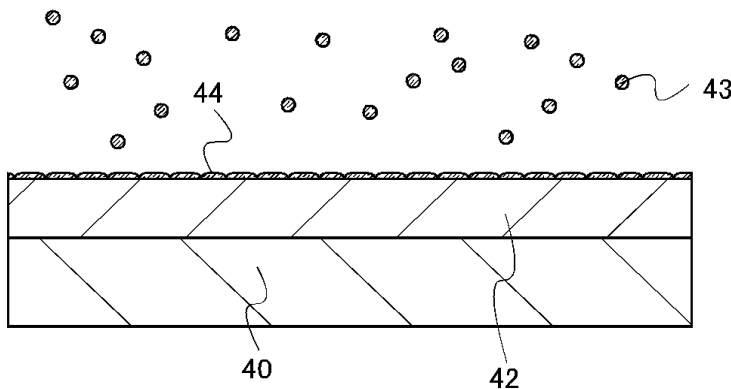
부호의 설명

[0159] 40 기관 42 하지막 43 퇴적 전구체 44 결정 핵 46 미결정 반도체막 101 전극 102 전극 103 고주파 전력 공급수단 104 고주파전원 106 정합기 107 벨로우즈 108 가스 공급 수단 109 배기수단 110 실린더 111 압력 조정밸브 112 스톱 밸브 113 매스 플로우 콘트롤러 114 기관 가열 히터 115 히터 콘트롤러 116 절연재 117 버터플라이 밸브 118 버터플라이 밸브 119 스톱 밸브 120 스톱 밸브 121 스톱 밸브 124 스톱 밸브 125 터보 분자펌프 126 터보 분자펌프 127 드라이 펌프 129 고주파 컷트 필터 130 공통실 131 로드/언로드 실 133 게이트밸브 134 반송기구 135 크라이오 펌프 136 드라이 펌프 141 볼록부 142 중공부 143 오목부 144 중공부 145 가스 라인 146 가스 라인 147 모서리 149 모서리 151 확산판 152 확산판 153 관통공 154 관통공 155 모서리 156 모서리 157 모서리 158 모서리 181 영역 185 영역 187 플라즈마 191 영역 193 영역 200 기관 202 전극 204 반도체막 206 반도체막 208 반도체막 210 유닛 셀 212 밀봉수지층 214 개구부 216 개구부 500 충전 제어회로 501 광전 변환장치 502 축전지 504 부하 1000 상부 전극 1002 하부 전극 100a 반응실 100b 반응실 100c 반응실 100d 반응실 1010 콘덴서 1020 고주파 전원 110a 실린더 110b 실린더 110c 실린더

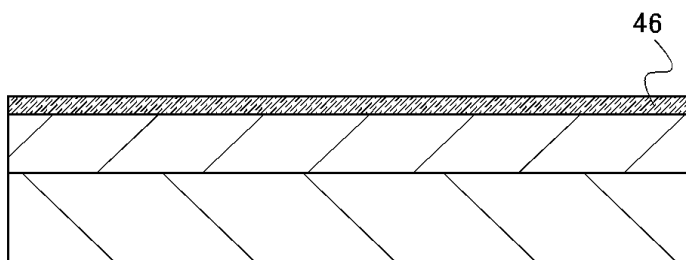
도면

도면1

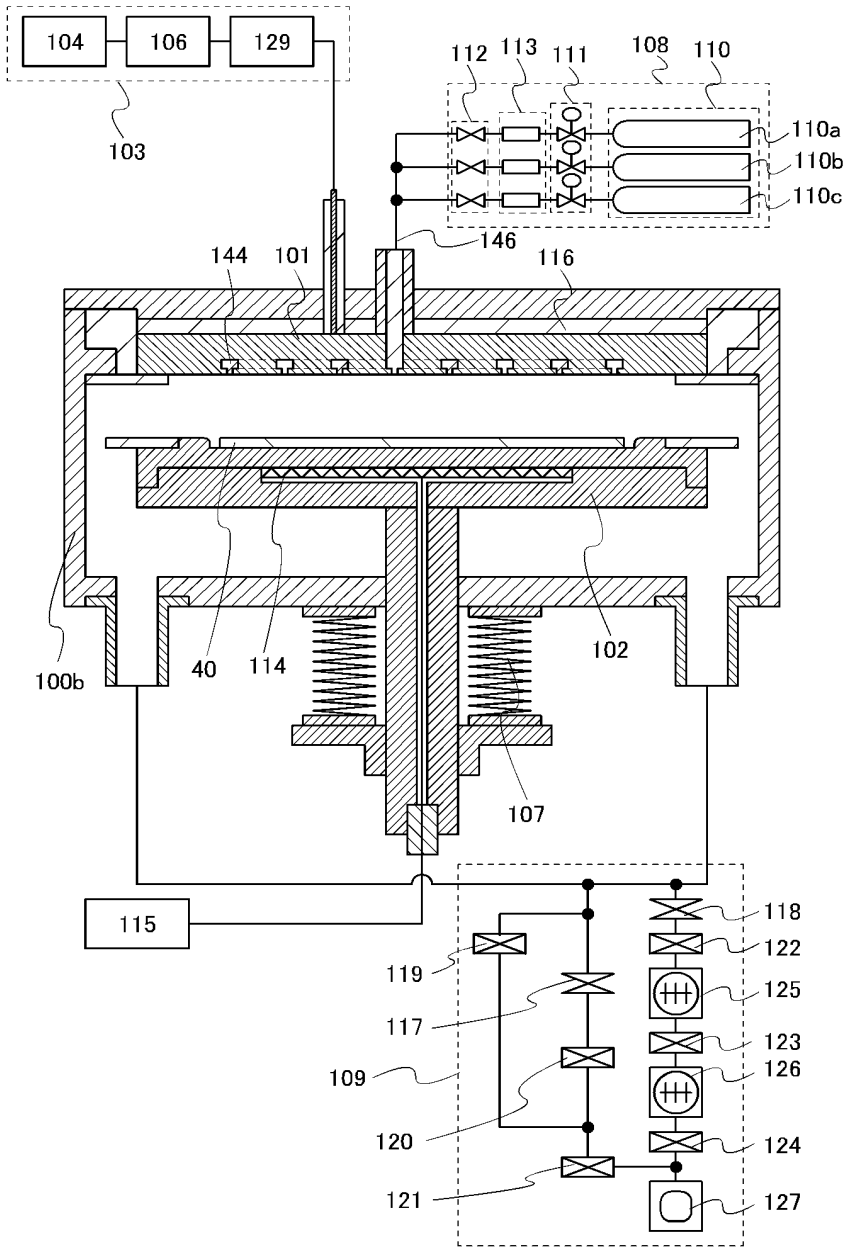
(a)



(b)

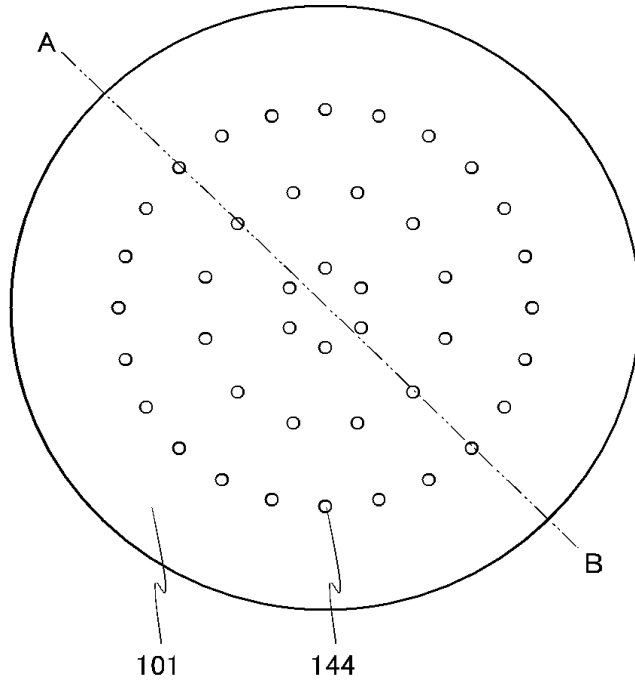


도면2

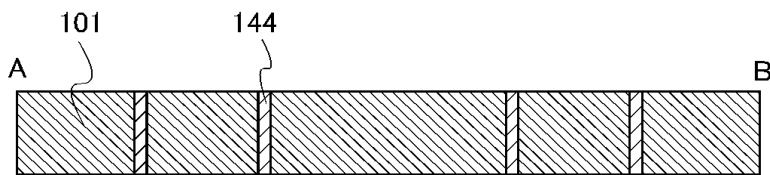


도면3

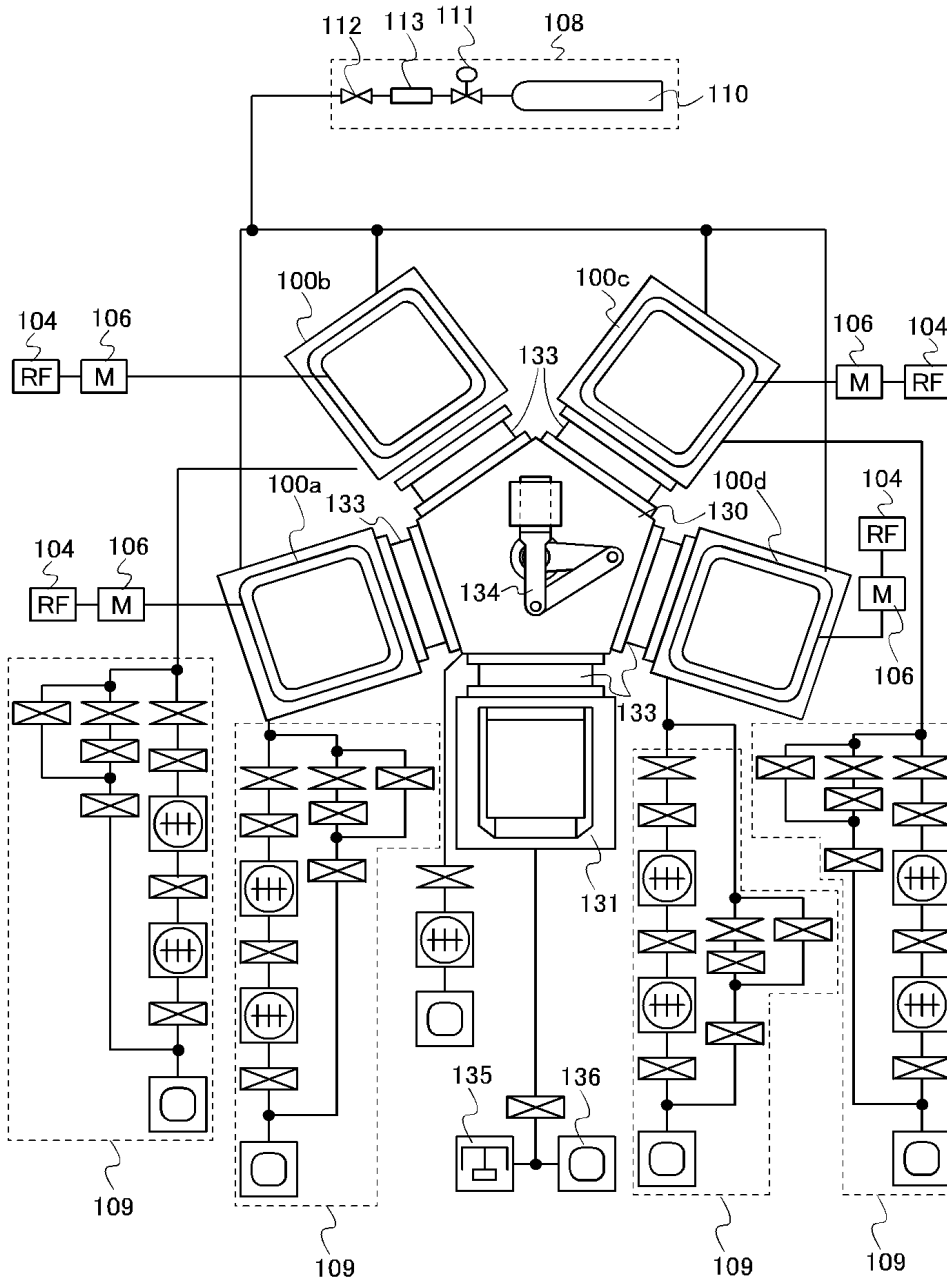
(a)



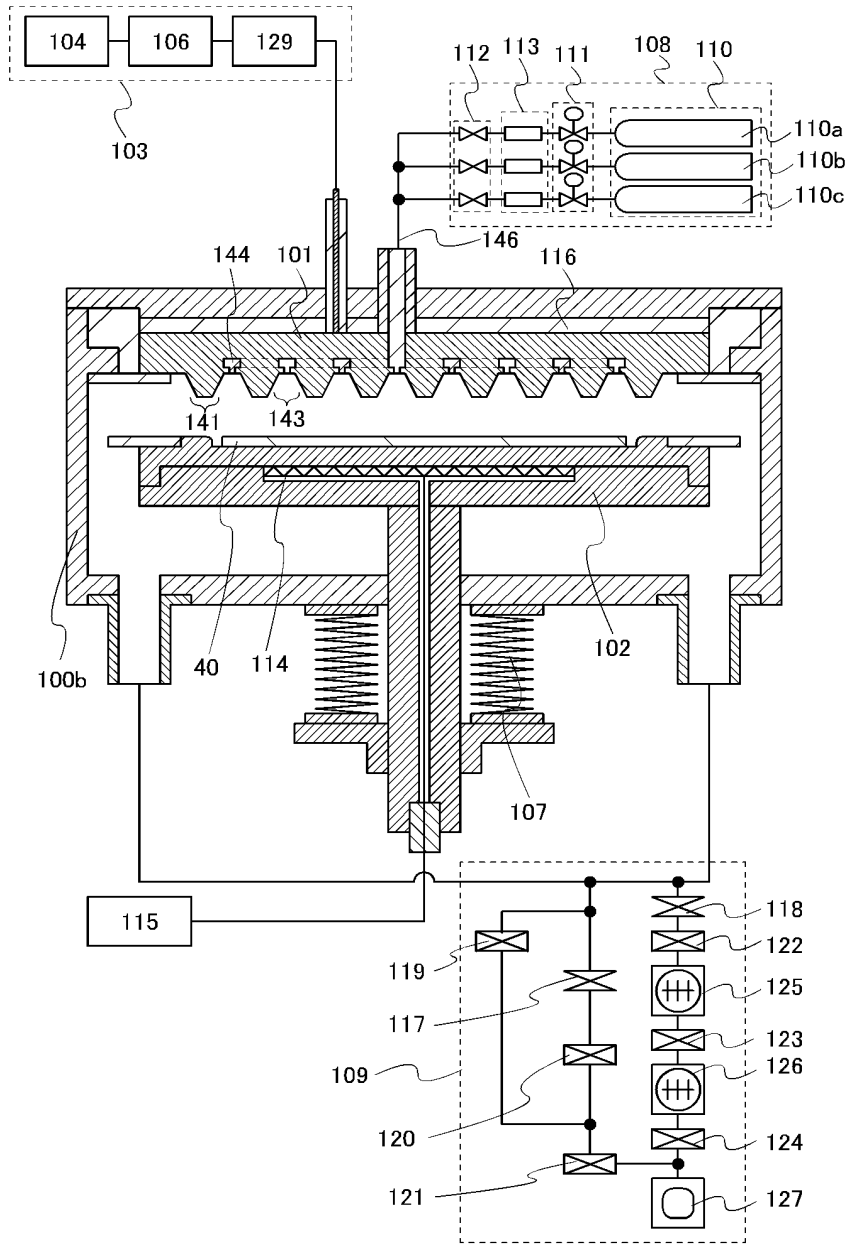
(b)



도면4

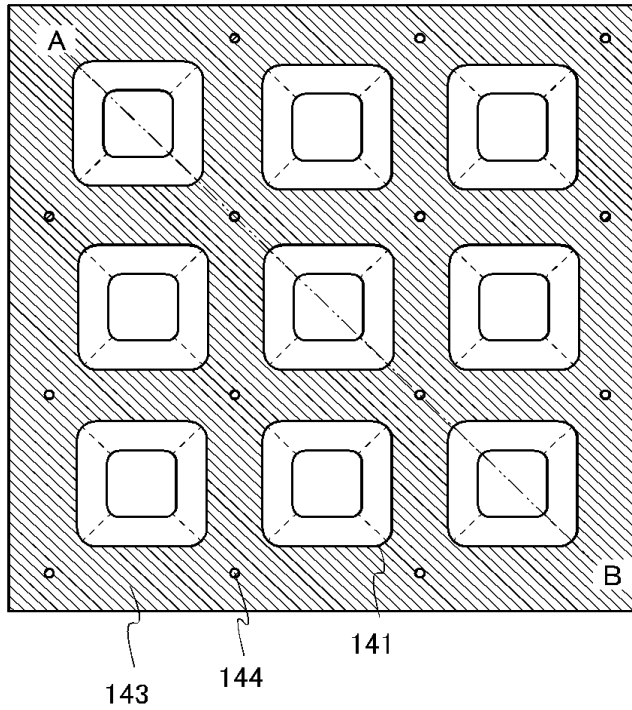


도면5

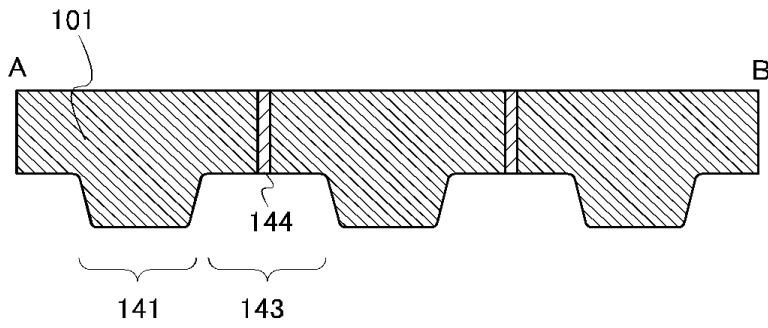


도면6

(a)

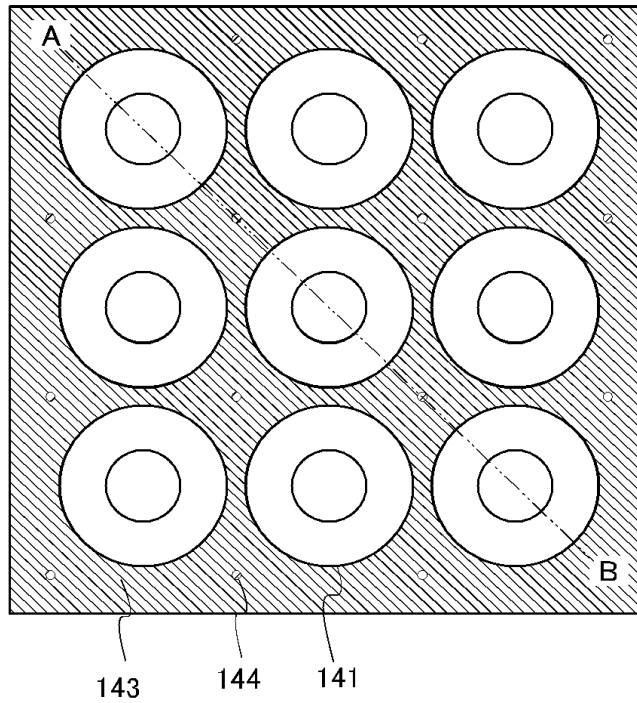


(b)

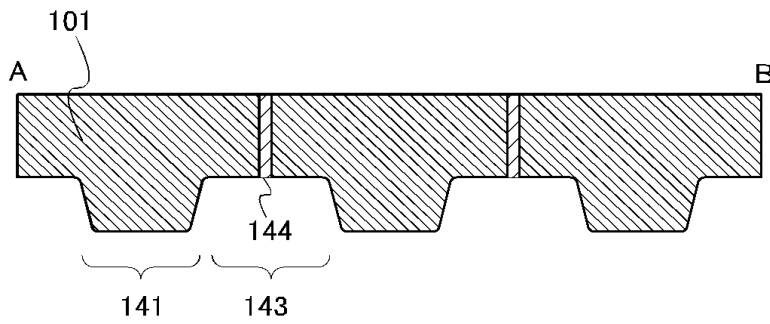


도면7

(a)

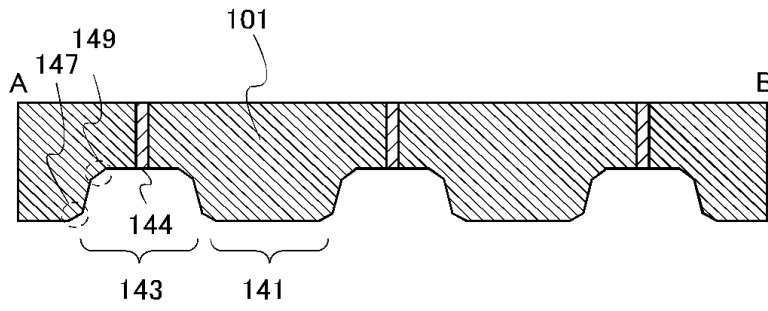


(b)

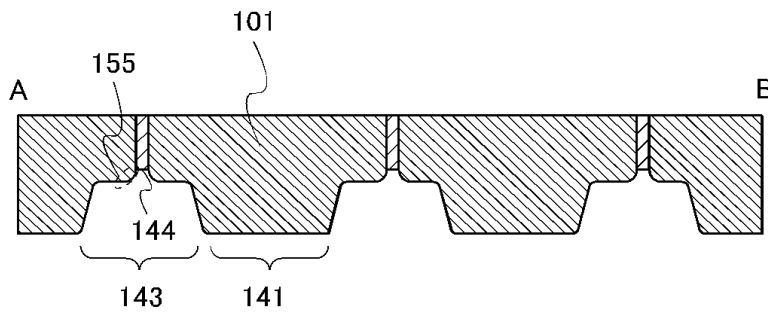


도면8

(a)

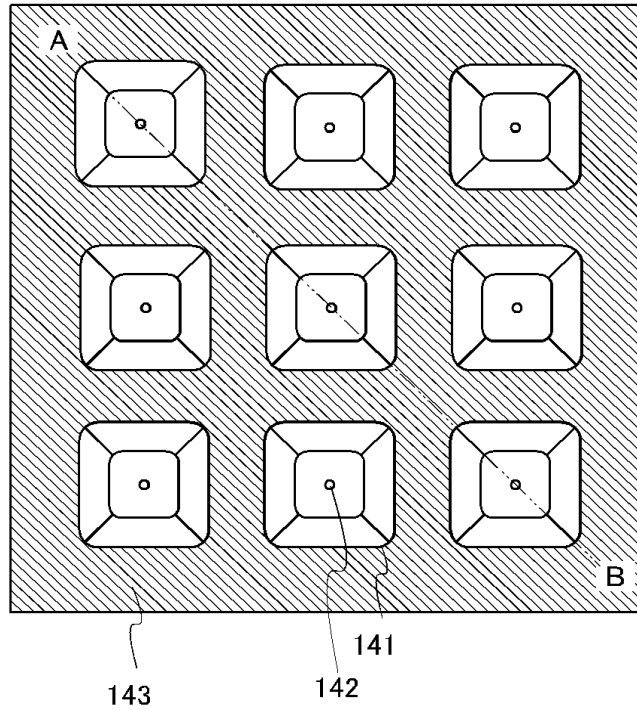


(b)

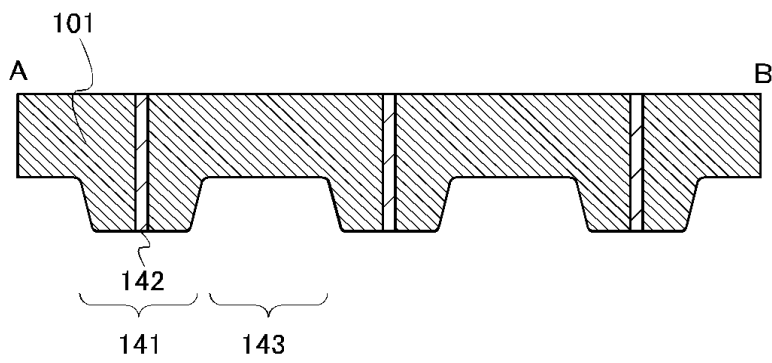


도면9

(a)

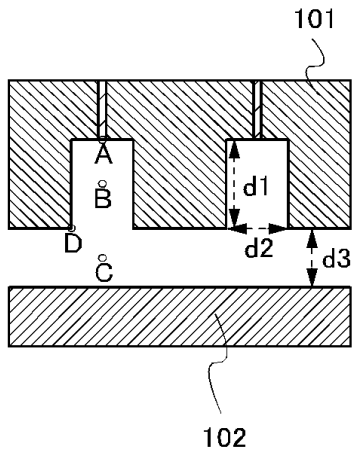


(b)

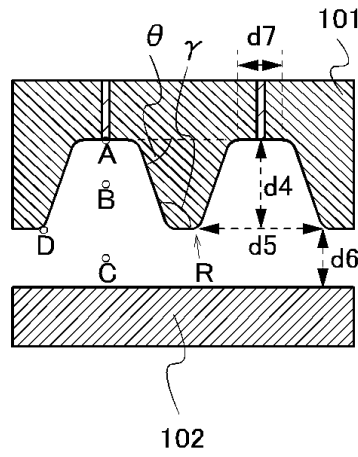


도면10

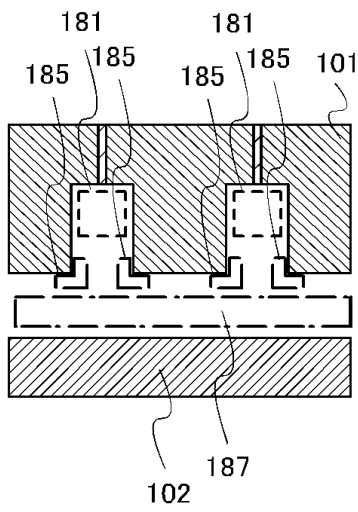
(a)



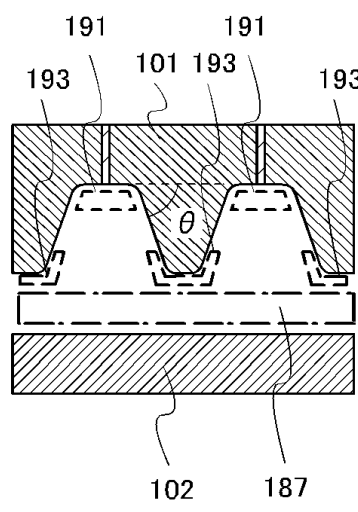
(b)



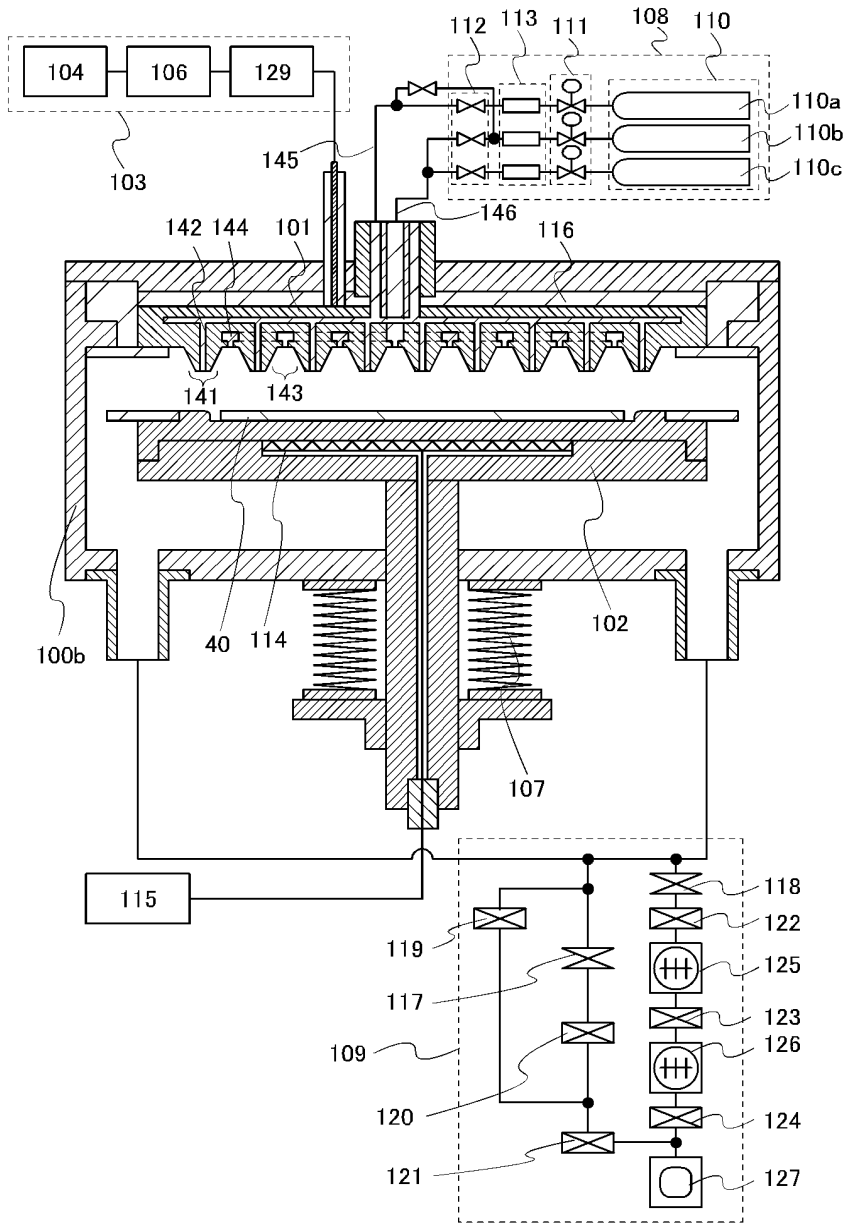
(c)



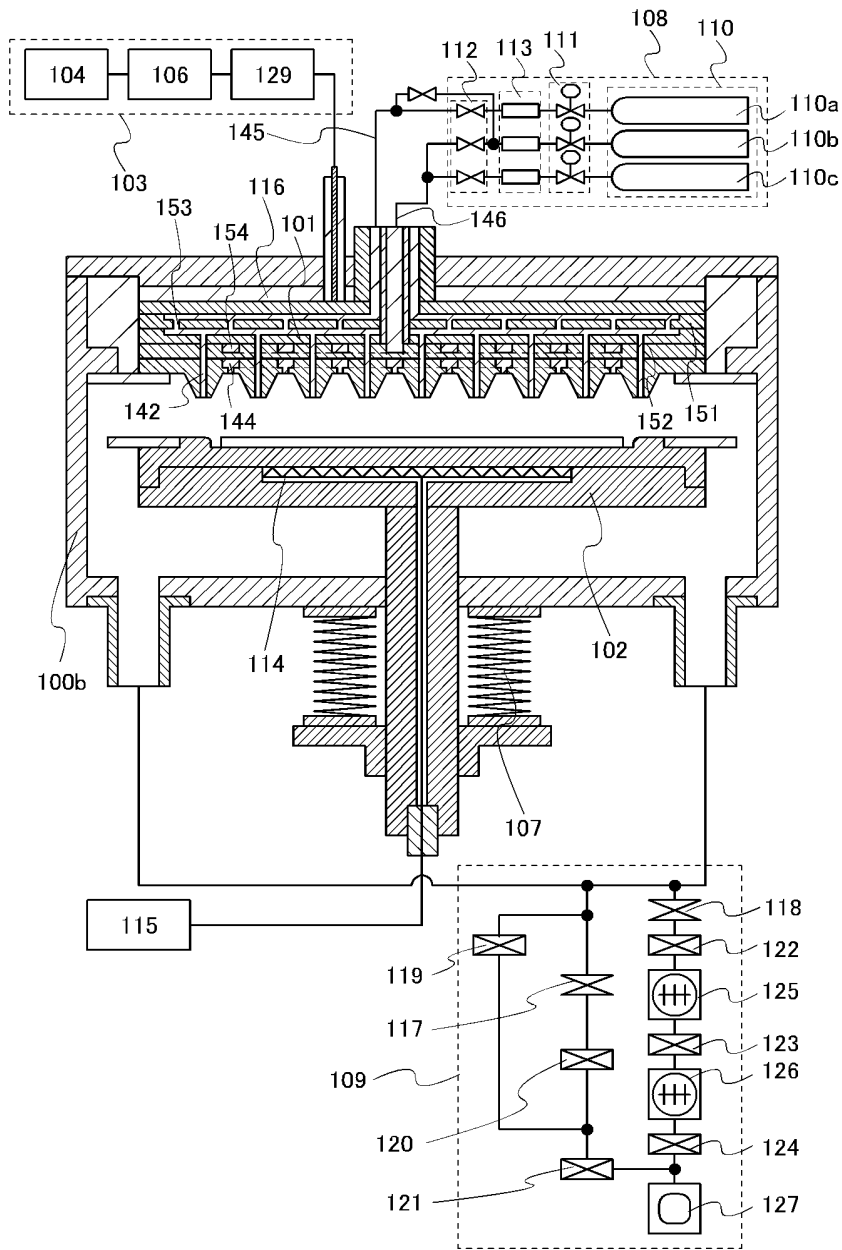
(d)



도면11

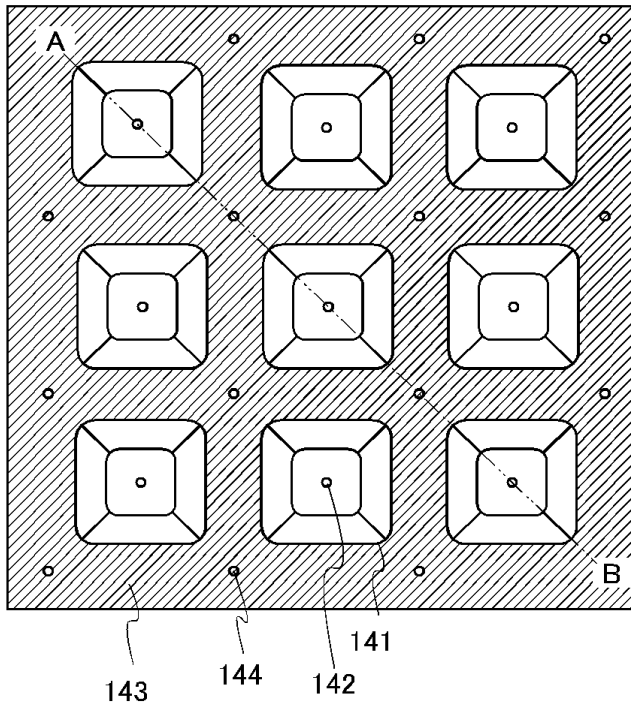


도면12

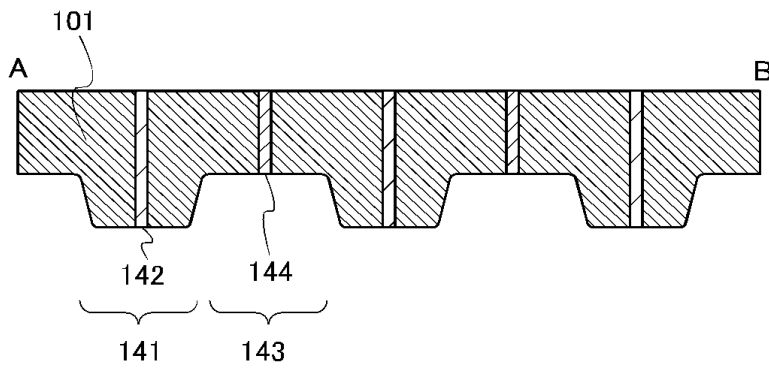


도면13

(a)

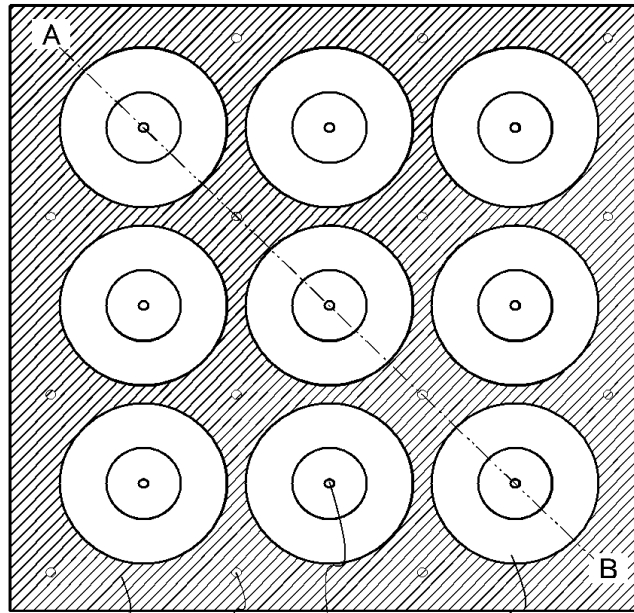


(b)

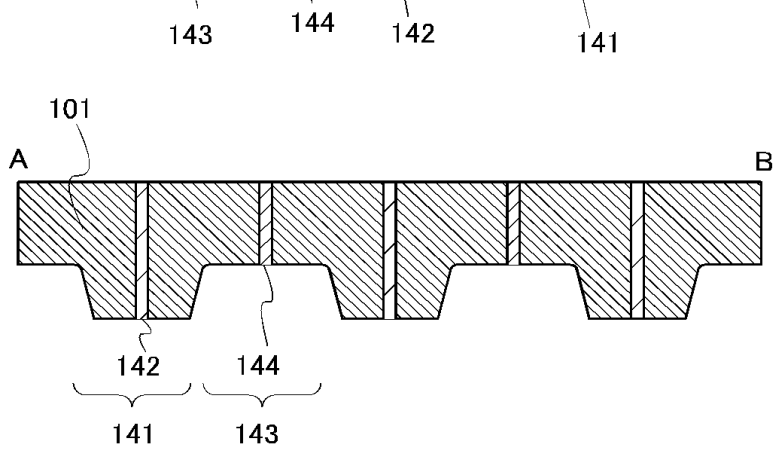


도면14

(a)

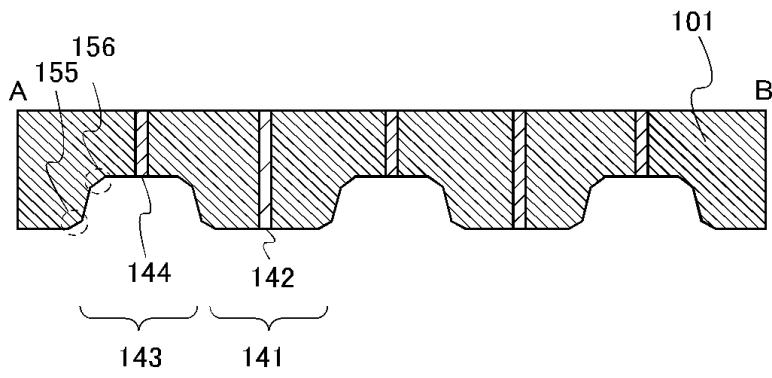


(b)

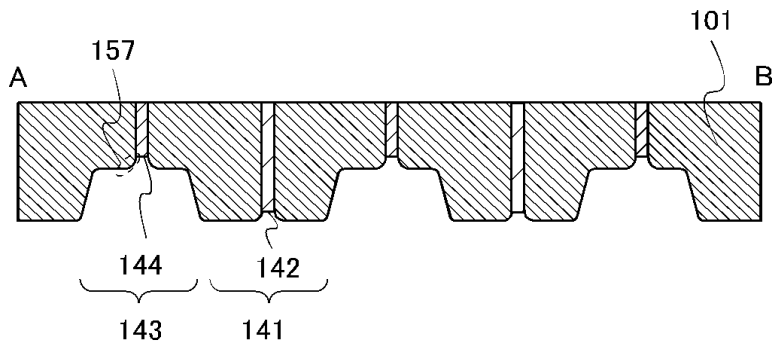


도면15

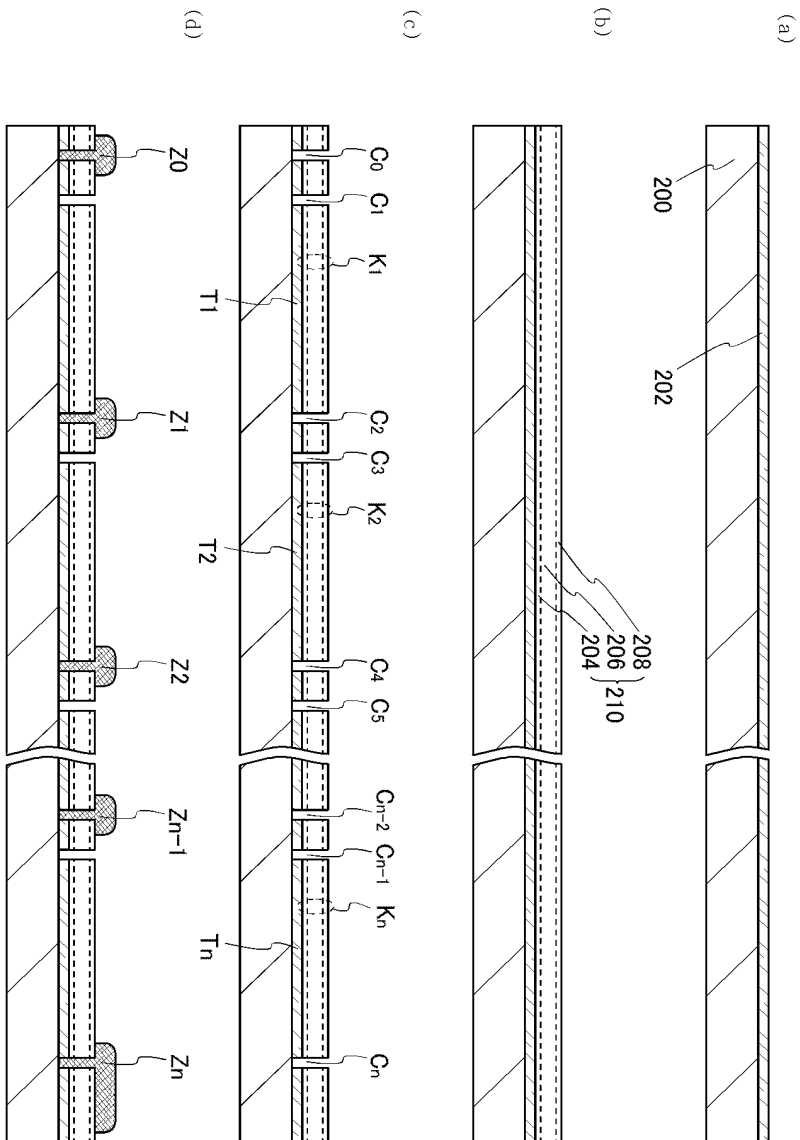
(a)



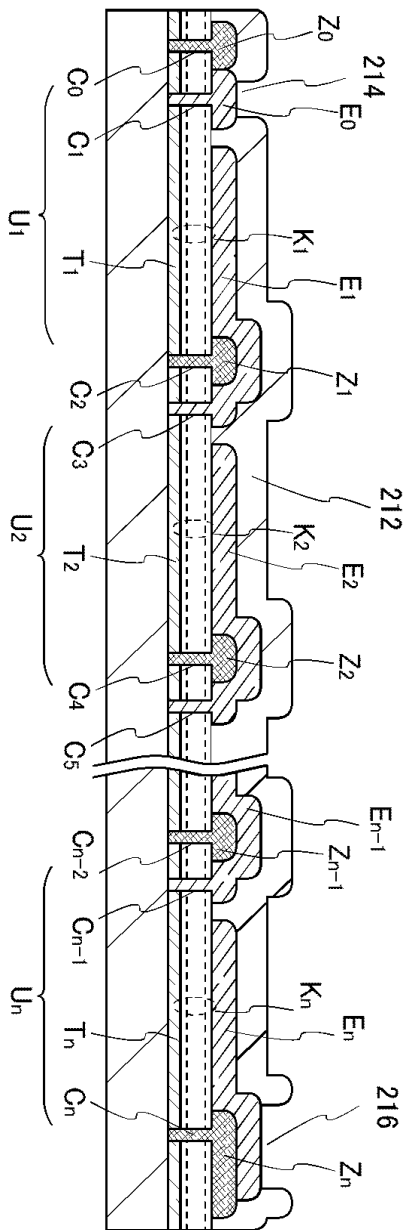
(b)



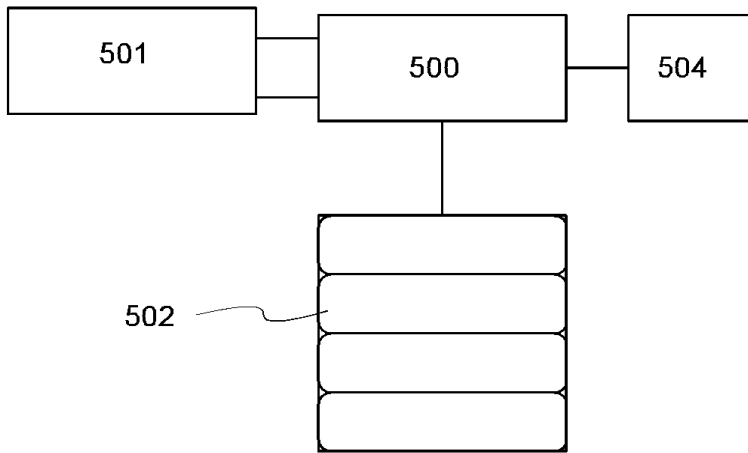
도면16



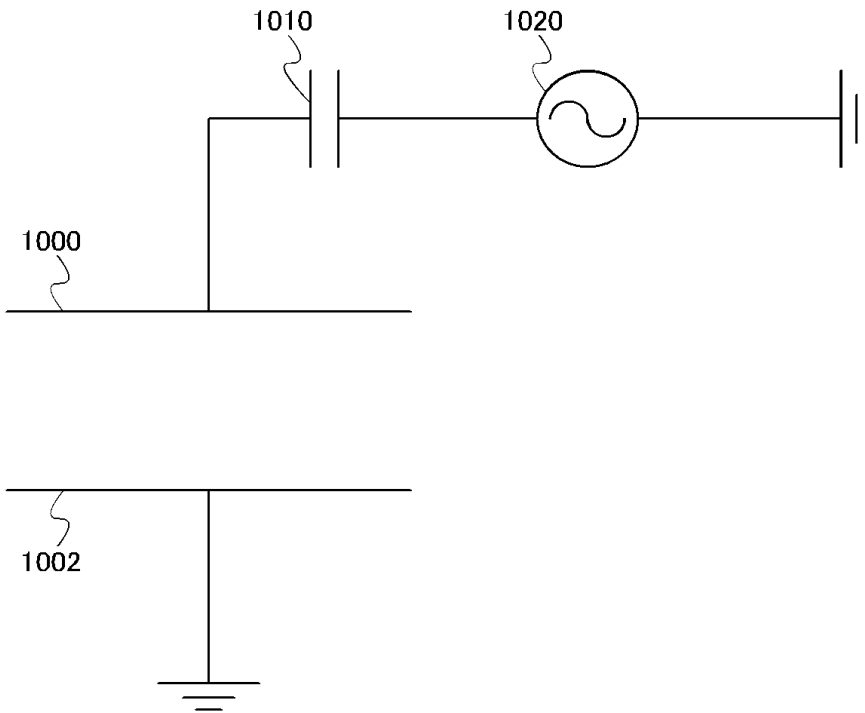
도면17



도면18



도면19



도면20

