

(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2009-530818

(P2009-530818A)

(43) 公表日 平成21年8月27日(2009.8.27)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H O 1 L 31/04 (2006.01) H O 1 L 31/04 A 5 F O 5 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 60 頁)

(21) 出願番号 特願2009-500444 (P2009-500444) (86) (22) 出願日 平成19年3月13日 (2007.3.13) (85) 翻訳文提出日 平成20年10月27日 (2008.10.27) (86) 国際出願番号 PCT/US2007/006357 (87) 国際公開番号 W02007/106502 (87) 国際公開日 平成19年9月20日 (2007.9.20) (31) 優先権主張番号 60/782, 115 (32) 優先日 平成18年3月13日 (2006.3.13) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 503157216 ナノグラム・コーポレイション NanoGram Corporation アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95 035, ミルピタス, トパーズ ストリー ト 165番地 (74) 代理人 110000659 特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所 (72) 発明者 ヒエスマイアー, ヘンリー アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94 043, マウンテンビュー, #3721 ノース ウィスマン ロード 100
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄シリコンまたはゲルマニウムシートおよび薄型シート製太陽電池

(57) 【要約】

薄半導体箔は、光反応性蒸着を用いて形成することができる。これらの箔は、100ミクロン未満の平均厚を有することができる。いくつかの実施形態では、半導体箔は、約900平方センチメートル超などの大きな表面積を有することができる。箔は、独立型であっても、一表面に剥離可能に保持されていてもよい。半導体箔は、元素態シリコン、元素態ゲルマニウム、炭化シリコン、それらのドーパされた形、それらの合金、またはそれらの混合物を含むことができる。箔は、蒸着後に箔を剥離できる剥離層を用いて形成することができる。箔は、装置の形成のためにパターン化する、切断する、および様々なやり方で処理することができる。箔から形成可能な好適な装置は、たとえば、太陽電池モジュールや表示制御回路である。

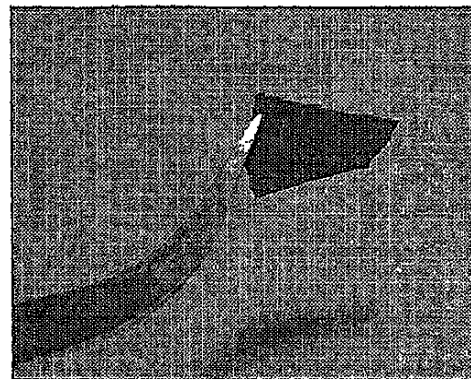


FIG. 31

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

わずか約 100 ミクロンの平均厚と少なくとも約 900 平方センチメートルの表面積とを有する、結晶シリコン、ゲルマニウム、炭化シリコン、シリコン窒化物、それらのドーブした材料、またはそれらの合金を含むシートであって、前記シートは自由、または 1 つの面に沿って自由であり、反対面に沿って基板に剥離可能に接合される、シート。

【請求項 2】

前記シートが結晶シリコンを備える、請求項 1 に記載のシート。

【請求項 3】

前記結晶シリコンが多結晶である、請求項 2 に記載のシート。

10

【請求項 4】

前記シートが約 20 nm ~ 約 50 ミクロンの平均厚を有する、請求項 1 に記載のシート。

【請求項 5】

前記シートが、1 センチメートルの縁除外部を有する約 5 ミクロン未満の前記基板全体の厚さにおいて標準偏差を有する、請求項 1 に記載のシート。

【請求項 6】

前記シートが自由構造である、請求項 1 に記載のシート。

【請求項 7】

前記シートが接着剤で基板に剥離可能に結合される、請求項 1 に記載のシート。

20

【請求項 8】

前記シートが少なくとも約 30 ミクロンの少数キャリア拡散長を有する、請求項 1 に記載のシート。

【請求項 9】

前記キャリアが少なくとも約 $5 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の電子移動度を有する、請求項 1 に記載のシート。

【請求項 10】

基板上の無機物基層を流れる反応流から無機材料を蒸着することを備える、分離可能な無機物層の形成方法であって、前記基層材料が溶媒に溶け、前記無機材料が溶けない、方法。

30

【請求項 11】

前記無機材料が、結晶シリコン、ゲルマニウム、炭化シリコン、シリコン窒化物、それらのドーブした材料、またはそれらの合金を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記基層材料が水性液体に溶け、前記無機材料が前記水性液体に溶けない、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

前記基層材料が有機液に溶け、前記無機材料が前記有機液に溶けない、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

少なくとも約 40 パーセントの多孔率を有する基層材料上に無機材料を蒸着することを備える、分離可能な無機物層の形成方法。

40

【請求項 15】

前記無機物層がシリコン、ゲルマニウム、炭化シリコン、それらのドーブした材料、またはそれらの合金を含む、請求項 14 に記載の構造。

【請求項 16】

前記基層材料がシリコン酸化物、シリコン窒化物、またはシリコン酸窒化物を備える、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

わずか約 100 ミクロンの平均厚の第 1 の無機材料による複数のパターン島を備える構

50

造であって、前記パターン島が第２の無機材料層の上に配置され、前記第２の無機材料が透明基板または剥離層を備える、構造。

【請求項１８】

前記第１の無機材料は、シリコン、ゲルマニウム、炭化シリコン、それらのドーブした材料、またはそれらの合金を含む、請求項１７に記載の構造。

【請求項１９】

前記第２の無機材料がシリカガラスを含む、請求項１７に記載の構造。

【請求項２０】

透明基板のテクスチャ加工された表面に半導体材料を蒸着することを備える、受光構造の形成方法。

【請求項２１】

前記透明基板が無機ガラスを含む、請求項２０に記載の方法。

【請求項２２】

蒸着が、反応流の反応から形成される生成物組成を有する反応流を方向づけることを備える、請求項２０に記載の方法。

【請求項２３】

前記反応が光吸収によって駆動される、請求項２２に記載の方法。

【請求項２４】

前記半導体材料がシリコンまたはドーブしたシリコンを備える、請求項２０に記載の方法。

【請求項２５】

選択された面積とわずか約１００ミクロンの平均厚とを有する個別の島を形成する方法であって、基板に固定された大型シートを切断して、前記選択された面積を有する前記島を形成することを含み、前記シートが結晶無機材料を備える、方法。

【請求項２６】

請求項２５に記載の方法によって形成される個別の島を備える太陽電池モジュールであって、前記個別の島が結晶シリコン、結晶ゲルマニウム、またはそれらの結晶合金を含み、基板が透明無機ガラスを含む、太陽電池モジュール。

【請求項２７】

制御素子と、それぞれの発光が前記制御素子の制御下にある複数の発光素子とを備えるディスプレイであって、前記制御素子がわずか約１００ミクロンの平均厚のシリコン／ゲルマニウムベース半導体シートを備え、前記シートが前記シートと動作可能に結合するトランジスタでパターン化される、ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

（関連出願の相互参照）

本願は、同時係属米国特許仮出願第６０／７８２，１１５号である、２００６年３月１３日に提出されたHieslmaierらの「薄シリコンまたはゲルマニウムシートおよび薄型シート製太陽電池」に対して優先権を主張し、これは参照により本明細書に組み込まれる。

【０００２】

本発明は、元素態シリコン、元素態ゲルマニウム、その合金、炭化シリコン、または、大きな表面積を有するそのドーブした材料の、独立型であってもよい薄型シートに関する。さらに、本発明は、大きな表面積の独立型シートを形成する方法に関する。さらに、本発明は、元素態シリコン、元素態ゲルマニウム、その合金、炭化シリコン、またはそのドーブした材料の薄型シート、および特に太陽電池セルおよび表示コントローラを組み込む構造に関する。

【背景技術】

【０００３】

10

20

30

40

50

結晶シリコンは、集積回路の製造に広範に使用される。これらの用途のために、高純度シリコンが使用される。ゲルマニウムは、集積回路用の無機物半導体としてシリコンの代替物として提案されてきた。半導体用途の商用シリコンに関しては、シリコンの大量の円筒形インゴットが通常成長され、スライスされてウェハを形成する。個々のウェハは、化学気相蒸着や物理蒸着などの好適な蒸着アプローチとともに、フォトリソグラフィなどを用いる集積回路製造用に使用される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

化石燃料やその他の再生不能エネルギー源の使用に起因し増大するコストおよび望ましくない環境影響とともに、代替エネルギーの需要が高まりつつある。太陽電池セル、すなわち、ソーラーセルの形成のために様々な技術が利用可能である。商用太陽電池セルの大半はシリコンベースである。代替エネルギー源の商用化の高まりは、エネルギー単位当たりのコスト軽減を通じたコスト効率の向上に依存しており、それはエネルギー源の効率化および/または材料および処理のコスト削減を通じて達成することができる。よって、太陽電池セルに関しては、目的は、所与の光流量に対してエネルギー変換効率を高める、および/またはセルの製造コストを低減することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

第1の態様では、本発明は、少なくとも約900平方センチメートルの表面積とわずかに約100ミクロンの平均厚を有する、結晶シリコン、ゲルマニウム、炭化シリコン、そのドーブした材料、またはその合金のシートに関する。シートは通常独立型だが、いくつかの実施形態では、シートは、基板に可逆的に装着することができる。結晶シリコンは多結晶であってもよい。シートは通常独立型だが、所望により、シートは、たとえば、接着層または剥離層を有する基板に装着することができる。シートは、非常に類似の特性を有する複数の要素に切断して、太陽電池パネルに組み立てることができる。

【0006】

別の態様では、本発明は、シリコン、ゲルマニウム、炭化シリコン、そのドーブした材料、またはその合金の分離可能な層を形成する方法に関する。該方法は、基板上の剥離層全体に反応流から材料を蒸着することを含む。剥離層、すなわち、基層は、無機材料の分離可能な層を溶解させずに、剥離層を溶解させることができる溶媒に溶ける材料を含むことができる。剥離層は反応流から蒸着させることができ、結晶シリコンの溶融温度よりも高い軟化温度の材料を含むことができる。いくつかの実施形態では、反応流内の反応は光線によって駆動される。シリコン層などの層は、非結晶、結晶、またはその組み合わせであってもよい。また、蒸着層は、大量の材料に近い密度まで大量シリコンに対して低密度を有することができる。いくつかの実施形態では、幅広い範囲の選択無機材料の大面積シートを形成する方法を使用することができる。追加の実施形態では、剥離層は、少なくとも約40パーセントの多孔率に相当する低密度で形成することができる。

【0007】

別の態様では、本発明は、元素態シリコン、元素態ゲルマニウム、炭化シリコン、そのドーブした材料、またはその合金などの材料の複数のパターン島を有する無機物組成の表面上の層に関し、無機物組成は、わずかに約100ミクロンの平均厚の島を有する。無機物組成は、たとえば、金属酸化物、金属カーバイド、シリコン窒化物、シリコン酸化物、シリコン酸窒化物、炭化シリコン、およびその組み合わせを含むことができる。概して、無機物組成の層は約20nm~約50ミクロンの平均厚を有するが、いくつかの実施形態では、無機物組成の層の平均厚は約20nm~約200nm、別の実施形態では、無機物組成の層は少なくとも約20ミクロンの厚さである。無機物組成の層は、剥離層と対応付けることができる、あるいは、元素態シリコン島などの島は、剥離層と対応付けることができる。除去可能な材料は、島間に配置させることができる。いくつかの実施形態では、無機物組成の層は、少なくとも約400平方センチメートルの面積を有する。同様に、本発

10

20

30

40

50

明は、結晶シリコンの複数のパターン島を有する無機物組成の層を備える太陽電池材料に関することもある。

【0008】

他の態様では、本発明は、元素態シリコン、元素態ゲルマニウム、炭化シリコン、そのドーパした材料、またはその合金を蒸着する方法に関する。この方法は、基板表面上にパターン状に材料を蒸着することを備えることができる。元素態シリコンなどのそうして蒸着された材料は、結晶であっても非結晶であってもよい。蒸着ステップは、基板表面で反応流を方向づけることを備えることができ、いくつかの実施形態では、反応流は、光線によって駆動される反応の生成物を備えることができる。パターンングは、たとえば、マスク、および/または選択されたパターンへのシリコンの制御蒸着によって実行することができる。好適なパターンングは、たとえば、ストライプ、または島の形成を含む。いくつかの実施形態では、蒸着材料はテクスチャ加工され、基板表面のテクスチャに相当していてもいなくてもよい。

10

【0009】

さらに、本発明は、太陽電池パネルを形成する方法に関する。該方法は、複数のセクションを基板表面上に組み立てることを備え、各セクションは、わずか約100ミクロンの平均厚を有する結晶シリコン層を備える。セクションは、複数のシリコン層が、あるサイズに切断された結晶シリコン材料の単独シートから形成されるように、パネル上に組み立てられる。いくつかの実施形態では、シートは、剥離層または接着層のいずれかを有する基板表面に貼付される間に切断することができる。

20

【0010】

別の態様では、本発明は、流れる反応物流に反応して生成物流を形成することと、テクスチャ加工基板の上に生成物組成の少なくとも一部を蒸着することとを備える、テクスチャ加工基板の塗布方法に関する。テクスチャ加工基板は、約50nm~約100ミクロンのピーク間距離の粗表面を備えることができる。流れる反応物流の反応は、光線で駆動させることができる。

【0011】

別の態様では、本発明は、制御素子と複数の発光素子を備え、各素子の発光が制御素子の制御下で行われるディスプレイに関する。制御素子は、わずか約100ミクロンの平均厚を有するシリコン/ゲルマニウムベース半導体のシートを備えることができる。シートは、シートと動作可能に整合するトランジスタでパターン化される。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

光反応性蒸着アプローチは、大面積で非常に薄いシートまたは箔の生成に有利に適合させることができ、たとえば、元素態シリコン、元素態ゲルマニウム、炭化シリコン、そのドーパした材料、またはその合金を含むことができる。これらの大面積シートは通常は独立型にすることもでき、または剥離可能に基板に結合させることもでき、様々な用途で有利に使用可能である。特に、元素態シリコン、元素態ゲルマニウム、炭化シリコン、そのドーパした材料、またはその合金の大面積シートは、太陽電池パネル、集積回路、ディスプレイなどの製造に有利に使用することができる。

40

【0013】

光反応性蒸着は、反応が強い光線によって駆動される好適な前駆体反応物を有する流内の化学反応を含む。光反応性蒸着アプローチは、分離可能な構造を形成できるように剥離層に無機材料を蒸着することができるが、追加層を含むことができる。シートは相当量の汚染物質を避けながら、非常に高純度レベルの、あるいは選択されたドーパントまたは他の添加剤を加えて生成することができる。いくつかの実施形態では、元素態シリコン、元素態ゲルマニウム、炭化シリコン、そのドーパした材料、またはその合金の層は、パターンングを伴い、または伴わず、別の選択された無機物層に蒸着することができる。大面積の薄型シートは、特定のシート内に、および等価条件下で形成された異なるシート間に、高い特性均一度を持つ複数の小型シートに切断することができる。いくつかの実施形態で

50

は、剥離層は、パターン化された上面を有する剥離可能な無機物層を形成するのに使用することができる。

【0014】

剥離層を使用すると独立型構造の形成が実行可能になる一方で、無機物シートが比較的脆くなる可能性があるので、基板上で剥離可能にシートを全体として支持することが望まれる。よって、シートは、所望により、ある基板から別の基板へ構造を移送できるように剥離可能に保持することができる。たとえば、シートを基板に保持する接着剤は通常、妥当な量の力または溶媒を使用して剥離することができる。

【0015】

元素態シリコン、元素態ゲルマニウム、および炭化シリコンは、純粋な形で室温で電気半導体である。元素態シリコン、元素態ゲルマニウム、または炭化シリコンの加熱または好適なドーピングの結果、電気抵抗に変更が生じる。本明細書での表記を簡略化するため、元素態シリコン、元素態ゲルマニウム、炭化シリコン、そのドーブした材料、またはその合金を表すために、「シリコン/ゲルマニウムベース半導体」を使用する。いくつかの実施形態では、多結晶などの結晶であるシートを有することが望まれる。結晶サイズは半導体特性に影響を及ぼすことができ、キャリア移動度を高め、少数キャリア拡散長を増やすには、より大きな平均結晶サイズが望まれる。適切な実施形態、シリコン/ゲルマニウムベース半導体の大型シートは、厚い構造に比べて材料を節減しつつ、適切な素子に処理することができる。

【0016】

元素態シリコンの導電特性の迅速な制御性の結果、シリコンが広く商業的に使用されるようになった。たとえば、シリコンは、集積回路の半導体を形成するのに広範に使用される。導電バンドを生成するためにAs、Sb、およびPなどの余分な電子を有する元素でのドーピングによって形成されるシリコン/ゲルマニウムベース半導体はn型半導体と称され、導通孔を有するバランスポイントを生成するためにB、Al、Ga、およびInなどの電子欠損を有する元素でのドーピングによって形成されるシリコン/ゲルマニウムベース半導体はp型半導体と称される。

【0017】

プロセスは、光線（たとえば、レーザ光）によって駆動される反応性蒸着を含んで開発されてきた。概して、塗布は、単純または複雑な構造のいずれかの特定の構造を形成するのに使用することができる。一実施形態では、光線によって駆動される反応性蒸着は、反応ゾーンに近接して電磁放射ビームを横断する流れる反応物流を有し、生成物流を横断して配置される表面に生成物材料を蒸着するように構成される生成物流を形成する反応器を含む。このプロセスは、光反応性蒸着（LRD（商標））という名称が与えられている。いくつかの実施形態では、粒子は、粉体被覆、すなわち、未融解粒子の集合体、あるいは最初の一次粒子の少なくともいくつかの特徴が塗布内で反映されている融解または部分融解粒子のネットワークの形で蒸着される。このプロセスのバージョンは、光反応性粉体被覆蒸着と呼ばれうる。その後、プロセスは、高密度または適度に高い高密度の塗布の形成のために修正できることが発見された。このプロセスのバージョンは光反応性高密度蒸着と称することができる。

【0018】

レーザ熱分解は、粉末生成、すなわち、サブミクロン粒子合成のための光駆動反応流プロセスである。レーザ熱分解および光反応性蒸着などの光反応性流プロセスは、光反応ゾーンで光線と交差して、光反応ゾーンから下流の生成物流を形成する、限定流反応性ストリームの共通する特徴を共有する。光反応流プロセスでは、反応物流は、非常に高速で反応物を加熱するレーザ光などの強光線によって熱分解される。レーザ光は便利なエネルギー源だが、他の強光源も光反応性蒸着で使用するすることができる。よって、密度、および多孔率などの関連特性に関して、塗布の性質を変更するように反応条件および蒸着パラメータを選択することができる。

【0019】

10

20

30

40

50

光反応性蒸着は、広範囲の生成物材料の生成に利用することができる。反応物搬送アプローチは、ガス／蒸気および／またはエアロゾル形式で広範囲の反応前駆体を提供し、生成物材料の組成は通常、反応物と反応条件との関数である。光反応性蒸着は、任意でドーパント／添加剤および／または複合組成を備える材料の非常に均一な塗布を形成するのに使用することができる。よって、該当する塗布の組成と材料特性は、光反応性蒸着アプローチの特徴に基づき調節することができる。

【0020】

いくつかの実施形態では、光反応性蒸着装置は、反応物前駆体のストリームが細長い反応ゾーンに流れ込む流シートとして生成され、シート状の生成物流を形成するように、細長い反応物導入を含む。概して、反応物流は放射線と交差するように配向され、反応物流の大半またはすべてが高生成量を得るように放射線と交差する。細長い反応物入口を用いて、高処理量で塗布材料の線またはストライプは、少なくとも部分的に基板上に同時に蒸着させることができる。基板を生成物流に通過させることによって、大面積の塗布が、1つまたは複数の回数のスイープで貼付されうる。対応する高材料生成速度で、高い反応物処理量が、蒸着された塗布の均一度の制御を犠牲にせず維持される。流れる生成物シートから粒子の線またはストライプを蒸着することによって、塗布プロセスをより迅速に実行することができる。

10

【0021】

いくつかの実施形態では、光反応性蒸着は、高い厚さ均一度と平滑な塗布表面の塗布を形成するために使用することができる。蒸着プロセスの適切な制御の結果、緻密化されたかどうかに関係なく、基板の表面全体で、等価条件下で被覆された基板間の平均塗布厚さに関して、塗布厚の高い均一度を達成することができる。光反応性蒸着は通常、B iらの同時係属米国特許出願第09/715,935号「反応性蒸着による塗布形成」と、B iらの第10/414,443号「反応性蒸着による塗布形成」とに記載され、その両者は参照により本明細書に組み込まれる。後述するように、テクスチャは、均一度および平滑度という性質がより粗いテクスチャ上に重ね合わされるため、そうした性質に関する利点を失わずに導入することができる。

20

【0022】

様々な化学量論的および／または非化学量論的組成の無機物塗布は、光反応性蒸着によって生成することができる。同様に、蒸着される材料は、各種結晶構造で形成することができる。具体的には、光反応性蒸着は、ガラス、すなわち、非結晶材料および結晶材料（単結晶または多結晶のいずれか）を、任意で添加剤／ドーパントおよび／または複雑な化学量論組成を伴い、高均一塗布するのに使用することができる。本明細書に記載されるように、任意でドーパントを伴う、結晶元素態シリコン／ゲルマニウムに特別に関心を寄せる。

30

【0023】

所望の組成を有する塗布の生成のための光反応性蒸着の成功する適用の基本的特徴は、適切な前駆体組成を含む反応物流の生成である。特に、光反応性蒸着によるドーブした材料を形成する場合、反応物流は、ホスト前駆体およびドーパント前駆体を備えることができる。反応物流は、所望の組成および／またはドーパント濃度で材料を生成する適切な相対量の前駆体組成を備える。また、前駆体が適切な放射線吸収剤でない場合、追加の放射線吸収剤を反応物流に添加して、反応物流内の他の化合物への移送のための放射線／光エネルギーを吸収することができる。他の追加反応物は、反応物流内の環境の酸化／還元を調節するために使用することができる。概して、基板は多孔性でも非多孔性でもよく、柔軟でも強固でもよく、平面状でも曲線状でもよく、テクスチャ加工されている、または平滑である、あるいはその適切な組み合わせであってもよい。

40

【0024】

塗布材料の複数層は、生成物粒子ストリームを通り基板の追加のスイープによって形成することができる。各塗布層は高い均一度および平滑度を有することができるため、構造上の変形が結果として生じる構造の性能に悪影響を及ぼすことなく、構造上の特徴が層状

50

構造全体で形成されうるように、層状構造への適切な制御を維持しつつ、より多数の層を積み上げることができる。組成は、層間で、すなわち、構造の面および／または構造の面内の層の部分に垂直に変動させて、所望の構造を形成することができる。生成物塗布材料の組成は、単独の通過内および／または複数の通過間で変動させてもさせなくてもよい。同様に、材料に異なる多孔率や他の特性を与えるために、密度を変更することもできる。

【0025】

層は通常、連続的に貼付することができるが、配置された位置でのほぼ同時または同時の貼付も利用することができる。塗布材料と同じ組成を蒸着するために数回通過させられる場合、個別の蒸着層は、別個の蒸着層を区別可能な特徴として後で特定できるか否かに応じて、完全な構造内での別々の層とみなすことができる、あるいはできない。均一な構造と所望の組成バリエーションで層を蒸着することによって、多くの層にまたがる複雑な構造を形成することができる。三次元構造の形成のため、特に光学用途で光反応性蒸着を使用することが、B iらの米国特許第6,952,504号の「平面光学構造の三次元エンジニアリング」にさらに記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

【0026】

いくつかの実施形態では、三次元構造の形成は通常、複数の層の蒸着に基づき、各層は、具体的な層内に特定の構造を有するように起伏を持ったり、パターン化されていたりしていてもいなくてもよい。たとえば、 z 面、すなわち、塗布基板面に垂直な面で蒸着材料を変更することによって、異なる機能構造を形成することができる。また、所望の構造の形成のための組成パターンングに関するアプローチが開発されてきている。概して、三次元構造内の特定のレベルまたは層で $x-y$ 面に沿った組成は、加熱処理などの追加の緻密化プロセスの前、途中、または後のいずれかで、蒸着プロセス中または蒸着後に材料をパターンングすることによって変更することができる。組成または他の特性に関する材料のパターンングは、たとえば、リソグラフィおよび／またはフォトリソグラフィなどのパターンングアプローチを、化学エッチングおよび／または放射線ベースの切除などのエッチングと共に用いて、蒸着後に実行し、1つまたは複数の層に所望のパターンを形成することができる。よって、場合によっては他のパターンングアプローチでの光反応性蒸着を利用して、選択的に変動する組成で材料を複雑に変動させた複合構造を形成することが可能である。

【0027】

蒸着プロセス中のパターンングに関して言えば、基板に蒸着された生成物材料の組成は、基板上の選択された位置で特定の組成の塗布材料を蒸着する蒸着プロセス中に変更させて、 $x-y$ 面に沿って結果として生じる材料組成を変動させることができる。光反応性蒸着を用いると、生成物組成は、反応して生成物材料を形成する反応物を調節する、あるいは反応条件を変更することによって変更させることができる。たとえば、反応チャンバ圧、流速、放射強度、放射線エネルギー／波長、反応ストリーム内の不活性希釈ガスの濃度、反応物流の温度、生成物流と連動する基板の位置は、生成物塗布の組成、密度、および他の特性に影響を及ぼすことができる。

【0028】

別の実施形態では、個別のマスクは、塗布材料の蒸着を制御するのに使用される。個別のマスクは、塗布材料のパターンングにとって効率的で精密なアプローチを提供することができる。光反応性蒸着では、塗布材料は、別の平坦面に対向して配置される平坦面を有するマスクが、マスクの境界を越えて大幅に材料を移動させるのを回避するのに十分な接触を与えるような具体的な運動量を有する。個別のマスクは選択された位置に開口部を有する。また、個別のマスクは、マスクが塗布される表面から無傷で除去できるように、表面に接合されない無傷自己支持構造を有することができる。

【0029】

いくつかの実施形態では、形成された状態の塗布を加熱処理することが望ましい。さほど高密度でない塗布の場合、加熱処理は材料を圧密する、または焼結して、より密なほぼ質量密度まで塗布を緻密化することができる。さらに、または代替的に、塗布を緻密化す

るか否かにかかわらず、加熱処理は、結晶度などの全体的な特性に関して均一度を高めるように塗布材料を焼きなますことができる。

【0030】

簡便にするため、本明細書で使用される「圧密する」という用語は、非結晶または結晶材料の緻密化を表すために使用される。材料を圧密するため、粉末が流温度を超える温度まで加熱される。これらの温度では、粉末が緻密化し、冷却後に緻密化された材料層を形成する。緻密化は、組成の質量密度に近い材料をもたらしてももたらさなくてもよい。蒸着粒子の組成および／またはドーパントを制御することによって、後で緻密化される材料の組成を、所望の組成に制御することができる。概して、非結晶粒子が圧密されてガラス材料を形成し、結晶粒子が圧密されて結晶材料を形成することができる。ただし、いくつかの実施形態では、適切な加熱および急冷速度が、非結晶材料を単結晶または多結晶のいずれかで結晶層に（通常は緩やかな急冷速度）、および結晶粉末をガラス層に（通常は迅速な急冷）圧密するのに利用することができる。

10

【0031】

緻密化は通常、組成の制御加熱で実行される。流温度は通常、組成に、およびある程度は主要粒子サイズに依存する。特にあまり高密度でない粉体被覆の場合、サブミクロン範囲の小さな粒子は通常、同じ組成で対応する大きな粒子よりも低い温度で流を示すからである。層は、特定の層またはその一部の形成後に圧密させることができる、あるいは、複数の層は同時に圧密させることができる。適切な流温度の材料を選択することによって、構造は、1つまたは複数の層を圧密するように加熱されて緻密化材料を形成し、他の層は粉体被覆のような圧密されていない塗布のままでいることができる。

20

【0032】

結晶シリコン／ゲルマニウムベース半導体の圧密に関して言えば、ゾーンメルト再結晶（ZMR）という用語のアプローチは、シリコンを処理して、所望の度合いの結晶度を得る、および／または材料を完全に緻密化するために使用することができる。ZMRでは、構造が、1表面を通じて高温だがシリコンの溶融点未満の温度まで加熱される。次に、ストリップヒータなどが、同一および／または反対の表面を走査され、ストリップヒータが表面に沿って移動する間に前面に沿って再結晶化する溶融シリコンのストライプを形成する。ZMRは、たとえば、Deguchiらの米国特許第5,540,183号「半導体材料のゾーンメルト再結晶」とYokoyamaらの論文の電気化学学会ジャーナル、150(5)、A594-A600(2003)の「高速ゾーンメルト結晶化による高結晶均一度のSOI膜の製造」にさらに記載されており、両者とも参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0033】

再結晶する溶融点を生成するために、表面全体にレーザスポットを操作させることもできる。サンプル全体をシリコンの溶融点まで加熱し、その後で冷却してシリコンを再結晶させることも可能である。

【0034】

光反応性高密度蒸着では、塗布を緻密化する／圧密するいかなる追加処理も場合によっては施さずに、所望の高密度塗布を直接形成するように塗布条件を選択することができる。いくつかの実施形態では、塗布材料は、少なくとも約55パーセントの密度で、別の実施形態では、約65パーセントの密度から完全に緻密化された材料の完全密度まで蒸着させることができる。蒸着された高密度塗布は、粉体被覆を形成する表面で回収する粒子の特性に対応する、粒子特徴や大型孔など、基本的な主要粒子サイズを反映する特徴を有していなくてもよい。いくつかの実施形態では、結果として生じる高密度塗布は、ガスの吸収／吸着に関して非多孔性材料である。対照的に、光反応性粉体被覆蒸着では、粒子は、煤やスノーとして蒸着された反応流、たとえば、完全に緻密化された材料に対して比較的低密度で基板表面上に被覆された粉体被覆内に形成される。光反応性高密度蒸着は、Chiruvoluらの同時係属米国特許出願第11/017,214号「反応性蒸着による高密度塗布形成

40

50

」にさらに記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

【0035】

反応パラメータは、たとえば、反応物/生成物流パラメータ、光反応ゾーンに対する基板の位置、不活性希釈ガスの相対濃度、および他の反応パラメータの適切な選択を通じて、高密度材料塗布を蒸着するように調節することができる。光反応性高密度蒸着では、反応条件および蒸着パラメータは、基板上に凝集スペースを蒸着するように選択することができる。基板表面は、異種核形成と膜成長に必要な条件を提供することができる。特に、基板表面は、均一な膜成長を向上させるように比較的高温に加熱することができる。いくつかの実施形態では、基板は蒸着の途中または前に加熱されて、粒子の高密度層への凝集を促進する後の溶融プロセス前の蒸着間に、粒子の圧縮を刺激する熱応力を低減する。別の実施形態では、基板の比較的高温の加熱は、結晶シリコン/ゲルマニウムベース半導体を比較的高密度な薄層として直接蒸着するのを促進するために利用することができる。

10

【0036】

本明細書に記載の構造の形成の場合、光反応性蒸着プロセスは、剥離層の蒸着を備えることができる。剥離層は、保護膜構造を基板から分離することができ、保護膜構造は、1つまたは複数の追加の塗布ステップと、任意で、構造が剥離層と結合される追加処理とで形成することができる。特に、剥離層は、剥離層を下に位置する基板、保護膜、またはその両方から分離させる特性を有する。下に位置する基板から保護膜構造を分離する能力を有した、大面積で薄型の元素態シリコンおよび/またはゲルマニウム箔を、他の構造と共に形成することができる。分離された構造は、太陽電池装置やディスプレイなどの所望の装置に処理することができる。

20

【0037】

剥離層は、上の層および下の基板から剥離層を区別する明確な特性を有することができる。基板という用語は、基板表面層がそれ自体、さらに下に位置する基板上に塗膜として蒸着されているか否かにかかわらず、剥離層が上に蒸着される、剥離層と接触する材料面という広い意味で使用される。剥離層は密度などの組成および/または特性に関して上の層と下の基板から区別できるため、破損を受けやすい。代替または追加の実施形態では、剥離層は、選択された溶媒に溶ける組成を備えることができる。

【0038】

破砕層としての剥離層に関して言えば、剥離層は通常、下に位置する基板または保護膜よりも実質上低い密度を有する。破砕層の低密度は、蒸着プロセスおよび/または蒸着後の処理の結果でありうる。たとえば、低密度で剥離層を残しつつオーバー層を優先的に緻密化することは、Bryanの米国特許第6,788,866号「層材料と平面光学装置」に記載され、これは参照により本明細書に組み込まれる。密度の低下の結果、剥離層は通常、基板または保護膜に損傷を及ぼさずに破砕させることができる。

30

【0039】

蒸着プロセスに関しては、処理パラメータは、保護膜層よりも相当低い密度で剥離層を蒸着するように調節することができる。密度差は機械強度の所望の差をもたらすように調節することができ、剥離層は独立型構造または剥離可能に支持される構造として保護膜を形成するように破砕されうる。たとえば、剥離層は、少なくとも約40パーセントの剥離層多孔率に相当する密度を有する塗布として蒸着することができる。

40

【0040】

結果として生じる構造は、破砕した剥離層の部分が装着される場合がある。剥離した保護膜構造と結合した剥離層の残余部分は、たとえば、化学エッチング、プラズマエッチング、および/または機械研磨などの様々な方法で除去することができる。同様に、基板も、化学清掃および/または機械研磨を用いて残りの剥離層材料を除去するように清掃することができる。よって、基板の高品質を利用しつつ、高品質な基板構造を複数回再利用することができる。

【0041】

別のまたは追加の実施形態では、組成上の差異が剥離層の機能を促進させるのに利用可

50

能なように、剥離層および保護膜層の組成が異なる。いくつかの実施形態では、剥離層と保護膜層が異なる圧密温度を有するように、異なる組成を選択することができる。具体的には、剥離層がより高い圧密温度を有し、剥離層を低密度で実質上圧密させずに、保護膜を緻密化させることができる。異なる組成は、異なるドーパントレベル、ドーパント組成、および/または異なるホスト材料を含む場合がある。保護膜層の圧密と剥離層の実質上の非圧密の結果、剥離層を破碎するのに利用可能な剥離層と保護膜材料間の実質上の密度差につながりうる。隣接層を異なる密度の材料に処理するために異なる圧密温度を使用し、剥離層を破碎させることは、Bryanの米国特許第6,788,866号「層材料および平面光学装置」にさらに記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

10

【0042】

ただし、いくつかの実施形態では、剥離層は、密度ではなく組成の具体的な特性を通じて機能を果たす。具体的には、剥離層の組成は、さらなる処理が剥離層を除去する、あるいは剥離層に損傷を与えることができるように、保護膜層とは異なる組成とする。たとえば、剥離層は、保護膜材料を剥離するように溶解することのできる可溶性材料から形成可能である。無機物組成の範囲は、剥離組成に好適である。たとえば、金属塩化物または金属窒化物は、未反応金属化合物の塗布がプロセス中に蒸着されるように、追加のいかなる反応物なしにエアロゾルを用いて蒸着させることができるが、別の実施形態では、剥離層組成が塗布ストリーム内の反応生成物であってもよい。可溶性の無機物組成は、妥当な密度で蒸着させることができる。電気化学セルの要素の生成に光反応性粉体被覆蒸着を用いる可溶性の無機物組成の蒸着は、Horneらの同時係属米国特許出願第10/854,931号「電気化学セル製造のための反応性蒸着」に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

20

【0043】

よって、剥離層は、所望の組成および構造を有する保護膜材料を剥離する機構を提供することができる。いくつかの実施形態では、保護膜材料は、シリコン/ゲルマニウムベース半導体構造を備えることができる。材料は、選択された量および組成のドーパントを備えていてもいなくてもよい。適切な処理ステップは、最終的な装置を形成するための所望の目的と処理の簡便性に応じて、基板からの剥離前または後に実行することができる。

30

【0044】

大面積の薄層シリコン/ゲルマニウムベース半導体のいくつかの実施形態では、独立型構造は、少なくとも約900平方センチメートルの面積を有することができる。同様に、シートは、わずか約100ミクロンの平均厚を有することができる。大面積と薄さを利用して、材料のコストと消費量を削減しつつ、独自の方法で高機能装置を形成することができる。さらに、いくつかの実施形態では、薄シリコン/ゲルマニウム半導体層の厚さは、少なくとも約2ミクロンであってよい。

【0045】

追加のまたは別の実施形態では、1つまたは複数の薄型元素態シリコン/ゲルマニウム構造は、最終的な所望の構造の形成を促進することのできる別の層と結合可能である。好適な結合層は、シリコン組成、ゲルマニウム組成、および/または他の無機物組成を備える組成であってもよい。たとえば、層は、半導体の一面または両面上の電氣的絶縁層であってもよい。結合層は、剥離層に対してシリコン/ゲルマニウムベース半導体の層の上か下のいずれかに形成することができる。結合層の厚さと組成は通常、構造の所望の用途に基づき選択される。

40

【0046】

半導体シートに基づく装置の形成のために、構造は通常、装置の元素を形成する適切な局所的特徴を有するように操作される。具体的には、シリコン/ゲルマニウムベース半導体構造をパターン化することが望ましい可能性がある。このパターニングは、その後の装置形成を簡易化することができる。それらの特徴は、シリコン/ゲルマニウムベース半導体シートの修飾および/または構造上の材料の蒸着によって、パターン化することができ

50

る。シートの修飾は、組成上の変更および／または物理的な変更に関連することができる。たとえば、いくつかの実施形態では、シートは、シートに沿って特定の位置でドーブすることができる。シート上の材料の蒸着に関しては、半導体シートに沿った選択された位置上に適切な材料を蒸着して、装置の要素を形成することができる。シート上の任意の構造上の添加は、光反応性蒸着または任意の他の適切な蒸着アプローチを用いて実行することができる。特に、インクジェット印刷などの印刷プロセスを、ドーパント組成を具体的な位置で蒸着して、シリコン／ゲルマニウムベース半導体シートを修飾するドーパントを提供する、および／または、半導体層内に処理可能なポリシランなどの組成を提供するために使用することができる。

【0047】

反応性蒸着に関して言えば、基層上にシリコン／ゲルマニウムベース半導体のストライプ、島などを形成することが望ましい可能性がある。基層が剥離層に隣接して形成された場合、パターン化されたシリコン／ゲルマニウムベース半導体構造を、基層とシリコン／ゲルマニウムベース半導体構造間の別の材料の有無にかかわらず、基層上に形成することができる。もしくは、基層上のシリコン／ゲルマニウム層は、シリコン／ゲルマニウムベース半導体層の蒸着後にエッチングなどによってパターン化することもできる。このエッチングは、加熱処理ステップの前、後、または途中に実行することができる。シリコン／ゲルマニウムベース半導体層が剥離層に隣接しており、結合層がシリコン／ゲルマニウムベース半導体層上に配置される場合、パターンングは、可溶性材料の使用による蒸着中、あるいは、エッチングなどの使用による剥離層からの除去後に実行することができる。

【0048】

いくつかの実施形態では、構造は、シリコン／ゲルマニウムベース半導体層のそれぞれの側に基層と結合層の両方を備えることができる。また、基層および／または結合層は、結果として生じる装置において機能上の役割を提供してもしなくてもよい。よって、基層または結合層を形成する能力は、選択された装置および／または特定の装置のために改良された構造の形成にとって相当な処理上の利点を提供することができる。

【0049】

追加のまたは別の実施形態では、シートは支持面と関連して切断し、切断シートの部分間に絶縁ギャップを形成することができる。いくつかの実施形態では、保護膜構造の切断は、保護膜構造が剥離層で基板から分離される前および／または後に実行することができる。関連実施形態の場合、基板表面が重大な損傷を受けないように、剥離層が保護膜構造の切断中に基板の保護を提供することができる。別の実施形態では、半導体層が永久基板への蒸着後に切断されて、生成物に組み込むための構造を形成することができる。別の実施形態では、シートは、剥離層による剥離を通じて、受け取る基板への移送後に切断される。受け取る基板は、永久基板でも一時的保持構造でもよい。

【0050】

上述したように、いくつかの実施形態では、シリコン／ゲルマニウムベース半導体シートは剥離層なしで基板上に形成されるため、結合構造は結果として生じる生成物状に形成されうる。たとえば、太陽電池モジュールの形成のために、基板は、シリコン／ゲルマニウムベース半導体シートを上形成した薄 SiO_xN_y 不活性化層を有する可能性があるシリカガラスであってもよい。露出面はさらにパターンングなどで処理されて、生成物へ組み込む素子を形成し、たとえば、結果的に構造は完全な太陽電池モジュールへと処理されうる。

【0051】

剥離層上に形成される保護膜構造は通常、特定の装置へ組み込むための材料を準備する1つまたは複数の処理ステップを受けることができる。これらの追加の処理ステップは、基板に装着される保護膜構造または剥離層で分離される構造で実行することができ、あるいは、いくつかの処理ステップは基板に装着される構造で実行され、いくつかの処理ステップは基板から分離される構造で実行される。圧密／焼きなましのための加熱処理ステップの前、後、および／または途中にエッチングまたは他の後蒸着パターンングを実行する

ことができる。

【0052】

追加の処理は、独立型薄層と保持面との連結を含むことができる。保持面は、使用のために装置内の薄層の最終位置にあってもよいし、あるいは、1つまたは複数の処理ステップの実行を簡易化するために一時的に配置されてもよい。保持面が一時的である場合、薄層は接着剤などで保持面に一時的に固定することができる。保持面の連結は、特定の処理ステップ中に薄型構造を機械的に安定させることができる。

【0053】

太陽電池セルおよび他の適切な装置の形成のために、材料内の光路長を増大させるために上面および/または下面にテクスチャを施すことが望ましい。テクスチャは、テクスチャ加工基板への蒸着で、テクスチャ加工基板に導入することができる。もしくは、テクスチャは、蒸着プロセス、あるいはその後のエッチングまたは他の表面修飾ステップ中に蒸着面に導入することもできる。テクスチャはランダムでも、疑似ランダムでも、あるいは規則的でもよい。後の層に粗いテクスチャを与えるために、剥離層の多孔率を利用することもできる。

【0054】

薄い大面積シリコン/ゲルマニウムベース半導体シートが利用可能であると、これらの半導体シートに基づき、大型の高効率ソーラーセル、ディスプレイ、および他の装置が生成される。個々のソーラーセルを、ソーラーセルパネルの形成の一環として大型シートから切断することができる。ソーラーセルパネルでは、複数の個々のセルが、並列および/または直列に接続される。直列に接続されたセルは電位を追加するため、パネルの出力電圧を増大させる。並列に接続された任意のセルは、電流を増大させる。パネル上に適切に位置決めされたセルは、適切な導電体を用いて電氣的に接続される。この有線太陽電池パネルはその後、外部電気回路に適切に接続することができる。

【0055】

太陽電池モジュールを形成するため、基層または関連層などの追加層は、シリコン/ゲルマニウムベース半導体のみの1つまたは複数の層、および/または、ドーブしたシリコン/ゲルマニウムに基づきpドーブされたおよび/またはnドーブされた半導体層を形成するドーパントを伴う層を有する構造に組み込むことができる。概して、ソーラーセルは、電流コレクタと結合される接点の部分を形成する大量半導体およびドーブ領域を有する。選択された追加層は、前面、後面、またはその両方で不活性化層としての機能を果たすことができる。不活性化層は反射防止層としての機能も果たすことができる。

【0056】

シリコン、ゲルマニウム、炭化シリコン、またはその合金に基づく太陽電池セルは、p型半導体およびn型半導体の接合を組み込む。逆極性の電流コレクタ間の電流の流れは、有益な作業のために使用することができる。電子と正孔は適切な電流コレクタに流れる前に再結合することができるため、プロセスの効率は部分的には再結合速度に依存する。再結合後、光発生された電子正孔対は、有益な作業のために利用できない。本明細書に記載のプロセスは、太陽電池セルにとって望ましい材料の形成に好適である。より薄い半導体構造を利用すると、材料とそれに対応するコストが節減される。ただし、半導体が薄すぎれば、シリコンは多くの光を捕捉しない。よって、厚さがわずか100ミクロン、少なくとも2ミクロンのシリコン/ゲルマニウムベース半導体を有する利点がある。

【0057】

さらに、シリコン/ゲルマニウムベース半導体の薄型シートは、ディスプレイ要素にとって有益な基板を提供する。特に、半導体シートは、薄膜トランジスタおよび/または他の集積回路要素の形成のための基板であってもよい。よって、薄半導体シートは、各画素に対応付けられる1つまたは複数のトランジスタを有する大型フォーマットディスプレイ回路とすることができる。結果として生じる回路は、ガラスプロセスでシリコンによって形成される構造を置き換えることができる。

【0058】

10

20

30

40

50

概して、本明細書に記載の半導体シートは、材料の使用を低減し、簡便な処理フォーマットを提供する装置の範囲を形成するコスト効率の良いアプローチをもたらす。材料の均一度と生成速度は、効率的でコスト効率の良い商用生成にとって重要なパラメータである。半導体シートが有効な形式の追加処理を受け入れやすいことで、一連の集積回路および他の構造の有効な形成に適したシートが製造される。

【0059】

反応物流内の生成物合成

光反応性蒸着は、他の流反応物システムと同様、一般的に流を反応チャンバに導く反応物搬送装置を備える。光反応性蒸着は、蒸着される際、あるいは追加処理の際に広範囲の組成と材料特性を有する塗布材料を生成するための貴重なツールである。反応物流の反応は、反応チャンバ内で生じる。反応を駆動する放射ビーム、たとえば、光線を使用すると、生成物流の高均一度を導く局所的な反応ゾーンが生じる可能性がある。反応ゾーンを超えると、流は、生成物組成（固体粒子、溶融粒子、および／または蒸気）、未反応物、反応副産物、および不活性ガスを備えることがある。生成物流は、蒸着表面まで継続し、そこで生成物組成の少なくとも一部が塗布として流から捕獲されることができる。

10

【0060】

反応物の流への継続的供給と、反応過程中的流からの生成物組成の除去とは、流反応物システム内の反応プロセスを特徴づけるが、反応および／または蒸着は、たとえば、基板を配置する、反応物組成を変更する、あるいは他の処理の検討などのために、適切なインターバルで遮断することができる。よって、正味の流は、一般的に反応物搬送装置に接続される導入ノズルから通常ポンプを通して接続されるベントまで通過する。正味の流は概念的に、反応物流は光反応ゾーンから上流に、生成物流は光反応ゾーンから下流に、光反応ゾーンで分割することができる。これらの概念ゾーンは通常、明確に定義される境界を持たなくてよいが、いずれかの点で、生成物が生成物流／ストリームを形成するために存在し、反応物を反応させる前に、生成物が反応物流／ストリーム内に存在しないことは明らかである。

20

【0061】

光反応性蒸着は、レーザ熱分解内での粒子生成、粒子合成のための光駆動流プロセスのために開発された、生成物組成多用途性を組み込むことができる。特に、一連の粒子組成と構造で粒子を形成する多用途性は、組成と構造における類似の範囲での光反応性蒸着による塗布の形成に適合させることができる。

30

【0062】

レーザ熱分解は、強放射線、たとえば、光線によって駆動され、放射線によって定義される狭い反応領域を残した後で生成物粒子を急冷する化学反応の流れを示す、標準的な専門用語である。ただし、その名称は、強い非干渉光またはその他の放射ビームなどの非レーザ源からの放射線がレーザと置き換えられるという点で誤った名称である。また、反応は、高温加熱分解の意味での熱分解ではない。レーザ熱分解反応は、反応物の発熱燃焼によって熱的に駆動されるだけではない。実際、いくつかの実施形態では、レーザ熱分解反応は、熱分解炎と著しく対照的に、反応時に可視光の発光が観察されない条件下で行うことができる。

40

【0063】

反応条件は、光反応性蒸着によって生成される組成の質を判定することができる。光反応性蒸着の反応条件は、組成とそれに応じた塗布を所望の特性で生成するために比較的精密に制御することができる。特に、生成物流の特徴は、流から形成される塗布の特性に影響を及ぼすが、基板の温度や塗布パラメータなどの他の要因も塗布の特性に影響を及ぼす。

【0064】

たとえば、反応チャンバ圧、流速、反応物の組成および濃度、放射強度、放射エネルギー／波長、反応ストリーム内の不活性希釈ガスの種類と濃度、反応物流の温度は、たとえば、反応ゾーン内の反応物／生成物の飛行時間、および生成物流内の生成物組成に再結合

50

する原子種の利用可能性を変更することによって、生成物流の組成や他の特性に影響を及ぼすことができる。よって、特定の実施形態では、所望の生成物流特性をもたらすように、具体的な反応条件を制御することができる。生成物流の特定の種類を生成する適切な反応条件は通常、特定の装置の設計に依存する。特定の装置で選択された塗布を生成するために使用される具体的な条件は、適切な実験に基づく調節と共に、本明細書で概説した一般原理に基づき判定することができる。さらに、反応条件と結果的に生じる組成との関係に関する一般的な観察を行うことができる。

【0065】

反応物流の速度は、塗布密度に影響を及ぼす可能性がある。塗布パラメータを判定する際の別の重要な要因は、生成物流内の生成物組成の濃度である。生成物流内の濃縮生成物組成の総濃度と相対濃度を低下させると、粒子成長速度は遅くなり、粒子は小さくなる。濃縮生成物の相対濃度は、非濃縮、たとえば、不活性の組成での希釈、あるいは濃縮生成物と非濃縮組成との固定比での圧力変動によって制御することができ、圧力低下は通常、総濃度の減少を導く。また、異なる生成物組成は、生成物流内での異なる速度で融合する傾向があり、したがって塗布密度に影響を及ぼす可能性がある。要約すると、塗布パラメータは、塗布密度を調節するように選択することができる。

10

【0066】

関連する材料は通常、たとえば、非結晶材料、結晶材料、およびそれらの組み合わせだが、シリコン/ゲルマニウムベース半導体材料の場合、結晶材料が特に関連する。光反応性蒸着では、塗布パラメータ、たとえば、基板表面の性質が、塗布の結晶または非結晶構造に影響を及ぼす可能性がある。

20

【0067】

反応プロセスにおいて所望の組成を形成するため、1つまたは複数の前駆体は、1つまたは複数の金属/半金属元素だけでなく、所望の組成を形成する任意の二次的元素を供給する。ドーパントの有無にかかわらず、シリコン/ゲルマニウムベース半導体を蒸着するのに特別に関連するが、結合層および/または剥離層は、選択された二次的元素の組成を備えることができる。二次的元素は、たとえば、炭素、窒素、シリコン、リン、硫黄などの、結果として生じる生成物組成に統合することのできる非金属/半金属元素である。反応物流は通常、所望の金属と、さらに、または代替的に、半金属元素および任意の選択された二次的元素を備えて、ホスト材料、および任意で、特定の生成物組成を生成する適切な割合でドーパント/添加剤を形成する。

30

【0068】

反応物流の組成は、組成および特性に関する所望の生成物材料を生成するために、反応条件と共に調節することができる。特定の反応物および反応条件に基づき、元素は生成物への組込、すなわち、未反応材料に対する生成量に関して効率が異なるため、生成物組成は反応物流として金属/半金属元素と同じ比率を有していなくてもよい。ただし、各元素の組込量は、反応物流における元素量の関数であり、組込効率は所望の組成を得るため、本明細書に記載の教示に基づき実験的に推定されることができる。本明細書に記載の放射線駆動反応用の反応物ノズルの設計は、高反応物流内の高生成量のために設計される。さらに、追加の適切な前駆体が、任意の所望のドーパント/添加剤要素を供給することができる。

40

【0069】

組成に関して言えば、半金属は、金属および非金属の中間的な、あるいはそれらを含む化学的特性を発揮する元素である。半金属元素は、シリコン、ゲルマニウム、ボロン、ヒ素、およびテルリウムを含む。グループIb、IIb、IIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb、およびVIIIbの元素は遷移金属と称される。グループIのアルカリ金属、グループIIのアルカリ土類金属、および遷移金属に加えて、他の金属は、たとえば、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、スズ、鉛、ビスマス、およびポロニウムである。非金属/半金属元素は、水素、希ガス、炭素、窒素、酸素、フッ素、リン、硫黄、塩素、セレンウム、臭素、およびヨウ素を含む。

50

【0070】

光反応性蒸着は、ガス／蒸気相反応物で実行することができる。金属／半金属前駆体組成などの多くの前駆体組成を、ガス／蒸気として反応チャンバに供給することができる。ガス搬送用の適切な前駆体組成は通常、妥当な蒸気圧、すなわち、所望量の前駆体ガス／蒸気を反応物流に得るのに十分な蒸気圧で組成を含む。液体または固体の前駆体組成を保持する容器は、加熱（冷却）して、所望により、前駆体の蒸気圧を上昇（低下）させることができる。固体前駆体は通常、加熱されて十分な蒸気圧を生成する。キャリアガスは、所望量の前駆体蒸気の搬送を簡易化するように液体前駆体内で泡立たせることができる。同様に、キャリアガスは、前駆体蒸気の搬送を簡易化するように固体前駆体上を通過させることができる。代替的に、またはさらに、液体前駆体は、選択された蒸気圧で組成を供給するようにフラッシュ蒸発器に導くことができる。非ガス前駆体の流を制御するのにフラッシュ蒸発器を使用すると、反応チャンバへの前駆体搬送が高レベルに制御される。

10

【0071】

ただし、ガス／蒸気相反応物のみの使用は、いくつかの元素にとって便利な種類の前駆体組成を特定することに関して困難な可能性がある。よって、金属／半金属前駆体などの前駆体を含むエアロゾルを、流光駆動反応のために反応チャンバに導入する技術が開発されている。流反応システム用の高度なエアロゾル搬送装置は、Gardnerらの米国特許第6,193,936号「反応物搬送装置」にさらに記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。これらの反応物搬送システムは、光反応性蒸着に合わせて適合させることができる。いくつかの実施形態では、エアロゾルは、ガス流に同伴されて、不活性ガスおよび／またはガス反応物を備えることができる。

20

【0072】

エアロゾル搬送装置を用いて、固体前駆体組成は溶媒内で組成を溶解させることによって、搬送することができる。もしくは、粉末前駆体組成を、エアロゾル搬送のために液体／溶媒に拡散させることができる。液体前駆体組成は、純液体からのエアロゾル、複数液体拡散、または溶液として供給することができる。エアロゾル反応物は、十分な反応物処理量を得るために使用することができる。溶媒／分散剤は、結果として生じる溶液／分散剤の所望の特性を得るために選択することができる。好適な溶媒／分散剤は、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、他の有機溶媒、およびそれらの混合物である。溶媒は、結果として生じる塗布が所望の純度を有するように、所望のレベルの純度を有するべきである。イソプロピルアルコールなどのいくつかの溶媒は、CO₂レーザが光源として使用される場合、追加の吸光組成が反応物流内で必要とされないように、CO₂レーザからの赤外線の重要な吸収剤である。

30

【0073】

エアロゾル搬送の場合の前駆体組成は、通常、約0.1モルより大きい範囲の濃度の溶液で溶解する。概して、溶液中の前駆体の濃度を高めると、反応チャンバを通る反応物の処理量が増大する。ただし、濃度が高まるにつれ、溶液は粘性が高まるので、エアロゾルは所望するよりも大きなサイズの滴を有する場合がある。よって、溶液濃度の選択は、好適な溶液濃度を選択する際の要因のバランス取りを含むことができる。光反応性蒸着用のエアロゾル反応物の使用は、Horneらの米国特許第6,849,334号「光学材料および光学構造」にさらに記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

40

【0074】

概して、金属／半金属元素は、特に複数の金属／半金属元素を含む実施形態の場合、蒸気としてすべて、エアロゾルとしてすべて、あるいはその任意の組み合わせとして供給することができる。複数の金属／半金属元素がエアロゾルとして供給される場合、前駆体は、単独エアロゾルとして反応物流への搬送のために単独の溶媒／分散剤内で溶解／拡散させることができる。もしくは、複数の金属／半金属元素が、エアロゾルに別々に形成される複数の溶液／分散剤内で供給されることができる。便利な前駆体が共通の溶媒／分散剤で容易に溶解／拡散しない場合、複数のエアロゾルの生成が役立つ可能性がある。複数のエアロゾルは、共通ノズルを通じて、反応チャンバへの搬送のために共通のガス流に導入

50

することができる。もしくは、エアロゾルおよび／または蒸気反応物の反応チャンバへの別々の搬送のために複数の反応物入口が使用されて、反応物が反応ゾーンに入る前に反応チャンバ内で混合することができる。

【0075】

いくつかの実施形態では、生成物組成は、1つまたは複数の非（金属／半金属）元素をさらに備えることができる。たとえば、酸化物の形成が目的である場合、酸素源が反応物流内に存在することができる。酸素源は、1つまたは複数の酸素原子を備える場合、金属／半金属前駆体自体であってもよい、あるいは、二次的反応物は酸素を供給することができる。反応器内の条件は、酸化物材料を生成するのに十分酸化しているはずである。同様に、反応物流は、窒化物の形成のために窒素源を備えることができる。

10

【0076】

概して、二次的反応物は、いくつかの実施形態では、反応チャンバ内の酸化／還元条件を変更する、および／または、非金属／半金属元素またはその一部を反応生成物に与えるために使用することができる。酸化物の形成のための酸素源としての役割を果たす好適な二次的反応物は、たとえば、 O_2 、 CO 、 N_2O 、 H_2O 、 CO_2 、 O_3 など、およびそれらの混合物である。分子酸素を空気として供給することができる。いくつかの実施形態では、金属／半金属前駆体組成は、生成物粒子内の酸素の全部または一部が金属／半金属前駆体によって与えられるように、酸素を備える。好適な窒素源は、たとえば、 NH_3 である。好適な炭素源は、たとえば、 C_2H_4 または一連の他の炭化水素である。同様に、エアロゾル搬送のために溶媒／分散剤として使用される液体は、同様に、二次的反応物の反応に寄与することができる。すなわち、1つまたは複数の金属／半金属前駆体が所望の二次的要素を有する、および／または、溶媒／分散剤が酸素を含む場合、生成物組成のための二次的要素を供給するために別の二次的反応物が必要とされない可能性がある。

20

【0077】

生成物流内で元素を形成するには、反応ゾーン内の条件を、適切に還元するように調節することができる。これは、金属／半金属前駆体の性質に鑑み、二次的反応物のバランスを通じて達成可能である。 H_2 、 C_2H_4 などの好適な還元剤を、反応物流に含めることができる。さらに、シリコン、ゲルマニウム、および他の元素の元素態は、シラン（ SiH_4 ）、ゲルマン（ GeH_4 ）などの分解などの分解反応によって形成することができる。

【0078】

光反応性蒸着は、レーザまたはアークランプなどの他の強放射線源を用いて、様々な光学周波数の放射線で実行することができる。便利な光源は電磁スペクトルの赤外線部分で動作するが、スペクトルの可視の紫外線または赤外線領域などの他の波長も使用することができる。エキシマレーザは紫外線源として使用することができる。 CO_2 レーザは特に有益な赤外線源である。反応物流に含めるための赤外線吸収剤は、たとえば、 C_2H_4 、イソプロピルアルコール、 NH_3 、 SF_6 、 SiH_4 、および O_3 である。放射線吸収剤（赤外線吸収剤など）が放射ビームからのエネルギーを吸収して、エネルギーを他の反応物に分配して熱分解を駆動することができる。

30

【0079】

概して、光線から吸収されたエネルギーは、制御された条件下で発熱反応により通常生成される熱よりも何倍もの速い速度で温度を上昇させる。光反応性蒸着では、レーザ熱分解プロセスと同様、反応プロセスは、エネルギー源が反応を開始させるが、反応は発熱反応によって発せられるエネルギーで駆動される燃焼反応器でのプロセスと質的に異なる。

40

【0080】

よって、反応は、反応によって発せられるエネルギーによってではなく、放射ビームから吸収されるエネルギーによって駆動されるため、光反応性蒸着は従来の熱分解ではない。特に、反応物の自発的反応は通常、有意に進行せず、仮にあったとしても、放射ビームと反応物流の交差点からノズルに向かう反応物流へと退却する。必要であれば、流は、反応ゾーンが限定されたままであるように修正することができる。燃焼反応器では通常、境界はなく、適切に定義された反応ゾーンはない。反応ゾーンは大きく、反応物の滞留時間

50

は長い。燃焼反応器では、より低い熱勾配が通常存在する。

【0081】

対照的に、レーザ/光駆動反応は、極めて速い加熱速度を有する。生成物組成は通常、反応ゾーンの放射パワーと流内の放射線吸収剤の量とに依存する。反応物流の組成と反応ゾーン内の光強度を制御することによって、反応生成物は、再現可能に制御することができる。反応ゾーン内の有効温度は、広範囲、たとえば、約200～約3000の範囲にわたり制御することができる。光反応性蒸着では、反応ゾーンは多くが光線と反応物流が重複するが、反応の精密な特徴に応じて、たとえば光線を超えて数ミリメートル拡大することができる。

【0082】

不活性遮蔽ガスは、反応物チャンバ成分と接触する反応物と生成物のモル量を低減するために使用することができる。不活性ガスは、キャリアガスおよび/または反応モジュラータとして反応物流に導入することもできる。適切な不活性ガスは通常、たとえば、Ar、He、およびN₂を含む。

【0083】

本明細書に記載の反応物搬送構造に基づく生成物生成速度は、1時間当たり約5グラムの反応生成物～1時間当たり約10キログラムの所望の反応生成物までの範囲で、生成物生成速度を生じることができる。具体的には、本明細書に記載の装置を用いて、塗布は、少なくとも約10g/hまで、別の実施形態では、少なくとも約100g/h、別の実施形態では、少なくとも約250g/h、追加の実施形態では、少なくとも約1キログラム/時間(kg/h)、一般には少なくとも約10kg/hまでの範囲で、生成物生成速度を達成することができる。当業者であれば、これらの明確な生成速度の間の中間の生成速度が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。生成物生成の例示速度(1時間当たりに生成されるグラム単位で)は、少なくとも約5、10、50、100、250、500、1000、2500、5000、または10000の範囲である。

【0084】

概して、これらの高生成速度は、生成物組成に組み込まれる流内の金属/半金属原子核の部分によって測定されるように、高塗布均一度と比較的高い反応生成量を獲得しつつ達成することができる。その部分は高密度塗布に組み込まれる。概して、反応生成物量は、制限的な反応物に基づき少なくとも約30パーセント、別の実施形態では、少なくとも約50パーセント、別の実施形態では、少なくとも約65パーセント、別の実施形態では、少なくとも約80パーセント、追加の実施形態では、制限的な反応物に基づき少なくとも約95パーセントの範囲であり、通常、反応物流において金属/半金属原子核である。当業者であれば、これらの具体的な値内の生成物生成速度と生成量の追加の値が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。

【0085】

材料蒸着

光反応性蒸着では、生成物組成の非常に均一な流が、塗布されるべき基板に向かって方向づけられる。結果として生じる塗布は、選択された構造に応じて、基板全体の塗布として形成されることができる、あるいはパターン化されることができる。さらに、塗布は、加熱処理またはエッチングなどのその後の処理を通じて修飾することができる。塗布パラメータは、所望の塗布特性を得るために変更することができる。

【0086】

光反応性蒸着プロセスを用いて、粉体被覆を形成することが望ましい可能性がある。光反応性粉体被覆蒸着などでは、粒子は、比較的低密度の高多孔性構造である煤またはスノーとして蒸着される。粒子は、流内の核生成と急冷プロセスから生じる。粉体被覆は、組成を変更する、または材料を所望の形式に圧密することに関して、粉体被覆に対する追加処理が望まれる。さらに、粉体被覆の形成は、剥離層などの形成に有益な場合がある。いくつかの実施形態では、粉体被覆の形成は、反応チャンバ内の所望の処理条件を使用した結果である場合がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

さらに、光反応性高密度蒸着は驚くべきことに、反応流から直接高密度塗布を直接形成する能力を提供する。さらに、光反応性蒸着は、他のアプローチに対して、比較的広範囲の密度に制御可能であるという利点を備える。概して、光反応性蒸着は、均一度および特性に関して塗布の質を犠牲にせずに、特定の密度で高速で生成物を塗布に供給することができる。

【 0 0 8 8 】

光反応性蒸着は、結晶材料のより高密度な塗布の蒸着に関する追加の利点を提供することができる。粒子の蒸着では、塗布内の相互作用の前に、粒子内では短い範囲の組成の順番が固定している。表面上の粒子間の相互作用は通常、周辺に対して粒子を整理するほど十分活動的ではない。全体構造は結晶粒子であっても長い範囲の秩序を有しないため、多結晶材料が結果的に生じる。流内の反応パラメータは、粒子が非結晶であるか結晶であるかを判定する。光反応性蒸着によって形成される粉体被覆を緻密化する圧密プロセスは、材料の長い範囲の秩序化を変更するのに有効であってもなくてもよい。

10

【 0 0 8 9 】

光反応性蒸着では、結果として生じる塗布は、非結晶（短い範囲の秩序のみ）、多結晶（領域内）、あるいは結晶であってもよい。高密度塗布を形成する塗布プロセスに関しては、蒸着速度、生成物流速度、不活性ガス濃度、基板温度、流の温度、光反応ゾーンに対する基板の方位、および他の反応パラメータは、結果として生じる塗布の結晶度特性を選択するように、実験に基づき調節することができる。さらに、基板構造は、塗布構造に影響を及ぼすことができる。概して、いかなる密度塗布の蒸着のための光反応性蒸着でも、後蒸着処理が、結晶度および他の特性に対して塗布の形式を変更することができる。

20

【 0 0 9 0 】

光反応性蒸着プロセスでは、より高密度な塗布を形成するため、基板を光反応ゾーンのより近くに配置し、光強度を高め、および/または流速を速めることができる。シランからシリコンを生成するには、反応物流内のシランの量を増加すると、炎の温度が上がり、より高密度な塗布を導くことができる。また、蒸着材料の流温度よりも低く保ちながら、基板を相当の温度に加熱することができる。他の塗布パラメータも、塗布プロセスの性質に影響を及ぼす場合がある。塗布パラメータに対するこれらの予言的傾向と共に、特定の反応器装置の場合、高密度塗布蒸着を実行するため、本明細書の教示に基づき反応パラメータを調節することができる。

30

【 0 0 9 1 】

概して、光反応性蒸着は、反応生成物が次に基板に蒸着される反応ゾーンで放射ビームと交差する流れる反応物流を含む。光反応性蒸着では、基板の塗布を反応チャンバ内で実行することができる。基板は反応ゾーンから流を捕捉して、表面で生成物組成を直接捕捉する。

【 0 0 9 2 】

適切に定義されたレーザ反応ゾーンは、均一な塗布特性をもたらす均一な生成物流を結果的に生じることができる。均一な生成物組成形成は結果的に、均一な蒸着と再現可能な蒸着をもたらすことができる。蒸気反応物の場合、反応物搬送にフラッシュ蒸発器を使用すると、化学的搬送の均一度を向上することができ、生成物流とそれに応じた塗布の均一度をさらに向上させることができる。さらに、二次元で基板を走査して層を形成する必要がある他の方法とは全く異なり、細長い反応物導入は、多数のストライプを縫い合わせる必要がないように生成物流を1回または数回通過させて均一な塗布層を蒸着することができる。

40

【 0 0 9 3 】

塗布プロセス用のこの反応物搬送装置の設計を適合させる際、細長い反応物導入のサイズは、塗布されるべき基板のサイズに基づき選択することができる。いくつかの実施形態では、基板全体が生成物流の1回の通過で塗布されるように、反応物導入は、幅などの基板全体の直径または他の寸法と同じサイズかやや大きくすることができる。概して、細長

50

い反応物導入を有する流れる反応物の反応器装置は、チャンバ壁の汚染を低減し、生成能力を増大し、資源を有効に利用するように設計することができる。さらに、遮蔽ガスの適切な流は、反応チャンバを通る流ストリーム内の反応物および生成物を限定することができる。高処理量の反応物は、放射線（たとえば、光）エネルギーを有効に利用する。ガス／蒸気反応物および／またはエアロゾル反応物の搬送は、細長い導入を通る搬送のために適合されて、反応器を通るシート流を形成することができる。

【 0 0 9 4 】

光反応性蒸着では、生成物組成の生成および／または蒸着速度は、多数の要因（たとえば、利用される開始材料、所望の反応生成物、反応条件、蒸着効率など、およびそれらの組み合わせ）に応じて実質的に変動させることができる。生成される生成物組成のすべてが基板に蒸着されるとは限らない。蒸着効率に影響を及ぼす他の要因は、たとえば、生成物組成、流の温度、基板温度、および流に対する基板の位置と方位である。

10

【 0 0 9 5 】

相対的な基板運動の適度な速度で、少なくとも約 15 ～ 約 20 パーセントの範囲の塗布効率を達成することができる。すなわち、生成された生成物組成の、約 15 ～ 約 20 パーセントが基板表面に蒸着される。ルーチンの最適化によって、この蒸着効率をさらに向上させることができる。生成物流を通る基板のより緩やかな相対運動で、少なくとも約 40 パーセントの範囲、別の実施形態では、80 パーセント以上もの高さの範囲の蒸着効率を達成することができる。概して、達成可能な生成物生成速度と蒸着効率では、蒸着速度は、少なくとも約 5 g / h r の範囲、別の実施形態では、少なくとも約 25 g / h r の範囲、別の実施形態では、少なくとも約 100 g / h r ～ 約 5 k g / h r の範囲、さらに他の実施形態では、約 250 g / h r ～ 約 2 . 5 k g / h r の範囲で得ることができる。当業者であれば、これらの明確な速度間の塗布効率と蒸着速度が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。生成物蒸着（1 時間あたりに蒸着されるグラムの単位）の例示速度は、少なくとも約 0 . 1、0 . 5、1、5、10、25、50、100、250、500、1000、2500、または 5000 の範囲である。

20

【 0 0 9 6 】

代替的に、またはさらに、互いに対する基板と生成物流の運動速度は、塗布基板の所望の仕様に依りて大幅に変動させることができる。特に、反応チャンバ内の生成物流を通して基板を移動させるアクチュエータアームの設計に基づく装置設計の場合、本明細書に記載されるように、基板を移動させる速度は、1 秒当たり少なくとも約 0 . 001 センチメートル（c m）、別の実施形態では、1 秒当たり少なくとも約 0 . 05 c m、別の実施形態では、1 秒当たり約 1 c m ～ 約 20 センチメートルまたはそれ以上変動させることができる。当業者であれば、これらの明確な範囲内の追加範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。さらに、別の実施形態では、速度は、塗布される基板に対する規模に依りて測定でき、1 分当たり約 0 . 05 基板 ～ 1 秒当たり約 1 基板に変動させることができる。

30

【 0 0 9 7 】

高速と塗布の均一性のために、光反応性蒸着は、大型基板の塗布に非常に適する。いくつかの実施形態では、プロセスは、単独基板に関連して太陽電池パネル全体の材料を形成するのに使用することができる。塗布基板の幅は、少なくとも約 30 センチメートル（c m）、別の実施形態では、少なくとも約 50 c m、追加の実施形態では、少なくとも約 100 c m、さらに別の実施形態では、約 200 ～ 2000 c m でありうる。いくつかの実施形態では、面積は少なくとも約 900 平方センチメートル（c m²）、別の実施形態では、少なくとも約 1 , 500 c m²、別の実施形態では、少なくとも約 2 , 000 c m²、さらに別の実施形態では、約 2 , 500 ～ 約 50 , 000 c m² でありうる。当業者であれば、上記の明確な範囲内の幅および面積の追加の範囲が企図され、本開示に含まれると認識するであろう。

40

【 0 0 9 8 】

光反応性蒸着によって形成される塗布は通常、かなり広い範囲の密度を有することがで

50

きる。粉末塗布は、約 55%未満の密度で形成することができる。本明細書で使用されるように、高密度塗布は、完全に緻密化された質量形状の塗布材料の完全密度に対して、少なくとも約 65%、別の実施形態では少なくとも約 75%、追加の実施形態では少なくとも約 85%、別の実施形態では少なくとも約 95%の密度の塗布を指す。また、いくつかの実施形態では、光反応性高密度蒸着で直接貼付される高密度塗布は、蒸着された際にはほぼ完全、すなわち、100%の密度を有する。高密度塗布は多孔性であってもなくてもよい。概して、多孔性の特徴の存在は、塗布密度と相関関係がある。塗布の多孔率は、ガスが材料に吸収されるかどうかの判定によってガスと共に推定することができる。粒子の BET 表面積測定プロセスを、この目的に適用させることができる。もしくは、固体表面の多孔率の測定に関する別のアプローチは、たとえば、Hellerらの米国特許第 5,373,727号「Miniporopermeameter」に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

10

【0099】

生成物流のシートを使用する適切な実施形態の場合、相対基板運動の選択された速度は通常、所望の塗布均一度を維持しつつ所望の速度で基板を移動させることによって制限される、選択された蒸着速度と所望の塗布厚さとの関数である。基板が生成物流をスweepされる実施形態では、基板を固定ノズルに対して移動させることができる、および/またはノズルを固定基板に対して移動させることができる。光反応性蒸着によるこれらの塗布速度は、同じ塗布の均一度および厚さで対抗する方法で達成可能な速度よりも劇的に速い。参照用の特定の例として、約 10 kg/hrの生成物生成速度では、質量密度の約 60%の粉末密度を前提とすると、8インチの円形ウェハを、約 1秒間に、わずか約 7.5パーセントの蒸着効率で、約 5ミクロンの厚さの高密度塗布で塗布することができる。当業者であれば、塗布速度、蒸着速度、基板上の塗布の所望の厚さと密度の群からの1つまたは複数の変数に基づき、いずれかの変数の簡単な幾何学的原理を計算することができる可能性がある。

20

【0100】

さらに、迅速な生成速度は、塗布間の追加処理の有無にかかわらず、複数の塗布を形成するのに有利に利用することができる。各塗布は、層の全体または一部を覆うことができる。組成は、層内または層間で変更することができる。層間の組成を大きく変更するときは、塗布を開始する前に生成物流が安定するまで数秒間待つのが望ましい可能性がある。

30

【0101】

生成物流のシートを生成する代表的な細長反応チャンバ 100 の設計を図 1 に概略的に示す。このチャンバは、他の反応器要素に関する簡潔性のために塗布要素を表示せずに示し、関連する塗布実施形態に関して後述するような塗布に合わせて適合することができる。反応物導入 102 は主チャンバ 104 につながる。反応物導入 102 は通常、主チャンバ 104 の形状に一致する。主チャンバ 104 は、未蒸着の生成物材料、任意の未反応のガス、および不活性ガスの除去のために、反応物/生成物流に沿った出口 106 を備える。遮蔽ガス入口 108 は、反応物導入 102 の両側に配置される。遮蔽ガス入口は、反応物流の側の不活性ガスのブランケットを形成して、チャンバ壁と反応物または生成物間の接触を防止するのに使用される。

40

【0102】

細長反応チャンバ 104 および反応物導入 102 の寸法は、高効率生成物組成生成のために設計することができる。数キロワット範囲の電力を有する CO₂ レーザを使用する際、反応物導入 102 の妥当な長さは約 5 mm ~ 約 1 m である。反応ゾーンは、反応物流と光線路の交差点の近傍で反応チャンバ内に配置される。

【0103】

管状セクション 110、112 は主チャンバ 104 から延在する。管状セクション 110、112 はウィンドウ 114、116 をそれぞれ保持し、反応チャンバ 100 を通る光線路 118 を画定する。管状セクション 110、112 は、不活性ガスの管状セクション 110、112 への導入のための不活性ガス入口 120、122 を備えることができる。

50

【 0 1 0 4 】

反応物導入 1 0 2 は通常、反応物搬送システムに接続される。図 2 を参照すると、反応物搬送装置の実施形態 1 3 0 は、液体、固体、またはガスであってもよい前駆体化合物の源 1 3 2 を備える。液体または固体反応物の場合、1 つまたは複数のキャリアガス源 1 3 4 からの任意のキャリアガスを、反応物の搬送を簡易化するために前駆体源 1 3 2 に導入することができる。前駆体源 1 3 2 は、液体保持容器、固体前駆体搬送装置、または他の好適な容器であってもよい。キャリアガス源 1 3 4 からのキャリアガスは、たとえば、赤外線吸収剤、不活性ガス、またはその混合物であってもよい。別の実施形態では、前駆体源 1 3 2 は、キャリアガスを必ずしも使用せずに前駆体の選択された蒸気圧を供給することのできるフラッシュ蒸発器である。フラッシュ蒸発器は、前駆体蒸気の選択された部分圧を反応容器に供給することができ、反応チャンバにつながる他の構成要素は、適切であれば、反応チャンバに入る前に蒸気の凝縮を低減または除去するように加熱することができる。よって、複数のフラッシュ蒸発器は、複数の蒸気反応物を反応チャンバに正確に搬送するために使用することができる。

10

【 0 1 0 5 】

前駆体源 1 3 2 からのガス / 蒸気は、管 1 4 2 の単独部分でガス / 蒸気を結合することによって、赤外線吸収剤源 1 3 6、不活性ガス源 1 3 8、および / またはガス反応物源 1 4 0 からのガスと混合させることができる。ガス / 蒸気は、反応チャンバに入る前に十分に混合されるように、反応チャンバから十分な距離を置いて結合される。管 1 4 2 内で結合されたガス / 蒸気はダクト 1 4 4 を通過してチャンネル 1 4 6 に入り、図 1 の 1 0 2 のような反応物導入と流体連通する。

20

【 0 1 0 6 】

追加の反応物前駆体は、液体反応物搬送装置、固体反応物搬送装置、フラッシュ蒸発器、ガスシリンダ、または他の好適な容器でもよい、第 2 の反応物源 1 4 8 からの蒸気 / ガスとして供給することができる。図 2 に図示されるように、第 2 の反応物源 1 4 8 は、管 1 4 2 によって、追加の反応物をダクト 1 4 4 に搬送する。もしくは、第 2 の反応物源は、第 2 の反応物を第 2 のダクトに搬送することができるので、2 つの反応物は別々に反応チャンバに搬送されて、そこで反応物は反応ゾーンまたはその近傍で結合する。よって、複合材料および / またはドーパした材料の形成の場合、相当数の反応物源と、任意で、別個の反応物ダクトを、反応物 / 前駆体搬送のために使用することができる。たとえば、2 5 個もの反応物源および / またはダクトが考えられるが、原則的には、それ以上の数でも使用可能である。大量流コントローラ 1 5 0 は、図 2 の反応物搬送システム内のガス / 蒸気流を調節するのに使用することができる。追加の反応物 / 前駆体も、複合材料の合成のために同様に提供することができる。

30

【 0 1 0 7 】

上述したように、反応物流は、1 つまたは複数のエアロゾルを備えることができる。エアロゾルは、反応チャンバに注入される前に、反応チャンバ内または反応チャンバ外で形成することができる。エアロゾルが反応チャンバへの注入前に生成されれば、エアロゾルは、図 1 の反応物導入 1 0 2 などのガス反応物用に使用される反応物入口と類似の反応物入口を通じて導入することができる。複合材料の形成の場合、追加のエアロゾル生成装置および / または蒸気 / ガス源は、反応物流内の所望の組成を供給するために組み合わせることができる。

40

【 0 1 0 8 】

エアロゾル反応物を搬送するように構成された反応物搬送ノズルの実施形態を図 3 および 4 に示す。導入ノズル 1 6 0 は、下面 1 6 2 で反応チャンバに接続する。導入ノズル 1 6 0 は、導入ノズル 1 6 0 を反応チャンバに固定するために、下面 1 6 2 にボルト固定するプレート 1 6 4 を備える。導入ノズル 1 6 0 は、内側ノズル 1 6 6 と外側ノズル 1 6 8 とを備える。内側ノズル 1 6 6 は、たとえば、ノズルの上にツインオリフィス内部混合噴霧器 1 7 0 を有することができる。好適なガス噴霧器は、イリノイ州ホイートンの Spraying System 社から入手可能である。ツインオリフィス内部混合噴霧器 1 7

50

0 は、エアロゾルとガス組成の薄型シートを生成するファン形状を有する。液体は管 172 を通じて噴霧器に供給され、反応チャンバへ導入するためのガスは管 174 を通じて噴霧器に供給される。ガスと液体の相互作用は、ドロップの形成に役立つ。

【0109】

外側ノズル 168 は、チャンバセクション 176、漏斗セクション 178、および搬送セクション 180 を備える。チャンバセクション 176 は、内側ノズル 166 の噴霧器を保持する。漏斗セクション 178 は、エアロゾルとガス組成を搬送セクション 180 に導く。搬送セクション 180 は、図 3 のインサートに示される矩形の反応物開口部 182 につながる。反応物開口部 182 は、光反応性蒸着のために反応チャンバへの反応物導入を形成する。外側ノズル 168 は、外側ノズルに回収される液体を除去するドレイン 184 を備える。外側ノズル 168 は、反応物開口部 182 を囲む遮蔽ガス開口部 188 を形成する外側壁 186 によって覆われる。不活性遮蔽ガスは、管 190 を通じて導入される。1 つまたは複数のエアロゾル発生器でエアロゾルを細長反応チャンバに導入する別の実施形態は、Gardner らの米国特許第 6,193,936 号「反応物搬送装置」に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

10

【0110】

概して、基板は、反応ゾーンから流れる生成物組成を受け取るために取り付けられる。反応ゾーンから基板までの距離は、所望の塗布結果を得るように選択することができる。いくつかの実施形態では、基板は、放射ビーム縁部、すなわち、放射強度が最大ビーム強度の $1/e^2$ の係数である下流中心点から測定される反応物流ベクトルと共軸のわずかな約 15 センチメートル (cm)、別の実施形態では、約 0.5 mm ~ 10 cm の範囲、別の実施形態では、約 2 mm ~ 約 8 cm の範囲に配置される。当業者であれば、基板距離の明確な範囲内の追加の範囲が企図され、本開示に含まれることを理解するであろう。塗布プロセスは通常、明確に定義された生成物流を所望の基板位置に方向づけることができるという意味で動的である。

20

【0111】

反応チャンバ内で基板塗布を実行する代表的な装置 250 を、図 5 に概略的に示す。反応/塗布チャンバ 252 は、反応物供給システム 254、放射源 256、排気管 258 に接続される。排気管 258 はポンプ 260 に接続されうるが、反応物流自体からの圧力がシステムを通る流を維持することができる。バルブ 262 は、ポンプ 260 への流を制御するのに使用することができる。バルブ 262 は、ポンプ速度とそれに対応するチャンバ圧を調節するのに使用することができる。回収システム、フィルタ、スクラバなど 264 は、基板表面上に塗布されなかった生成物組成を除去するために、チャンバ 252 とポンプ 260 間に配置することができる。

30

【0112】

基板 266 は、生成物組成で基板を塗布するため反応ゾーン 268 から流と接触することができる。基板 266 は、ステージ、コンベヤ 270 などに取り付けられて、流を通過して基板 266 をスweepすることができる。具体的には、ステージ 270 は、ステージ 270 を移動させるアクチュエータアーム 272 または他のモータ装置に接続されて、生成物流を通過して基板をスweepすることができる。生成物が反応ゾーンから出るため、基板表面全体の塗布をスweepするために様々な構造を利用することができる。図 5 に示されるように、アクチュエータアーム 272 は、生成物流を通過して基板 266 をスweepするためステージ 270 を移動させる。ステージ 270 は、ステージ 270 上の基板温度の制御を提供する熱制御特徴を備えることができる。他のステージ、コンベヤなどの設計も、生成物流を通過して基板をスweepするのに利用可能である。

40

【0113】

図 5 は、反応チャンバを通る流が底部から上部へ移動するように底部から搬送される反応物を示す。ただし、最上部からの流を降下させるように、反応物を上部から流すことが望ましい。このトップダウン構造では、重力が蒸着プロセスを支援することができる。

【0114】

50

別の実施形態が、図 6 および 7 の拡大図で示される。基板 280 は、右向き矢印で示されるように、反応物ノズル 282 に対して移動する。反応物ノズル 282 は、基板 280 の真上にある。光路 284 は、路 284 に沿って光線を導く好適な光学素子によって画定される。光路 284 は、ノズル 282 と基板 280 間に配置されて、基板 280 の表面の真上の反応ゾーンを画定する。

【0115】

図 6 および 7 を参照すると、基板が反応ゾーンを走査するにつれ、塗布 286 が形成される。概して、基板 280 はコンベヤ/ステージ 288 上で搬送することができる。コンベヤ/ステージ 288 は図 5 に図示されるように、アクチュエータアームに接続することができる。別の実施形態では、ローラおよびモータ、連続ベルトコンベヤ、または既知の設計を含む、基板を移動させるための任意の様々な設計が、基板を運搬するのに使用することができる。

10

【0116】

いくつかの実施形態では、コンベヤ 288 の位置は、基板 286 から反応ゾーンまでの距離を変更するように調節することができる。基板から反応ゾーンまでの距離を変化させるとそれによって、基板にぶつかる生成物流の温度が変化する。基板にぶつかる生成物流の温度は通常、結果として生じる塗布の特性を変化させる。基板と反応ゾーン間の距離は実験に基づいて調節されて、塗布密度などの所望の塗布特性を生成することができる。さらに、基板を支持するステージ/コンベヤは熱制御特徴を備えるので、基板温度を所望するように高温または低温に調節することができる。

20

【0117】

光反応性蒸着装置の別の実施形態を図 8 ~ 10 に示す。図 8 を参照すると、処理チャンバ 300 は、CO₂レーザに接続される光管 302 と、ビームポンプ（図示せず）に接続される光管 304 とを含む。導入管 306 は、蒸気反応物とキャリアガスを搬送する前駆体搬送システムと接続する。導入管 306 はプロセスノズル 308 につながる。排出移送管 310 は、プロセスノズル 308 から流方向に沿って処理チャンバ 300 に接続する。排出移送管 310 は、生成物濾過チャンバ 312 につながる。生成物濾過チャンバ 312 は、ポンプコネクタ 314 でポンプに接続する。

【0118】

処理チャンバ 300 の拡大図を図 9 に示す。基板キャリア 316 は、プロセスノズル 308 の上方で基板を支持する。基板キャリア 316 は、基板キャリアを移動させるアーム 318 に接続されて、反応ゾーンから生じる生成物流に基板を通過させ、そこで光線がプロセスノズル 308 からの前駆体ストリームと交差する。アーム 318 は、管で遮蔽される直線トランスレータ 319 を備える。入射光ポート 320 は、プロセスノズル 308 と基板間に光線を導くために使用される。本実施形態では、プロセスノズルから遮られない流が、排出移送管 310 につながる排出ノズル 322 へと直接進む。

30

【0119】

基板キャリア 316 およびプロセスノズル 308 の拡大図を図 10 に示す。プロセスノズル 308 の端部は、前駆体搬送 324 用の開口部と、前駆体開口部周囲の遮蔽ガス開口部 326 とを有し、前駆体および生成物流の広がりを制限する。基板キャリア 316 は、プロセスノズル 308 をブラケット 330 に接続する支持 328 を含む。ウェハ 332 は、ウェハ 332 がトラック 336 に沿って取付台 334 内で摺動し、ウェハ 332 を反応ゾーンから流に移動させるように、取付台 334 に保持することができる。後ろ側シールド 338 は、生成物組成の、ウェハ 332 の裏側への制御不能な蒸着を防止する。トラック 336 は直線トランスレータ 319 に接続する。

40

【0120】

塗布構造のいくつかのために、流と基板の交差点は、流の軌道を偏向させる。よって、反応物導入から一直線に出口を配置するのではなく、基板による流の方向の変化を考慮に入れて反応チャンバ出口の位置を選択することが望ましい可能性がある。たとえば、反射された流を出口に導く、および/または、それによって出口の位置を変更するようにチャ

50

ンバの設計を変更することが望ましい可能性がある。

【0121】

光反応性蒸着装置の別の具体的な実施形態を図11に示す。装置350は、CO₂レーザ光源352、反応物搬送システム354、反応チャンバ356、および排出システム358を備える。図12を参照すると、概略図はドーブしたシリコン/ゲルマニウムを形成するいくつかの具体的な反応物を示しているが、本明細書の開示に基づき、他の反応物をさらに加える、あるいは他の反応物と置き換えることができる。

【0122】

図12に図示されるように、反応物搬送システム352は、混合サブシステム366を接合するガス搬送サブシステム362と蒸気搬送サブシステム364とを備える。ガス搬送サブシステム362は、ガスを反応チャンバに搬送するためのガスシリンダなど、1つまたは複数のガス源を備えることができる。図12に図示されるように、ガス搬送サブシステム362は、ボロン前駆体源370、酸素源前駆体372、不活性ガス源374、および吸光ガス源376を備える。ガスは、ガスが混合可能なガスマニホルド378内で混合される。ガスマニホルドは、安全のために圧力解放弁380を有することができる。不活性ガス源374は、外部光源からの光をチャンバ356内に方向づけるのに使用されるチャンバ隣接ウィンドウ/レンズ382、384内に不活性ガスを供給するためにも使用可能である。

【0123】

蒸気搬送サブシステム364は、複数のフラッシュ蒸発器390、392、394を備える。各フラッシュ蒸発器は、好適な量、液体前駆体を供給するために液体容器に接続することができる。好適なフラッシュ蒸発器は、たとえば、MKS Equipment社から購入できる、あるいは容易に入手可能な部品から製造することができる。図12に図示されるように、フラッシュ蒸発器390、392、394は、シリコン前駆体、ゲルマニウム前駆体、およびリン前駆体をそれぞれ供給する。フラッシュ蒸発器は、特定の前駆体の選択された部分圧を供給するようにプログラムすることができる。フラッシュ蒸発器からの蒸気は、蒸気を共通供給線398に導くマニホルド396に方向づけられる。蒸気前駆体は、共通供給線398内で混合される。

【0124】

ガス搬送サブシステム362からのガス成分と、蒸気搬送サブシステム364からの蒸気成分は、混合サブシステム366内で混合される。混合サブシステム366は、ガス搬送サブシステム362と蒸気搬送サブシステム364からの流を混合するマニホルドであってもよい。混合サブシステム366では、異なる蒸気とガスの混合流を様々な圧力で混合することを改良するように入力配向される。混合ブロックは、下方の圧源への逆流を低減するために傾斜した末端を有する。管路400は、混合サブシステム366から反応チャンバ356へとつながる。

【0125】

分離遮蔽ガスシステム406は、反応チャンバ356内の移動ノズルアセンブリに不活性遮蔽ガスを搬送するのに使用することができるが、不活性ガス源374は、移動ノズルの外側セクションに不活性ガスを供給するのに使用することができる。ノズルの外側セクションからの遮蔽ガスは、反応物前駆体ストリームの光反応ゾーンへのガイドとしての役割を果たす。

【0126】

ヒートコントローラ408は、前駆体蒸気の凝縮を低減または除去するために、蒸気搬送サブシステム、混合システム366、および管路400全体で伝導ヒータなどによって熱を制御するのに使用することができる。好適なヒートコントローラは、Omega Engineering社（コネチカット州スタンフォード）製のモデルCN132である。前駆体流全体を、United Instruments社（ニューヨーク州ウエストベリー）製のDX5コントローラによって制御/監視することができる。DX5機器は、1つまたは複数の蒸気/ガス前駆体の流を制御する大量流コントローラ（Mykrolis

10

20

30

40

50

s Corp 社、マサチューセッツ州ビルリカ)と結びつけることができる。このシステム自動化は、Brooks - PRI Automation 社(マサチューセッツ州チェルムスフォード)製のコントローラと統合させることができる。

【0127】

図13および14を参照すると、反応チャンバ356は、チャンバ構造420、ウェハ取付台422、および移動ノズルシステム424を備える。チャンバ構造420はスタンド430上に位置する。チャンバ構造420は、ラッチ434で閉鎖されて固定するハッチ432を備える。チャンバ構造420は、レーザ352からの光を受け取るように配置されるウィンドウ436と、電力計(図示せず)に接続可能な光を出射するためのウィンドウ438も備える。ウィンドウ436は、円柱状レンズなどのレンズを含むことができる。チャンバ構造420は、封止されたポート440、442を通る移動ノズルシステム424と連動する。チャンバ構造420は、4つのベント450、452、454、456を通る排出システム356と連動する。図14を参照すると、チャンバ構造420は、移動ノズルシステム424を有する管路402で反応物搬送システム352(図12)と接続する反応物ポート458をさらに備える。図15を参照すると、バッフル460、462は、流をベント450、452、454、456に誘導する。図14を参照すると、2位置シャッタ478は、ウェハ472を露出(開放)または遮蔽(閉鎖)するように、選択的に開閉させることができる。

10

【0128】

図13~15を参照すると、移動ノズルシステム424は、移動取付台500と駆動システム502を備える。移動取付台500は取付ブラケット504、506、ノズル508、およびミラー取付台510、512を備える。取付ブラケット504、506は、ノズル508およびミラー取付台510、512に接続する。ノズル508は、フランジ514、516で取付ブラケット504、506と接続する。ノズル508は、漏斗セクション520と金属グリッド524を有する矩形セクション522とをさらに備える。漏斗セクションはオリフィス526から矩形セクション522に拡張する。可撓管528はオリフィス526を反応物ポート458と接続するため、ノズルは移動する間も反応物搬送システムに接続されたままである。特定の実施形態では、矩形セクションが、図16の上面図に概略的に示されるように、0.08インチ×4.65インチの寸法の矩形断面を有するが、他の長さや幅の割合も利用可能である。金属グリッド524は、漏斗セクション520から流を分割して、矩形セクション522でより均一な流を提供する。反応器を流すノズル設計は、Gardnerらの米国特許第6,919,054号「流反応器内の反応物ノズル」にさらに記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。図14を参照すると、ミラー取付台510、512はそれぞれ取付ブラケット504、506から延在する。ミラー取付台510、512はそれぞれミラー530、532も備え、たとえば、パラボラまたは円柱状の集束銅ミラーであってもよい。ミラーは水冷式であってもよい。ミラー530、532間の光路は、図14の矢印で示す。ミラー取付台510、512は、支持ブラケット534、536で駆動システム502と接続する。

20

30

【0129】

図13を参照すると、駆動システム502は、デュアル線形マニピュレータ540およびモータ542を備える。一実施形態では、モータは、マニピュレータアームの運動を制御するようにマニピュレータアームに結合する磁石を移動させる。マニピュレータアームが移動すると、結果的にブラケット/ノズルシステムが移動する。動作全体の速度と加速度は、精密に制御することができる。好適なモータは、Pacific Scientific 社(イリノイ州ロックフォード)製のモデルP22NRXB-LNN-NF-00である。図17を参照すると、デュアル線形マニピュレータ540は、モータインタフェースロッド546を有するモータインタフェースブラケット544を備える。モータインタフェースブラケットは図17に図示されるように、第1のシャフト548と第2のシャフト550に接続する。第1のシャフト548は、止め具560と第1の支持シャフト562を備え、第2のシャフト550は、止め具564と第2の支持シャフト566を備え

40

50

る。図 13 および 17 を参照すると、止め具 560、564 は、止め具 560、564 がポート 440、442 に接触するときにデュアル線形マニピュレータ 540 の移動を制限する。支持シャフト 562、566 は、リングで封止されるポート 440、442 内をそれぞれ摺動する。さらに、不活性ガスは、トランスレータアームの後ろから流れて、生成物組成に対して、チャンバを浄化しアームを清浄にすることができる。支持シャフト 562、566 は、図 14 に図示されるように、支持ブラケット 534、536 でそれぞれ移動ノズルシステム 424 と接続する。

【0130】

支持シャフトは、移動ノズルシステム 424 を支持する。さらに、チャンバ 420 は、移動ノズルシステムの支持を助けるように、支持トラックを備えることができる。たとえば、チャンバの各側にガイドレールを含むことができる。ガイドレールは、移動中の均一度を確保するのを助ける。いくつかの実施形態では、アームは、ガイドレール上を転がるフランジ付きのルーロンベアリングを備える。

【0131】

一実施形態では、排出システム 358 は、図 13 に概略的に示されるように、管路 580 を備える。管路 580 は、ベント 450、452、454、456 とそれぞれ接続するチャンネル 586、588、590、592 を備える。排出システム 358 は、フィルタ 594、2 個のインライン Soda sorb (登録商標) (W. R. Grace) 塩素トラップ 596、598 とポンプ 600 をさらに備えることができる。管路 580 はフィルタ 594 に接続し、Soda sorb (登録商標) トラップ 596、598 はフィルタ 594 とポンプ 600 との間に配置することができ、塩素がポンプに損傷を及ぼすのを防止する。第 2 の塩素トラップ 598 からの線は、ポンプに直接つながることができる。好適なポンプは、たとえば、Edward's 社製の乾燥回転ポンプ、モデル QDP 80 である。

【0132】

大型基板を取り扱うために、適切な基板取扱アプローチを使用することができる。基板上に生成物を蒸着すると、塗布に損傷を与えずに基板の底部を接触させることができるため、広範囲の基板取扱アプローチが実行可能となる。よって、コンベヤシステムは、1 回またはそれ以上の回数、塗布プロセスを導入し、走査し、塗布領域から基板を除去するために使用することができる。ローラベースのシステムは、ローラが基板を加熱するのに使用される温度に耐えうるように選択されるので、便利である。ローラのうち 1 つまたはそれ以上は基板を推進するためにモータ付きであってもよい。基板が塗布領域から移動される際、ローラベースのコンベヤシステムは追加のコンベヤ構成要素と連動することができる。他の好適なコンベヤシステムは、たとえば、空気駆動の、ステンレス鋼表面を有する無接触コンベヤである。

【0133】

コンベヤシステムの一実施形態を図 18 に示す。大面積の基板 480 は、ローラ 482 上に担持される。基板 480 は、炭化シリコンまたは適切な温度範囲に耐えうる他の好適な材料から製造することができる。ローラ 482 は、石英または他の好適な材料から形成することができる。図 7 に図示されるように、炭化シリコン抵抗ヒータロッド 484 は、塗布プロセスの前か途中に、基板の加熱部分に配置される。反応物導入ノズル 486 は、生成物流が基板 480 に導かれるように、反応物流を光反応ゾーン 488 へと方向づけるように配置される。光線は、図面の面と垂直に伝搬するように配置される。ノズル 486 は、基板 480 の全体幅が 1 回の通過で塗布されるようにページに垂直な方向に細長い。

【0134】

蒸着プロセス中の基板温度は、特定の目的を達成するために調節することができる。たとえば、比較的冷たい基板は表面で生成物組成を凝集させるので、蒸着プロセス中に基板を冷却することができる。ただし、いくつかの実施形態では、基板は蒸着プロセス中に加熱されて、塗布材料の軟化を促進する。好適な加熱温度は、特定の塗布材料に左右される可能性がある。

【0135】

塗布材料の組成は、増分的に、あるいは離散的に変動して変動する組成の層を作製することができ、2つの組成間の組成における漸増的な変化、または個別の組成差を有する個別の層を含むことができる。結果として生じる遷移材料は、第1の組成から第2の組成まで組成の段階状の変動を有することができる。概して、第1の組成および第2の組成は、2つの隣接層間の組成において遷移材料が次第に遷移するような隣接層（または同一の層内の隣接組成）の組成である。遷移材料は2つの層を有することができるが、遷移材料は通常、少なくとも3つの層、別の実施形態では、少なくとも4つの層、別の実施形態では、5～100の層を有する。当業者であれば、これらの具体的な範囲内の追加の範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。総厚さは所望するように選択することができる。関連するいくつかの実施形態では、段階状の遷移材料内の各層は通常、約100ミクロン未満、別の実施形態では、約25ミクロン未満、別の実施形態では、約500nm～約20ミクロン、別の実施形態では、約1ミクロン～約10ミクロンの範囲の厚さを有する。当業者であれば、具体的な範囲内の層の数と厚さの追加範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。段階状の遷移材料の層は、略同等の厚さを有していてもいなくてもよい。同様に、段階状の組成変化は、遷移材料の層間で等価のステップを講じてもよいし、講じなくてもよい。

10

【0136】

基板表面に個別の装置または他のパターン化された構造を生成するため、材料の組成は通常、構造内の位置が異なれば異なる。組成のバリエーションを導入するため、蒸着プロセス自体は、具体的な構造を作製するように操作することができる。もしくは、選択された構造の形成のための蒸着後に、各種パターニングアプローチを利用することができる。

20

【0137】

本明細書に記載の蒸着アプローチを用いて、基板に蒸着された生成物の組成は、 $x-y$ 面に沿って塗布材料の結果として生じる組成を変更するように、基板上の選択された位置で特定の組成を有する塗布材料を蒸着する蒸着プロセス中に変更させることができる。たとえば、生成物流を通して基板をスweepする間に生成物組成が変更されれば、ストライプまたはグリッドを、異なるストライプまたはグリッド位置内で、異なる塗布組成の基板表面上に形成することができる。光反応性蒸着を用いて、生成物組成は、生成物組成を形成するように反応する反応物を調節する、あるいは反応条件を変更することによって変更することができる。いくつかの実施形態では、反応物流は、生成物の組成を変更するように変動可能な蒸気および/またはエアロゾル反応物を備えることができる。同様に、ドーパント濃度は、流内のドーパント元素の組成および/または質を変更することによって選択することができる。反応条件は、結果として生じる生成物特性に影響を及ぼすこともできる。たとえば、反応チャンバ圧、流速、放射強度、放射エネルギー/波長、反応ストリーム内の不活性希釈ガスの濃度、反応物流の温度は、生成物材料の組成および他の特性に影響を及ぼすことができる。

30

【0138】

生成物組成の変更は、生成物流を通る基板をスweepする間に反応物流組成または反応条件を変更することによって導入することができるが、特により大きな組成上の変更が課せられる際、異なる組成を含む異なる蒸着ステップ間の蒸着を停止することが望ましいであろう。たとえば、第1の組成を有する基板のある部分と、別の組成を有する残りの部分とを塗布するため、基板は生成物流を通してスweepされて、蒸着が終了する特定の個所で第1の組成を蒸着する。次に、基板は塗布を行わずに、残りの距離を移動される。次いで、生成物の組成は、反応物流または反応条件を変更することによって変更され、基板は生成物流が安定する短時間後に反対方向にスweepされ、第1の組成の補完パターンで第2の組成を塗布する。

40

【0139】

蒸着プロセスは、3つ以上の組成および/またはより複雑な基板上のパターンの蒸着のために一般化させることができる。より複雑なプロセスでは、生成物流が安定化される、および/または、基板が位置決めされる間に、蒸着を遮断するためにシャッタを使用する

50

ことができる。精密に制御されるステージ/コンベヤは、特定の組成の蒸着のために基板を正確に位置決めし、スweepすることができる。シャッタは、蒸着を制御するように迅速に開閉することができる。パターン内の組成の異なる位置に空間を置くために、ギャップを使用してもしなくてもよい。存在するとすれば、小さなギャップは以後の加熱ステップの間に充てんされて、2つの材料間の比較的明確な境界を持つ平滑な表面を形成する。代替的に、またはさらに、所望により、溝や空隙が層構造の一体的部分になるように、塗布に空隙を残しておくこともできる。選択された空隙を有する高密度高品質塗布を直接形成する性能は、光反応性高密度蒸着の独自の特徴であろう。

【0140】

いくつかの実施形態では、個別のマスクは、生成物組成の蒸着を制御するのに使用することができる。化学気相蒸着と物理蒸着では、材料層は原子または分子レベルから構成され、原子または分子レベルで下に位置する基板にマスクを密に結合し、材料が移行してマスク下で封鎖領域まで蒸着するのを防ぐ。よって、塗布マスクは、マスクに対応する独立した自己支持構造のない表面上の塗布であり、塗布マスクは、塗布マスクに沿って原子レベルで接触した表面に化学的または物理的に接合される。対照的に、本明細書に記載されるような生成物蒸着では、生成物は基板表面に高速で直接流れるため、別の平坦面に対向して配置された平坦面を有するマスクが、蒸着プロセスの時間枠を超えて相当量の生成物がマスクを超えて移動するのを防ぐために、十分な接触を提供する。塗布されたマスクは光反応性蒸着で有効に使用することができるが、物理的マスクは、光反応性蒸着を用いて表面をパターンニングするための塗布マスクの有効な代替となる。物理的マスクは、塗布される表面から無傷で除去できるので、表面に接合されない無傷の自己支持構造を有することができる。したがって、本明細書内の個別のマスクアプローチは、蒸気蒸着アプローチ用のフォトリソグラフィから適合された先のマスクングアプローチとは異なる。

【0141】

これらの実施形態では、塗布の形成は、同様に個別のマスクで遮蔽された基板で生成物流を方向づけることを含む。個別のマスクは、通常は平面状表面である表面を有し、この表面は選択された位置に開口部を有する。個別のマスクは、流からの生成物組成が開口部を通して表面に蒸着できるように、開口部以外で表面を封鎖する。よって、マスクは、開口部の選択された配置によって表面にパターンニング組成を提供する。いくつかの実施形態では、好適な個別のマスクは、蒸着プロセスを非常に精密に制御できるように、生成物流よりも細いスリットを有するマスクを備える。スリットを移動させると、1つまたは複数の組成を有する、所望の精密に制御されたパターンを形成することができる。個別のマスクの使用後、マスクは除去されて再利用可能となる。

【0142】

いくつかの実施形態では、複数のマスクを、単独層に沿って塗布材料を蒸着するのに使用することができる。たとえば、第1のマスクを介したパターンの蒸着後、第2の補完マスクを、第1のマスクでの蒸着間に覆われなかった表面の少なくとも一部上に材料を蒸着するのに使用することができる。さらに、補完マスクは、層全体の変動する化学的組成を有する塗布と共に、単独層またはその一部を完成しつつ複合パターンを形成するのに使用することができる。同様に、非補完的マスクは、後で水平化してもしなくてもよい非平面構造を形成するのに使用することができる。たとえば、テクスチャを、1つまたは複数のマスクで形成される非平面状要素として形成することができる。テクスチャ加工構造は、ソーラーセルなどの最終的な生成物での便利な利用のために構造内に組み込むことができる。選択された空洞は、複数の物理的マスクの使用後、所望により残しておくことができる。

【0143】

よって、光反応性蒸着を用いて、層内および異なる層内の塗布材料の化学組成を変更して、材料内の選択された位置に選択された組成の三次元構造を形成する、一連の有効なアプローチが利用可能である。すなわち、塗布材料の光学的、電磁的および/または物理的特性および/または化学的組成などの特性は、三次元構造内の3つの軸、x、y、および

10

20

30

40

50

z すべてに沿って変更されて、所望のアセンブリを形成することができる。光反応性蒸着プロセスにおける材料、特に光学材料の組成のパターニングは、B i らの同時係属および同時譲渡された米国特許出願第 1 0 / 0 2 7 , 9 0 6 号「光学構造の三次元エンジニアリング」にさらに記載され、これは参照により本明細書に組み込まれる。これらのアプローチは、本明細書の教示を用いて光反応性蒸着にさらに適合させることができる。

【0144】

蒸着プロセスのために選択された基板は、蒸着温度に耐え、平滑度および/またはテクスチャなどの適切な表面特性を有するように選択することができる。いくつかの基板は、最終的な装置の永久部分となり、その機能特性のために選択される可能性がある。たとえば、透明基板は、太陽電池セルまたはディスプレイの前面を形成するのに使用することができる。追加のまたは別の実施形態では、基板は、剥離層を通じて後の段階で分離される構造の一時的な部分である。好適な透明基板は、たとえば、シリカガラスなどのセラミックガラスを含むことができる。他の好適な基板はたとえば、金属基板、セラミック基板などである。基板表面は、たとえば、周期的うねり、周期的隆起、ランダムまたは疑似ランダムテクスチャ、選択された度合いの表面テクスチャなどでテクスチャ加工することができる。

10

【0145】

塗布の組成

光反応蒸着の性能は、広範囲な利用可能な組成から選択された組成を有する塗布を生成するのに利用することができる。具体的には、組成は、任意のドーパント組成の結晶または非結晶材料を形成する 1 つまたは複数の金属/半金属元素を備えることができる。さらに、ドーパントは、塗布の化学および/または物理特性を変更するために使用することができる。ドーパントを反応物流に導入すると、結果的に塗布材料を通してドーパントが分布される。いくつかの実施形態では、特に関連する組成は、選択されたドーパントを任意で有するシリコン/ゲルマニウムベース半導体を備える。

20

【0146】

概して、塗布材料は、たとえば、金属/半金属酸化物、金属/半金属カーバイド、金属/半金属窒化物、金属/半金属リン化物、金属/半金属硫化物、金属/半金属テルル化物、金属/半金属セレン化物、金属/半金属ヒ化物、それらの混合物、それらの合金、およびそれらの組み合わせなどの、元素態金属/半金属、および金属/半金属組成を備えることができる。代替的に、またはさらに、上記塗布組成は、以下の式で特徴づけることができる。

30

【0147】

$A_a B_b C_c D_d E_e F_f G_g H_h I_i J_j K_k L_l M_m N_n O_o$ 、

ただし、A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、およびOは個々に存在し、もしくは存在せず、および、A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、およびOのうち少なくとも1つは存在し、グループ1 A 元素、グループ2 A 元素、グループ3 B 元素（ランタニド元素族とアクチニド元素族を含む）、グループ4 B 元素、グループ5 B 元素、グループ6 B 元素、グループ7 B 元素、グループ8 B 元素、グループ1 B 元素、グループ2 B 元素、グループ3 A 元素、グループ4 A 元素、グループ5 A 元素、グループ6 A 元素、およびグループ7 A 元素を備える元素の周期表の元素からなるグループから個々に選択される。a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、およびoは個々に選択され、約1~約1,000,000の範囲の値から化学量論的に実現可能であり、約1、10、100、1000、10000、100000、1000000、10000000の数、および好適なその合計が企図される。材料は、結晶、非結晶、またはその組み合わせであってもよい。すなわち、元素は希ガス以外の周期表のどの元素であってもよい。本明細書に記載されるように、すべての無機物組成だけでなく、特定の組成、組成のグループ、属、亜属、単独または集合で、などを除き、すべての無機物化合物またはその組み合わせなどの明確な発明性のあるグループ分けとして、無機物化合物のすべてのサブセットが考えられる。

40

50

【0148】

本明細書に特に関係する用途にとっては、組成の範囲に関する光反応性蒸着の完全な能力は、一般に必要ではない可能性がある。ただし、複数の装置の構成要素が光反応性蒸着を用いて形成される場合、塗布組成の範囲で塗布を形成することが望ましい可能性がある。上述したように、本明細書の説明の主な焦点は、大面積のシリコン/ゲルマニウムベース半導体材料の形成に関する。元素態シリコンは、 CO_2 レーザから赤外線を吸収して元素態シリコンに分解するシラン前駆体 (SiH_4) を用いて形成することができる。他の反応物は流には必要ないが、他の反応物または光吸収剤を含めることができ、不活性ガスを希釈剤として使用することができる。元素態ゲルマニウムは、シリコン前駆体に置き換えられる GeH_4 などのゲルマニウム前駆体で同様に形成することができ、合金は、ゲルマニウム前駆体のシリコン前駆体への部分的置換で形成することができる。

10

【0149】

いくつかの実施形態では、1つまたは複数のドーパントをシリコン/ゲルマニウムベース半導体に組み込み、たとえば、 n 型半導体または p 型半導体を形成するのが望ましい。 n 型半導体を形成するのに好適なドーパントは、リン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、またはその混合物などの余分な電子を与える。同様に、 p 型半導体を形成するのに好適なドーパントは、ボロン(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、またはその組み合わせなどの孔、すなわち、電子空孔を与える。

【0150】

Siにとって好適な前駆体は、たとえば、ガス/蒸気搬送の場合はシラン(SiH_4)、モノクロロシラン(ClSiH_3)、ジクロロシラン($\text{Cl}_2\text{H}_2\text{Si}$)、トリクロロシラン(Cl_3HSi)、およびジシラン(Si_2H_6)で、エアロゾル搬送の場合は四塩化ケイ素(SiCl_4)である。好適なGe前駆体は蒸気搬送の場合、たとえば、ゲルマン(GeH_4)と GeCl_4 である。好適なボロン前駆体は、たとえば、蒸気搬送の場合は BCl_3 、 BH_3 、 B_2H_6 などで、エアロゾル搬送の場合は $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$ である。好適なP前駆体はたとえば、蒸気搬送の場合はホスフィン(PH_3)、三塩化リン(PCl_3)、五塩化リン(PCl_5)、オキシ塩化リン(POCl_3)で、エアロゾル搬送の場合はリン酸(H_3PO_4)である。好適なAl前駆体は、たとえば、蒸気搬送の場合、 AlH_3 、 Al_2H_6 、アルミニウムクロリド(AlCl_3)などであり、エアロゾル搬送の場合、アルミニウムヒドロキシクロリド($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{ClH}_2\text{O}$)である。好適なSb前駆体はたとえば、蒸気搬送の場合、 SbH_3 であり、エアロゾル搬送の場合、 SbCl_3 である。ガリウムの蒸気搬送にとって好適な前駆体はたとえば、 GaH_3 で、ガリウムのエアロゾル搬送の好適な前駆体はたとえば、硝酸ガリウム($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$)である。ヒ素前駆体はたとえば、蒸気搬送にとって好適なのは AsH_3 および AsCl_3 で、水またはアルコール溶液内のエアロゾル前駆体搬送にとって好適なのは As_2O_5 である。インジウムのエアロゾル搬送用に好適な前駆体は、たとえば、硫酸インジウムおよび三塩化物インジウムである。

20

30

【0151】

ドーパント濃度は、所望の特性をもたらすように選択することができる。いくつかの実施形態では、平均ドーパント濃度は、少なくとも約 1×10^{13} 原子/立方センチメートル(cm^3)、別の実施形態では、少なくとも約 1×10^{14} 原子/ cm^3 、別の実施形態では、少なくとも約 1×10^{16} 原子/ cm^3 、別の実施形態では、 $1 \times 10^{17} \sim$ 約 5×10^{21} 原子/ cm^3 であってもよい。百万分の1原子単位(ppma)に関して言えば、ドーパントは少なくとも約0.0001ppma、別の実施形態では、少なくとも約0.01ppma、追加の実施形態では少なくとも約0.1ppma、別の実施形態では、約2ppma \sim 約 1×10^5 ppmaであってもよい。当業者であれば、上記の明確な範囲内のドーパント濃度の追加範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。ある当業者は n^+ 、 n^{++} 、 p^+ 、および p^{++} を使用して、 n 型および p 型ドーパントに対して特定のドーパント濃度範囲を指定するが、考えられる曖昧さや矛盾を避けるために本明細書ではこの表記を使用しない。

40

50

【 0 1 5 2 】

概して、ドーパント濃度は、材料層を通じて均一に拡散されてもされなくてもよい。いくつかの実施形態では、ドーパント濃度には勾配がある。勾配は段階状であってもよい。このような勾配は、結果として生じる生成物における所望の効率をもたらすように選択することができる。具体的には、表面およびインタフェース近傍の勾配は、表面およびインタフェースでの電気損失を低減するのに有益であろう。

【 0 1 5 3 】

適切な用途の好適な誘電材料は、たとえば、シリコン/ゲルマニウム/金属酸化物、シリコン/ゲルマニウム/金属カーバイド、シリコン/ゲルマニウム/金属窒化物、それらの組み合わせ、またはそれらの混合物である。誘電体がシリコンおよび/またはゲルマニウムを含む半導体層に隣接するのであれば、誘電体にとって対応するシリコン/ゲルマニウム組成を使用することが簡便でありうる。よって、シリコンベースの太陽電池の場合、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物および/または炭化シリコンを、シリコンベースの半導体に隣接する誘電体として組み込むことが望ましい可能性がある。

【 0 1 5 4 】

好適な導電性電極は、全体構造内の層またはパターンとして蒸着することができる。特に、Al、Cu、Ag、Au、Niなどの金属は、導電性材料として蒸着することができる。半導体層に入り込むアルミニウム (Al) はp型ドーパントとして貢献してより良い接触を形成するため、アルミニウムはp型半導体に隣接して便利に蒸着されうる。透明/半透明電極の好適な材料は、たとえば、スズ酸化物とインジウム - スズ酸化物である。

【 0 1 5 5 】

剥離層の好適な材料は、隣接材料の特性に基づき選択することができる。特に、いくつかの実施形態では、剥離層は、隣接材料の流温度よりも高い溶融点またはガラス転移温度の材料から形成される。概して、光反応性蒸着で利用可能な広範囲の材料に基づき、当業者は剥離層に好適な材料を選択できる。元素態シリコン層の剥離層に関して言えば、シリコンの溶融温度に耐えるだけでなく、溶解シリコンは比較的大きな表面張力を有するため、シリコンが溶解したときに溶着する可能性が少ないように、溶解シリコンを湿らせる層を選択することが望ましい。シリコンの剥離層に好適な材料は、たとえば、シリコン窒化物 (Si_3N_4) またはシリコン富化シリコン酸化物 (SiO_x 、 $x < 2$) である。

【 0 1 5 6 】

反応流内の材料合成に関しては、好適な酸素源は、たとえば、 O_2 、 N_2O 、またはその組み合わせであり、および好適な窒素源は、たとえば、アンモニア (NH_3)、 N_2 、およびその組み合わせである。光反応性蒸着で利用可能な組成の範囲は、Chiruvoluらの同時係属米国特許出願第 11 / 017, 214 号「反応性蒸着による高密度塗布の形成」にさらに記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 1 5 7 】

塗布特性

光反応性蒸着は、高品質塗布の高速形成のための多用途アプローチである。塗布特性は、蒸着および/または後蒸着プロセスとしてみなすことができる。複数層が光反応性蒸着を用いて蒸着されれば、その後の層の蒸着間の追加処理があってもよいし、なくてもよい。層の多孔率は、特定の層の密度に一部依存することがある。塗布が比較的高密度で蒸着されれば、塗布は通常、機械的安定性を有するが、剥離層として意図される一部の層は、意図的に比較的小さな機械的安定性を有するように蒸着することができる。塗布は、特定の塗布全体と、等価条件で実行された異なる基板上の塗布間との両方で、滑らかな表面と高度な均一度を備えて形成することができる。これらの特性は、有益な大表面積構造だけでなく大面積構造の複数層の形成も可能とする。塗布を滑らかにしつつ、制御された特性を持つテクスチャをそれに応じて塗布に盛り込むことができる。

【 0 1 5 8 】

塗布の関連密度は、同じ組成の完全に緻密化された材料に対して評価される。低密度で蒸着された塗布の場合、塗布は、わずか約 0.65 の相対密度を、別の実施形態では、約

0.10～約0.6の相対密度を、さらに別の実施形態では、約0.2～約0.5の相対密度を有する可能性がある。概して、高密度塗布は、少なくとも約0.65、別の実施形態では、約0.7～約0.99、いくつかの実施形態では、約0.75～約0.98、さらに別の実施形態では、約0.80～約0.95の相対密度を有することができる。当業者であれば、塗布密度のこれらの特定範囲の追加範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。光反応性蒸着は、完全に緻密化された材料とほぼ同じ密度で高密度塗布を形成することができる。最初に蒸着された塗布の密度に関係なく、後処理の間、所望により、最初の密度から完全な密度まで選択された値に密度を増加させることができる。高密度塗布の密度は、塗布の前後で基板の重量を測定し、重量を塗布の体積で割ることによって評価することができる。塗布厚さは、走査型電子顕微鏡を用いて評価することができる。密度の減少は、表面の測定可能な多孔率と関連する可能性もあるし、しない可能性もある。多孔率も走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて評価することができる。

10

20

30

40

50

【0159】

追加の目的を得るため、塗布の特徴は、塗布層の組成だけでなく基板上の材料の位置に関して変更させることができる。概して、装置を形成するには、塗布材料は、基板上の特定の位置に局所的に配置することができる。さらに、塗布材料の複数層を制御した方法で蒸着して、異なる組成の層を形成することができる。同様に、塗布は均一の厚さで作製できる、あるいは基板の異なる部分を異なる厚さの塗布材料で塗布することができる。異なる塗布厚さは、粒子ノズルに対する基板のスweep速度を変更することによって、またより厚い塗布を受け取る基板の部分を複数スweepすることによって、または層をマスクでパターンニングすることによって、印加することができる。塗布材料の選択蒸着に関するアプローチは上述したとおりである。代替的に、またはさらに、層は、蒸着後にエッチングなどによって輪郭を示すことができる。

【0160】

よって、材料層は、本明細書に記載されるように、他の層と同じ平面範囲を持たない特定の層を備えることができる。たとえば、基板表面全体または基板の大部分を覆う層もあれば、基板表面の少ない部分を覆う層も可能である。このように、層は、1つまたは複数の局所的な素子を形成することができる。平面状基板に沿った任意の特定の点で、構造の断面図は、表面に沿った別の点とは異なる数の区別可能な層を明らかにすることができる。

【0161】

光反応性蒸着は、厚い塗布を形成するのに使用することができる。ただし、このアプローチは、適切な塗布厚さが通常、中程度あるいは小さく、非常に薄い塗布を適切に形成できる用途のために高品質塗布を形成する利点を有する。厚さは、構造が最大表面積を持つ突出面に垂直に測定される。用途によっては、塗布は、わずか約2000ミクロン、別の実施形態では、わずか約500ミクロン、別の実施形態では、約5ナノメートル～約100ミクロン、別の実施形態では、約100ナノメートル～約50ミクロンの範囲の厚さを有する。当業者であれば、これらの明確な範囲およびサブ範囲内の追加の範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。

【0162】

本明細書に記載のアプローチは、層内および等価条件下で形成された層間で非常に高い均一度を有する塗布層を形成することができる。塗布層の厚さを測定することができ、たとえば、SEMを用い、たとえば、第1の方向にそって約10ヶ所、垂直方向に沿って約10ヶ所で、断面での分析を行うことができる。平均と標準偏差は、これらの測定値から得ることができる。塗布層の厚さと厚さ均一度を評価する際、縁部に沿って1センチメートルの帯域を除外することができる。

【0163】

いくつかの実施形態では、少なくとも約25平方センチメートルの面積の基板上の厚さのある標準偏差は、約10ミクロン未満、別の実施形態では、約5ミクロン未満、別の実施形態では、約0.5～約2.5ミクロンの範囲に含まれる。さらに、等価条件下で塗

布された複数の基板間の平均厚の標準偏差は、約10ミクロン未満、別の実施形態では、約5ミクロン未満、別の実施形態では、約0.1~約2ミクロンでありうる。当業者であれば、層内、および異なる基板の層間の厚さの、上記の明確な範囲内の追加の偏差が企図され、本開示に含まれると認識するであろう。

【0164】

いくつかの実施形態では、圧密の有無にかかわらず、基板上の高密度塗布で超低表面粗度を達成することができる。表面テクスチャが望まれる実施形態では、後述の低表面粗度値は、所望により達成可能な表面粗度の均一度を反映する。表面粗度は、通常、比較のために表面の具体的な面積に対して評価される。時間と解像度のために、特定の領域の表面粗度の推定には、異なる技術が特に適する可能性がある。たとえば、約20ミクロン×20ミクロンの基板面積の二乗平均平方根表面粗度（ここでは R_{AFM} と称する）を推定するには原子力顕微鏡（AFM）を使用することができる。好適なAFM機器は、たとえば、Digital Instruments社（カリフォルニア州サンタバーバラ）のモデルNanoscope（登録商標）4である。本明細書に記載の技術を用いて、 R_{AFM} 値と同様に平均粗度値（ R_0 ）がわずかに約0.5ナノメートル（nm）の範囲で得られ、別の実施形態では、約0.1nm~約0.3nmである。480ミクロン×736ミクロンなどのより大きな面積の表面粗度測定値を得るには、干渉分光法を利用することができる。干渉法プロファイラは、サブナノメートル~ミリメートル規模の表面粗度を測定できる光学非接触技術である。デジタル信号処理を用いて表面プロファイル測定を得る好適な干渉法プロファイラは、Veeco Instruments社製（ニューヨーク州ウッドベリー）のWykoシリーズプロファイラである。光反応性高密度蒸着を用いて、480ミクロン×736ミクロンの二乗平均平方根表面粗度（ R_{rms} ）値および同様の平均表面粗度（ R_0 ）が、わずかに約10nmの範囲で得ることができ、別の実施形態では、約1nm~約5nmである。当業者であれば、明確な範囲内の表面粗度の追加の範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。

【0165】

テクスチャはピーク間距離で特徴づけることができる。平均ピーク間距離は、約100nm~10ミクロン、別の実施形態では、約250nm~約7.5ミクロン、さらに別の実施形態では約500nm~約5ミクロンでありうる。いくつかの実施形態では、平均ピーク斜度は、約30~約60度、別の実施形態では、約40~約50度でありうる。これらのパラメータは、走査型電子顕微鏡による表面の調査から判定することができる。当業者であれば、上記の明確な範囲内のテクスチャパラメータの追加範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。

【0166】

光反応性蒸着の超高速蒸着と高塗布均一度との組み合わせによって、大型基板を効率的に塗布することができる。基板の幅が広い場合、基板が生成物流を1回または複数回通過して塗布することができる。具体的には、基板が反応器の導入ノズルより実質上広くない場合は、生成物流が基板とほぼ同じ広さかそれより広い場合、単独通過を使用することができる。複数通過の場合、基板が基板の幅に沿って配向する方向にノズルに対して移動させられる。よって、いくつかの実施形態では、少なくとも約20センチメートル、別の実施形態では、少なくとも約25cm、追加の実施形態では、約30cm~約2メートル、別の実施形態では、わずかに約1.5メートル、およびいくつかの実施形態では、わずかに1メートルの幅で基板を塗布することが簡単である。当業者であれば、これらの明確な範囲内の幅の追加範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。

【0167】

概して、簡便性のために、塗布プロセスの間に、基板は通常、幅ではなく長さに対して移動されるという点で、基板の長さとは幅とを区別する。この一般原則を念頭に置いておけば、区別は特定の基板に対して特に関連する場合もあるし、関連しない場合もある。長さは通常、塗布に対して基板を支持する能力によってのみ限定される。よって、長さは、can be 少なくとも約10メートル、いくつかの実施形態では、約10cm~約5メートル

ル、別の実施形態では、約30cm～約4メートル、別の実施形態では、約40nm～約2メートルとすることができる。当業者であれば、これらの明確な範囲内の基板長の追加の範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。

【0168】

大きな幅と長さで基板を被覆することができる結果、塗布された基板は非常に大きな表面積を有することができる。特に、基板シートは、少なくとも約900平方センチメートル(cm^2)、別の実施形態では、少なくとも約1000 cm^2 、別の実施形態では、約1000 cm^2 ～約2平方メートル(m^2)、さらに別の実施形態では、約2500 cm^2 ～約5 m^2 の表面積を有することができる。剥離層の使用により薄型構造を形成できる場合、大きな表面積を特に薄型構造と結合させることができる。いくつかの実施形態では、大きな表面積構造が、わずか約1ミリメートル、別の実施形態では、わずか約250ミクロン、追加の実施形態では、わずか約100ミクロン、さらに別の実施形態では、約5ミクロン～約50ミクロンの厚さを有することができる。当業者であれば、上記明確な範囲内の表面積および厚さの追加の範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。これらの薄型の大面積構造は光反応性蒸着で生成可能な一連の材料で形成可能であるが、いくつかの実施形態では、ドーパントを伴う、または伴わない薄シリコン/ゲルマニウムベース半導体材料に特に関連する。

10

【0169】

半導体材料としてのシートの特性は、少数キャリア拡散長とキャリア移動度との観点から説明することができる。太陽電池用途の場合、より大きな少数キャリア拡散長の存在は、より遅い再結合速度とそれに対応する太陽電池セル高効率と相関関係を有する。よって、シリコン/ゲルマニウムベース半導体シートにとって、少なくとも約30ミクロン、別の実施形態では少なくとも約70ミクロンの少数キャリア拡散長を有することが望ましい。当業者であれば、少数キャリア拡散長の追加の範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。材料の結晶度を向上させ、より大きな平均結晶サイズを獲得することによって、少数キャリア拡散長を増大させることができる。

20

【0170】

少数キャリア拡散長は、キャリア寿命値と関連させることができる。少数キャリア寿命は、サンプルの赤外線放射を測定するのに使用されるスペクトルの赤外線部分で動作する電荷結合カメラで測定することができる。材料の高解像度走査が、迅速に得られる。Isenbergらの論文には、赤外線レーザと商用CCDカメラを使用して、半導体材料の表面全体の30ミクロンまでの解像度を得ることについて書かれている。Isenbergの論文「応用物理学ジャーナル」、93(7):4268～4275(2003年4月1日)、「少数キャリア密度と寿命の側方分解測定のための撮像方法：測定原理と第1のアプリケーション」を参照し、これは参照により本明細書に組み込まれる。Goldschmidtらの論文には、キャリア寿命の測定に基づく短絡回路の電流と開回路電圧の算出について書かれてある。Goldschmidtの論文は、2005年6月6～10日、スペインのバルセロナにおける第20回欧州太陽電池エネルギー会議およびエキシビジョン「キャリア密度画像からの多結晶シリコンソーラーセルパラメータの予測」で発表され、これは参照により本明細書に組み込まれる。シリコン材料の電荷電流性能の無接触予測に関する代替的アプローチは、Trupkeらの「応用物理学論文87:093503」(2005)の「Suns - photoluminescence:シリコンウェハの電流 - 電圧特性の無接触判定」に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。Trupkeの記事のプロセスは、半導体表面全体の空間解像度を一般化させることができる。

30

40

【0171】

キャリア移動度は、電子的用途における半導体性能の重要なパラメータである。本明細書に記載の半導体シートの場合、電子移動度は、少なくとも約5 cm^2/Vs 、別の実施形態では、少なくとも約10 cm^2/Vs 、別の実施形態では、少なくとも約20 cm^2/Vs でありうる。当業者であれば、上記範囲内のキャリア移動度の追加の範囲が企図され

50

、本開示に含まれることを認識するであろう。半導体サンプルのキャリア移動度の推定は、たとえば、B o r d e nの米国特許第5, 9 6 6, 0 1 9号「製造ラインにおける半導体基板の特性の測定システムおよび方法」に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

【0172】

ドーパントの半導体層への組込

粒子生成のために適切に前駆体を反応物流に導入することによって、蒸着中に組成を選択することができるが、代替的に、またはさらに、シリコン/ゲルマニウムベース半導体などの組成は、塗布全体または層形成後の選択された部分で修飾することができる。層の部分は、塗布表面の広がりに沿った部分、および/または層厚さの部分を指すことができる。組成の修飾は通常、粉体被覆または高密度塗布のいずれかで実行することができる。

10

【0173】

概して、1つまたは複数の修飾元素は、所望の元素を備える組成として層に貼付することができる。半導体材料は、溶融温度またはその近傍で加熱されてその元素を半導体材料に組み込むことができる。パターンングアプローチは、層の部分にドーパントなどの元素を組み込むために使用することができる。

【0174】

修飾元素、たとえば、ドーパント/添加剤は、溶液バリアなどを用いて層の部分のみを組成に選択的に接触させることによって、層の選択された部分に導入することができる。代替的に、またはさらに、層の部分は、電子処理に用いられる従来のレジストなどのマスクで覆われて、マスク領域への修飾元素の移行を遮断することができる。図19の実施形態を参照すると、層600は、修飾組成と層との接触をマスクによって覆われない領域に限定するマスク602と接触することができる。次に、塗布は、マスクされない部分でドーブされる。層内の所望の構造を形成するには、通常マスキングが選択される。複数修飾元素は、異なる修飾元素の蒸着ステップ間のマスキングを変更することによって、層の同一のおよび/または異なる部分に連続的に貼付することができる。修飾組成またはその元素は、加熱処理および/またはレーザドライブインを通じて材料に組み込むことができる。

20

【0175】

フォトリソグラフィックおよび他のマスキング技術に加えて、適度な解像度は、従来の印刷アプローチを用いて達成することができ、追加の組成はインクとして追加され、マスキングアプローチと共に任意で利用できる。たとえば、インクジェット印刷は、塗布組成を修飾するために選択された組成を機能インクが供給する所望の位置で、機能インクを蒸着するのに上手く利用することができる。同様に、オフセット印刷やグラビア印刷などの他の印刷アプローチも使用することができる。液体に拡散されたドーブしたシリカ粒子を印刷可能なインクとして使用して半導体材料にドーパントを供給することは、H i e s l m a i rらの同時係属仮出願第60/878, 239号「ドーブ拡散および半導体基板をドーブするためのプロセス」にさらに記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0176】

上述したように、修飾組成は、塗布が溶融温度または流温度の近傍またはその上まで加熱され、素子が組成内に移行しうる加熱プロセスによって、最初の高密度材料に組み込むことができる。追加のまたは別の実施形態では、ドーパントを、レーザドライブインによって塗布の浅いゾーンに組み込むことができる。たとえば、高出力レーザは、表面近傍の塗布の局所領域を溶融するようにパルスすることができる。次に、ドーパントまたは他の修飾元素/組成は、溶融ゾーンに拡散する。レーザドライブインを使用して、太陽電池接点の部分として浅いドーブ領域を形成することは、H i e s l m a i rらの2007年2月16日に出願された同時係属仮特許出願第60/902, 006号「太陽電池セル構造、ソーラーパネル、および対応プロセス」にさらに記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

40

50

【 0 1 7 7 】

概して、修飾元素を層に導入する各種アプローチは、1つまたは複数の修飾元素を層に導入することと組み合わせることができる。たとえば、特定の修飾元素は、修飾元素および/または層内の修飾元素の分布の所望のレベルを達成するために、複数の技術を用いて導入することができる。さらに、複数の修飾元素の蒸着の場合、各修飾元素は、処理の簡便性のために、および/または結果として生じる材料の所望の特性を得るために、上述した技術のうち1つまたはそれ以上を用いて蒸着することができる。

【 0 1 7 8 】

基板上の被覆の加熱処理および他の蒸着後処理

加熱処理は、粉体被覆の粒子を焼結し、粉末/粉体被覆の圧縮、すなわち、緻密化を導き、所望の材料密度を形成することができる。高密度塗布は意図される用途に合わせて選択される形式で実質上蒸着されうるが、追加の処理が適切である、あるいは望ましい場合がある。塗布材料を緻密化するには、材料は、結晶材料の溶融点または非結晶材料の流温度、たとえば、ガラス転移温度および場合によっては、ガラスが自己支持する軟化点を超えて加熱され、粘性液体を形成することによって塗布を緻密化材料に圧密することができる。粒子の焼結は、層内に非結晶、結晶、または多結晶相を形成するために使用することができる。予備的加熱処理は、次の加熱プロセス間にドーパント/添加剤の移行を低減し、材料を部分的に緻密化するために、反応器内で印加することができる。

10

【 0 1 7 9 】

結晶粒子の焼結は、たとえば、表面拡散、格子拡散、蒸気移送、粒境界拡散、および/または液相拡散などの1つまたは複数の既知の焼結機構を備えることができる。非結晶粒子の焼結は通常、非結晶膜の形成を導くことができる。塗布層は、完全にまたは部分的に緻密化することができる。概して、緻密化は、層のパターニングの前か後に実行することができる。部分的に緻密化された材料は、空隙網が存在するが空隙のサイズが低減され、固体マトリックスが粒子の融合を通じて強化されて強固な粒子間ネックを形成する材料であってもよい。

20

【 0 1 8 0 】

さらに、蒸着層のいくつかの処理は、たとえば結晶度または純度に関して塗布の質をさらに向上させることができる。別の処理は、材料の組成を修正する、あるいは追加の組成を塗布に加えることができる。最初の高密度塗布の場合、いくつかの追加の処理は加熱を含むことができるが、処理温度は通常、高密度塗布への粉体被覆の緻密化に使用される温度よりも相当低い可能性がある。

30

【 0 1 8 1 】

塗布が高密度に形成される実施形態の場合、塗布の焼結または他の主要な圧縮は、通常必要とされないことがある。これらの実施形態の場合、高密度塗布は通常、溶融点またはガラス転移温度などの流温度まで加熱されない。ただし、材料は、均一度および/または結晶度を向上するために材料を焼きなましするように加熱することができる。この加熱は、材料の圧縮につながることもあり、それに応じて密度が上昇する。焼きなまし温度は通常、摂氏で、流温度のわずか約60パーセント、別の実施形態では、わずか約50パーセントであってもよい。このような加熱は、酸化雰囲気中で行われる場合、炭素不純物などの不純物を除去することができる。概して、これらの条件下で高密度塗布を加熱すると、材料の構造、すなわち、非結晶、多結晶、または結晶は変化しない。好適な処理の温度および時間は通常、高密度塗布の組成に依存する。

40

【 0 1 8 2 】

光反応性蒸着での層の蒸着後、反応物流のみが凝縮可能な材料なしに、ガス/蒸気生成物を形成するために反応する燃料及び酸素源を備えるように、前駆体は遮断されうる。燃料および酸素源の反応から生じる炎は、基板に任意の追加の材料を蒸着せずに塗布基板を加熱するのに使用することができる。このような加熱ステップは、ドーパしたシリカガラスの完全な圧密後のドーパント/添加剤の移行を低減させることが観察されている。炎加熱ステップは、塗布ステップ間、あるいはいくつかの層の蒸着後に実行することができ、

50

各塗布層は他の層と同じ組成を有していてもいなくてもよい。原位置での炎加熱ステップ後、1つまたは複数の追加の加熱ステップも、反応器から基板の除去後に実行することができる。

【0183】

塗布基板の加熱処理は好適な炉で実行することができる。周囲ガスの圧力および/または組成に関して炉内の雰囲気を制御することが望ましい可能性がある。好適な炉は、たとえば、塗布基板を含む空間を流れるガスを伴う、誘導炉、箱型炉、または管炉を備えることができる。加熱処理は、塗布反応器から塗布基板を除去した後に実行することができる。別の実施形態では、加熱処理は、処理ステップが自動的に装置内で連続的に実行されるように、塗布プロセスに組み込まれる。好適な処理温度と時間は通常、塗布の組成とミクロ構造に依存する。粉体被覆の場合、サブミクロン/ナノメートル規模の小粒子は通常、大量の材料と比較してサブミクロン/ナノスケール粒子の場合、低溶融/軟化点、高原子移動度、および高蒸気圧であるため、大粒子の粉末に対して低温度および/または短時間で処理することができる。

10

【0184】

多くの用途の場合、異なる組成および/または形態を持つ複数の塗布を貼付することが望ましい。概して、これらの複数塗布は、塗布される基板のx-y面を横断して(たとえば、生成物流に対する基板の運動方向と垂直)互いに隣接して配置する、あるいは、塗布される基板のz面を横断して他の塗布の上に重ね合わせる、あるいは、隣接領域と積層の任意の好適な組み合わせであってもよい。各塗布は所望の厚さに貼付することができる。

20

【0185】

いくつかの実施形態の場合、異なる組成は、層内および/または隣接層内で互いに隣接して蒸着させることができる。同様に、異なる組成の別個の層は、交互の層に蒸着させることができる。具体的には、異なる組成を持つ2つの層は、相互に重ねて、さらに、または代替的に、たとえば層Aと層BがABとして形成されるように隣接して蒸着することができる。別の実施形態では、それぞれ異なる組成を有する3つ以上の層は、たとえば、層A、層B、および層Cが3つの連続する(たとえば、相互に重ね合わせる、あるいは相互に隣接させる、あるいは隣接させ重ね合わせる)層ABCのように蒸着させることができる。同様に、異なる組成の層の交互のシーケンス、たとえば、ABABAB...またはABCABCABC...などを形成することができる。具体的な組成および/または光学特性を有する層の他の組み合わせも、所望により形成することができる。

30

【0186】

それぞれが特定の組成を有する個々の緻密化層は通常、わずか3000ミクロン、別の実施形態では、わずか約1000ミクロン、追加の実施形態では、わずか約250ミクロン、いくつかの実施形態では、約0.1ミクロン~約50ミクロン、別の実施形態では、約0.2ミクロン~約20ミクロンの範囲の圧密後平均厚を有する。当業者であれば、これらの具体的な範囲内の範囲が企図され、本開示の範囲に含まれることを認識するであろう。同じ組成の粒子から生成される均一層はそれぞれ、1回またはそれ以上の回数、光反応性蒸着装置において生成物流を通過して形成することができる。厚さは、構造が最大の表面積を有する突出面に垂直に測定される。

40

【0187】

複数粒子塗布の材料は、各層の蒸着後または複数層の蒸着後、あるいは2つのアプローチの組み合わせで加熱処理することができる。好適な処理順序は通常、材料の緻密化機構に依存する。ただし、複数の層を同時に加熱処理することが望ましい可能性がある。具体的には、複数層を同時に加熱処理することで、製造プロセスの時間と複雑性を同時に低減し、ひいては、製造コストを低減することができる。加熱温度が妥当な値で選定されると、加熱された材料は、層または層内の境界が境界面において望ましくない量で混合しないように、十分な粘性を持ったままである。蒸着後のパターン構造を形成するには、化学エッチング、ドライエッチング、または放射ベースのエッチングなどのエッチングと共に、リソグラフィおよびフォトリソグラフィなどのパターンニングアプローチを利用して、1つ

50

または複数の層に所望のパターンを形成することができる。このパターニングは通常、追加の材料の蒸着前に構造上に実行することができる。

【0188】

前駆体流または総ガス流などの反応条件を変更することによって、粒子は、単独層内または層間の z 方向に粒子サイズを変更して蒸着することができる。よって、小さな粒子は大きな粒子の上に蒸着することができ、その反対も可である。これは、剥離層の形成に有効である。特に、粒子サイズの勾配に関しては、加熱処理ステップは、大きな粒子の層の低密度部分が剥離層を形成しうるように、大きな粒子よりも小さな粒子の方を高密度化することができる。

【0189】

シリコン酸化物の層間に挟まれるシリコンに関しては、シリコンの結晶化はゾーンメルト再結晶(ZMR)と呼ばれるプロセスによって確立されている。ZMRでは、シリコン膜の薄線を溶解することのできる熱源が使用される。この熱源は、膜全体を一掃する。たとえば、収束ハロゲンランプを、直線熱源として使用することができる。ヒータは、構造のベース温度を制御するために構造の下に配置することができる。ヒータの運動速度は、溶解前線と固化前線間の距離を調節するように制御される。処理コストを低減する高速なスイープ速度と、大きな結晶粒を得て結晶の瑕疵を低減する低速なスイープ速度の間にバランスが存在する。

【0190】

剥離層の特性と保護膜構造の剥離

剥離層は、剥離層と隣接材料を区別する特性および/または組成を有する。概して、剥離層の特性は、隣接材料の一方または両方からの剥離層の分離を提供する。剥離層の好適な物理特性は、たとえば、低密度、高溶融/軟化点、低機械強度、大熱膨張係数、またはその組み合わせでありうる。好適な化学的特性はたとえば、選択された溶媒の溶解度である。さらに、剥離層の材料は通常、いくつかの実施形態では、高温などの関連処理ステップの条件で他の材料に対して不活性であるべきである。剥離層の選択された特性は、下に位置する基板からオーバー層を分離するために利用することができる。特に、化学的および/または物理的相互作用を、剥離層を除去または破碎するために剥離層に適用することができる。

【0191】

概して、剥離層の厚さは、光反応性蒸着によって蒸着された他の層に関して記載した適切な厚さ範囲内にわたることができる。一方、剥離層はいったん保護膜が剥離されれば機能的に使用できない可能性があるため、より少ない資源を消費するように剥離層を薄くしておくことが望ましい可能性がある。ただし、層が薄すぎれば、機械強度などの特定の特性は厚さの関数となる可能性があるため、剥離機能が危険にさらされる可能性がある。概して、当業者は、剥離層の所望の特性を得るように厚さを調節することができる。

【0192】

剥離層を有する層状構造を、図19に概略的に示す。層状構造610は、基板612、剥離層614、および保護膜層616を備える。基板612は、剥離層材料に対する清掃後に再利用される高品質材料を備えることができる。基板612は、光反応性蒸着を用いて蒸着される層を備えていてもいなくてもよい。剥離層614は、本明細書に記載されるような特性を有する1つまたは複数の材料を備えることができる。保護膜層616は、1つまたは複数の層に1つまたは複数の材料を備えることができる。図19の矢印は、層状構造610からの保護膜層616の分離を概略的に示す。保護膜層616は、所望の生成物の形成のために構造610からの分離前および/または後にさらに処理することができる。

【0193】

剥離層の機械的破碎の場合、低機械強度の剥離層材料は剥離層の破碎を簡易化するが、通常、剥離層は周囲の材料よりも低い密度を有することが望ましい。特に、剥離層は、少なくとも約40パーセント、いくつかの実施形態では、少なくとも約45パーセント、別

10

20

30

40

50

の実施形態では、約 50 ~ 約 90 パーセントの多孔率を有することができる。当業者であれば、上記明確な範囲内の多孔率の追加の範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。多孔率は、穴の面積を総面積で割る構造の断面の SEM 顕微鏡写真から推定される。

【0194】

剥離層の密度低下を達成するため、剥離層は、周囲の材料よりも低密度で蒸着することができる。ただし、いくつかの実施形態では、剥離層の低密度は、剥離層の緻密化の低減または排除に起因し、一方で保護膜層、任意で、基層がより完全に緻密化される。この緻密化の差は、周囲の非緻密化材料よりも高い流温度、および / または、高い流温度を生じる大きな主要粒子サイズを有する材料を有する結果でありうる。これらの実施形態の場合、保護膜層、および任意で基層の緻密化の結果、剥離層が周囲の材料よりも低密度となり、したがって機械強度が低下する。この低い機械強度は、保護膜層に損傷を与えずに剥離層を破砕するのに利用することができる。

10

【0195】

分離力は、機械エネルギーを提供するのに印加することができる。機械エネルギーは、たとえば、超音波振動、機械振動、せん断力などとして供給することができる。もしくは、層を引っ張って離すことができる。さらに、熱膨張係数の差に基づく分離を促進するために、加熱 / 冷却および / または押圧を提供することができる。冷却は、たとえば、構造を液体窒素に接触させることによって達成可能である。

20

【0196】

いくつかの実施形態では、剥離層は、周囲の層から化学的に分離することができる。たとえば、剥離層は、保護膜層を溶かさない溶媒に溶かすことができる。シリコンと反応せずに SiO_2 をエッチングするには、フッ酸を使用することができる。

【0197】

剥離層および基板からの保護膜の分離を促進するため、保護膜材料は移送面に剥離可能に接着することができる。移送面は、剥離される保護膜の表面と比べて、サイズは略同一、大きい、小さい、のいずれでもよい。移送面との結合は、たとえば、接着剤などで実行できる。いくつかの実施形態では、移送面と保護膜を結合するのに静電気で十分である可能性があり、移送面は、剥離層を破砕する機械的エネルギーを供給するため、保護膜にせん断および / または引張運動を印加するのに利用することができる。いくつかの実施形態では、保護膜構造は、薄い分離構造の特定処理を簡易化するのに移送面に結合させることができる。接着剤は、一時的基板に結合された移送面から薄い分離構造を剥離するため、化学的または物理的に除去することができる。いくつかの実施形態では、移送面は、生成物への形成のために保護膜に装着される永久基板と連結することができる。また、薄型構造は、剥離層からの剥離後に、類似のアプローチを用いて基板間で移送させることができる。接着剤などは、力および / または好適な溶媒などで剥離させることができる。

30

【0198】

所望により、剥離層の残りを、エッチングまたは研磨を用いて剥離薄型構造から除去することができる。剥離層材料の性質によれば、残りの剥離層材料は、機械研磨および / または化学機械研磨で除去することができる。機械研磨は、半導体技術において既知な装置のようなモータ研磨装置で実行することができる。同様に、残りの剥離層材料を除去するのに、化学エッチングおよび / または放射線エッチングなどの任意の好適なエッチングアプローチを利用することができる。

40

【0199】

独立型構造の特性とさらなる処理

剥離層の除去または破砕を通して基板から保護膜を剥離した後、保護膜は独立型構造となる。この独立型構造は通常非常に薄い、大きな表面積を有することができる。構造は上面に沿ってパターン構造を有していてもいなくてもよく、上面、下面、またはその両方に沿ってテクスチャ加工されていてもいなくてもよい。構造の一面また両面は、1つまたは複数の装置の形成のためにさらに処理することができる。上述したように、構造は一時

50

的に、あるいは永久的に別の基板と結合されて、装置の処理または形成を簡易化することができる。好適な寸法は、処理アプローチの文脈で上述したとおりである

概して、保護膜層、たとえば半導体シートは、装置の形成に有効に使用可能な複数の層を有することができる。図20を参照すると、独立型の構造620は2つの層622、624を備える。当然のことながら、2つの層の組成と相対厚さは、所望するように選択することができる。同様に、層の数は、1、2、3、またはそれ以上であってもよい。太陽電池セル用途の場合、1つまたは複数の薄型保護層および1つまたは複数の半導体層を有することが望ましい可能性があり、それらは、層全体またはその選択された部分に沿ってドーピングされてもされていなくてもよい。図21の断面図を参照すると、構造630は、保護層632、pドーピングされたシリコン層634、およびnドーピングされたシリコン層636を有する。同様の構造では、層634は半導体層で、上層636は保護層である。太陽電池用途の場合、不活性化層の上面および下面は、電気的絶縁層と、機械的および化学的損傷からの保護とを提供する機能を果たす。

【0200】

異なる度合いのドーピング層および/または非ドーピング層を有する異なる層でも、さらに複雑な構造を使用することができる。たとえば、図22を参照すると、構造640は、保護層642、pドーピングされたシリコン層644、非ドーピングシリコン層646、およびnドーピングされたシリコン層648を有する。概して、構造は最終生成物の所望の性能をもたらすように設計され、本明細書の処理アプローチは構造を設計するために相当な柔軟性を提供する。

【0201】

太陽電池パネルの形成のために、複数のセルは通常、セル間の適切な電気的接続で接続される。パネルを形成するため、本明細書に記載される大面積の独立型構造が切断されて、パネル内に適合可能な非常に類似した特性を有する複数の構成要素を形成する。また、本明細書に記載のプロセスを使用する利用可能な代替案には、保護層の表面に適切に配置された半導体島を有する大面積保護層の形成があり、それは後で表面を透明導電性電極に利用可能にするように除去される。パネルを完成するため、適切な電気相互接続を島に接続し、個々のセルを完成させる他の追加処理を実行することができる。

【0202】

個別の島構造を有する構造の実施形態を図23に示す。該構造は、蒸着パターニングまたは構造の切断によって形成することができる。図23を参照すると、構造660は、4つの島664、666、668、670を有する大型層662を有する。4つの島が示されるが、大型層は1、2、3のような4つより小さな島でも、4つより多く1000もの島でも有することができる。当業者であれば、これらの明確な範囲内の島の数の追加の範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。また、大型層662および島664、666、668、670はそれぞれ複数の層を有する。層のサイズ、厚さ、組成、および数は、異なる島間で一致していてもいなくてもよい。島の位置は、対称であってもなくてもよく、特定の生成物の生成のために所望するように選択することができる。基板上でのシリコン構造のレーザ切断は、2007年2月16日に出願されたHieslmaierらの同時係属仮特許出願第60/902,006号「太陽電池セル構造、ソーラーパネル、および対応プロセス」にさらに記載され、これは参照により本明細書に組み込まれる。透明基板上に蒸着される際、あるいは透明基板への移送後に、構造上で切断を行うことができる。

【0203】

概して、構造は、一連の所望のアプローチを用いてさらに処理することができる。好適な処理アプローチは、たとえば、大きな表面積構造の処理に適合された従来のアプローチである。たとえば、構造は、蒸着プロセス、除去プロセス、および修飾プロセスで処理することができる。好適な蒸着プロセスは、たとえば、化学気相蒸着(CVD)、物理蒸着(PVD)、噴霧塗布、ブラシ塗布、含浸塗布、ナイフ塗布、押出塗布、インクジェット印刷、それらの既知または新規な変更、それらの組み合わせなどである。好適な除去プロ

10

20

30

40

50

セスは、たとえば、化学エッチング、ドライエッチング、または放射ベースのエッチング、機械研磨、化学機械研磨、それらの既知または新規な変形、それらの組み合わせなどを含む。修飾技術は、構造の表面に沿って材料の特性および/または組成を修飾するために使用することができる。好適な修飾技術は、たとえば、不活性、酸化、または還元環境での構造の加熱、構造と反応性化学物質との接触、サンプルへの放射、それらの組み合わせなどである。蒸着、材料除去、および/または修飾は、マスキングまたはリソグラフィ技術と組み合わせて実行することができる。

【0204】

太陽電池パネルの形成

太陽電池パネルは通常、適切なサブ構造に組み立てられ、電氣的に接続される複数の太陽電池セルを有する。たとえば、半導体島を、保護透明シート上に直接形成することができる。もしくは、個々のセルに対して半導体構造を形成し、別々の形成後に保護シート上に固定することができる。材料の大型シートが形成される場合、これらは精密に個々のセルに切断して、選択された個々のセル素子を形成することができる。半導体島は、透明前面上への配置前または後の処理で、所望の構造やドーパントなどと共に形成することができる。個々のセルは、直列、並列、またはその組み合わせで電氣的に相互接続される。好適なオーバ層、基層、カプセルなどを、パネルを完成するのに使用することができる。半導体シートが装置の形成のために移送される実施形態では、剥離層が装置の処理中に、選択されたステージで除去または破碎される。ただし、半導体が透明基板上に直接蒸着される場合、太陽電池構造を形成するのに半導体の移送は利用されず、通常、剥離層が形成されない。

10

20

【0205】

概して、ソーラーパネルは、光がパネルに入射し、半導体材料にぶつかることができるように構成される。光吸収から生成される電荷は、対向する電流コレクタを用いて確保される。パネルの表面は通常、環境攻撃から材料を保護するように適切に封止される。適切な配線は、パネルのセルへの電気接続を提供することができる。半導体材料の導電率を高めるため、大量の半導体材料を介してシリコンをドーブすることができる。特に、シリコン/ゲルマニウムベース半導体は、たとえば、 $1 \times 10^{14} \sim 約 1 \times 10^{18}$ 原子/cm³の濃度で、リンなどのn型ドーパントまたはp型ドーパントでドーブすることができる。

【0206】

いくつかの実施形態に対しては、材料コストを節減するために薄いシリコン/ゲルマニウム半導体層を使用することが望ましいが、薄すぎる半導体層は所望量の光を吸収しない可能性があるので薄すぎではいけない。よって、いくつかの実施形態では、シリコン/ゲルマニウムベース半導体は、約2ミクロン～約100ミクロン、いくつかの実施形態では、約3ミクロン～約80ミクロン、別の実施形態では、約4ミクロン～約70ミクロン、さらに別の実施形態では、約5ミクロン～約60ミクロンの平均厚を有することができる。当業者であれば、上記明確な範囲内の平均厚の追加の範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。

30

【0207】

概して、個々のソーラーセルから成るソーラーパネルのアセンブリはさらに、Morizaneらの米国特許第6,818,819号「ソーラーセルモジュール」、Katookaからの米国特許第6,307,145号「ソーラーセルモジュール」、両者ともFordらの米国特許第6,362,021号および米国特許第6,420,643号「シリコン薄膜、集積ソーラーセル、モジュール、およびその製造方法」に記載されており、4つとも参照により本明細書に組み込まれる。これらの特許の教示は、本明細書に記載の薄型半導体材料を用いるソーラーセルパネルの構造に対して適合させることができる。

40

【0208】

概して、シリコン/ゲルマニウムベース半導体の薄型シートから太陽電池モジュールを形成するには、モジュール全体を形成するのに使用可能な大型膜層を形成することができる。シリコン/ゲルマニウムベース半導体は、シリカガラス層などの透明基板上に直接蒸

50

着させることができる。追加の不活性化層は、元素態シリコン層と透明基板間で蒸着させてもよいし、させなくてもよい。不活性化層は、たとえば、シリコン酸化物 (SiO_2) またはシリコン富化酸化物 (SiO_x 、 $x < 2$) を含むことができる。不活性化層は通常、約 10 ナノメートル (nm) ~ 200 nm、別の実施形態では、30 nm ~ 180 nm、別の実施形態では、50 nm ~ 150 nm の厚さを有することができる。前面不活性化層はさらに、反射防止塗布としての機能を果たすことができる。当業者であれば、上記明確な範囲内の厚さの追加の範囲が企図され、本開示に含まれることを認識するであろう。透明基板の表面は、蒸着プロセス前にテクスチャ加工することができる。適切な度合いのテクスチャは上述したとおりである。概して、テクスチャは不活性化層と、半導体層の全部または一部とを通じて移送される。不活性化層の裏面も半導体シートに形成することができる。

10

【0209】

追加のまたは別の実施形態では、シリコン/ゲルマニウムベース半導体の薄型シートを、剥離層を用いて移動させることができる。いくつかの処理は、剥離層から層を剥離する前にシリコン箔上で実行することができる。いくつかの実施形態では、不活性化層および/またはテクスチャは、蒸着後および処理後に上面に配置される。不活性化層は、光反応性蒸着、CVD、PVDなどを用いて蒸着させることができる。テクスチャは、スパッタエッチングなどを用いて適用することができる。いったんテクスチャと不活性化層が半導体表面に配置されれば、たとえば接着剤などを用いて表面を透明基板に接着することができる。次に、剥離層を切断して半導体層を剥離することができる。次に、半導体の裏面を太陽電池セルに処理することができる。

20

【0210】

これらの各種実施形態では、半導体シートは、剥離層を有する半導体を移動させて、あるいは移動させずに透明基板に固定される。モジュールの性能基準である均一度を促進するために、単独大型シートからモジュール全体を形成するのが望ましい可能性がある。個々のセルは、大型シートから選択されたサイズに切断することができる。

【0211】

いったん所望の区域が概略的にマッピングされれば、セルをシートから切断することができる。セルは、ダイヤモンドエッジブレードまたは他の機械的方法を用いて切断することができる。ただし、利用可能なレーザ切断技術は、特にセル配置をリアルタイムで判定する場合に便利である。好適なレーザ切断システムは、米国マサチューセッツ州シャーリーのOxford Lasers社、米国マサチューセッツ州オックスフォードのIPG Photonics社 (1070 nmで動作するイッテルビウムレーザ)、および他の商用源から購入可能である。セルは通常、透明基板に接着されるシリコンシートで切断される。レーザ切断アプローチは、透明基板が機械的一体性を保持する限り、セルの性能に損傷を及ぼさずに透明基板に切断することができる。概して、セルのレーザ切断は、接点のドーピングに関連するステップの前、後、または途中で実行することができる。

30

【0212】

前面は透明基板に結合され、半導体の裏面はさらなる処理のために露出される。構造は、図23および24に概略的に示される。図示されるように、9個の太陽電池セル660は、透明基板662に配置される。図24を参照すると、太陽電池セル660は、表の不活性化層664、半導体層666、および裏の不活性化層668を備える。9個の太陽電池セルが図示されているが、モジュールは、1個の太陽電池セル、10個の太陽電池セル、25個の太陽電池セル、50個の太陽電池セル、100個の太陽電池セル、500個の太陽電池セル、1000個の太陽電池セル、またはそれ以上などの様々な数の太陽電池セルを有することができる。当業者であれば、これらの明確な数の間のモジュール内の太陽電池セルの数のすべての追加値が検討されており、本開示に明確に含まれると認識するであろう。

40

【0213】

ソーラーセル設計の特定のアプローチでは、電気接点のために異なる配置を有するよう

50

に、電気接点を設計することができる。電気接点は、 n ドーブされた領域、 p ドーブされた領域、および適切な電流コレクタを備える。本明細書に記載の薄シリコン箔の処理に関しては、箔の取扱を簡易化するために裏面に接点を貼付するのが便利でありうる。太陽電池セル形成のための効率的な裏面処理のアプローチは、2007年2月16日に出願されたHieslmaierらの同時係属米国特許出願第60/902,006号「太陽電池セル構造、ソーラーパネル、およびその対応プロセス」にさらに記載され、これは参照により本明細書に組み込まれる。

【0214】

半導体箔から形成される表示回路および他の集積回路

薄半導体シートは、ディスプレイ用回路および他の集積回路構造の形成のための多用途の基板であってもよい。シリコン/ゲルマニウム半導体箔は、フォトリソグラフィ技術、および任意で印刷タイプの技術などの他のパターニングアプローチとともにさらに処理することができる。特に、薄型化ディスプレイ装置の形成のために利用可能なトランジスタ素子、たとえば、薄膜トランジスタ(TFT)素子のシートを形成することができる。

【0215】

概して、薄シリコン/ゲルマニウムベース半導体シートは、永久基板上、あるいは一時的基板上の剥離層に蒸着することができる。シートは、トランジスタまたは他の回路構造を形成するためにパターン化することができる。いくつかの実施形態では、シリコン/ゲルマニウム半導体は、たとえばサブミクロン平均厚を有するようにさらに薄型化することができる。薄半導体膜からフォトリソグラフィ技術を用いて薄膜トランジスタを形成することは、Yamazakiらの米国特許第6,787,806号「半導体薄膜およびその製造方法と、半導体装置およびその製造方法」およびYamazakiの米国特許第7,115,902号「電気光学装置およびその製造方法」にさらに記載されており、両者は参照により本明細書に組み込まれる。

【0216】

パターニングに関しては、ドーパントは、シートに沿って薄い表面積に導入することができる。これらの領域は、熱/炉ベース、レーザベース、または類似のドーパントドライプインで印刷されたドーパントを用いて形成することができる。特に関係する実施形態では、ドーパントは、ドーパント担持インク内で搬送され、産業用インクジェットを用いて分配することができる。大面積全体のインクジェット解像度は現在、200~800 dpiで容易に利用でき、それは単独ドロップで100~200ピッチラインをパターン化し、レーザ切込孔を覆うのに十分である。また、インクジェット解像度は向上し続けている。2つのインクを通常使用することができ、1つのインクがリンおよび/またはヒ素などの n 型ドーパントを提供し、第2のインクがボロン、アルミニウムおよび/またはガリウムなどの p 型ドーパントを提供する。

【0217】

概して、露出シリコンに所望のドーパント原子を供給できる任意の妥当なインクを使用することができる。たとえば、液体を含むリンまたはボロンを蒸着することができる。特に、好適なインクは、たとえば、リン酸トリオクチル、エチレングリコールおよび/またはプロピレングリコール内のリン酸、または、エチレングリコールおよび/またはプロピレングリコール内のホウ酸を備えることができる。いくつかの実施形態では、無機物粒子を充填したインクを蒸着してドーパントを提供することができる。たとえば、無機物粒子はドーブしたシリカを備えることができる。ドーブしたシリカガラスが、フォトリソグラフィ工程を用いて、太陽電池セル用のドーパントを供給するのに使用されてきた。ドーブした粒子を有するインクの使用は、インクジェット印刷の利点を有するフォトリソグラフィックアプローチと同様の性能を提供することができる。

【0218】

ドーブしたシリカ(SiO_2)粒子は通常、流ベースまたは溶液ベースのアプローチのいずれかから形成することができる。強電磁放射源からの光が反応を駆動して粒子を形成する光ベースの熱分解/レーザ熱分解を利用して、高均一度で商用量の無機物粒子を合成

10

20

30

40

50

する方法が利用可能である。レーザ熱分解は、組成、結晶性、およびサイズが非常に均一である粒子の形成に役立つ。さらに、無機物粒子は、たとえば、拡散性が高く、所望の構造に容易に組み込める所望の表面特性を有する粒子をもたらすレーザ熱分解を利用して、有効に形成することができるが、他の粒子源も使用可能である。レーザ熱分解によって形成されるドーブしたシリカ粒子は、H o r n eらの米国特許第6,849,334 B号「光学材料および光学装置」にさらに記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

【0219】

レーザ熱分解によって形成される粒子は通常、適度な濃度で分散されるような適切な表面化学的性質を有する。粒子拡散の安定性は、粒子の表面修飾を通じて高濃度粒子で改善させることができる。概して、粒子の表面特性は粒子の拡散に影響を及ぼす。粒子の表面特性は通常、統合アプローチだけでなく統合後処理にも左右される。多くの界面活性剤などの界面活性剤のいくつかは、粒子表面との非結合相互作用を介して作用する。いくつかの実施形態では、所望の特性は、粒子表面に化学的に結合する表面変性剤の使用を通じて得られる。好適な表面変性剤は、たとえば、O-Si結合により金属酸化物および半金属酸化物粒子と化学結合するアルコキシシランである。特に、トリアルコキシシランは、粒子表面との安定的な結合を形成する。シランのサイドグループは、表面修飾された粒子の結果的に生じる特性に影響を及ぼす。

10

【0220】

無機物粒子拡散からインクを形成するには、所望により、粘度改質剤、界面活性剤などの他の添加剤を含めることができる。半導体をドーブするドーバントインクは、2007年1月3日に出願されたH i e l s m a i rの同時係属仮特許出願第60/878,239号「ドーブ拡散および半導体基板をドーブするプロセス」にもさらに記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

20

【0221】

ドーバントインクの蒸着後、溶媒および/または他の有機物を除去するために、任意の乾燥ステップを使用することができる。ミクロン未満の厚さの薄膜は、ドーバントドライブインプロセスのために残しておくことができる。ドライブインステップの間、蒸着されたドーバント元素はシリコン内に駆動されて、シリコン内でドーブ領域を形成する。ドライブインは、固体状態拡散を加速するように炉内の加熱で実行することができる。ドーバントの熱ドライブインは通常、シリコン内のドーバントのガウスプロファイルをもたらすため、所望の全体ドーブレベルを得るように比較的深いドーバント構造が通常得られる。

30

【0222】

ただし、いくつかの実施形態では、レーザドライブインは、たとえば、エキシマレーザなどのUVレーザを用いて実行される。10~1000 nsのエキシマレーザパルスは結果的に、20~80 nmの深さまで1400 °Cを超える温度でシリコンを融解させることができる。オーバ層のドーバントは溶融シリコン内で急速に拡散するが、通常は溶融シリコンを超えてほとんど拡散しない。よって、ほぼ段階状に、ドーバントプロファイルは、溶解度より高いレベルに達することの可能なドーバント濃度を達成することができる。さらに、大量のシリコン層と下層は、環境室温またはその近傍にとどまる。よって、約20 nm~約100 nmの厚さの浅いプロファイルで、高ドーブした接点を形成することができる。浅いプロファイルのいくつかの実施形態では、ドーバントプロファイルは、半導体表面の約100 nm内に半導体ドーバントの少なくとも約95原子パーセントを有する。ドーバントプロファイルは、表面からのさまざまな深さをサンプリングするため、スパッタリングまたは他のエッチングと共に元素組成を推定する二次イオン質量分析(SIMS)を用いて測定することができる。20 nsパルスでは約0.75 J/cm²、または200 nsパルスでは1.8 J/cm²のエキシマレーザのフルエンスは、浅い溶融領域にとって好適なパラメータである。

40

【0223】

ドーバントインクの中には、ドライブイン後、もしあっても少ししか残余物を残さない

50

ものもある。ドーブしたシリカ (SiO_2) を使用するドーバントインクは通常、ドーバントドライブイン後に表面から清掃される。残りの SiO_2 と一部の不純物はそれぞれ H F エッチングで除去される。結果として生じる半導体シートは、不十分にしか通電しない半導体領域によって分離されるドーブ領域を有する。

【0224】

追加層を半導体シート上に築くことができる。これらの構造は、フォトリソグラフィなどの従来の半導体蒸着プロセスや、CVD、PVDなどの表面ベースの蒸着アプローチを用いて形成することができる。さらに、シリケート、シロキサン、またはシルセスキオキサンに基づくスピノングラスは、Filmtronics社から市販されている。いくつかの実施形態では、半導体インクは、純粋な形でまたはドーバントと共に、シリコン/ゲルマニウムベース半導体に処理可能な半導体前駆体を蒸着するために使用することができる。ポリシランを使用して、半導体材料に分解する穏やかな加熱処理を通じて処理可能なこれらの機能インクを形成することができる。低レベルの架橋結合の高分子量ポリシランを有する高機能インクは、2007年2月17日に出願されたDioumauvらの同時係属米国特許出願第60/901,786号「機能インクおよびその用途」にさらに記載され、これは参照により本明細書に組み込まれる。これらの機能インクは、インクジェット印刷などの任意の妥当な印刷アプローチを用いて蒸着させることができる。印刷アプローチは、フォトリソグラフィおよび関連蒸着アプローチと比較して高速で安価なアプローチでありうる一方、印刷は、さらなる改善の期待される既存技術を用いて適度な解像度を達成することができる。また、これらの機能インクは、従来の処理アプローチよりも低い温度処理で半導体構造を形成するのに使用することができる。基板および剥離層は、インクの硬化温度と両立可能になるように選択することができる。

【0225】

薄膜トランジスタを組込むディスプレイは、電子文書用の小型で安価なディスプレイ、または様々な用途の大型ディスプレイであってよい。ディスプレイ用途のTFET形成のためのフォトリソグラフィ技術は、Powellの米国特許第6,759,711号「トランジスタの製造方法」にさらに記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

【0226】

実施例

この実施例では、剥離層上への比較的高密度のシリコンシートの形成を説明する。

【0227】

これらの実験は、反応チャンバの上から搬送された反応物を有する構造の図8~10に示される装置と類似の装置で実行された。実験に使用される特定の装置に関して言えば、反応物導入ノズル704の下に取り付けられたステージ702を示す反応チャンバ700の断面が図27に示される。ステージ702は、基板から光線の中心までの距離が1mm~20mm間に調節されうるように調節可能である。光線は、光管710上の取付台708の開口部706を通してチャンバ700に入射することができる。出射管712は、チャンバを通る放射後の光線を受け取る。ステージ702は、アクチュエータポート714を通してチャンバ700に入るアクチュエータアームに接続する。

【0228】

ステージ702の別の図を図28に示す。ステージ702は、支持プラットフォーム上に取り付けられたボロン窒化物ヒータ722を有するステンレス鋼支持プラットフォーム720を備える。ボロン窒化物ヒータは、GE Ceramicsから入手した。ヒータ722は、ウェハ形状のプラットフォーム724とレッグ726を有する。シリコン基板728は、ノブ730およびポスト732を有するプラットフォーム724の上面に保持される。基板728の直径は4インチである。

【0229】

蒸着プロセス中、ボロン窒化物ヒータは、基板の温度を約800に保持した。2回の塗布走行が実行された。第1の塗布走行でシリコン窒化窒化物剥離層を蒸着し、第2の走

行で結晶シリコンを蒸着した。

【0230】

走行中、ステージは、表1に明記される速度でノズル1サイクルまたは2を通過して移動した。光反応性蒸着による剥離層塗布生成の反応条件を表1に示す。

表1

レーザ出力光 (ワット)	1 8 0 0
チャンバ圧力 (ートル)	1 0 0
基板温度 ()	8 2 0
ステージ速度 (i n / 秒)	1 0
アンモニア (立方センチメートル毎分)	3 0 c m / m i n
アルゴン (立方センチメートル毎分)	4 0 0
S i H ₄ (立方センチメートル毎分)	5 0 0
蒸着時間 (分)	5 0

10

剥離層の蒸着後、結晶シリコン層が表2の条件に従い蒸着された。

表2

レーザ出力光 (ワット)	1 8 0 0
チャンバ圧力 (ートル)	1 0 0
基板温度 ()	8 2 0
ステージ速度 (c m / 分)	1 0
アルゴン (立方センチメートル毎分)	7 0 0
S i H ₄ (立方センチメートル毎分)	2 5 0
蒸着時間 (分)	5

20

塗布走行の完了後、基板には、ウェハの表面全体に均一な灰色/黒色塗布が出現した。シリコンの色は、元素態シリコンの予測された色と類似していた。走査型電子顕微鏡 (S E M) で測定したところ、塗布は厚さ約50ミクロン、多孔率は約50%だった。本実施形態において、剥離層を裂くのに十分な静電気が観察された。基板上に結果的に生じたシリコン箔の上面の顕微鏡写真を図29に示す。図30は、剥離層から分離され破碎されたシリコン箔の部分の縁部を示す。剥離層の残りを基板表面に見ることができる。図31は、基板から分離されたシリコン箔の断片を示す。図32は図31の断片の下面を示し、剥離層の残りに対応するのが明るい色である。

30

【0231】

上記の実施形態は、説明を目的としており、限定を目的としていない。追加の実施形態が請求項に含まれる。さらに、本発明は特定の実施形態に関して説明しているが、当業者であれば、本発明の精神と範囲を逸脱せずに、形式および細部を変更することができる。認識するであろう。上記文書の参照による組込は、本明細書の明確な開示に反する主題が組み込まれないように限定される。

40

【図面の簡単な説明】

【0232】

【図1】高生成速度で光反応性蒸着を実行するための反応チャンバの側面斜視図である。

【図2】図1の反応器などの反応システムに流れる蒸気/ガス反応物の搬送のための反応物搬送システムの概略図である。

【図3】エアロゾルおよびガス/蒸気組成を反応チャンバに搬送するためのエアロゾル発生器を有する反応物導入ノズルの側断面図で、断面はインサートの線3-3に沿った断面である。インサートは長細反応物入口の上面を示す。

【図4】図3のインサートの線4-4に沿った、図3の反応物導入ノズルの側断面図である。

50

【図 5】高密度塗膜が反応チャンバ内で基板に塗布される光反応性高密度蒸着装置の概略図である。

【図 6】反応物を基板近傍に位置する反応ゾーンに搬送する反応物ノズルの斜視図である。

【図 7】線 7 - 7 に沿った図 6 の装置の断面図である。

【図 8】光反応性高密度蒸着を実行するための反応チャンバの実施形態の斜視図である。

【図 9】図 8 の光反応性蒸着チャンバの反応チャンバの拡大図である。

【図 10】図 8 の反応チャンバの基板支持の拡大図である。

【図 11】光反応性高密度蒸着を実行する装置の代替実施形態の斜視図である。

【図 12】図 11 の装置の反応物搬送システムの概略図である。

【図 13】図 11 の装置の反応チャンバの拡大図である。

【図 14】線 14 - 14 に沿った図 13 の反応チャンバの断面図である。

【図 15】基板ホルダ部が取り外され、パッフルシステムが可視である、図 13 の反応チャンバの別の断面図である。

【図 16】図 13 の反応チャンバの反応物導入ノズルの上面図である。

【図 17】図 13 の反応チャンバのノズル用の駆動システムの一部であるデュアル線形マニピュレータの斜視図で、デュアル線形マニピュレータは視界を分離するために反応チャンバから分離される。

【図 18】大きな基板の移送用に構成される光反応性蒸着装置の概略図である。

【図 19】一部をマスクで覆われた粉体被覆を有する基板の上面図である。

【図 20】矢印が層状構造からの保護膜層の分離を概略的に示す、剥離層を有する層状構造の概略斜視図である。

【図 21】剥離層からの除去後の構造保護膜の概略斜視図である。

【図 22】層状保護膜構造の層の部分側面図である。

【図 23】層状保護膜構造の別の実施形態の層の部分側面図である。

【図 24】大面積層上にパターン化された蒸着島を有する大面積層の概略斜視図である。

【図 25】太陽電池セルに処理するために、透明基板上に取り付けられる複数の半導体セグメントを有する透明基板の上面図である。

【図 26】図 25 の線 26 - 26 に沿った図 25 の構造の側断面図である。

【図 27】上方から生成物流を受け取るように位置するステージを有する光反応性蒸着反応チャンバの内部を示す側面透視断面図である。

【図 28】反応チャンバから分離して示される図 27 のステージの斜視図である。

【図 29】光反応性蒸着により基板上に合成されるシリコン箔の上面の顕微鏡写真である。

【図 30】剥離層から分離されたシリコン箔の断片とシリコン箔の残りの部分とがまだ装着されている縁部を示す顕微鏡写真である。

【図 31】シリコン箔の断片を示す写真である。

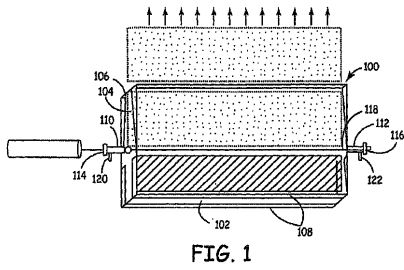
【図 32】図 31 のシリコン箔の反対側を示す写真で、明るい色の方が剥離層の残りに対応する。

10

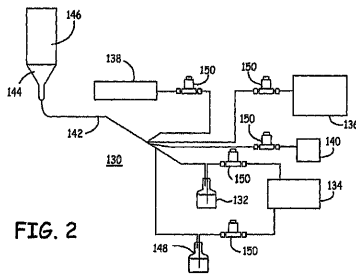
20

30

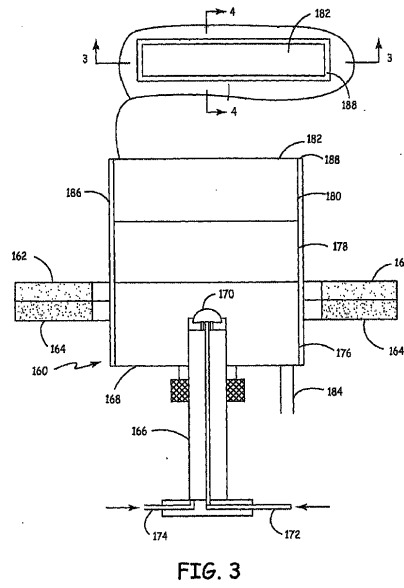
【 図 1 】



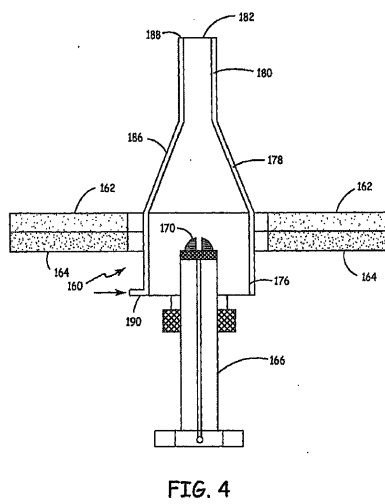
【 図 2 】



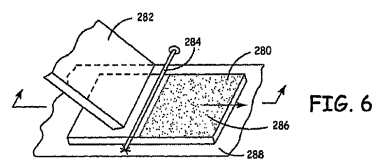
【 図 3 】



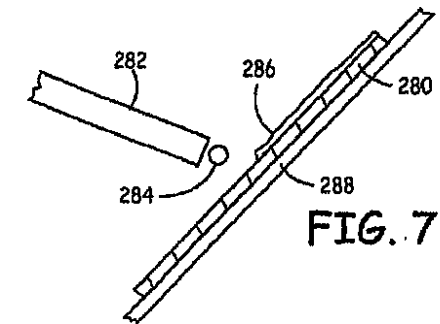
【 図 4 】



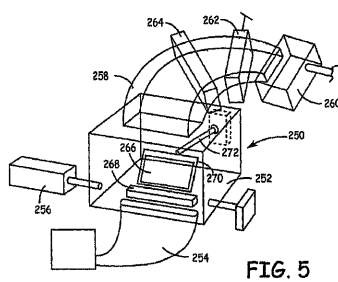
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 5 】



【 図 8 】

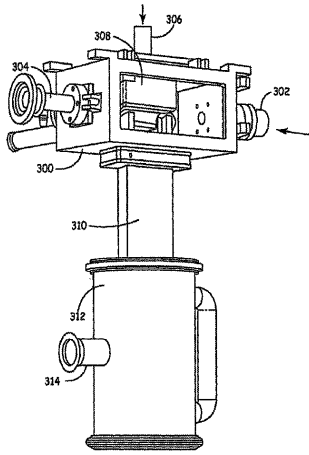


FIG. 8

【 図 9 】

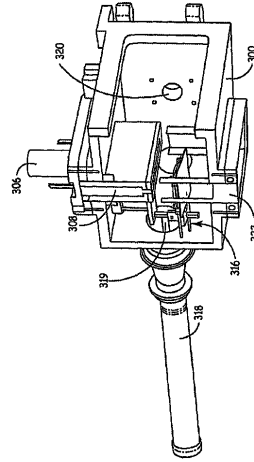


FIG. 9

【 図 10 】

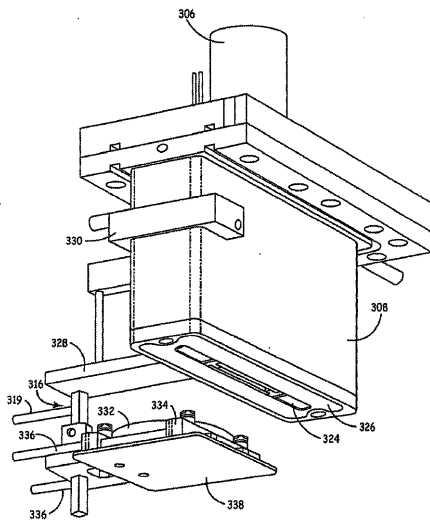


FIG. 10

【 図 11 】

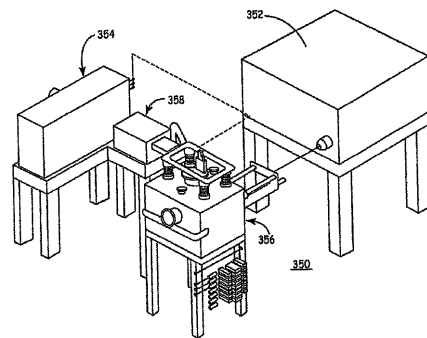


FIG. 11

【 図 1 9 】

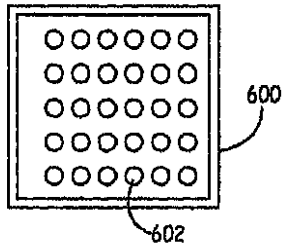


FIG. 19

【 図 2 0 】

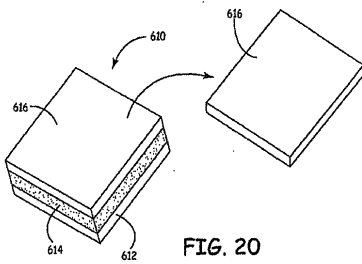


FIG. 20

【 図 2 1 】

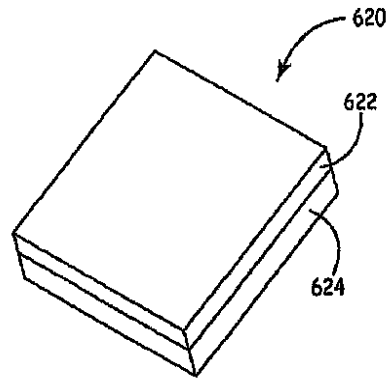


FIG. 21

【 図 2 2 】

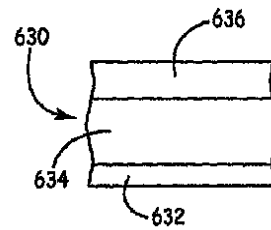


FIG. 22

【 図 2 3 】

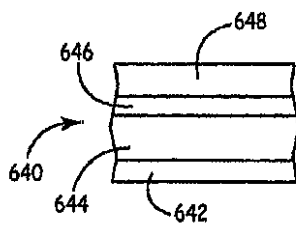


FIG. 23

【 図 2 4 】

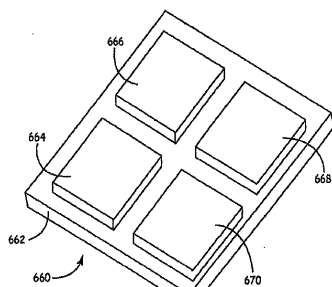


FIG. 24

【 図 2 5 】

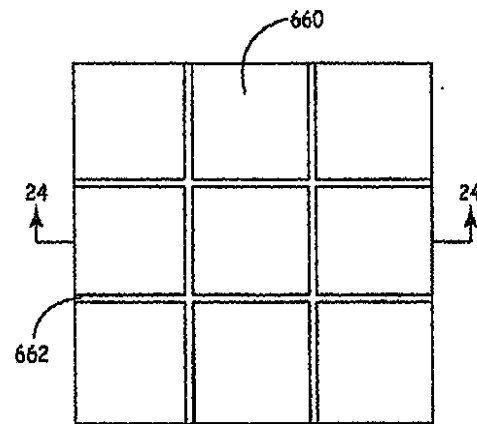


FIG. 25

【 図 2 6 】

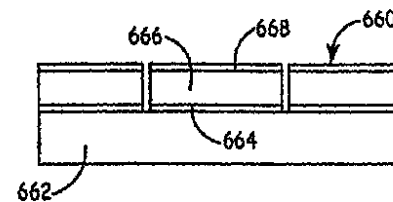


FIG. 26

【図 27】

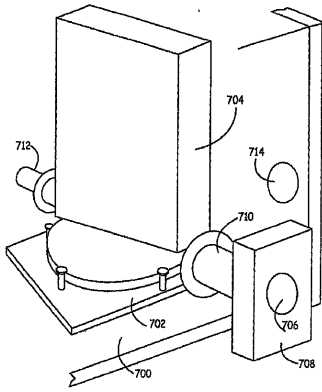


FIG. 27

【図 28】

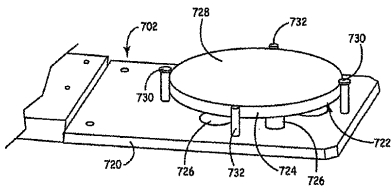


FIG. 28

【図 29】

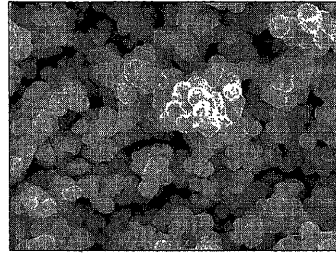


FIG. 29

【図 30】

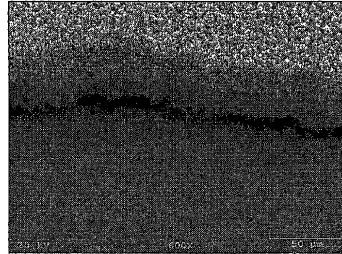


FIG. 30

【図 31】

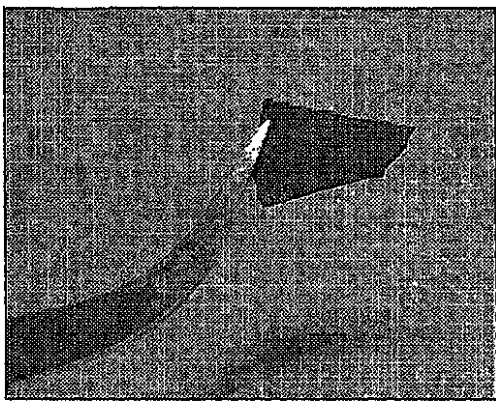


FIG. 31

【図 32】

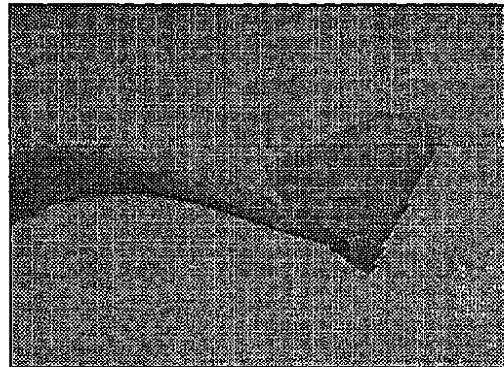




FIG. 32

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2007/006357
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 21/20(2006.01)i, H01L 21/31(2006.01)i, H01L 21/205(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC8 B32B, B01J, C30B, H01L		
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 since 1975 Japanese Utility models and applications for Utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS(KIPO internal) "sheet" "surface" "thickness" "reactive flow" "porosity" "inorganic" "light receiving"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/035945 A2 (AMMONO SP. Z.O.O. et al) 01 May 2003 see the abstract and claim 1	1- 9
A	WO 98/37961 A1 (NANOGRAM CORPORATION) 03 September 1998 see the abstract, claim 1 & 12, Figs. 1 & 2	10 - 13
A	US 6,183,880 B1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.) 06 February 2001 see the abstract, claim 16	14 - 16
X A	US 2005/0037278 A1 (Jun Koishikawa et al) 17 February 2005 see the claim 2 & 3, Fig 1 & 2	17 - 19 25 - 27
X A	US 5,589,403 A (Canon Kabushiki Kaisha) 31 December 1996 see the abstract, claim 1 & 2, Figs. 1 & 2	20, 21, 24 22, 23
<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 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 SEPTEMBER 2007 (12.09.2007)		Date of mailing of the international search report 12 SEPTEMBER 2007 (12.09.2007)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer LEE, SI GEUN Telephone No. 82-42-481-8491 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2007/006357**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US2007/006357

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims : 1 - 9

Claims 1 - 9 are directed to a sheet comprising crystalline silicon, germanium, silicon carbide, silicon nitride, doped materials thereof or alloys thereof having an average thickness of no more than about 100 microns and a surface area of at least about 900 square centimeters, wherein the sheet is free or free along one surface while being releasably bound to a substrate along the opposite surface.

2. claims : 10 - 13

Claims 10 - 13 are directed to a method of forming a separable inorganic layer, the method comprising depositing an inorganic material from a reactive flow over an inorganic underlayer on a substrate wherein the underlayer material is soluble in a solvent that does not dissolve the inorganic material.

3. claims : 14 - 16

Claims 14 - 16 are directed to a method for forming a separable inorganic layer, the method comprising depositing an inorganic material over an underlayer material having a porosity of at least about 40 percent.

4. claims : 17 - 19, 25, 26

Claims 17 - 19 are directed to a structure comprising a plurality of patterned island of a first inorganic material with an average thickness of no more than about 100 microns, the patterned islands being located on top of a layer of a second inorganic material wherein the second inorganic material comprises a transparent substrate or a release layer.

Claims 25 is directed to a method for forming discrete islands of a selected area and an average thickness of no more than about 100 microns, the method comprising cutting a larger sheet secured onto a substrate to form the islands with the selected area, wherein the sheet comprises a crystalline inorganic material, and claim 26 is directed to a photovoltaic module comprising discrete islands formed by the method of claim 25.

5. claims : 20 - 24

Claims 20 - 24 are directed to a method for forming a light receiving structure comprising depositing a semiconductor material onto a textured surface of a transparent substrate.

6. claims : 27

Claims 27 is directed to a display comprising a control element and a plurality of light emitting elements with light emission of each element being under the control of the control element, the control element comprising a sheet of silicon/germanium-based semiconductor having an average thickness of no more than about 100 microns wherein the sheet is patterned with transistors operably interfacing with the sheet.

Since the above mentioned groups of claims do not share any of the technical features identified, a technical relationship between the inventions does not exist.

Accordingly the claims do not relate to one invention or to a single inventive concept, a priori.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2007/006357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
W003035945A2	01.05.2003	AU2002328130A2	23.12.2002
		AU2002347692BB	02.08.2007
		AU2003238980A1	19.01.2004
		AU2003258919A1	19.01.2004
		CA2449714AA	19.12.2002
		CA2464083A1	01.05.2003
		CN1263206C	05.07.2006
		CN1300901C	14.02.2007
		CN1316070C	16.05.2007
		CN1463309A	24.12.2003
		CN1526037A	01.09.2004
		CN1575357A	02.02.2005
		CN1663088A	31.08.2005
		CN1681974A	12.10.2005
		CZ20033564A3	16.06.2004
		EP01453158A1	01.09.2004
		EP01518009A1	30.03.2005
		EP01770189A2	04.04.2007
		EP1432853A2	30.06.2004
		EP1442162A2	04.08.2004
		EP1453159A1	01.09.2004
		EP1518009A1	30.03.2005
		EP1520329A2	06.04.2005
		HU200401866AB	28.12.2004
		IL159165A0	01.06.2004
		IL161420A0	27.09.2004
		JP15040699	13.02.2003
		JP16168656	17.06.2004
		JP16533391	04.11.2004
		JP17506271	03.03.2005
		JP17530674	13.10.2005
		JP17531154	13.10.2005
		KR1020030036675	09.05.2003
		KR1020030085388	18.12.2003
		KR1020040047968	05.06.2004
		KR1020040049323	11.06.2004
		KR1020040049324	11.06.2004
		KR1020050016907	21.02.2005
		KR1020050054482	10.06.2005
		N020035437A0	05.12.2003
		N020042119A	24.05.2004
		PL354740A1	29.12.2003
		PL370418A1	30.05.2005
		PL373986A1	19.09.2005
		PL374180A1	03.10.2005
		PL374184A1	03.10.2005
		PL376672A1	09.01.2006
		PL377151A1	23.01.2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2007/006357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		RU2004100115A	10.04.2005
		RU2004116073A	10.04.2005
		RU2296189C2	27.03.2007
		TW231321B	21.04.2005
		TW263387B	01.10.2006
		TW546272B	11.08.2003
		TW569471B	01.01.2004
		TW588016B	21.05.2004
		US20020189531A1	19.12.2002
		US20020192507A1	19.12.2002
		US2002189531A1	19.12.2002
		US2002189531AA	19.12.2002
		US2002192507AA	19.12.2002
		US20040089221A1	13.05.2004
		US20040139912A1	22.07.2004
		US20040238810A1	02.12.2004
		US20040251471A1	16.12.2004
		US20040255840A1	23.12.2004
		US20040261692A1	30.12.2004
		US2004089221AA	13.05.2004
		US2004261692A1	30.12.2004
		US2005249255AA	10.11.2005
		US2006032428AA	16.02.2006
		US2007040240AA	22.02.2007
		US6656615BB	02.12.2003
		US7057211BB	06.06.2006
		US7132730BB	07.11.2006
		US7160388BB	09.01.2007
		US7252712BB	07.08.2007
		W02002101120A2	19.12.2002
		W02002101126A1	19.12.2002
		W02003036771A1	01.05.2003
		W02003043150A1	22.05.2003
		W02004003261A1	08.01.2004
		W02004004085A2	08.01.2004
W09837961A1	03.09.1998	AU6056998A1	18.09.1998
		CN1100601B	. .B
		CN1217672	26.05.1999
		DE69813986T2	11.03.2004
		EP907410A1	14.04.1999
		JP11509476	24.08.1999
		JP3159992B2	23.04.2001
		KR1020000065036	06.11.2000
		TW478965A	11.03.2002
		US5958348A	28.09.1999
		US6248216B1	19.06.2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2007/006357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US06183880	06.02.2001	CN1179611C	08.12.2004
		CN1244460	16.02.2000
		EP0987931A2	22.03.2000
		JP12059035	25.02.2000
		JP2000059035A2	25.02.2000
		JP3180101B2	25.06.2001
		KR1020000017134	25.03.2000
		SG77265A1	19.12.2000
US2005037278AA	17.02.2005	TW489139A	01.06.2002
		CN1620245A	25.05.2005
		EP1507169A1	16.02.2005
		JP17173551	30.06.2005
		JP2005173551A2	30.06.2005
		KR1020050019058	28.02.2005
US05589403	31.12.1996	AT166184E	15.05.1998
		AU3280993A1	12.08.1993
		AU667071B2	07.03.1996
		DE69318435T2	05.11.1998
		DK554877T3	07.10.1998
		EP0554877A1	11.08.1993
		EP554877B1	13.05.1998
		JP05218469	27.08.1993
		JP2974485B2	10.11.1999
		KR1019990018761	22.09.1993
		KR960001188B1	19.01.1996
		US5500055A	19.03.1996
		US5589403A	31.12.1996
		US5885725A	23.03.1999
		US5981867A	09.11.1999
		US6061977A	16.05.2000

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,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,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,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 モッソ, ロナルド, ジェイ.

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 3 9, フレモント, チャパラル ドライブ 4 6 5 5
3

(72)発明者 リンチ, ロバート, ビー.

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 5 0, リバーモア, マーデル レーン 1 2 2 9

(72)発明者 チルボル, シブクマー

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 1 2 9, サン ジョセ, マリラ アベニュー 1 0 6 5

(72)発明者 マクガバーン, ウィリアム, イー.

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 4 9, ラファイエット, マルチノ ロード 1 3 4 6

(72)発明者 ホーン, クレイグ, アール.

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 0 8 7, サニーデール, ダウン ドライブ 5 4 5

(72)発明者 ソラヤパン, ナラヤン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 1 4, クパチーノ, ドレイク ドライブ 1 9 7 6 6

(72)発明者 コーネル, ロナルド, エム.

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 5 0, リバーモア, ジルコン ウェイ 6 5 4

F ターム(参考) 5F051 AA03 CB12 FA02 FA06 GA03 GA14