

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6296793号
(P6296793)

(45) 発行日 平成30年3月20日 (2018. 3. 20)

(24) 登録日 平成30年3月2日 (2018. 3. 2)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/208 (2006. 01)	HO 1 L 21/208 Z
HO 1 L 21/20 (2006. 01)	HO 1 L 21/20
HO 1 L 31/0256 (2006. 01)	HO 1 L 31/04 3 2 0
HO 1 L 31/18 (2006. 01)	HO 1 L 31/04 4 2 2
HO 1 L 33/00 (2010. 01)	HO 1 L 33/00

請求項の数 17 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-503882 (P2013-503882)	(73) 特許権者	514153274
(86) (22) 出願日	平成23年4月6日 (2011. 4. 6)		シン フィルム エレクトロニクス エー
(65) 公表番号	特表2013-524537 (P2013-524537A)		エスエー
(43) 公表日	平成25年6月17日 (2013. 6. 17)		ノルウェー, エヌ-0230 オスロ,
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/031392		ソルリ, ポスト オフィス ボックス
(87) 国際公開番号	W02011/127147		2911, ヘンリック イブセンズ
(87) 国際公開日	平成23年10月13日 (2011. 10. 13)		ゲート 100
審査請求日	平成26年3月28日 (2014. 3. 28)	(74) 代理人	110000877
審判番号	不服2016-19712 (P2016-19712/J1)		龍華国際特許業務法人
審判請求日	平成28年12月28日 (2016. 12. 28)	(72) 発明者	ロッケンバーガー、イエルク
(31) 優先権主張番号	61/321, 458		アメリカ合衆国, 95134 カリフォ
(32) 優先日	平成22年4月6日 (2010. 4. 6)		ルニア州, サンノゼ, ザンカー ロード
(33) 優先権主張国	米国 (US)		2865 コヴィオ インコーポレイテ
			ッド内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エピタキシャル構造、その形成方法、および、それを含むデバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エピタキシャル構造の製造方法であって、

(a) 基板の表面を洗浄またはエッチングして、単結晶性の材料を露出させる段階と、

(b) 印刷またはコーティングによって、前記単結晶性の材料に、(ポリ) シラン、(ポリ) ゲルマン、および(ポリ) ゲルマシランの少なくとも1つを含む液相インクを堆積させる段階と、

(c) 前記(ポリ) シラン、(ポリ) ゲルマン、および(ポリ) ゲルマシランの少なくとも1つで形成する膜または構造が、露出した前記単結晶性の材料の結晶構造を持ち、かつ、前記エピタキシャル構造を形成するために十分な温度および時間で、前記(ポリ) シラン、(ポリ) ゲルマン、および(ポリ) ゲルマシランの少なくとも1つを加熱する段階と

を備える製造方法。

【請求項 2】

前記液相インクは、前記(ポリ) シランを有し、前記膜または構造は、摂氏600度を超える温度まで加熱され、加熱時間はエピタキシャル層を形成するのに十分な時間である請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記(ポリ) シラン、(ポリ) ゲルマン、および(ポリ) ゲルマシランの少なくとも1つを、摂氏50度から摂氏200度の第1の温度で、1分と60分との間の時間にわたっ

て加熱する段階と、

前記（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマン、および（ポリ）ゲルマシランの少なくとも1つを、摂氏300度から摂氏600度の第2の温度で、1分と60分との間の時間にわたって硬化させることによって、水素化されたアモルファス第4A族半導体元素の膜または構造を形成する段階と

をさらに備える請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記基板の前記表面を洗浄またはエッチングする段階は、前記基板の前記表面をスパッタリングエッチングまたはプラズマエッチングする段階、または、液体エッチャントまたは蒸気エッチャントで前記基板をエッチングする段階を有する請求項1から3のいずれか一項に記載の製造方法。

10

【請求項5】

前記液相インクは、インクジェット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセットリソグラフィ、スクリーン印刷、スリットコーティング、スリットダイコーティング、スピニング、押し出しコーティング、ペンコーティング、または、スプレーコーティングによって印刷またはコーティングされる請求項1から4のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項6】

前記液相インクを前記基板に堆積させるのと同時、および、前記液相インクを前記基板に堆積させた直後の少なくとも一方に、前記液相のインクに光効果照射線を照射する段階をさらに備える請求項1から5のいずれか一項に記載の製造方法。

20

【請求項7】

前記インクはさらに、ホウ素、リン、ヒ素、および、アンチモンから成る群から選択される1以上のドーパントを含む請求項1から6のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項8】

前記液相インクを、前記単結晶性の材料に所定パターンで印刷する請求項7に記載の製造方法。

【請求項9】

ドーパント濃度が前記液相インクよりも低い第2のインクを、前記基板のうち前記液相インクが印刷された領域以外の領域に堆積させる段階をさらに備える請求項8に記載の製造方法。

30

【請求項10】

前記液相インクは、露出された前記単結晶性の材料に全面堆積させられ、
前記製造方法はさらに、

（a）前記膜に所定パターンでドーパントインクを印刷して、ドーパントを前記ドーパントインクから前記膜に拡散させる段階、または、

（b）同じまたは異なる第4A族元素の同じまたは異なる前駆体と、ドーパントとを含むドーパントインクを前記膜に所定パターンで印刷する段階、または、

（c）パターンニングマスクを前記膜に形成して、ドーパントを前記膜のうち前記パターンニングマスクで被覆されていない領域に拡散または注入する段階

40

を備える請求項1から7のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項11】

前記基板は、単結晶ウェハ、金属グレードウェハ、または、前記膜または構造と同じまたは異なる第4A族半導体元素から実質的に構成される帯状部材を含む請求項1から10のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項12】

（a）被覆材料が無く単結晶性の材料が露出している表面を有する基板と、

（b）前記単結晶性の材料上に直接設けられ、第4A族半導体元素を含み、架橋されたオリゴマーおよび／またはポリマー水素化（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマン、および（ポリ）ゲルマシランの少なくとも1つを硬化させた膜または構造であって、（i）露出し

50

ている前記単結晶性の材料の結晶構造および (i i) 第1のドーピング領域を有する、膜または構造と、

(c) 前記膜または構造の前記第1のドーピング領域上に設けられている1以上のコンタクトと

を備え、

前記1以上のコンタクトの下の前記第1のドーピング領域は、前記1以上のコンタクトの下に位置しない第2のドーピング領域よりも高いドーパント濃度を有する

エピタキシャル構造。

【請求項13】

前記基板は、単結晶ウェハ、金属グレードウェハ、または、前記膜または構造と同じまたは異なる第4A族半導体元素から実質的に構成される帯状部材を含む請求項12に記載のエピタキシャル構造。

【請求項14】

前記基板は、厚みが100 μm未満である露出した単結晶性の材料を含む請求項12または13に記載のエピタキシャル構造。

【請求項15】

前記第4A族半導体元素は、シリコンおよびゲルマニウムの少なくとも一方を含み、前記膜または構造は、ホウ素、リン、ヒ素、および、アンチモンから成る群から選択された1以上のドーパントを含む請求項12から14のいずれか一項に記載のエピタキシャル構造。

【請求項16】

前記1以上のコンタクトは、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、これらのシリサイド、およびこれらの組み合わせから成る群から選択される金属を含む

請求項12から15のいずれか一項に記載のエピタキシャル構造。

【請求項17】

請求項12から16のいずれか一項に記載のエピタキシャル構造を備える太陽光発電デバイス、光センサ、画像センサ、発光デバイス、または、MEMSデバイスあるいはMEMS構造。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は概して、電子機器用の材料および膜に関する。具体的には、本発明の実施形態は、エピタキシャル構造、エピタキシャル構造の形成方法、および、エピタキシャル構造を備えるデバイスに関する。

【0002】

[関連出願]

本願は、米国仮特許出願第61/321,458号(出願日:2010年4月6日)(代理人整理番号:IDR3701)による恩恵を主張する。当該出願の内容は全て、参照により本願に組み込まれる。

【背景技術】

【0003】

太陽電池において選択エミッタ方式(例えば、エミッタは、金属コンタクトの下方の領域のドーピング濃度が非常に高く、当該太陽電池内の他の領域のドーピング濃度は中程度から高程度である)は、選択エミッタ構造を持たない従来の太陽電池に比べると、太陽電池の金属コンタクトと、P型またはN型のドーピング領域との間の導電性を、太陽電池内の他の領域の光吸収率を劣化させることなく、改善するので、望ましい方式である。このような選択エミッタ方式によれば通常、太陽電池からの電流抽出が高くなることによって太陽電池の発電効率が高くなり、太陽光によって得られる電力のコストが低減する。例えば、図1に示

す従来の太陽電池 100 は、P 型シリコン基板 110（例えば、P 型シリコンから成るウェハ、带状部材、薄膜、等）を利用しており、通常は、その上面に N+ 型ドーパシリコン層 120 を含み、その背面に P+ 型ドーパ領域 115 を含む。従来の太陽電池 100 はさらに、コンタクト 130 a-c と、ドーパされたシリコン層 120 上の反射防止コーティング 140 と、背面コンタクト 145 を備える。しかし、このような従来の太陽電池では、N+ 型ドーパシリコン 120 とメタライゼーションコンタクト 130 a-c との間の接触抵抗が非常に高いので、電流抽出および電力変換効率が限定されてしまう。原理的には、接触抵抗を改善するためにドーパシリコン層 120 のドーパレベルを高くすることは、有益なことに思えるが、金属コンタクトによって被覆されていない領域において高濃度ドーパ N++ 層に起因して、太陽光のうち特に UV 帯域および青色帯域において、光吸収率が高くなると、光吸収時に基板 110 で生成される電荷キャリアの量が少なくなってしまう、太陽電池の電力変換効率が低くなってしまふ。

10

【0004】

このような課題に対処するべく、図 2 に示すような、選択エミッタ型の太陽電池 200 を利用するとしてよい。選択エミッタ型の太陽電池 200 は一般的に、真性半導体基板または P 型ドーパ基板 210 と、P+ 型領域 215 とを備える。N+ 型ドーパシリコン層 220 は、基板 210 上に形成されている。選択エミッタ型太陽電池 200 では、ドーパシリコン層 220 は、N++ 型領域 225 a-c（層 220 のうち金属コンタクトで被覆されていない領域よりも、N 型ドーパント濃度が高い）を、ドーパシリコン層 220 上に形成されている 1 以上のコンタクト 230 a-c の下方および隣りに有している。図 1 に示す従来の太陽電池 100 と同様に、選択エミッタ型太陽電池 200 は、背面コンタクト 245 と、反射防止コーティング 240 とを備える。選択エミッタ構造によって、光吸収を大幅に劣化させることなく、接触抵抗を改善する。この結果、電力変換効率が高くなる。

20

【0005】

図 2 に示すドーパシリコンナノ粒子インクから形成される選択エミッタ型太陽電池を含む N+/P/P+ 型の太陽電池 200 については、図 1 に示す全面エミッタを持つ（例えば、エミッタは太陽電池の表面全体でドーパント濃度が均一である）従来の太陽電池 100 と比較した場合に、発電効率が絶対的に増加する（例えば、約 1% から 2%）ことが報告されている。このような発電効率の増加は大きな利点となるが、シリコンナノ粒子は、熱アニーリングまたはレーザ照射が行なわれる場合に、焼結特性および形状特性が悪いことが知られている。このように焼結特性および形状特性が低いと、形成される膜が多孔性および／または粗くなることが多い。粗い膜および／または多孔性の膜は、この後に太陽電池の表面およびシリコン基板の上部にドーパシリコンエミッタと接触させつつ成膜する層（例えば、反射防止コーティング、表面パッシベーション等）の品質に悪影響を及ぼす。この結果、シリコンナノ粒子のみから形成した膜の品質では、ドーパシリコンエミッタを持つ太陽電池が実現可能な最大発電効率が実現されない場合がある。

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の側面は、エピタキシャル構造、エピタキシャル構造の形成方法、および、このようなエピタキシャル構造を利用するデバイスに関する。本発明に係るエピタキシャル構造（（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマン、および／または、（ポリ）ゲルマシランを含む、液相の第 4 A 族半導体元素のインクから形成されるとしてよい）は、このようなインクを利用することによって、テクスチャ（平滑性）、密度、コンフォーマル性、接着性、導電性、および、純度に関して、第 4 A 族半導体元素ナノ粒子系インクから形成される同様の膜に比べると、比較的質の高い膜が形成されるという利点があるとしてよい。図 3 A および図 3 B は、（ポリ）シラン系インクおよびシリコンナノ粒子系インクで形成した硬化シリコン薄膜を比較する電子顕微鏡断面走査結果を示す。具体的には、図 3 A に示すように、（ポリ）シラン系インクから形成される膜は、シリコンナノ粒子系インクから形成した膜（例えば、図 3 B の膜を参照のこと）と比べて相対的に、高密度且つ円滑である。シ

40

50

リコンナノ粒子系インクを利用する場合、ナノ粒子は粒径分布が広く、焼結時に常に完全に高密度化するわけではないので、形成される膜は比較的粗く多孔質であると考えられている。さらに、シリコンナノ粒子は、表面酸化物を持ち、焼結特性が低い。これらは、いずれか1つでも、多孔性で、および／または、粗い膜が形成される原因になるとしてよい。さらに、ナノ粒子インクを生成するためには、シリコンナノ粒子の表面改質が必要になるとしてよく、シリコンナノ粒子インクを生成するための分散剤を含むとしてよい。いずれか一方の処理によって、後に形成される膜に不純物を導入することができ、これによってさらに、硬化時の高密度化が制限され、膜の電気特性に影響を及ぼす。

【0007】

液相の第4A族半導体元素のインク（例えば、（（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマン、および／または、（ポリ）ゲルマシランを含むインク）は通常、コーティングまたは印刷して硬化させると、従来の堆積膜（例えば、化学気相成長（CVD）法、物理気相成長（PVD）法、原子層堆積（ALD）法等で堆積する膜）と同様の特性を持つ膜（またはフィーチャ）を形成する。この膜は、例えば、第4A族半導体元素ナノ粒子系インクから得られる膜に比べて、多孔性が低くなっており（例えば、微小孔がほとんどまたは全くない）、平滑性が改善されているとしてよい。（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマン、および／または、（ポリ）ゲルマシランを含むインクを利用して作成された選択エミッタを含むデバイスまたは電池は、シリコン源としてシリコンナノ粒子のみを含むインクから形成される全面エミッタを含むデバイスまたは電池（例えば、図1に示すもの）および／または選択エミッタを含むデバイスまたは電池（例えば、図2に示すもの）に比べると、膜の品質が改善されたので電力変換効率が改善されているとしてよい。

【0008】

さらに、シクロシランおよび／またはシクロ（ポリ）シランを含む液相の第4A族半導体元素のインクを用いると、洗浄済みまたはエッチング済みの（多）結晶性表面を持つ基板に成膜して硬化させることによって、エピタキシャル膜またはエピタキシャルフィーチャが形成される。エピタキシャル膜またはエピタキシャルフィーチャは、コンタクト（例えば、オーミックコンタクト、コレクタコンタクト、ソース／ドレインコンタクト、選択エミッタ等）、そして、アナログデバイス、ミクスْتُグナルデバイスおよびCMOSデバイス、ならびに／または、ダイオード、太陽電池、MOSFETデバイス、SOIデバイス、バイポーラトランジスタおよび／または薄膜トランジスタ等のデバイスにおけるウェル等の構造を形成するために用いることができる。このような構造および／またはデバイスは、本発明に係るエピタキシャル膜またはエピタキシャルフィーチャが、（例えば、インクをコーティングおよび／または印刷する方法を採用することによって、従来の真空エピタキシャル成長工程およびフォトリソグラフィパターンニング工程に比べて）大幅にコストを削減しつつ、エピタキシャル膜またはエピタキシャルフィーチャと、この膜またはフィーチャが接触する材料（例えば、基板）との間の領域において略完璧な界面を形成するので、太陽光発電デバイス、光センサデバイス、画像センサデバイス、発光デバイス、MEMSデバイス、表示デバイス、センサデバイス等のデバイスで、特に有用性が高くなるとしてよい。基板上にエピタキシャル成長させる層またはフィーチャは、第4A族半導体元素ナノ粒子系インクでは、ナノ粒子のナノ結晶性のために、形成することができない。この結果、多数の表面欠陥が発生し、結晶相および／または結晶方位にバラツキが発生してしまい、上述したように、堆積させた膜において結晶方位のバラツキが大きくなり、上述したように典型的な焼結挙動の劣化が見られる。この結果、第4A族ナノ粒子系インクで形成する膜は、高品質のエピタキシャル膜、エピタキシャル層、および／または、エピタキシャルフィーチャの形成に関して制限が課されることが考えられるので、当該膜と、当該膜が接触する材料または基板との間の界面の品質に応じて決まる電力変換効率および接触抵抗等の特性が改善されることにつながり得る。

【0009】

本発明の実施形態は、エピタキシャル構造を形成する方法に関し、当該方法は、（a）基板の表面を洗浄またはエッチングして、結晶性材料、多結晶性材料、または、微晶性材

10

20

30

40

50

料を露出させる段階と、(b)印刷またはコーティングによって、露出させた結晶性材料、多結晶性材料または微晶性材料に、(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、および／または、(ポリ)ゲルマシランを含む液相インクを堆積させる段階と、(c)基板および堆積させた(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、および／または、(ポリ)ゲルマシランを、(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、および／または、(ポリ)ゲルマシランで形成する膜またはフィーチャが、露出した材料の結晶構造を持つために十分な温度および時間にわたって加熱する段階とを備える。多くの場合、基板上で露出した材料の結晶構造を取るように加熱される(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、および／または、(ポリ)ゲルマシランは、インクに含まれる(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、および／または、(ポリ)ゲルマシランと全く同じものではないとしてよい。例えば、成膜中または成膜直後にインクが露光(例えば、UV光で)される場合、(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、および／または、(ポリ)ゲルマシランは、分子量および／または粘度が高くなるか、架橋されるか、または、化学的特性および／または物理的特性に他の点で相違が見られるとしてよい。

10

【0010】

本発明の他の実施形態は、(a)結晶性材料、多結晶性材料、または、微晶性材料が(例えば、上方に材料が無く)露出している表面を有する基板と、(b)露出している結晶性材料、多結晶性材料、または、微晶性材料上に設けられており第4A族半導体元素を含み、(i)露出している材料の結晶構造および(ii)第1のドープ領域を有する膜またはフィーチャと、(c)膜またはフィーチャの第1のドープ領域上に設けられている1以上のコンタクトとを備える構造に関する。一部の実施形態例によると、第4A族半導体元素は、シリコンおよび／またはゲルマニウムを含む。

20

【0011】

本発明の別の実施形態は、(a)結晶性材料、多結晶性材料、または、微晶性材料が露出している表面を有する基板と、(b)露出している結晶性材料、多結晶性材料、または、微晶性材料上に設けられており第4A族半導体元素を含み、露出している材料の結晶構造を持ち、(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、および／または、(ポリ)ゲルマシランを含む液相インクで形成されている膜またはフィーチャとを備える構造に関する。

【0012】

本発明は、エピタキシャル構造、エピタキシャル構造を形成する方法、および、エピタキシャル構造を備えるデバイスを提供する。本明細書で説明する構造および方法は、(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、および／または、(ポリ)ゲルマシランを含む液相半導体インクから得られる膜であって、平滑性、密度、コンフォーマル性、純度、電気特性および／または多孔性に関して、(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、および／または、(ポリ)ゲルマシランを含まず、シリコンおよび／またはゲルマニウムの唯一の供給源として同じ第4A族半導体元素のナノ粒子を含むインクで、同一条件下、同一プロセスで、形成される膜に比べると、一般的に非常に高品質の膜を利用している。この結果、本明細書で説明している方法および構造は、膜の品質および／またはエピタキシャル膜の形成が改善されたことにより、特性(例えば、(ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマンおよび／または(ポリ)ゲルマシランを含むドープされた第4族半導体元素前駆体インクを印刷することで得られる選択エミッタ構造を利用した太陽電池の電力変換効率)が改善されたデバイス(例えば、太陽光発電デバイス、太陽電池、光センサ、画像センサ、発光デバイス、MEMSデバイス、アナログデバイスまたはバイポーラデバイス等)を、高真空成膜設備およびフォトリソグラフィパターンニング工程に関するコストではなく、インクをコーティングまたは印刷するコスト(例えば、コスト低減)で、提供できるという利点を持つとしてよい。

30

40

【0013】

本発明の上記およびその他の利点は、以下に記載する好ましい実施形態の詳細な説明から容易に明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

50

【0014】

【図1】従来の電池構造を示す断面図である。

【0015】

【図2】選択エミッタ型電池構造を示す断面図である。

【0016】

【図3A】（ポリ）シラン系インクを用いて形成された硬化後の薄膜の電子顕微鏡断面走査結果を示す図である。

【0017】

【図3B】シリコンナノ粒子系インクを用いて形成された硬化後の薄膜の電子顕微鏡断面走査結果を示す図である。

10

【0018】

【図4A】本発明の実施形態に係る、結晶性基板にエピタキシャル層を形成するプロセスの例を示す断面図である。

【図4B】本発明の実施形態に係る、結晶性基板にエピタキシャル層を形成するプロセスの例を示す断面図である。

【図4C】本発明の実施形態に係る、結晶性基板にエピタキシャル層を形成するプロセスの例を示す断面図である。

【図4D】本発明の実施形態に係る、結晶性基板にエピタキシャル層を形成するプロセスの例を示す断面図である。

【0019】

20

【図5A】本発明の実施形態に係る、エピタキシャル構造を形成する方法の一例を示す断面図である。

【図5B】本発明の実施形態に係る、エピタキシャル構造を形成する方法の一例を示す断面図である。

【図5C】本発明の実施形態に係る、エピタキシャル構造を形成する方法の一例を示す断面図である。

【図5D】本発明の実施形態に係る、エピタキシャル構造を形成する方法の一例を示す断面図である。

【図5E】本発明の実施形態に係る、エピタキシャル構造を形成する方法の一例を示す断面図である。

30

【図5F】本発明の実施形態に係る、エピタキシャル構造を形成する方法の一例を示す断面図である。

【0020】

【図6A】本発明の実施形態に係る、エピタキシャル構造を形成する方法の一例を示す断面図である。

【図6B】本発明の実施形態に係る、エピタキシャル構造を形成する方法の一例を示す断面図である。

【図6C】本発明の実施形態に係る、エピタキシャル構造を形成する方法の一例を示す断面図である。

【図6D】本発明の実施形態に係る、エピタキシャル構造を形成する方法の一例を示す断面図である。

40

【0021】

【図7A】本発明の実施形態に係る、印刷によってエピタキシャル構造を形成する方法の一例を示す断面図である。

【図7B】本発明の実施形態に係る、印刷によってエピタキシャル構造を形成する方法の一例を示す断面図である。

【図7C】本発明の実施形態に係る、印刷によってエピタキシャル構造を形成する方法の一例を示す断面図である。

【0022】

【図8】本発明の実施形態に係る構造の一例を示す断面図である。

50

【0023】

【図9】本発明に応じて形成されたシリコン膜のサンプルの第1の例を示す2次元回折マップを示す図である。

【0024】

【図10】本発明に応じて形成された4つのシリコン膜のサンプルの例についてのx線回折結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下では、本発明のさまざまな実施形態を詳細に説明する。本発明を以下の好ましい実施形態に関連付けて説明しているが、以下の説明は本発明をそれらの実施形態に限定するものではないと理解されたい。逆に、本発明は、請求項で定義される本発明の意図および範囲内に含まれる代替例、変形例および均等例を含むものとする。さらに、以下の詳細な説明では、本発明を完全に理解していただくべく、数多く具体的且つ詳細な内容を記載している。しかし、本発明は以下に記載する具体的且つ詳細な内容を採用することなく実施し得ることは当業者には容易にわかることである。また、公知の方法、手順、構成要素および回路は、本発明の側面を不要にあいまいにすることを避けるべく、詳細な説明を省略する。

【0026】

本開示では、「堆積」という用語は、明確にそうでない旨が文脈から推定される場合を除き、全面堆積、コーティングおよび印刷を含む全ての形態の堆積を含むものとする。基板に金属膜をコーティングまたは印刷する方法のさまざまな実施形態では、コーティングまたは印刷は、インクジェット、グラビア印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷またはフレキソ印刷、スプレーコーティング、スピニングコーティング、スリットコーティング、押し出しコーティング、ディップコーティング、メネスカスコーティング、マイクロスポッティング、および／または、ペンコーティングといった方式を利用して基板に材料を塗布することを含むとしてよい。さらに、特定の材料については、「から実質的に成る」という表現は、意図的に添加されたドーパントを除外するものではなく、特定の所望の（そして非常に異なる）物理的特性および／または電気的特性を付与するドーパントが添加された材料（または、この材料で形成した素子または構造）を意味するとしてよい。

【0027】

「シラン」という用語は、（1）シリコンおよび／またはゲルマニウム、および（2）水素を、主に含む、または、（1）および（2）から実質的に成る化合物または複数の化合物の混合物を意味する。そして、「ポリシラン」という用語は、少なくとも15個のシリコンおよび／またはゲルマニウムの原子を持つ種を主に含む一のシランまたは複数のシランの混合物を意味する。「（ポリ）シラン」という用語は、シラン、ポリシラン、または、この両方である化合物または化合物群を意味する。このような（ポリ）シラン（つまり、シランおよび／またはポリシラン）は、特定用途の所与の組成の特性に大きな悪影響を及ぼさない所定量または所定原子濃度のハロゲン原子（Cl等）および1以上の環状リングを含むとしてよい。「（シクロ）アルカン」という用語は、実質的に炭素および水素から成り、直鎖状、分岐状、または、環状の構造を持つ化合物または複数の化合物の混合物を意味する。「（シクロ）シラン」という用語は、（1）シリコンおよび／またはゲルマニウム、および、（2）水素を主に含む、または、（1）および（2）から実質的に成る化合物または化合物の混合物であって、1以上の環状リングを含み、一般的に15個未満のシリコンおよび／またはゲルマニウムの原子を含む化合物または化合物の混合物を意味する。「ヘテロ（シクロ）シラン」および「ヘテロ（ポリ）シラン」という用語は、（1）シリコンおよび／またはゲルマニウム、（2）水素、および、（3）従来の炭化水素置換基、シリル置換基、または、ゲルミル置換基によって置換され、1以上の環状リングまたは少なくとも15個のシリコンおよび／またはゲルマニウムの原子を含むB、P、AsまたはSb等の1以上のドーパント原子、から実質的に成る化合物または化合物の混合物を意味する。

【0028】

「液相」という表現は通常、単体または組み合わせた状態で、外囲温度（例えば、約摂氏15度から約摂氏25度）で液相にある1以上の材料を示す。「ドーブシラン」という用語は、（1）第4A族原子材料（通常は、1以上の第4A族半導体元素（例えば、Siおよび／またはGe）と、水素とから成る）、および、（2）ドーパント材料（通常は、1以上の共有結合されている一価または二価の炭化水素置換基またはシラン置換基を含むB、P、AsまたはSb等の1以上の従来の半導体ドーパント原子から実質的に成る）を含む組成を意味する。そして、ヘテロ（シクロ）シランあるいはヘテロ（ポリ）シラン等の一の種、または、（ポリ）シラン、および、オルガノシリルホスフィンまたはシリルホスフィンまたはシリルホスフィンボラン等、複数の種を含むとしてよい。

10

【0029】

説明を簡略化する便宜上、「結合」、「接続」、「連通」といった用語は、明らかに文脈からそうでないと思われる場合を除いて、直接的または間接的な結合、接続、または、連通を意味するものとする。これらの用語は、本明細書では概して同様の意味を持つ用語として利用されるが、通常は関連技術分野で認められている意味を持つ。さらに、「結晶性」、「多結晶性」および「微晶性」といった用語は、同様の意味を持つ用語として利用されるとしてよいが、通常は関連技術分野で認められている意味を持つ。「（半）導体」、「（半）導性」といった用語は、伝導性および／または半導性を持つ材料、前駆体、層、フィーチャ、または、その他の種あるいは構造を意味する。また、説明を簡略化する便宜上、「一部」、「部分」、および、「領域」といった用語は、互いに同様の意味を持つものとして利用されるとしてよいが、通常は関連技術分野で認められている意味を持つ。また、本明細書で利用される場合、文脈からそうでないと思われる場合を除いては、「公知」、「所与」、「特定」および「所定」といった用語は通常、理論上は可変であるものの、通常は事前に設定され、利用中は変化しない値、量、パラメータ、制約、条件、状態、プロセス、手順、方法、実施、または、これらの組み合わせを意味する。

20

【0030】

本発明は、さまざまな側面から、実施形態例に基づき以下でさらに詳細に説明される。

【0031】

＜エピタキシャル構造を形成方法の例＞

本発明の第1の側面は、エピタキシャル構造を形成する方法に関する。当該方法は概して、基板の表面を洗浄またはエッチングすることを含む。洗浄またはエッチングを行った後、基板の表面には通常、結晶性材料、多結晶性材料、または、微晶性材料が露出している。基板の表面を洗浄またはエッチングした後、当該方法はさらに、（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマン、および／または、（ポリ）ゲルマシランを含む液相インクを、基板表面に露出している結晶性材料、多結晶性材料、または、微晶性材料に、（例えば、印刷またはコーティングによって）堆積させることを含む。基板および（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマン、および／または、（ポリ）ゲルマシランはこの後、（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマン、および／または、（ポリ）ゲルマシランで形成される膜またはフィーチャが、基板表面で結晶性材料、多結晶性材料、または、微晶性材料の結晶構造を取るのに十分な時間および温度にわたって、加熱される。

30

40

【0032】

本発明の実施形態に応じて形成された構造の例を図4Aから図4Dに示す。図4Aを参照して説明すると、概して、基板400は、任意の適切な、電氣的に活性で、および／または、機械的な支持力を持つ構造を含む。基板400の表面405は、結晶性材料、多結晶性材料または微晶性材料が部分的または完全に露出している。適切な、電氣的に不活性の、または、不活性の基板には、ガラス、セラミック、誘電体および／またはプラスチック製のプレート、ディスク、シートおよび／または箔が含まれるとしてよい。これに代えて、適切な電氣的に（半）導性の基板には、半導体（例えば、シリコン）および／または金属製のウェハ、ディスク、シートおよび／または箔が含まれるとしてよい。一部の実施形態によると、基板は、シリコンウェハ、ガラスプレート、セラミックプレートまたはセ

50

ラミックディスク、プラスチックシートまたはプラスチックディスク、金属箔、金属シートまたは金属ディスク、およびこれらを組み合わせた積層体または多層構造から成る群から選択される部材を含む。実施形態例によると、基板は、単結晶ウェハ、ポリクリスタルウェハ、マルチクリスタルウェハ、金属グレードウェハ、その上に形成するエピタキシャル膜またはエピタキシャルフィーチャと同一または異なる第4A族半導体素子から実質的に成る帯状部材を含む。他の実施形態によると、基板は、セラミック基板（例えば、（i）アルミナ、ベリリア、セリア、ジルコニア等の酸化物セラミック、（i i）または、炭化ホウ素、窒化ホウ素、グラファイト、または、シリコンおよび／またはアルミニウムの炭化物、窒化物および／またはホウ化物等の非酸化物セラミック、または（i i i）酸窒化シリコン、シリコンオキシカーバイド、酸窒化シリコンアルミニウムまたはその他の複合セラミック等の酸化物／非酸化物混合セラミックから成るプレート、長尺状部材、ウェハまたはディスク）、または、多孔性シリコン基板を含む。一部の実施例では（例えば、基板の表面に、少なくとも部分的に結晶性の第4A族元素以外の材料を持つ実施例）、基板は、1以上の微晶性薄膜あるいは多結晶性薄膜、または、基板の表面に堆積させられている1以上のフィーチャ（例えば、少なくとも部分的に結晶性の第4A族元素を含む）を持つとしてよい。一部の実施例では、微晶性または多結晶性の薄膜またはフィーチャは、厚みが100 μm未満であるとしてよく、より好ましくは、50 μm未満であるとしてよい。

10

【0033】

実施形態例によると、基板表面に露出している結晶性材料、多結晶性材料または微晶性材料は、（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマン、および／または、（ポリ）ゲルマシラン（つまり、「（ポリ）シランインク」）を含む液相インクを堆積させる前に、洗浄および／またはエッチングされる。構造の表面を洗浄またはエッチングすることによって、基板表面への（ポリ）シランインクの接着および／または湿潤に悪影響を与える、および／または、形成されているエピタキシャル構造のエピタキシャル成長または電子特性に悪影響を与える、任意の本来存在する酸化物、残留有機材料、粒子、および／または、他の汚染物質（例えば、金属等）を除去するとしてよい。

20

【0034】

適切なエッチング技術には、ウェットエッチングプロセス（例えば、ウェット化学エッチング）またはドライエッチングプロセス（例えば、反応性イオンエッチング（RIE））が含まれるとしてよい。水性フッ化水素酸（ NH_3 および／または NH_4F でバッファーされるとしてもよい）、 HF 蒸気、 HF ：ピリジン、 HBr およびその他の関連技術分野で公知のエッチャント等の液体エッチャントまたは蒸気エッチャントを用いて基板表面をエッチングするとしてよい。これに代えて、基板表面は、関連技術分野で公知のように、スパッタリングエッチングまたはプラズマエッチングによって洗浄するとしてよい。

30

【0035】

例えば、一実施形態によると、基板は、基板を液相の洗浄剤および／または溶剤型洗浄剤（例えば、有機残留物を除去するもの）に浸漬させ、および／または、液相の洗浄剤および／または溶剤型洗浄剤で基板をリンスし、この後で、希釈酸性水溶液（例えば、アンモニアおよび／またはフッ化アンモニウムでバッファーされる希釈水溶性 HF ）を用いたウェットエッチングで洗浄される。これに代わるエッチングプロセスとしては、従来のピラニアエッチングがあり、これに代わって基板をウェットエッチングする際に用いる酸には、硝酸、硫酸、塩酸等が含まれる。これらは、利用する基板および基板に処理を行う温度に応じて選択される。別の実施形態では、スパッタリングエッチングを用いて基板を洗浄する。基板を洗浄するためにドライエッチングプロセスで利用されるガスの選択は、特に限定されるものではない。基板の表面から望ましくない汚染物質を略全て除去するが除去不可能な残留物は残さないものであれば、どのようなガスまたは混合ガスを利用するとしてもよい。例えば、基板のスパッタリング洗浄でアルゴン等の不活性ガスを利用するとしてよい。

40

【0036】

50

一部の実施形態によると、エッチングの前後で、基板を（例えば、純水で）リンスするとしてよい。その後、任意で、有機溶媒または有機溶媒混合物で浸漬および／リンスして、基板の表面に存在している不要な有機残留物を除去してさらに洗浄するとしてよい。これに代えて、基板をさらに洗浄する場合には、界面活性剤の懸濁液または水溶液で浸漬および／またはリンスする（この後で、純粋でリンスする）ことを含むとしてよい。基板をさらに洗浄するために用いられる適切な洗浄用溶媒は、米国特許出願第12／790,627号（出願日：2010年5月28日）（代理人整理番号：IDR3022）で詳細に説明されている。当該出願の内容は、参照により本願に組み込まれる。

【0037】

図4Bを参照しつつ説明すると、基板を洗浄した後、第4A族半導体元素（例えば、Siおよび／またはGe）の前駆体である（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマン、および／または、（ポリ）ゲルマシランと、任意で溶媒とを含む液相インク410を、洗浄済みの基板表面に堆積させる。適切な液相のドーパントまたはノンドーパントの（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマン、および／または、（ポリ）ゲルマシランを含むインク、および、当該インクをコーティングおよび印刷する方法は、米国特許第7,314,513号、7,498,015号、7,674,926号、7,723,457号および7,879,696号で、同時係属中の米国特許出願第11／249,167号（出願日：2005年10月11日、代理人整理番号：IDR0423）、第11／543,414号（出願日：2006年10月5日、代理人整理番号：KOV-026）、第11／867,587号（出願日：2007年10月4日、代理人整理番号：IDR0884）、第12／114,741号（出願日：2008年5月2日、代理人整理番号：IDR1102）および第12／243,880号（出願日：2008年10月1日、代理人整理番号：IDR1574）で詳細に説明する。上記特許文献のうち関連個所は、参照により本願に組み込まれる。

【0038】

実施形態例によると、（ポリ）シランインクは、1以上の直鎖状、分岐状、架橋型、環状または多環状の（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマン、または、（ポリ）シラゲルマン（以下では、「（ポリ）シラン」と総称する）を含む。例えば、（ポリ）シランは、ペルヒドロシラン、ペルヒドロゲルマン、ペルヒドロシラゲルマン、シクロシラン、シクロゲルマン、シクロシラゲルマン、ポリシラン、ポリゲルマン、ポリシラゲルマン、ヘテロ（ポリ）シラン、ヘテロ（ポリ）ゲルマン、ヘテロ（ポリ）シラゲルマン、および、これらの組み合わせまたは混合物等、1以上の化合物を含むとしてよい。シクロシランおよびポリシランは、ペルヒドロ化されるとしてよく、または、ハロゲンの量がインクの性質または結果として得られる膜またはフィーチャの特性に悪影響を与えない限りにおいて、ハロゲンがある程度まで含むとしてよい。一部の実施形態によると、（ポリ）シランインクは、さらに、シリコンおよび／またはゲルマニウムのナノ粒子を含むとしてよい。別の実施形態によると、（ポリ）シランインクはさらに、1以上のドーパント原子（例えば、P、B、Asおよび／またはSb）が組み込まれた化合物を含むとしてよい。

【0039】

具体的には、一部の実施例によると、（ポリ）シランは、 $A_n H_{2n+2}$ （例えば、 $Si_n H_{2n+2}$ 、これは、直鎖状、分岐状および／または架橋されているとしてよい）、シクロ- $A_m H_{2m}$ （例えば、 $Si_m H_{2m}$ ）および／または $A_n H_{2n-p}$ （例えば、 $Si_n H_{2n-p}$ 、これは、分岐部分または架橋を含むとしてよく、1以上の環状リングを含む）で表される化合物を含むとしてよい。尚、AはSiおよび／またはGeであり、nは少なくとも3であり（例えば、3から1,000,000、10から1,000,15から250、または、3以上または15以上の任意のその他の範囲の値）、mは3から約20であり（例えば、5から8であり、または、当該範囲内の任意のその他の範囲の値）、pは0またはn以下の偶数の整数である。

【0040】

一部の実施形態によると、（ポリ）シラン化合物は、1以上の直鎖状、分岐状、架橋型、環状、または、多環状の、3個から20個のSiおよび／またはGeの原子を含む1以

10

20

30

40

50

上の（シクロ）シランのポリマーまたはコポリマーを含む（または、さらに含む）としてよい。例えば、（シクロ）シランは、3個から12個のSiおよび／またはGeの原子を含むとしてよく、5個から8個のSiおよび／またはGeの原子を含むとしてよく、または、任意のその他の範囲のSiおよび／またはGeの原子を含むとしてよい。さまざまな例によると、（ポリ）シランは、 $-(A_k H_{2k})-$ ユニット、または、 $-(c-A_m H_{2m-2})-$ ユニット（「c」は環状ユニットを意味する）を繰り返すホモポリマー、 $-(A_k H_{2k})-$ ユニット、および／または $-(c-A_m H_{2m-2})-$ ユニットの1以上のブロックを含む（各ブロックは、所与のブロックにこのようなユニットを1以上含む）ブロックコポリマー、または、当該ユニットのランダムコポリマーを含むとしてよい。上記のポリマーはいずれも、分岐状、架橋型、または、（ポリ）環状（例えば、自身に架橋または凝結されている）であり、kは、少なくとも1の整数であり（例えば、1、2、3、4、5以上、例えば、3-5等）、mは、上述したものと同一である。

10

【0041】

一部の變形例によると、（ポリ）シラン組成物は、例えば、20個、30個、40個、50個、100個、1000個またはそれ以上のシリコン原子を含む1以上の比較的高い分子量の（ポリ）シランを含む。このように分子量が高い（ポリ）シランでは、質量負荷に比例して（ポリ）シラン組成物の粘度が高くなるので、印刷用途（例えば、インクジェット）についての特性が改善される。比較的高い分子量が大きい（ポリ）シランの量は、さまざまであるとしてよく、通常は、粘度が約2cPから約100,000cP（例えば、約4cPから約50,000cP、約4cPから約10,000cP、約5cPから約5000cP、約5cPから約1000cP、または、当該範囲内の任意のその他の範囲の値）になるような量である。しかし、一部の例では、インクに含まれる（ポリ）シランの量は、約1重量%から約40重量%（例えば、インクの約1重量%から約20重量%であり、当該範囲内の任意のその他の範囲の値）の範囲内であるとしてよい。

20

【0042】

インク組成物が（ポリ）シランを含む場合、（ポリ）シランは、シリコン、ゲルマニウムおよび水素に関して原子純度が90%より高いとしてよい（つまり、（ポリ）シランに含まれる原子の90%を超える量がSi、GeまたはHである）。一例を挙げると、（ポリ）シランは、シリコンおよび水素に関して原子純度が90%より高い。このため、（ポリ）シランは、他の種（例えば、ホウ素、ガリウム、リン、ヒ素、アンチモン、ハロゲン（例えば、F、Cl、Br等）、炭素、酸素、窒素等）を最高で10原子濃度含むことができる。他の種は、所与の用途について（ポリ）シランから形成する膜またはフィーチャの電気的特性に大幅な悪影響を及ぼさない限りにおいて含められる。一の好ましい実施形態によると、原子純度は、99%より高い。

30

【0043】

液相の（ポリ）シランインクはさらに、前駆体材料が溶解可能な溶媒を含むとしてよい。溶媒は、インク組成物の安定性を比較的高くし、不純物準位が低く、および／または、純化が容易であるものであってよく、有益な粘度および／または揮発性（例えば、インクジェットノズルの詰まりを予防し、印刷したインクが比較的低温および／または比較的短時間でも乾燥するのに十分な程度）を持ち、および／または、一般的にインク組成物から容易および／または完全に除去可能なものであってよい。実施形態例によると、溶媒は、摂氏30度から摂氏90度の温度でインクをプラテンに印刷した後、摂氏100度で10分間にわたって加熱することによって略完全に削除されるものである。例えば、溶媒は、1以上の炭化水素溶媒を含むとしてよく、例えば、アルカン、モノシクロアルカンまたはビシクロアルカン（例えば、シクロオクタン、デカリン、ジシクロペンタン等）、アルキル置換したモノシクロアルカンまたはビシクロアルカン、（環状）シロキサン、脂肪族アルコール（例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール、イコサノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、テルピネオール、ボルネオール等のC₁-C₂₀アルコール）、および／またはフルオロアルカンを含むとしてよい。

40

50

【0044】

適切な溶媒は一般的に、外囲温度（例えば、摂氏15度から摂氏30度）で液体であるものが挙げられる。このため、溶媒は、 C_5-C_{12} 直鎖状および／または分岐状アルカンと、 C_6-C_{12} モノシクロアルカンと、 n をモノシクロアルカン連鎖での炭素原子の数とすると、1から $2n$ 個の C_1-C_4 アルキル置換基あるいはハロゲン置換基、または、1から n 個の C_1-C_4 アルコキシル置換基で置換した C_3-C_8 モノシクロアルカンと、 p が0から4で、 q が2から6（好ましくは、3から5）で、 R および R' は、0から3個の C_1-C_4 アルキル基（好ましくは、 R' はメチル）で置換した独立した H 、 C_1-C_6 アルキル、ベンジルまたはフェニルである場合に、 $(R_3Si)(OSiR_2)_p(OSiR_3)$ のシロキサンおよび $(SiR'_2O)_q$ のシクロシロキサンの場合、 m がフルオロアルカンに含まれる炭素原子の数である場合に、1から $(2m+2)$ 個のフッ素原子で置換され、外囲温度で液体である C_3-C_8 フルオロアルカンとから成る群から選択されるときとしてよい。一実施例によると、溶媒は、 C_5-C_{10} シクロアルカン（例えば、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シスデカリン等）を含む。別の実施例によると、溶媒は、最高で3個の C_1-C_4 のアルキル基で置換された1以上の C_5-C_{10} モノシクロアルカンおよび／またはビシクロアルカンを含む。しかし、他の無極性および／または非極性の溶媒（例えば、 C_5-C_{12} アルカン等の飽和炭化水素、ジ- C_2-C_6 アルキルエーテル、メチル C_4-C_6 アルキルエーテルおよびジ- C_1-C_4 アルキル C_2-C_6 アルキレンジエーテル（例えば、グリム）等の脂肪族エーテル、テトラヒドロフランおよびジオキサン等の環状エーテル、ベンゼン、トルエン、および、キシレン等のアレーン）が本発明に係る材料に含まれるときとしてよい。

10

20

【0045】

一部の実施形態例によると、液相の（ポリ）シランインク（例えば、（ポリ）シランインク）は、高導電率の $N+$ 型および／または $P+$ 型のシリコン膜またはシリコンフィーチャを形成するべく1以上のドーパント原子を含むときとしてよい。例えば、液相のインクは、ホウ素、ガリウム、リン、ヒ素、または、アンチモン等の（例えば、1以上のオルガノホスフィン、オルガノボラン、シリルホスフィン、シリルボラン等）ドーパント源を、シリコン、ゲルマニウム、および、ドーパント元素の原子の総数に対して最高で約20原子濃度（または、約25-30原子濃度未満の任意の最大値）の量で含むときとしてよい。一部の実施形態例によると、ドーパント源は、 $D_aR^1_b$ の化学式を持つときとしてよい。尚、 a は1または2であり、 b は $3a$ であり、 R^1 は、一例に過ぎないが、 C_1-C_6 アルキル、 C_6-C_{10} アリル、 C_7-C_{10} アラルキルまたは AR^2_3 であり、 R^2 は水素または A_yH_{2y+1} であり、 A は Si または Ge であり、 $1 \leq y \leq 4$ （好ましくは $y=1$ ）であり、 R^1 の b の例は、独立して H 、 C_1-C_6 アルキル、 C_6-C_{10} アリル、 C_7-C_{10} アラルキルまたは AR^2_3 である。さまざまな実施例によると、ドーパントは、 $D(AH_3)_3$ の化学式を持ち、 D が P または B であり、 A が Si または Ge である。

30

【0046】

インク組成物は、最終的に形成される膜またはフィーチャにおいて所望のドープレベルを実現するために適切な割合の第4A族半導体元素の前駆体（例えば、（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマン、および／または、（ポリ）ゲルマシラン）およびドーパント源を含むときとしてよい。例えば、インク組成物のうち、0.00001体積%から約20体積%（または、当該範囲内の任意の範囲の値、例えば、0.001体積%から10体積%）が実質的に、ドーパント源から成っているときとしてよい。これに代えて、ドーパント源の量は、 Si および／または Ge 原子に関して約0.0001原子濃度から約10原子濃度（または、当該範囲内の任意の範囲の値）のドーパント原子が第4A族半導体元素の前駆体に含まれるようにするときとしてよい。ドーパント前駆体、ドーブシラン中間体、ドーブシラン組成物、ドーブ半導体前駆体インク、これらを用意する方法の例、および、前駆体インクおよび活性膜におけるドーパントレベルを決定および／または制御する技術については、米国特許第7,314,513号、第7,674,926号、および、第7,879,696号、ならびに、同時係属中の米国特許出願第11/249,167号（出願日：2005

40

50

年10月11日、代理人整理番号：IDR0423）および第11／867，587号（出願日：2007年10月4日、代理人整理番号：IDR0884）にさらに詳細に記載されている。これらの特許文献の関連箇所は、参照により本願に組み込まれる。

【0047】

液相（ポリ）シランインクはさらに、1以上の従来の添加物を含むとしてよい。例えば、表面張力低減剤、表面活性剤、結合剤、増粘剤、光増感剤等を含むとしてよい（例えば、米国特許出願第12／243，880号（出願日：2008年10月1日、代理人整理番号：IDR1574）を参照されたい。当該出願の関連箇所は参照により本願に組み込まれる）。しかし、インク組成物には、当該組成物から形成される膜またはフィーチャの所望の特性に悪影響を及ぼす原子または他の種（例えば、炭素、窒素、アルカリ金属等）を導入する成分を含んでいないことが好ましい。特に、このような追加成分が、十分に高い分子濃度で、最終的に得られる膜またはフィーチャの所望の特性に悪影響を及ぼすような炭素、酸素、硫黄、窒素、または、ハロゲン等の元素を含む場合にはそうである。

10

【0048】

（ポリ）シランインクは、関連技術分野で公知の任意の適切な方法を利用して堆積させるとしてよい。例えば、液相のインクは、基板上に全面堆積またはコーティングされるとしてよい。さまざまな実施形態によると、全面堆積は、スピンドットコーティング、スリットコーティング、スリットダイコーティング、押し出しコーティング、スプレーコーティングあるいはメニスカスコーティングを含むとしてよく、または、インクジェット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセットリソグラフィ、スクリーン印刷、スリットコーティング、スリットダイコーティング、押し出しコーティング、ペンコーティング、スプレーコーティング、メニスカスコーティング、マイクロスポッティング、刷り込み（ステンシル）、スタンプ、シリンジ塗布および／またはポンプ塗布等の印刷プロセスで、液相の（ポリ）シランインクを、基板の露出した結晶性表面、多結晶性表面、または、微晶性表面に塗布するとしてよい。

20

【0049】

これに代えて、液相（ポリ）シランインクは、関連技術分野で公知の任意の印刷技術で基板に選択的に堆積させるとしてよい。例えば、印刷は、インクジェット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセットリソグラフィ、スクリーン印刷、スリットコーティング、スリットダイコーティング、押し出しコーティング、ペンコーティング、スプレーコーティング、メニスカスコーティング、マイクロスポッティング、刷り込み、スタンプ、シリンジ塗布、および／または、ポンプ塗布といった方法で基板の表面に所定パターンで液相の（ポリ）シランインクを塗布することを含むとしてよい。コーティングプロセスおよび／または印刷プロセスは、不活性雰囲気および／または還元雰囲気において実行されるとしてよい。このため、コーティングおよび／または印刷は、基板を載置する雰囲気をパージングした後、コーティングおよび／または印刷の前に、不活性ガスおよび／または還元ガスを雰囲気内に導入するとしてよい。さまざまな実施形態によると、不活性ガスおよび／または還元ガスは、He、Ar、N₂等を含むとしてよく、さらに、H₂、NH₃、SiH₄および／または他の気相還元剤の材料を含むとしてよい（例えば、最高で約20体積％）。不活性ガス雰囲気および／または還元ガス雰囲気は、意図せず、および／または、望ましくない酸化物形成が発生するのを抑制するとしてよい。好ましい実施形態によると、インク組成物は、電気特性の悪化につながる形成される膜またはフィーチャでの酸素含有率が不当に高くなるのを避けるべく、不活性雰囲気（好ましくは、O₂レベルが<<1ppm）でコーティングまたは印刷するとしてよい。一実施形態によると、不活性雰囲気は、実質的にArから成り、0.1ppm未満のO₂および100ppm未満のN₂をさらに含むとしてよい。

30

40

【0050】

任意で、液相のインク組成物は、液相インクを露出した基板表面に堆積させるのと同時、および／または、その直後に（例えば、光および／または光効果照射線で）露光するとしてよい。例えば、一部の実施形態によると、液相の（ポリ）シランインクは、波長（ま

50

10

20

30

40

分と30分との間、10分と20分との間、または、当該範囲内の任意のその他の範囲の時間)にわたって硬化させて、一続きの水素化されたアモルファス第4A族半導体元素の膜412を形成する。さまざまな実施形態によると、水素化されたアモルファス第4A族半導体元素の膜412は、パターンニングされたフィーチャであってよく、および／または、ドーピングされているとしてよい。第1の硬化工程および第2の硬化工程ではそれぞれ、(ドーピングされた)第4A族半導体元素の膜またはフィーチャの特性(例えば、密度、純度等)を最適化させるべく温度を変化させるとしてよい。

【0054】

図4Dを参照しつつ説明すると、硬化プロセスはさらに、アニーリング工程を含むとしてよい。当該アニーリング工程は、基板400、および、コーティングまたは印刷された第4A族半導体元素の前駆体の膜またはフィーチャ410、または、硬化した第4A族半導体元素の膜またはフィーチャ412(例えば、水素化されたアモルファス膜)を、所定または所望の特性または品質(例えば、伝導率、形状、電子移動、および／または、エッチング抵抗、応力、および／または、表面歪み等)を持つ膜またはフィーチャを得るために、および／または、膜またはフィーチャ内に存在する任意のドーパントを活性化させるために十分な温度および時間にわたって、加熱することを含むとしてよい。一実施例によると、第4A族半導体元素の膜またはフィーチャは、エピタキシャル層を形成するのに十分な温度および時間にわたって加熱される。適切なアニーリング温度は概して、約摂氏400度から約摂氏1400度の範囲内であり、または、当該範囲内の任意の温度または温度範囲である(例えば、約摂氏500度から約摂氏800度等)。一部の実施形態によると、アニーリングは、1以上の温度傾斜(例えば、所定期間での階段状または連続的な温度上昇)を含むとしてよい。温度傾斜は、例えば、摂氏1度から摂氏100度(または、当該範囲内の任意の温度範囲)の上昇を含むとしてよく、所定期間(温度傾斜に2以上の温度上昇期間が含まれる場合、別箇に選択されるとしてよい)は、1秒から1時間であるとしてよい(または、当該範囲内の任意の範囲の時間)。適切なアニーリング時間は、約1分から約2時間の範囲内であるとしてよく、約10分から約1時間の範囲内であることが好ましく、または、当該範囲内の任意の範囲の時間(例えば、約10分から約30分)である。アニーリングは、フラッシュランプアニーリング、レーザ照射等で、従来の炉またはオーブンで、不活性雰囲気または還元雰囲気で任意で実行されるとしてよい。

【0055】

実施形態例によると、基板400および堆積させた第4A族半導体基板の前駆体(例えば、図4Bの410または図4Cの412)を、第4A族半導体元素の前駆体から形成される膜またはフィーチャ414が基板400の表面405に露出されている材料の結晶構造を持つために十分な時間および温度で加熱される。一部の実施形態によると、膜またはフィーチャ410／412は、摂氏400度(例えば、摂氏500度、摂氏600度、摂氏800度、摂氏900度等)を超える温度で、エピタキシャル層414を形成するために十分な期間にわたって加熱される。一例を挙げると、エピタキシャル構造(例えば、構造400および少なくとも部分的に結晶化された膜またはフィーチャ414の組み合わせ)は、インク410を堆積させる前よりも少なくとも一の寸法において大きくなっている(例えば、基板400のみと比較すると)が、新しく形成した材料(例えば、414)は基板表面405と同じ結晶構造を持つ。任意で、第4A族半導体元素の前駆体は、硬化されることなく(例えば、アモルファス段階および／または水素化段階へ進む)、アニーリングされ得る(例えば、エピタキシャル成長し得る)。

【0056】

本発明の実施形態に係るエピタキシャル構造500を形成する方法の一例は、図5Aから図5Dに図示している。この変形例では、図5Aに示すように、本明細書で説明した液相(ポリ)シランインクは、基板510に露出している結晶性、多結晶性または微晶性の材料515にコーティングされている。ドーピング(ポリ)シランインクは、コーティングすることによって、拡散プロセスよりも、ドーピング膜の厚みの制御が改善される。太陽電池製造等特定の用途では、所定の目標伝導率を実現するためにできる限りドーピング膜を薄くする

10

20

30

40

50

ことが望ましく、ドーピングをコーティングすることで、膜厚の制御が可能となる。結晶性、多結晶性、または、微晶性の材料515は、(ポリ)シランインクをコーティングする前に、本明細書で説明した洗浄方法および／またはエッチング方法によって、露出させる。図5Aから図5Dにおいて結晶性、多結晶性または微晶性の材料515の露出した表面は、「ピラミッド型テクスチャ」として公知である特定の太陽電池の特徴を図示している。ピラミッド型テクスチャによって、表面が改質されて外圍環境への光の反射を低減するので、光吸収率が増加し、太陽電池の電力変換効率が増加する。しかし、このような表面改質は、本発明では必要ない。

【0057】

実施形態例によると、(ポリ)シランインクはさらに、ドーパントを含む。堆積させた(ドーパ) (ポリ)シラン、(ポリ)ゲルマン、および／または、(ポリ)ゲルマシランはこの後、乾燥、硬化および／またはアニーリングされて(例えば、本明細書で説明するように加熱されて)、(ドーパ)第4A族半導体元素の膜520を基板510／515に形成する。膜520は、アモルファス膜であり、および／または、水素化されているとしてよい。(ドーパされた)第4A族半導体元素の膜520は、第4A族半導体元素の膜520が、基板表面の結晶性、多結晶性、または、微晶性の材料515と同じ結晶構造を持つために(例えば、第4A族半導体元素の膜520のエピタキシャル結晶化のために)十分な温度および時間において加熱される。

【0058】

図5Bにおいて図示されているように、ドーパント(例えば、第1のコーティングされたインクよりも高濃度)を含む第2の(ポリ)シランインク525a-cは、所定パターンで第4A族半導体元素の膜520に印刷される。一実施形態によると、第2のドーピングインク525a-cは、誘電体またはポリマーをベースとするインクであり、第2のインク525a-cから得られるドーパントはこの後、第4A族半導体元素の膜520に拡散して、図5Cに示すように、ドーパ領域530a-cを形成する。誘電体またはポリマーをベースとするインク525a-cは、図5Cに示すように、後に除去される。

【0059】

一部の実施例によると、第2のドーピングインク525a-cは、ドーパ(ポリ)シランインクであり、第2のドーピングインク525a-cは、ドーパントおよび任意で溶媒に加えて、膜520を形成するために用いられるのと同じまたは異なる第4A族半導体元素前駆体を含むとしてよい。このような実施形態によると、図5Eに示すように、インク525a-cから形成されるドーパ第4A族半導体元素のフィーチャ535a-cは、構造上に残り、エピタキシャルコンタクト用の高濃度ドーパ領域になるとしてよい。構造表面に隆起した、または、3次元状のパターンを形成することによって、印刷されたフィーチャ535a-cはさらに、ドーパ領域535a-cに対する、後に堆積させる(例えば、印刷された)金属の位置合わせを円滑にするとしてよい。ドーパされたフィーチャ535a-cを印刷することによって、印刷された有機ドーパントインクまたは誘電体ドーパントインクから過剰拡散する可能性がなくなり(直前の段落を参照されたい)、構造のうちドーパ対象でない領域を不用意にドーパする可能性がなくなる。ドーパされた(ポリ)シランインクを印刷することによってさらに、ドーパされた膜520およびフィーチャ535a-c(膜がエピタキシャル膜であってもなくても)を形成した後で、ドーパントの過剰拡散および隣接領域の(例えば、膜520の)不用意な汚染を最小限に抑える、または、無くすという利点を得られる。

【0060】

図5Dを参照して説明すると、1以上のコンタクト540a-cは、エピタキシャル構造500のうち選択的にドーパされた領域530a-cとそれぞれ接触して形成される。特定の実施形態によると、この結果得られる構造500は、コンタクト540a-c(低濃度または高濃度に(例えば、N+型に)ドーパされている)の間の領域545a-dと比べて、1以上の非常に高濃度にドーパされた領域530a-c(例えば、N++)をコンタクト540a-cの下方および／または隣の領域に持つ。

10

20

30

40

50

【0061】

図5Dに示すコンタクト540a-cは、第4A族半導体元素の導体および／または半導体に対するオーミックコンタクトを形成するために適切な任意の金属等の材料を含むとしてよい。このような金属コンタクトは、選択的にドーピングされている領域530a-cに1以上の金属前駆体を含むインクまたはペーストを印刷することによって形成することができる。一部の実施形態によると、金属前駆体は、1以上の(有機)金属化合物、(有機)金属錯体、(有機)金属クラスタ、金属ナノ粒子、金属粒子または金属フレーク、あるいは、これらの組み合わせを含むとしてよい。例えば、(有機)金属の化合物、錯体およびクラスタは、金属ナノ粒子、金属粒子または金属フレークと同様に、公知の化合物、錯体、クラスタ、粒子またはフレーク、および／または、金属のナノ粒子を含むとしてよい。金属の例としては、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブウム、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、タリウム、スズ、鉛あるいはビスマス、または、これらの組み合わせが含まれる。これに代えて、インクは、従来のバインダおよび／または溶剤(例えば、スクリーン印刷に適したもの)に1以上の上記の金属または合金または上記金属の組み合わせを含む従来のペーストを含むか、当該ペーストから実質的に成るとしてよい。金属インクはさらに、インクをさらに処理すると電氣的に活性の膜を形成することが可能な、上記の金属の化合物、錯体、クラスタおよび／またはナノ粒子と組み合わせられているか、または、上記の金属の化合物、錯体、クラスタおよび／またはナノ粒子に含まれている、1以上のパッシベーション用の物質またはその他の種を含むとしてよい。

10

20

【0062】

一部の变形例によると、金属コンタクトは、シリサイドを形成する金属(例えば、Ti、Ta、Cr、Mo、W、Ni、Co、PdまたはPt)、好ましくは、第6族から第12族のシリサイドを形成する金属(例えば、Mo、W、Ni、Co、PdまたはPt)およびより好ましくは第9族および第10族のシリサイドを形成する金属(例えば、Ni、Co、PdまたはPt)の塩、化合物、クラスタまたは錯体を含むインクを印刷することによって形成され得る。このようなシリサイドを形成する金属を含むインク、シリサイドを形成する金属を含むインクを作成する方法、および、金属膜および／または構造を当該インクから形成する方法は、同時係属中の米国特許出願第12/131,002号(出願日:2008年5月30日、代理人整理番号:IDR1263)および第12/175,450号(出願日:2008年7月17日、代理人整理番号:IDR1052)に詳細に記載されている。両出願の関連箇所は、参照により本願に組み込まれる。

30

【0063】

金属含有インクは実質的に、本明細書で説明しているどの印刷技術を利用して印刷するとしてもよい。例えば、印刷とは、インクジェット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセットリソグラフィー、スクリーン印刷、スリットコーティング、スリットダイコーティング、ペンコーティング、メニスカスコーティング、マイクロスポッティング、刷り込み、スタンプ、シリンジ塗布、および／または、ポンプ塗布を利用して金属含有インクを所定パターンで塗布することを含むとしてよい。当該インクは、本明細書で説明するように、金属前駆体材料および溶媒を含むか、または、金属前駆体材料および溶媒から実質的に成るとしてよい。一部の变形例では、金属コンタクトは、電気メッキおよび／または無電解メッキによって形成することができる。一例を挙げると、メッキは、金属(例えば、Pd、Ni等)のシード層を、ナノ粒子または当該金属の有機金属化合物を利用して印刷し、印刷したシード層に、バルク導体(例えば、Ag、Al、Co、Ni、Cu等)を、選択的に(例えば、無電解メッキまたは電解メッキで)堆積させることを含むとしてよい。

40

【0064】

これに代えて、一部の実施例によると、コンタクトは、本明細書で説明したように、従

50

来の金属堆積（例えば、従来のスパッタリングまたは蒸着）または液相インクのコーティング（例えば、スピニング、押し出しコーティング、スプレーコーティング等）およびフォトリソグラフィによって、従来のように市販されている金属ペーストを塗布または印刷することによって、既に印刷されたまたはパターニングされたシード層に従来の電解メッキまたは無電解メッキを実施することによって形成されることとしてよい（例えば、米国特許出願第12/131,002号（出願日：2008年5月30日、代理人整理番号：IDR1263）を参照することとしてよい。当該出願の関連箇所は、参照により本願に組み込まれる。）。または、上記に代えて、レーザパターニング技術によって形成することとしてもよい（例えば、米国特許出願第11/203,563号（出願日：2005年8月11日、代理人整理番号：IDR0213）を参照のこと。当該出願の関連箇所は、参照により本願に組み込まれる）。例えば、成膜処理は、スパッタリングで比較的薄いバリア層および／または接着層、例えば、Ti、TiNまたはTiN-Ti二重層を形成して、比較的厚いバルク導体層、例えば、AlまたはAl-Cu合金（0.5-4重量%のCu）の層を堆積させ、その後に従来のフォトリソグラフィ技術によって、後にエッチングされるコンタクトおよび金属フィーチャを画定することを含むこととしてよい。金属は、Al、TiNおよびTi等の金属を選択的にエッチングする従来のNH₄OH/H₂O₂エッチング組成物を利用して、ウェットエッチングすることが好ましい。他の実施形態によると、全面堆積工程は、金属含有材料を含むインクをスピニングすることを含むこととしてよい。この場合、金属含有材料は、本明細書で開示した金属のうち1以上の金属の金属ナノ粒子および／または有機金属前駆体を含むこととしてよい。一部の実施例によると、当該方法はさらに、導電膜を形成するために十分な条件（例えば、十分な雰囲気（例えば、還元雰囲気）および温度、および、時間）で、金属、有機金属前駆体および／または金属ナノ粒子を硬化および／またはアニーリングすることを含むこととしてよい。

【0065】

別の実施形態によると、金属前駆体材料の層は、コーティングまたは印刷されることとしてよく、一部分がレーザ照射に露光され、露光した領域の溶解特性を変化させる。露光されていない領域を洗い流すと、露光された金属前駆体が残し、任意でさらに硬化またはアニーリング工程を行うことで（いわゆる「ネガティブ」型のパターニングおよび現像）、金属層を形成する。これに代えて、照射に露光した領域を洗い流す「ポジティブ」型のパターニングおよび現像を利用することとしてもよい。

【0066】

レーザパターニングはさらに、全面堆積させた金属含有層にレジスト材料を成膜する工程、(i) 所定の幅および／または(ii) レジスト（または、レジストに含まれる吸収性の染料）が吸収する所定の波長または波長帯を持つレーザの光線でレジスト材料の一部を選択的に照射する工程、選択的に照射されたレジストを現像液で現像して、形成すべき構造に対応するパターンを残す工程（尚、これらの工程はポジティブレジストおよびネガティブレジストのどちらにも当てはまる）、全面堆積させた材料のうち所望のパターンまたは所定のパターンに対応しない部分を除去する（通常は、ドライエッチングまたはウェットエッチング）工程、および、残りのレジスト材料を除去する工程を含むこととしてよい（同時係属中の米国特許出願第11/203,563号（出願日：2005年8月11日、代理人整理番号：IDR0213）を参照のこと。当該出願の関連箇所は参照により本願に組み込まれる）。光は、赤外（IR）帯域（しかし、スペクトルの紫外（UV）帯域および／または可視帯域の波長または波長帯を含むこととしてもよい）の波長を持つのが好ましく、レジスト（または、染料）は、光のうちこの波長または波長帯域を吸収するか、および／または、感度を持ち、当該光線はレジストの所望部分または所定部分に焦点を合わせるか、または、向ける。

【0067】

図5Eに戻って、反射防止コーティング、誘電体コーティング、および／または、パッシベーションコーティング550は、ドープフィーチャ535a-cの間にある膜520の領域に、全面堆積によって（例えば、スパッタリング、化学気相成長（例えば、プラズ

マ化学気相成長（PECVD）法）、原子層堆積（ALD）等を利用して）、または、適切な前駆体を含むインクを印刷またはコーティングすることによって、塗布することができる。従来のように全面堆積またはインクのコーティングを行う場合、反射防止材料、誘電体材料またはパッシベーション材料がドープフィーチャ535a-cに残ると、短時間のエッチングプロセスによって除去され得る。このエッチングプロセスは、ドープフィーチャ535a-cに対して反射防止材料、誘電体材料またはパッシベーション材料を選択的に除去するか、または、全面的に除去するとしてよい。これに代えて、さまざまな実施例によると、従来の窒化シリコン（SiN）の反射防止コーティング（ARC）および／または従来の酸化物（例えば、SiO₂）のパッシベーション層を、構造の表面（例えば、図示しているように正面）に堆積させた後、下方のドープフィーチャ535a-cと接10
触するべく、誘電体膜（例えば、SiNおよび／または酸化物の膜）を溶解またはエッチングするよう構成されている金属ペーストをスクリーン印刷することによって金属コンタクトを形成する。このように、金属コンタクト540a-cは、図5Fに示すように、ドープフィーチャ535a-cと接触するように形成され得る。

【0068】

図5Dに示すエピタキシャル構造500と同様または略同一のエピタキシャル構造600を形成する別の方法の例を図6Aから図6Dに示す。本実施形態によると、そして、図5Aを参照しつつ上述したのと略同様に、図6Aでは、液相の（ドーパ）（ポリ）シラン15
インクを、基板610の表面に露出している結晶性、多結晶性または微晶性材料615に（例えば、コーティング、印刷等の技術によって）全面堆積させる。液相の（ポリ）シラ20
ンインクはこの後、本明細書で説明したように、（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマンおよび／または（ポリ）ゲルマシランで形成した膜620が材料615の結晶構造を持つのに十分な時間および温度で加熱する。

【0069】

この後、図6Bに示すように、パターニングされたマスク625a-dを膜620上に形成する。パターニングされたマスク625a-dは、従来のフォトレジストまたは誘電体を含むとしてよく、関連技術分野で公知の任意の適切な方法（例えば、従来の堆積プロセスおよびフォトリソグラフィプロセス、印刷、レーザアブレーション等）を用いて形成され25
るとしてよい。この後、ドーパントを膜620のうちパターニングされたマスク625a-dが覆っていない領域に導入して（例えば、注入処理、気相拡散（例えば、POC
Lプロセス等）、ドーパント源の印刷等）、図6Cに示すようにドーパ領域630a-cを形成する。この結果として得られる構造は、膜620のうちドーパントが導入されな30
かった覆われた領域よりも高濃度にドーパされた、マスク625a-dが覆っていない領域に1以上の領域630a-cを持つ。これに代えて、裏側にローカルコンタクトを持つ太陽電池構造を、形成することもできる。実際には、n型コンタクトおよびp型コンタクトの両方は裏側に形成するとしてよく、表側にはコンタクトが形成されない（いわゆる、「バックコンタクト」型の電池である）。また、太陽電池の表側および裏側の両方に、ローカルコンタクトを設けるとしてよい。いずれの構成にしても、ローカルコンタクトは、本明細書に開示したドーパ半導体膜または高濃度ドーパ半導体フィーチャを形成する方法35
によって製造されるとしてよい（例えば、露出している結晶性、ポリクリスタルまたはマルチクリスタルの材料に直接印刷するか、または、マスク（例えば、誘電体）を介してドーパントを拡散させる）。このように、エピタキシャルローカルコンタクトは、基板の表側および／または裏側に形成するとしてよく、エピタキシャルローカルコンタクトは、N+型またはN++型のみ、P+型またはP++型のみ、あるいは、これらの組み合わせ（例えば、N+型およびP+型）であるとしてよい。

【0070】

図6Dに示すように、そして、パターニングマスク625a-dを除去した後に任意で、金属コンタクト640a-cを、1以上のドーパ領域630a-cの上または隣りに、本明細書で説明している（例えば、図5Dを参照しつつ説明している）任意の適切な材料および／または方法を用いて、形成するとしてよい。この結果得られる構造600は、膜40
50

620のうち金属コンタクト640a-c間の領域に対して、メタライゼーション640a-cに接触する領域に、1以上の高濃度ドーパ領域630a-cを持つ。

【0071】

本発明の実施形態に係るエピタキシャル構造700を形成する別の方法を図7Aから図7Cに示す。図7Aにおいて、(高濃度)ドーパ液相(ポリ)シランインクを、本明細書で説明しているように、基板710の表面の結晶性、多結晶性または微晶性の材料715に、(高濃度)ドーパフィーチャ720を形成するための所定のパターンでインクを印刷(例えば、インクジェット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、スリットコーティング、スリットダイコーティング等)することによって、選択的に堆積させる。実施形態例によると、第4A族半導体元素の前駆体が、本明細書で説明している1以上のドーパント原子を、好ましくは、高濃度ドーパ(例えば、N++)の(パターニングされた)半導体膜またはフィーチャを形成するような量で含む。一般的に、ドーパされた液相の(ポリ)シランインクは、乾燥させ、任意で硬化およびアニーリングさせて、パターニングされたドーパエピタキシャル第4A族半導体元素のフィーチャ720を形成するが、硬化およびアニーリングは、1以上の他のインクをさらに基板710の表面材料715に堆積させた後で実行するとしてもよい。

10

【0072】

図7Bを参照しつつ説明すると、第2のインク(例えば、第1のインクと同じまたは異なる第4A族半導体元素前駆体および/または同じまたは異なるドーパントを含む(ポリ)シランインク)を、結晶性、多結晶性、または、微晶性の材料715のうち、第1のドーパ第4A族半導体元素パターン720が形成されている領域以外の領域に堆積させる。好ましい実施形態によると、第2のインクは、ドーパント濃度が第1の液相インクのドーパント濃度未満であり、好ましくは、ドーパされた(例えば、N型またはN+型)半導体膜を形成する量で、ドーパントを含む。ドーパントレベルが異なる2種類のインクを印刷してフィーチャ720および膜730を形成する場合、フィーチャ720および膜730の硬化および/またはアニーリングは任意で同時に実行され得る。このように、本明細書で詳細に説明しているように、印刷されたインクはこの後、(ポリ)シランインクで形成されたフィーチャ720および/または膜730が基板710の露出した結晶性、多結晶性または微晶性の材料715の結晶構造を取るために(例えば、基板上にエピタキシャル層を形成するために)十分な時間および温度で加熱される。

20

30

【0073】

図7Cに示すように、反射防止コーティングおよび/または表面パッシベーション膜750は、膜730(および、任意で、フィーチャ720)上に形成されるとしてよく、1以上のコンタクト740を比較的高濃度にドーパされたフィーチャ720の上または隣に、図5Dおよび/または図6Dを参照しつつ本明細書で説明した1以上の材料および/または方法を利用して形成することができる。反射防止コーティング750がフィーチャ720上に形成される実施例では、金属インクは、反射防止コーティング750をエッチングで貫通するような構成を持つとしてよい(例えば、堆積工程後、または、高温硬化工程中)。これに代えて、反射防止コーティング750は、金属コンタクト740を形成した後、膜730の露出領域に選択的または全面的に堆積させることができる。

40

【0074】

図7Cの実施形態によると、1以上のバック(またはバックサイド)コンタクト760(例えば、P+型、P++型、N+型またはN++型の膜)は、基板710の下側に形成されるとしてよい。このように追加されるフィーチャ(例えば、反射防止コーティングおよび/または表面パッシベーション層750および/またはバックコンタクト760)は、関連技術分野で公知の適切な方法(例えば、全面堆積、PVD、CVD、ALD、コーティング、印刷およびエッチング、印刷等)を用いて、または、本明細書の別の箇所で説明している方法を用いて形成するとしてよい。一実施形態によると、図7Cに示すバックコンタクト760等のグローバルコンタクト(または、図8に示すバックコンタクト860)は、さらにドーパントまたはドーパント前駆体を含み、基板710内に拡散してコン

50

タクト層 760 を形成する金属ペースト（例えば、アルミニウムペースト）を塗布または堆積させることによって、形成することができる。このように追加で設けられるフィーチャ（例えば、反射防止コーティング 750 および／またはバックコンタクト 760）は、必ずしも図 5A から図 5F および図 6A から図 6D に示していないが、本明細書の説明に応じた図 5A から図 5F および図 6A から図 6D に示す実施形態でも形成することができる。

【0075】

一部の実施例によると、ドーパントは、気相拡散（例えば、POC1 処理等）によって、基板 710 の露出した結晶面のうち所望領域に選択的に導入するとしてよい（例えば、図 6B において、膜 620 のうちマスク 625 で露出している領域）。このようなプロセスにおいて、ドーパント種を含むガラス状の堆積物または膜は、基板 710 の露出面上に形成されるとしてよい。この後、ドーパントは、高温拡散プロセスによって、第 4A 族半導体元素の膜（例えば、図 6B の 620）または基板（例えば、図 7C の 710）に打ち込まれる。基板にドーパントを拡散した後、気相拡散プロセスで形成されるガラス状の膜は後で（例えば、酸化物エッチングプロセスによって）除去する。一般的に、気相拡散プロセスは、構造の基板から残留物を除去する洗浄工程またはエッチング工程を含む。

10

【0076】

このように、一の別の実施形態によると、図 7A に示す構造は、従来の気相拡散プロセス（例えば、POC1 プロセス等）で、気相ドーパント種（例えば、POC1₃）に暴露される。このプロセスによって得られる構造は、図 7B の構造と同等であり図 7A の構造と同様であるが、表面材料 715 のうちドーブされた部分（ドットで示す）は、印刷されたコンタクト 720 の間の領域のみになる。

20

【0077】

従来のドーブプロセスと比較した場合、ドーブされた（ポリ）シランインクを印刷する方法の利点は、以下の通りである。

（例えば、上述したように POC1 プロセスで必要となる）ドーブ後に構造の表面から残留物を除去するための洗浄工程を省略する。印刷されたドーブ（ポリ）シランインクを利用することで、ドーブ（エピタキシャル）層は基板の一部になり、所望の箇所に配置され得る。

コーティングプロセスでは、拡散プロセスよりも膜の厚みの制御が改善される。太陽電池の製造等の用途では、当該用途に関して十分に高い導電率が得られる限り、ドーブ層を可能な限り薄くすることが望ましい。このため、ドーブされた（ポリ）シランインクを基板にコーティングすることでパターンニングされていないエピタキシャルドーブシリコン膜を形成する実施形態は、POC1 プロセス、レーザドーブ等の従来のドーブプロセスに比べると、非常に有用性が高くなるはずである。

30

【0078】

<構造の例>

本発明の側面はさらに、一般的に、（a）結晶性、多結晶性または微晶性の材料が露出している（例えば、上方に材料が重ねられていない）表面を持つ基板と、（b）結晶性、多結晶性または微晶性の材料の上に設けられ第 4A 族半導体元素を含み、（i）露出した材料の結晶構造および（i i）第 1 のドーブ領域を含む膜またはフィーチャ、および、（c）膜またはフィーチャの第 1 のドーブ領域に設けられている 1 以上のコンタクトを備える構造の例に関する。実施形態例において、第 4A 族半導体元素の膜またはフィーチャは、コンタクトの下方以外の領域にある第 2 のドーブ領域を含む。このような実施形態によると、コンタクトの下方にある第 1 のドーブ領域は、コンタクトの下方以外の第 2 のドーブ領域よりもドーパント濃度が高い。本発明に係る構造は、太陽光発電デバイス（例えば、選択エミッタの有無に関わらず従来の N+ / P / P+ 型の太陽電池等の太陽電池構造（例えば、図 5E のフィーチャ 535 a-c、図 6C のフィーチャ 630 a-c、および、図 7B のフィーチャ 720）、N 型ウェハをベースとする太陽電池（例えば、P+ / N / N+ 型の電池）、基板の裏側の一部に設けられる P+ コンタクトおよび N+ コンタクトを

40

50

含む太陽電池等)、光センサ、画像センサ、発光デバイス、および／または、MEMSデバイスでの利用について有用性が高いとしてよい。

【0079】

本発明の実施形態に係る構造800の一例を図8に図示している。エピタキシャル構造を形成する方法の例を参照しつつ上述したように、基板810は、結晶性、多結晶性または微晶性の材料815が露出している表面を持つ適切な任意の第4A族元素を含む支持構造を備えるとしてよい。実施形態例によると、基板は、ポリクリスタルウェハ、マルチクリスタルウェハ、金属グレードウェハ、第4A族半導体元素から実質的に成る带状部材(エピタキシャル膜と同じまたは異なる第4A族元素である)、セラミック基板(本明細書で説明しているもの)、または、多孔性シリコン基板を含む。基板は、露出した(例えば、洗浄および／またはエッチングされた)結晶性または多結晶性の材料815を含むのが好ましい。一部の變形例によると、1以上の単結晶薄膜または多結晶薄膜は、導電基板または非導電基板の表面に設けられている(例えば、エピタキシャル構造を形成する方法の例に関して上述したように。図4Bおよび図4Cを参照のこと。)。バックサイドコンタクト860を含む実施形態では、基板は、「自立型」シリコン基板を含むことが好ましい(例えば、シリコンウェハ、シリコン带状部材等)。実施形態例によると、基板表面に露出した結晶性、多結晶性または微晶性の材料は、厚みが100μm未満であり、または、一部の実施形態によると、50μm未満である。一部の例を挙げると、基板810は、P型またはN型の単結晶性またはマルチクリスタルのシリコンウェハ等、ドーパウェハを含むとしてよい。

【0080】

続けて図8を参照しつつ説明すると、本発明に係る構造は、基板815／810の洗浄後および／またはエッチング後の結晶性、多結晶性、または、微晶性の表面上に、少なくとも1つのフィーチャ820および／または825を含む。実施形態例によると、膜またはフィーチャ820／825は、第4A族半導体元素(例えば、Siおよび／またはGe)および少なくとも1つのドーパントを含む。さらに、膜またはフィーチャ820／825は、基板表面上に露出している結晶性、多結晶性または微晶性の材料815と同じ結晶構造を持つのが好ましい。これに代えて、本発明の一部の実施形態では、図5Aを参照しつつ上述したように、従来のドーパプロセス(例えば、POC1プロセス、注入等)に代えて、コーティングおよび硬化／アニーリングによって、パターンニングされた、または、パターンニングされていないドーパエピタキシャル層を形成するためのドーパ(ポリ)シランインクを利用する。このような実施形態を利用する太陽電池の製造では、選択エミッタ825を省略するとしてもよいが、代わりに、従来の太陽電池製造方法および図1に示すような構成を採用するとしてよい。この場合、層120は、ドーパ(ポリ)シランインクを基板表面110にコーティングまたは印刷した後、コーティングまたは印刷された(ポリ)シランを硬化および／またはアニーリングしてエピタキシャル層120を形成するとしてよい。この後行われる表面パッシベーション、反射防止コーティングの形成、および／または、メタライゼーションは、関連技術分野で公知であるように、従来技術によって実施されるとしてよい。

【0081】

第4A族半導体元素の膜またはフィーチャは、ホウ素、リン、ヒ素およびアンチモンから成る群から選択される1以上のドーパントを含むことが好ましい。適切なドーパントは、エピタキシャル構造を形成する方法の例を参照しつつ、詳細に上述している。実施形態例において、第4A族半導体元素の膜またはフィーチャは、第1のドーパ領域825および第2のドーパ領域820を含む。第1のドーパ領域825は、第2のドーパ領域820のドーパント濃度(例えば、高濃度にドーパされた領域またはN+型の領域)に対してドーパント濃度が高い(例えば、非常に高濃度にドーパされた領域、例えば、N++領域)ことが好ましい。

【0082】

さらに図8を参照しつつ説明を続けると、構造800は概して、第4A族半導体の膜ま

10

20

30

40

50

たはフィーチャの第1のドープ領域825に1以上のコンタクト840を備えていることが好ましい。コンタクト840は、任意の適切な形状および／またはサイズを持つとしてよく、ドープされた第4A族半導体へのオーミックコンタクトに適した任意の金属または他の導電材料を含むとしてよい。例えば、コンタクトは、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ti、Ga、In、Sn、Pb、Biおよびこれらの組み合わせから成る群から選択される金属を含むとしてよい。一部の变形例によると、コンタクトは、シリサイドを形成する金属（例えば、Ti、Ta、Cr、Mo、W、Ni、Co、PdまたはPt）、および、シリサイドを形成する金属とドープ領域820との間に位置している金属シリサイド（例えば、シリサイドを形成する金属のシリサイド）を含むとしてよい。また、本発明に係る構造800はさらに、基板810の下側に1以上のバックコンタクトまたはバックサイドコンタクト860を備えるとしてよい。バックサイドコンタクト860は、本明細書で説明した導電材料（例えば、バックサイドメタライゼーション用の従来のアルミニウムペースト等）のうちいずれかを含むとしてよい。

10

【0083】

一部の実施例によると、構造800は、反射防止コーティング850を含むとしてよい。反射防止コーティング850は、酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、アルミナ、チタニア、ゲルマニア（GeO₂）、ハフニア、ジルコニア、セリア、1以上の他の金属酸化物、または、これらの組み合わせおよび／またはナノ積層体等の無機絶縁体を含むとしてよい。反射防止コーティング850は、厚みが50 Åから100, 000 Å（例えば、50 Åから200 Å、または、任意のその他の範囲の値）であるとしてよい。一実施形態によると、反射防止コーティングは、窒化シリコン層を含む。

20

【0084】

本発明に係る選択エピタキシャルコンタクトおよび構造は、光センサ、画像センサ、発光デバイス、MEMSデバイス、アナログデバイスおよびアナログ回路等のさまざまなデバイスおよび用途で利用されるときよく、同様に、従来のN⁺/P/P⁺型、N型ウェハをベースとするもの（P⁺/N/N⁺型）、バックコンタクトセル、フロントエミッタラップスルー型等の太陽電池アーキテクチャを含む太陽光発電デバイスで利用されるときもよい。

【0085】

<実験結果>

米国特許第7, 485, 691号（代理人整理番号：IDR0422）で説明されているようにポリシランインクをコーティングして複数のシリコン膜を単結晶（100）Si基板上に形成し、急速熱アニーリング（RTA）によって結晶化した。一例を挙げると、厚みが223 nmのシリコン膜をSiウェハ（100）上に形成した。Siウェハは、4つの部分に分割され、それぞれの部分は、異なる温度（摂氏700度、摂氏750度、摂氏800度または摂氏850度）で、1分間にわたってアニーリングされてサンプル1-1、1-2、1-3および1-4を形成した。別の例を挙げると、厚みが220 nmであるシリコン膜をSiウェハ（100）上で形成し、摂氏800度で1分間にわたってアニーリングされ、サンプル2を形成した。シリコン膜は、ブルカー（Bruker）社のaxs X線回折器を用いたX線回折（XRD）で特徴を調べ、膜厚はテンコー（Tencor）社のプロフィールメータを用いて測定された。

30

40

【0086】

サンプル1-1（摂氏700度でアニーリングされたもの）のシリコン膜を示す回折マップは、ブルカー（Bruker）社の全般的な領域検出器回折システム（GADD）に表示され、図9に示している。図10は、サンプル1-1から1-4のX線回折結果を示す図である。

【0087】

ポリシランインクで形成するシリコン膜は、摂氏700度以上でアニーリングされることによって、Si（100）ウェハ上でエピタキシャルに結晶化する。これは、 $2\theta = 2$

50

8. 5° でのSi(111)格子平面に対応する1つのX線ピークが観察されること、および、約 47° および約 56° での多結晶シリコンの場合に期待されるピークが無い(垂直方向の赤いピーク位置指標で示す)ことで証明される。シリコン膜は、単結晶であるが、双晶形成が見られるように見える。結晶化品質(図10のグラフのベースラインに対するy軸の値に反映される)は、アニーリング温度に比例する。

【0088】

別の実験によると、単結晶シリコン<100>ウェハは、米国特許第7,485,691号で説明されているようにポリシランインクでコーティングされ、炉またはRTAのいずれかで摂氏 850° で結晶化されてシリコン膜を形成した。シリコン膜は、ブルカー(Bruker)社のaxs X線回折器を用いたX線回折(XRD)で特徴を検査した。実験パラメータおよび実験結果は、以下の表1に示す。「ショック」と記載しているサンプルは、摂氏 450° ではなく摂氏 850° で炉に挿入しており、「パイロメータ」と記載しているサンプルの加熱温度は、サーモカップルではなく、パイロメータで制御した。

10

【0089】

表1に示した結果から分かるように、ポリシランインクから形成した酸化物(熱酸化物または自然酸化物)上のシリコン膜は多結晶性である。ポリシランインクでコーティングされる前に標準的なバッファード酸化物エッチング(BOE)溶液で処理したシリコンウェハ上のシリコン膜は、単結晶性である。これから、シリコン膜は、エピタキシャル結晶化によって、結晶性シリコンの洗浄された表面上に形成または成長させることができる。RTAでアニーリングした表1のサンプルは、基板反射に加えて<111>反射および<220>反射を示す。ショック方式で炉でアニーリングされたサンプルまたはゆっくりとRTAアニーリングされたサンプルでは、追加分の反射は見られなかった。

20

【表 1】

基板	洗浄	オープン	温度	時間	注意事項	結晶性
tOx	無	炉	850°C	2時間		多結晶
tOx	無	炉	850°C	2時間	ショック	多結晶
tOx	無	炉	850°C	一晩		多結晶
tOx	無	RTA	850°C	1分		多結晶
tOx	無	RTA	850°C	1分	上昇が遅い	多結晶
tOx	無	RTA	850°C	1分	パイロメータ	多結晶
Si	無	炉	850°C	2時間		多結晶
Si	無	炉	850°C	2時間	ショック	多結晶
Si	無	炉	850°C	一晩		多結晶
Si	無	RTA	850°C	1分		多結晶
Si	無	RTA	850°C	1分	上昇が遅い	多結晶
Si	無	RTA	850°C	1分	パイロメータ	多結晶
Si	BOE	炉	850°C	2時間		単結晶
Si	BOE	炉	850°C	2時間	ショック	単結晶
Si	BOE	炉	850°C	一晩		単結晶
Si	BOE	RTA	850°C	1分		単結晶
Si	BOE	RTA	850°C	1分	上昇が遅い	単結晶
Si	BOE	RTA	850°C	1分	パイロメータ	単結晶
Si	BOE	n/a	n/a	n/a	アニーリング無	アモルファス

シリコンウェハ上にポリシランインクで形成する
シリコン膜の結晶性、表面酸化物の有無は問わない

【0090】

さらに別の実験では、米国特許第7,485,691号に記載されているポリシランインクは、単結晶<100>シリコンウェハおよび<111>シリコンウェハにコーティングされ、炉またはRTAによって摂氏850度で結晶化され、シリコン膜を形成した。シリコン膜は、ブルカー（Bruker）社のaxs X線回折器を用いたX線回折（XRD）によって特徴を検査した。実験パラメータおよび実験結果は、以下の表2に示す。

【0091】

表2に示した結果から、シリコン膜は<100>シリコンウェハおよび<111>シリコンウェハの両方でポリシランインクからエピタキシャルに結晶化する。ポリシランインクから形成したシリコン膜は、基板と同じ反射を示す。炉アニーリングまたはRTAアニーリングで結晶化させたシリコン膜には、違いが観察されなかった。

【表 2】

基板	オープン	温度	時間	XRD反射
<100>	炉	850°C	2時間	311, 400, 511
<100>	RTA	850°C	1分	311, 400, 511
<111>	炉	850°C	2時間	111, 222, 331, 422
<111>	RTA	850°C	1分	111, 222, 331, 422

<100>シリコンウェハおよび<111>シリコンウェハ上に形成された
ポリシランインクで形成するシリコン膜のXRD反射

10

【0092】

＜結論／要約＞

このように、本発明は、エピタキシャル膜およびエピタキシャル構造、エピタキシャル構造を形成する方法、および、エピタキシャル構造を組み込んだデバイスを提供する。液相の第4A族半導体元素の前駆体インク（例えば、（ポリ）シラン、（ポリ）ゲルマン、および／または、（ポリ）ゲルマシランを含む）を用いて形成した半導体膜または半導体フィーチャからエピタキシャルコンタクトおよびエピタキシャル構造を形成することは、特に、ナノ粒子ベースのインクから形成する膜に比べると特に、円滑性、密度、および、純度に関して比較的良質の膜が形成されるので、有益であるとしてよい。膜の品質が改善されるので、（ポリ）シランインクから形成する選択エミッタを組み込んだデバイスまたは電池（例えば、太陽電池、光センサ、画像センサ等）は、シリコンナノ粒子をから形成された選択エミッタを持つデバイスまたは電池と比べて、電力変換効率が改善されるとしてよい。

20

【0093】

また、本明細書に記載した液相（ポリ）シランインクは、洗浄またはエッチングされた（多）結晶性の表面を持つ基板上に当該インクを堆積させて、第4A族半導体元素の前駆体から形成する膜またはフィーチャが基板表面に露出している材料（例えば、エピタキシャル膜）と同じ結晶構造を取るために十分な条件で加熱して、エピタキシャル膜またはエピタキシャルフィーチャを形成する。エピタキシャル膜またはエピタキシャルフィーチャは、エミッタコンタクト、コレクタコンタクト、ソース／ドレインコンタクト、および／または、他のオーミックコンタクトに利用することができる。本発明に係るエピタキシャル膜またはエピタキシャルフィーチャは、膜またはフィーチャと、その下方および／または隣接する材料との間の界面を略除去するので、太陽光発電デバイス、光センサ、画像センサ、発光デバイス、MEMSデバイス、または、薄膜トランジスタで利用されるとしてよい。本発明に係るエピタキシャル膜またはエピタキシャルフィーチャは、太陽光発電デバイスに組み込まれると、エピタキシャル膜またはエピタキシャルフィーチャと、その上に当該膜またはフィーチャが形成される（半）導体材料との間の領域に形成される界面が完全であるので、電力変換効率が改善するとしてよい。

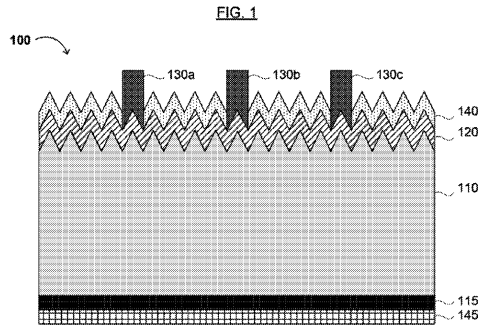
30

40

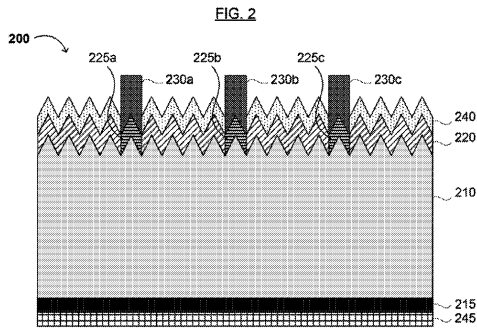
【0094】

上述した本発明の具体的な実施形態の説明は、本発明を例示および説明するために記載している。上述した説明は、本発明をすべて網羅したものではなく、または、本発明を開示した形態のみに限定するものでもない。上記の教示内容から多くの変形例および変更例を実施可能なのは明らかである。実施形態は、本発明の原理および実施を最も説明しやすいものを選択して記載しており、当業者は、考慮する特定の用途に適するように変形させつつ、本発明およびさまざまな実施形態を最大限利用できる。本発明の範囲は、特許請求の範囲およびその均等物によって定義される。

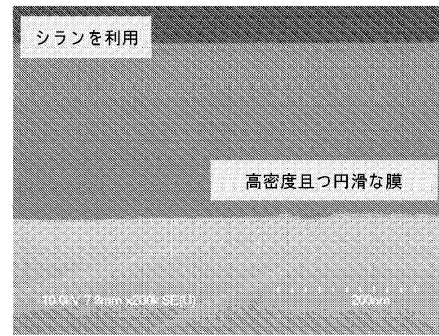
【図 1】



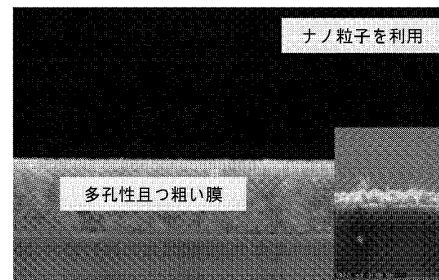
【図 2】



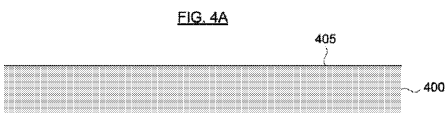
【図 3 A】



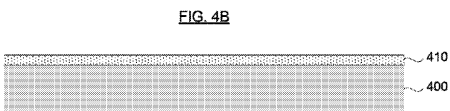
【図 3 B】



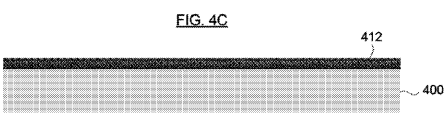
【図 4 A】



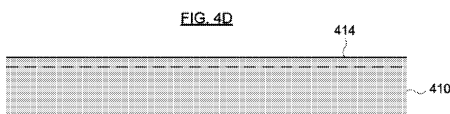
【図 4 B】



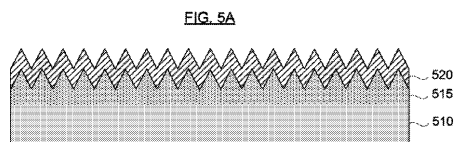
【図 4 C】



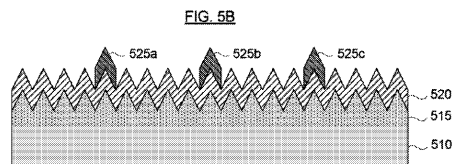
【図 4 D】



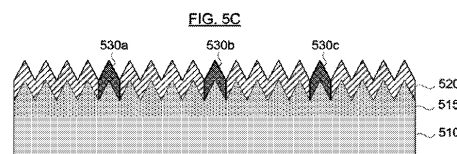
【図 5 A】



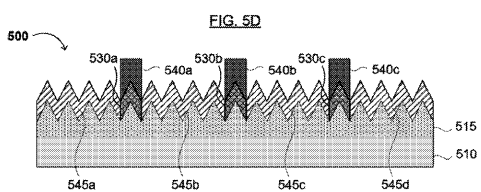
【図 5 B】



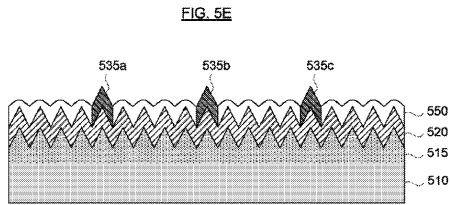
【図 5 C】



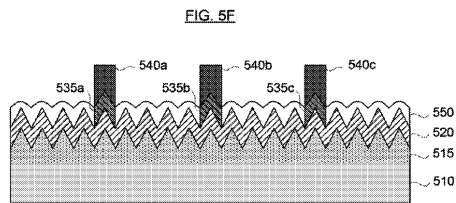
【図 5 D】



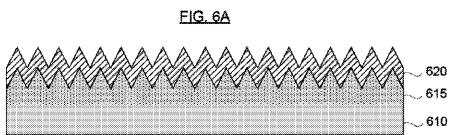
【図 5 E】



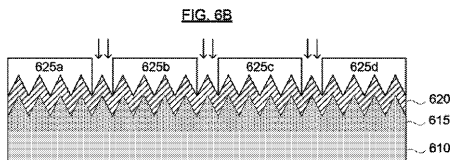
【図 5 F】



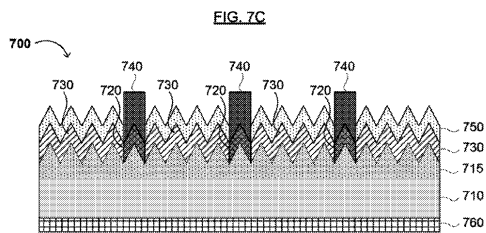
【図 6 A】



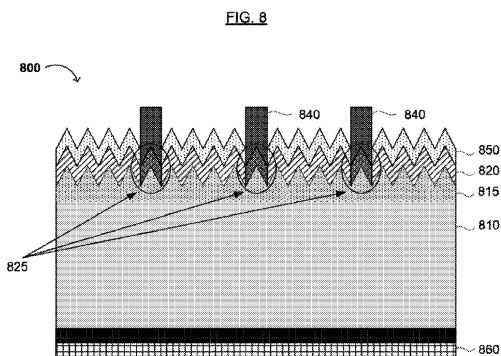
【図 6 B】



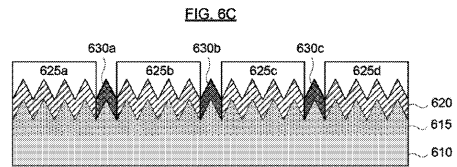
【図 7 C】



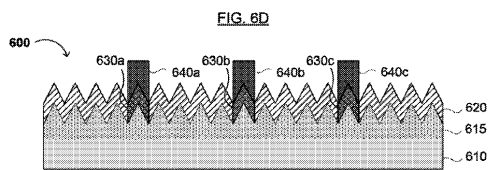
【図 8】



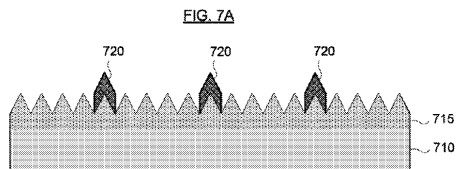
【図 6 C】



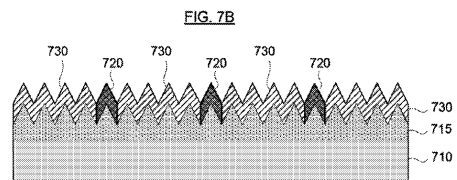
【図 6 D】



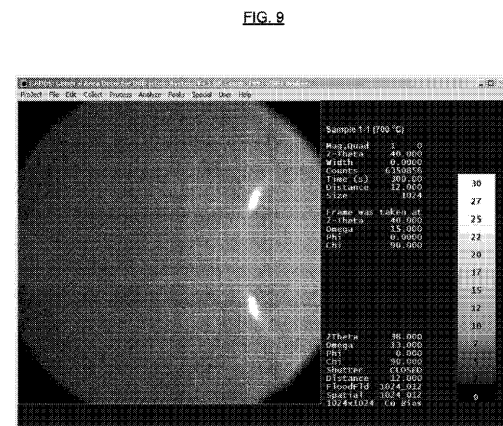
【図 7 A】



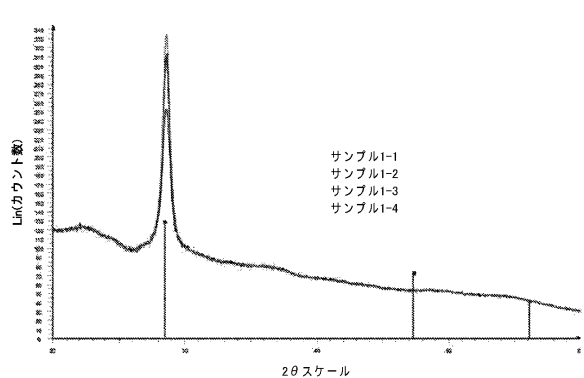
【図 7 B】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 チェルシェ、ファビオ
アメリカ合衆国, 95134 カリフォルニア州, サンノゼ, ザンカー ロード 2865
コヴィオ インコーポレイテッド内

(72)発明者 高島 真穂
アメリカ合衆国, 95134 カリフォルニア州, サンノゼ, ザンカー ロード 2865
コヴィオ インコーポレイテッド内

合議体

審判長 鈴木 匡明

審判官 加藤 浩一

審判官 小田 浩

(56)参考文献 特開2002-252174 (JP, A)
国際公開第2010/011974 (WO, A1)
特開2004-134440 (JP, A)
米国特許第7485691 (US, B1)
国際公開第2008/137811 (WO, A2)
国際公開第2009/131587 (WO, A1)
特開2006-12913 (JP, A)
特開2002-314115 (JP, A)
特開昭58-93218 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L21/208

H01L21/20

H01L31/06

H01L33/00