

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3507889号

(P 3 5 0 7 8 8 9)

(45) 発行日 平成16年 3月15日 (2004.3.15)

(24) 登録日 平成16年 1月 9日 (2004.1.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

H01L 21/205

H01L 21/205

C23C 16/24

C23C 16/24

16/509

16/509

H01L 21/336

H01L 31/04

V

29/786

29/78

618

A

請求項の数 4 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001 - 105872 (P 2001 - 105872)

(73) 特許権者 391012501

九州大学長

(22) 出願日 平成13年 4月 4日 (2001.4.4)

福岡県福岡市東区箱崎 6丁目10番 1号

(65) 公開番号 特開2002 - 299266 (P 2002 - 299266 A)

(72) 発明者 渡辺 征夫

福岡県福岡市西区壱岐団地140 - 15

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002.10.11)

(72) 発明者 白谷 正治

審査請求日 平成13年 4月 4日 (2001.4.4)

福岡県福岡市城南区田島 2 - 13 - 55

(72) 発明者 古閑 一憲

福岡県福岡市東区箱崎 1 - 12 - 30 - 503

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外 5名)

審査官 池淵 立

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アモルファスシリコン薄膜の成膜方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 真空容器と、この真空容器内に配置され、被成膜部材を保持する第 1 電極と、前記真空容器内に前記第 1 電極と対向して配置され、その第 1 電極との対抗面に複数のガス排気部を有する第 2 電極と、前記真空容器の側壁に形成されたガス排気穴と、前記第 2 電極に接続された高周波電源と、原料ガス供給手段とを具備した成膜装置を用いて前記第 1 電極に保持された被成膜部材にアモルファスシリコン薄膜を成膜するにあたり、前記第 1 電極に被成膜部材を保持する工程と、前記第 1 電極を 240 ~ 260 の高温に加熱し、前記第 2 電極をこの第 1 電極より低い温度に維持する工程と、前記真空容器内にシランガスを前記原料ガス供給手段により供給し、前記第 2 電極のガス排気部および前記真空

2

容器のガス排気穴を通して前記真空容器内のガスを排気すると共に、前記高周波電源から高周波電力を前記第 2 電極に印加して前記第 1、第 2 の電極間にシランガス放電プラズマを発生させることにより前記被成膜部材にアモルファスシリコン薄膜を成膜する工程とを具備したことを特徴とするアモルファスシリコン薄膜の成膜方法。

【請求項 2】 前記第 2 電極は、前記第 1 電極の温度に対して 150 以上の温度差を持つ低い温度に設定されることを特徴とする請求項 1 記載のアモルファスシリコン薄膜の成膜方法。

10

【請求項 3】 前記原料ガス供給手段は、前記真空容器内に前記第 1 電極に対して同心円状に配置され、前記第 2 電極に向けてガス噴出口が複数開口された環状原料ガス供給部材を有し、前記シランガスを前記環状原料ガス供給部材を通して前記真空容器内に供給されることを特

徴とする請求項 1 または 2 記載のアモルファスシリコン薄膜の成膜方法。

【請求項 4】 前記シランガスは、前記真空容器内に 5 ~ 3 0 s c c m の流量で供給されることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれか記載のアモルファスシリコン薄膜の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アモルファスシリコン薄膜の成膜方法に関し、特に太陽電池、液晶表示装置の薄膜トランジスタ等に適用されるアモルファスシリコン薄膜の成膜方法に係る。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 例えば、太陽電池の光電変換素子に用いられるアモルファスシリコン薄膜は、従来、次のような方法により成膜されている。すなわち、真空容器内に一对の平板電極を平行に配置し、この平板電極の一方に基板のような被成膜部材を保持させ、前記真空容器内にシランガスを供給して所望の真空度にした後、前記基板が保持された平板電極と対向する平板電極に高周波電力を印加して容量結合型高周波放電プラズマを生成し、前記基板表面にアモルファスシリコン薄膜を成膜する。このときの放電は、生成されるプラズマ中に微粒子が可能な限り少なくなる条件でなされている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の方法で成膜されたアモルファスシリコン薄膜は例えば赤外線吸収法で評価した (S i H₂ 結合 / S i H 結合) の赤外線吸収強度比が大きく、光電変換素子を作製して評価した電流 - 電圧特性における曲線因子 (特性曲線における電流と電圧の席の最大値 / 開放電圧と短絡電流の積) が小さく、さらに光劣化が生じ易いという問題があった。

【 0 0 0 4 】 本発明は、シラン放電プラズマ中のクラスタ量を激減させて優れた膜質を有するアモルファスシリコン薄膜の成膜方法を提供しようとするものである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るアモルファスシリコン薄膜の成膜方法は、真空容器と、この真空容器内に配置され、被成膜部材を保持する第 1 電極と、前記真空容器内に前記第 1 電極と対向して配置され、その第 1 電極との対抗面に複数のガス排気部を有する第 2 電極と、前記真空容器の側壁に形成されたガス排気穴と、前記第 2 電極に接続された高周波電源と、原料ガス供給手段とを具備した成膜装置を用いて前記第 1 電極に保持された被成膜部材にアモルファスシリコン薄膜を成膜するにあたり、前記第 1 電極に被成膜部材を保持する工程と、前記第 1 電極を 2 4 0 ~ 2 6 0 の高温に加熱し、前記第 2 電極をこの第 1 電極より低い温度に維持する工程と、前記真空容器内にシランガスを前記原料ガス供給

手段により供給し、前記第 2 電極のガス排気部および前記真空容器のガス排気穴を通して前記真空容器内のガスを排気すると共に、前記高周波電源から高周波電力を前記第 2 電極に印加して前記第 1、第 2 の電極間にシランガス放電プラズマを発生させることにより前記被成膜部材にアモルファスシリコン薄膜を成膜する工程とを具備したことを特徴とするものである。

【 0 0 0 6 】 本発明に係るアモルファスシリコン薄膜の成膜方法において、前記第 2 電極は前記第 1 電極の温度に対して 1 5 0 以上の温度差を持つ低い温度に設定されることが好ましい。

【 0 0 0 7 】 本発明に係るアモルファスシリコン薄膜の成膜方法において、前記原料ガス供給手段は前記真空容器内に前記第 1 電極に対して同心円状に配置され、前記第 2 電極に向けてガス噴出口が複数開口された環状原料ガス供給部材を有し、前記シランガスを前記環状原料ガス供給部材を通して前記真空容器内に供給されることが好ましい。

【 0 0 0 8 】 本発明に係るアモルファスシリコン薄膜の成膜方法において、前記シランガスは前記真空容器内に 5 ~ 3 0 s c c m の流量で供給されることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】 以下、本発明に係るアモルファスシリコン薄膜の成膜方法を図 1、図 2 に示す C V D 装置 (成膜装置) を参照して詳細に説明する。

【 0 0 1 0 】 図 1 は、成膜装置の概略斜視図、図 2 は図 1 の縦断面図である。

【 0 0 1 1 】 例えば円筒型の真空容器 1 は、ガラス製の円筒状容器本体 2 と、この本体 2 の上下の開口面に取り付けられた金属製の上部円板 3 および金属製の下部円板 4 とから構成されている。

【 0 0 1 2 】 円柱状の第 1 電極 5 は、前記真空容器 1 内の下部円板 4 上に設置されている。真空容器 1 の外部に配置された電源により加熱されるヒータ (いずれも図示せず) は、前記第 1 電極 5 に内蔵されている。前記第 1 電極 5 は、接地されている。

【 0 0 1 3 】 底板 6 を有する円筒状の第 2 電極 7 は、その底板 6 が前記第 1 電極 5 と所望の距離をあけて対向するように前記上部円板 3 の中央部を容器本体 2 の内部側に向けて陥没させることにより形成されている。この第 1、第 2 の電極 5、7 間の距離は、2 ~ 4 c m にすることが好ましい。複数のガス排気部 (例えばガス排気孔) 8 は、前記第 2 電極 7 の底板 6 に穿設されている。排気管 9 は、前記第 2 電極 7 の上部開口部に取り付けられている。この排気管 9 の他端は、図示しない真空ポンプのような排気装置に連結されている。

【 0 0 1 4 】 なお、前記第 2 電極 7 の底部に形成されるガス排気部は前記底板 6 に複数のガス排気孔 9 を穿設した構造に限らず、メッシュ板により構成してもよい。

【 0 0 1 5 】 また、前記第 2 電極 7 は前記第 1 電極 5 の

温度との関係で加熱手段を付設したり、冷却手段を付設してもよい。

【 0 0 1 6 】高周波電源 1 0 は、ケーブル 1 1 を通して前記第 2 電極 7 に接続されている。容量 1 2 は、このケーブル 1 1 に介装されている。

【 0 0 1 7 】原料ガス供給リング 1 3 は、前記第 1、第 2 の電極 5、7 間に前記円柱状の第 1 電極 5 に対して同心円状に配置されている。図示しない複数のガス噴出口は、前記原料ガス供給リング 1 3 に前記第 2 電極 7 側に向かうように開口されている。原料ガス供給管 1 4 は、前記上部円板 3 を貫通して前記リング 3 に連通されている。

【 0 0 1 8 】複数、例えば 4 つの排気筒体 1 5 は、前記真空容器 1 の容器本体 2 に 9 0 ° の周角度をあけて挿着され、かつこれら排気筒体 1 5 の外部に突出した端部には蓋体 1 6 がそれぞれ取り付けられている。排気管 1 7 は、一端が前記各排気筒体 1 5 の前記真空容器 1 外部に突出した部分にそれぞれ連結され、他端が大口径排気管 1 8 に連結、集合されている。この大口径排気管 1 8 の他端は、図示しない真空ポンプのような排気装置に連結されている。

【 0 0 1 9 】次に、前述した図 1、図 2 に示す成膜装置を用いて本発明のアモルファスシリコン薄膜の成膜方法を説明する。

【 0 0 2 0 】まず、真空容器 1 内の第 1 電極 5 上に被成膜部材 1 9 を載置する。つづいて、内蔵した図示しないヒータにより第 1 電極 5 を 2 4 0 ~ 2 6 0 に温度に加熱する。このとき、第 2 電極 7 をこれと対向する前記第 1 電極 5 より低い温度に設定する。

【 0 0 2 1 】次いで、図示しない排気装置を駆動して前記真空容器 1 内のガスを前記第 2 電極 7 底部の複数のガス排気孔 8 および排気管 9 と、4 つの排気筒体 1 5 および排気管 1 7、大口径排気管 1 8 とを通して排気し、この排気を続行しながら、原料ガスであるシラン (S i H ₄) を原料ガス供給管 1 4 から原料ガス供給リング 1 3 の複数のガス噴出口を通して前記真空容器 1 内に供給してプラズマ発生に適した真空度に維持する。つづいて、前記真空容器 1 内の真空度が安定した後、所望の周波数および電力を持つ高周波を高周波電源 1 0 から容量 1 2 を通して前記第 2 電極 7 に印加し、前記第 1、第 2 の電極 5、7 間にシランガス放電プラズマを発生させることにより前記第 1 電極 5 に保持した被成膜部材 1 9 にアモルファスシリコン薄膜を成膜する。

【 0 0 2 2 】前記被成膜部材としては、例えばガラス基板、金属、半導体膜などの各種の膜が形成されたガラス基板、半導体基板、または金属、半導体膜などの各種の膜が形成された半導体基板等を用いることができる。

【 0 0 2 3 】前記第 2 電極 7 は、前記第 1 電極 5 の温度に対して 1 5 0 以上、より好ましくは 2 0 0 以上の温度差を持つ低い温度に設定されることが望ましい。前

記第 1、第 2 電極 5、7 間の温度差を 1 5 0 未満にすると、前記シランガスプラズマに発生したクラスタを低温側の前記第 2 電極 7 への移動を十分に促進させることが困難になり、前記クラスタを前記第 2 電極 7 底部のガス排気部を通して効率よく外部に排出することが困難になる虞がある。

【 0 0 2 4 】前記シランガスは、前記真空容器 1 内に 5 ~ 3 0 s c c m の流量で供給することが好ましい。

【 0 0 2 5 】以上説明した本発明は、真空容器と、この真空容器内に配置され、被成膜部材を保持する第 1 電極と、前記真空容器内に前記第 1 電極と対向して配置され、その第 1 電極との対抗面に複数のガス排気部を有する第 2 電極と、前記真空容器の側壁に形成されたガス排気穴と、前記第 2 電極に接続された高周波電源と、原料ガス供給手段とを具備した成膜装置を用いて前記第 1 電極に保持された被成膜部材にアモルファスシリコン薄膜を成膜するにあたり、前記第 1 電極に被成膜部材を保持する工程と、前記第 1 電極を 2 4 0 ~ 2 6 0 の高温に加熱し、前記第 2 電極をこの第 1 電極より低い温度に維持する工程と、前記真空容器内にシランガスを前記原料ガス供給手段により供給し、前記第 2 電極のガス排気部および前記真空容器のガス排気穴を通して前記真空容器内のガスを排気すると共に、前記高周波電源から高周波電力を前記第 2 電極に印加して前記第 1、第 2 の電極間にシランガス放電プラズマを発生させることにより前記被成膜部材にアモルファスシリコン薄膜を成膜する工程とを具備する。

【 0 0 2 6 】このような本発明方法によれば、前記第 1 電極を 2 4 0 ~ 2 6 0 の高温に加熱し、前記第 2 電極をこの第 1 電極より低い温度に維持することにより、これら電極間に発生させたシランガス放電プラズマ中のクラスタに対して前記第 1、第 2 の電極間の温度勾配による低温側の第 2 電極に移動させる熱的力を付与する。つまり、シランガス放電プラズマ中のクラスタの低温側の第 2 電極への移動を促進する力が働く。このとき、前記第 2 電極には前記第 1 電極と対向する面に複数のガス排気部が形成されているため、この第 2 電極に到達した前記クラスタは前記ガス排気部を通して効率よく、かつ円滑に外部に排出される。その結果、プラズマ中のクラスタ量を激減できるため、例えば赤外線吸収法で評価した (S i H₂ 結合 / S i H 結合) の赤外線吸収強度比が小さく、光電変換素子を作製して評価した電流 - 電圧特性における曲線因子が大きく、さらに光劣化が非常に少ない等の優れた膜質特性を有するアモルファスシリコン薄膜を被成膜部材に成膜することができる。

【 0 0 2 7 】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を前述した図 1、図 2 に示すアモルファスシリコン薄膜の成膜装置を参照して詳細に説明する。

【 0 0 2 8 】 (実施例 1 ~ 4) まず、真空容器 1 内の第

1 電極 5 上に被成膜部材である (1 0 0) 面を持つ抵抗が $0.025 \sim 0.05$ の n^+ 型単結晶シリコン基板 1 9 を載置した。つづいて、内蔵した図示しないヒータにより第 1 電極 5 を 250 に温度に加熱し、かつこの第 1 電極 5 と対向して配置された第 2 電極 7 を室温 (20) に保持した。このとき、前記第 1、第 2 の電極 5、7 として直径 120 mm のものを用い、かつそれら電極 5、7 間の距離を 20 mm に設定した。

【0029】次いで、図示しない排気装置を駆動して前記真空容器 1 内のガスを前記第 2 電極 7 底部の複数のガス排気孔 8 および排気管 9 と、4 つの排気筒体 1 5 および排気管 1 7、大口径排気管 1 8 とを通して排気し、この排気を続行しながら、原料ガスである 100% のシラン (SiH_4) を原料ガス供給管 1 4 から原料ガス供給リング 1 3 の複数のガス噴出口を通して前記真空容器 1 内に 5 s c c m、 10 s c c m、 15 s c c m および 20 s c c m の条件でそれぞれ供給して 9.3 Pa の真空度に維持した。つづいて、前記真空容器 1 内の真空度が安定した後、高周波電源 1 0 から周波数 28 MHz、電力約 10 W の高周波を容量 1 2 を通して前記第 2 電極 7 に印加し、前記第 1、第 2 の電極 5、7 間にシランガス放電プラズマを発生させることにより前記第 1 電極 5 に保持した単結晶シリコン基板 1 9 に厚さ 0.8 μ m のアモルファスシリコン薄膜を成膜した。

【0030】(比較例 1) 側壁に例えば 4 つの排気口を有する真空容器内に第 1、第 2 の平板電極を 20 mm の間隔をあけて平行に配置し、下部側の第 1 電極に実施例 1 と同様な n^+ 型単結晶シリコン基板を載置し、第 1 電極を 250 に加熱し、第 2 電極を室温に維持し、前記 4 つの排気口のみを通して前記真空容器内のガスを排気し、前記真空容器内にシランガスを原料ガス供給管を通して 20 s c c m の流量で供給した以外、実施例 1 と同様な方法により前記シリコン基板表面にアモルファスシリコン薄膜を成膜した。

【0031】実施例 1 ~ 4 および比較例 1 のアモルファスシリコン薄膜について、赤外線吸収法により (SiH_2 結合 / SiH 結合) の赤外線吸収強度比 (R) を測定した。その結果を図 3 に示す。

【0032】この図 3 から明らかなように実施例 1 ~ 4 のアモルファスシリコン薄膜は、 R が $0.057 \sim 0.81$ と比較例 1 のアモルファスシリコン薄膜に比べて小さい値を示すことがわかる。

【0033】また、実施例 4 および比較例 1 で得られた n^+ 型単結晶シリコン基板のアモルファスシリコン薄膜上に厚さ 5 nm の Ni 電極薄膜を形成して光電変換素子を組み立て、 $AM1.5$ 、 100 mW / cm^2 の光を太陽電池に入射して単結晶シリコン基板と Ni 電極薄膜管に流れる電流、電圧から図 4 に示す電流 - 電圧特性を求めた。この電流 - 電圧特性での最大出力点電圧 (maximum out-put power voltage) V_{max} 、最大出力点電流 (ma

ximum out-put power current) I_{max} 、開放電圧 (open circuit voltage) V_{oc} および短絡電流 (short circuit current) I_{sc} を求め、これら V_{max} 、 I_{max} 、 V_{oc} および I_{sc} を下記式に代入することより実施例 4 および比較例 1 の曲線因子 (FF) を調べた。

【0034】その結果、比較例 1 の光電変換素子では FF が 0.51 であったのに対し、実施例 4 の光電変換素子では FF が 0.57 と高い値を示した。なお、 $FF = 0.48$ は nip 太陽電池の発電効率 9.3% に相当する。

【0035】さらに、実施例 4 および比較例 1 で得られた n^+ 型単結晶シリコン基板のアモルファスシリコン薄膜上に厚さ 5 nm の Ni 電極薄膜を形成して光電変換素子を組み立て、単結晶シリコン基板を 60 に加熱した状態で、 240 mW / cm^2 の強度の光に曝して FF の変化を調べた。その結果を図 5 に示す。

【0036】図 5 から明らかなように比較例 1 の光電変換素子では 7 時間の光照射での FF の低下が大きいに対し、実施例 4 の光電変換素子では 7 時間、15 時間の光照射での FF の低下が小さく、劣化が非常に少ないことがわかる。

【0037】なお、前述した実施例 4 でのシラン流量 20 s c c m において排気条件等を最適化することにより (SiH_2 結合 / SiH 結合) の赤外線吸収強度比 (R) が 0.02 とさらに低い値のアモルファスシリコン薄膜を成膜することができた。

【0038】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によればシラン放電プラズマ中のクラスタ量を激減させることにより優れた膜質を有し、太陽電池、液晶表示装置の薄膜トランジスタ等に有用なアモルファスシリコン薄膜の成膜方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係るアモルファスシリコン薄膜の成膜に用いられる成膜装置を示す概略斜視図。

【図 2】図 1 の縦断面図。

【図 3】本発明の実施例 1 ~ 4 および比較例 1 のアモルファスシリコン薄膜の赤外線吸収法により求めた (SiH_2 結合 / SiH 結合) の赤外線吸収強度比 (R) を示す特性図。

【図 4】曲線因子 (FF) を求めるための電流 - 電圧特性を示す図。

【図 5】実施例 4 および比較例 1 の光電変換素子の光照射時間とその曲線因子 (FF) の関係を示す特性図。

【符号の説明】

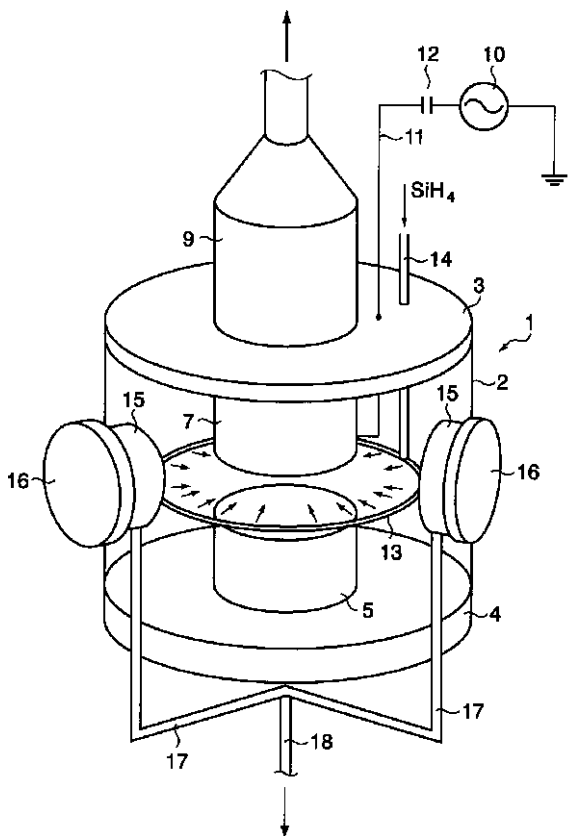
- 1...真空容器、
- 5...第 1 電極、
- 7...第 2 電極、
- 8...ガス排気孔、
- 10...高周波電源、

13...原料供給リング、

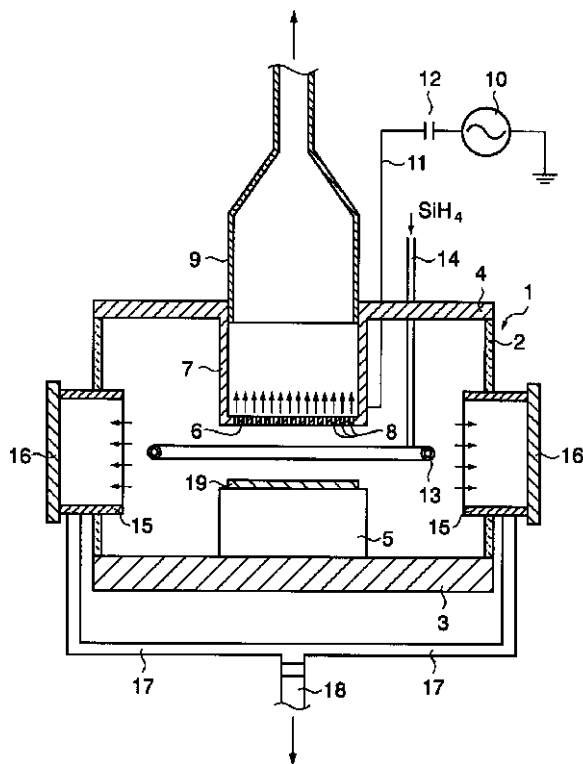
15...排気筒体、

19...被成膜部材(単結晶シリコン基板)。

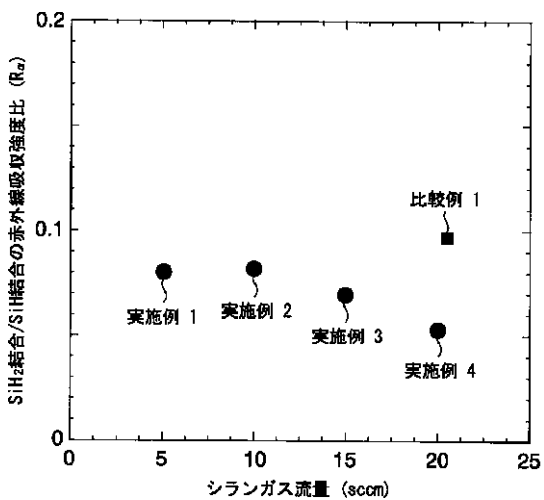
【図1】



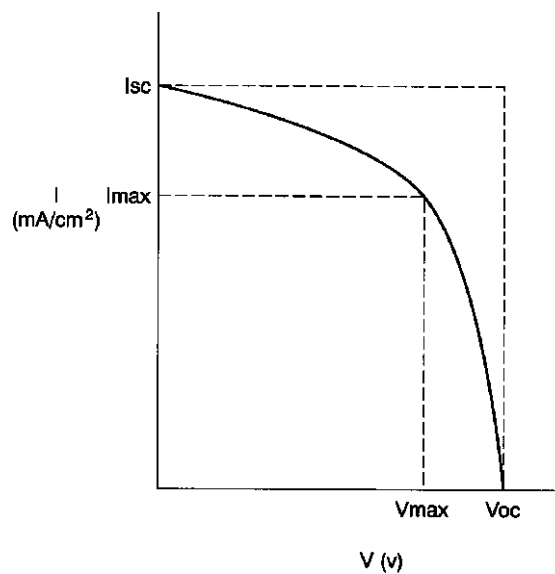
【図2】



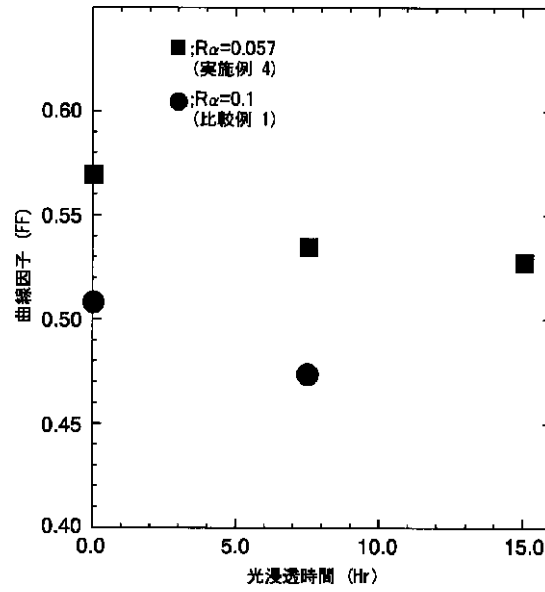
【図3】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

(56) 参考文献 特開 平 8 - 167596 (J P , A)
特開 平 4 - 239129 (J P , A)
特開 平 10 - 88358 (J P , A)
特開 2002 - 93721 (J P , A)
実開 平 5 - 90939 (J P , U)

(58) 調査した分野 (Int.Cl.⁷ , D B 名)

H01L 21/205
C23C 16/24
C23C 16/509