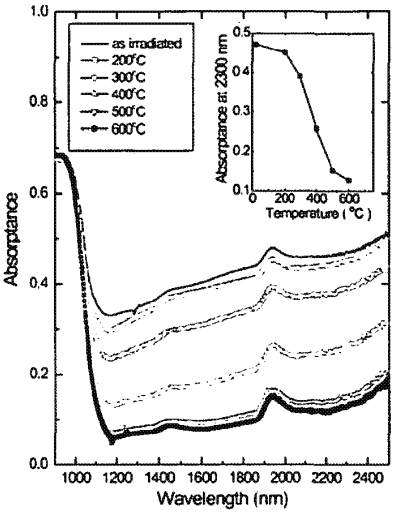



FIG. 3. (Color online) Variation of absorptance spectrum of 1.4 J/cm² irradiated sample with sequential anneals for 30 min intervals in 100 °C increments. The inset shows absorptance at 2300 nm vs final anneal temperature.

pears to be no greater than in our flat samples.[15] The difference in absorptance between spiked and flat materials is likely to be due primarily to multiple reflections off the rough surface of the spiked material. On our highest-absorptance flat sample at 2300 nm, $R$=0.29 and $T$=0.24. We would therefore expect to cut the transmittance of flat silicon to <10% by doubling the thickness of the highly absorbing layer.

Mo *et al.* have performed *ab initio* calculations of sulfur configurations and energetics in amorphous and crystalline Si.[16] They found that the lowest-energy state of amorphous Si:S has twofold coordinated sulfur and is transparent, which is consistent with the low absorptivity of our samples as implanted. They also found that sulfur in crystalline silicon prefers to occupy substitutional sites, which creates deep levels and should lead to optical absorption. This is consistent with our findings but does not explain the absence of sharp features in the absorption spectra. Finally, they found that upon annealing sulfur tends to form dimers, but should remain optically absorbing. In Fig. 3 we show the evolution of the absorption spectrum with sequential thermal annealing from 200 to 700 °C in 100° intervals. There is a small reduction in absorptance with annealing at 200 °C, followed by rapid reductions at higher annealing temperatures, up to 600 °C. This behavior is similar to that observed for spiked Si formed with femtosecond laser pulses but differs from that observed for spiked Si formed with nanosecond laser pulses.[2] In the latter case the absorptance drops by less than a factor of 2 upon annealing for 45 min at 600 °C.

Thermal annealing to 900 °C for 30 min results in only short-range mass transport, as shown in Fig. 2, compared to the expected diffusion length of 6 $\mu$m for dilute sulfur in Si (Ref. 17) at this temperature. This observation indicates that at the high concentrations in our samples, diffusion may have been inhibited by clustering or some other mechanism. According to Mo *et al.* the development of transparency should not result from transitions of sulfur atoms from metastable to stable isolated configurations; the drop in absorptance may be associated with the formation of metastable configurations such as interstitials or larger clusters than dimers. The removal of sulfur from optically active configurations by annealing begins at the remarkably low temperature of 200 °C. The presence of clusters in the annealed samples was not evident in XTEM and could not be confirmed by ion channeling measurements, because the sensitivity of the latter method is only about 2 at. %.

Pulsed laser melting offers intriguing possibilities for the production of semiconductors that are free of extended defects, have compositions not readily attainable with other methods, possess interesting optical properties, and are readily characterized by standard thin-film characterization techniques. We have created highly sulfur-supersaturated silicon with optically flat surfaces and demonstrated a sub-band-gap absorption coefficient much greater than expected from extrapolating measurements from samples doped with shallow donors. We have proposed that the high IR absorptance is due to deep levels associated with sulfur in highly concentrated solution. However, the nature of the electronic states responsible for absorption remains to be illuminated.

The authors thank C.-Y. Wen and J. E. Carey for technical assistance; E. Mazur, J. E. Carey, E. Kaxiras, F. Capasso, J. Bao, M. Troccoli, M. Tabbal, R. G. Goldman, and B. Cardozo for helpful discussions; and M. Tabbal for a critical reading of the manuscript. This work was supported by National Science Foundation Grant No. DMR-0306997. One of the authors (T.G.K.) was supported by the Korea Research Foundation Grant funded by the Korean Government (MOE-HRD, Basic Research Promotion Fund), KRF-2004-214-C00156. Central facilities were used within the Harvard Center for Nanoscale Systems.

[1]C. Wu, C. H. Crouch, L. Zhao, J. E. Carey, R. Younkin, J. A. Levinson, E. Mazur, R. M. Farrell, P. Gothoskar, and A. Karger, Appl. Phys. Lett. **78**, 1850 (2001).
[2]C. H. Crouch, J. E. Carey, J. M. Warrender, E. Mazur, M. J. Aziz, and F. Genin, Appl. Phys. Lett. **84**, 1850 (2004).
[3]M. A. Sheehy, L. Winston, J. E. Carey, C. M. Friend, and E. Mazur, Chem. Mater. **17**, 3582 (2005).
[4]J. E. Carey, C. H. Crouch, M. A. Sheehy, M. Shen, C. M. Friend, and E. Mazur, Opt. Lett. **30**, 1773 (2005).
[5]C. Wu, C. H. Crouch, L. Zhao, and E. Mazur, Appl. Phys. Lett. **81**, 1999 (2002).
[6]D. J. S. Beckett, M. K. Nissen, and M. L. W. Thewalt, Phys. Rev. B **40**, 9618 (1989); H. G. Grimmeiss and B. Skarstam, *ibid.* **23**, 1947 (1981); O. Engstrom and H. G. Grimmeiss, J. Appl. Phys. **47**, 4090 (1976); N. S. Zhdanovich and Y. I. Koziov, Sov. Phys. Semicond. **10**, 1102 (1976).
[7]G. W. Ludwig, Phys. Rev. **137**, A1520 (1965); W. E. Krag, W. H. Kleiner, H. J. Ziegler, and S. Fischler, J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 230 (1966).
[8]P. W. Mason, H. J. Sun, B. Ittermann, S. S. Ostapenko, G. D. Watkins, L. Jeyanathan, M. Singh, G. Davies, and E. C. Lightowlers, Phys. Rev. B **58**, 7007 (1998).
[9]R. Reitano, P. M. Smith, and M. J. Aziz, J. Appl. Phys. **76**, 1518 (1994).
[10]M. J. Aziz, Metall. Mater. Trans. A **27A**, 671 (1996); J. A. Kittl, P. G. Sanders, M. J. Aziz, D. P. Brunco, and M. O. Thompson, Acta Mater. **48**, 4797 (2000).
[11]F. A. Trumbore, Bell Syst. Tech. J. **39**, 205 (1960).
[12]A. G. U. Perera, W. Z. Shen, W. C. Mallard, M. O. Tanner, and K. L. Wang, Appl. Phys. Lett. **71**, 515 (1997).
[13]W. Spitzer and H. Y. Fan, Phys. Rev. **108**, 268 (1957).
[14]E. Janzen, R. Stedman, G. Grossmann, and H. G. Grimmeiss, Phys. Rev. B **29**, 1907 (1984).
[15]C. H. Crouch, J. E. Carey, M. Shen, E. Mazur, and F. Y. Genin, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **79**, 1635 (2004).
[16]Y. Mo, M. Z. Bazant, and E. Kaxiras, Phys. Rev. B **70**, 205210 (2004).
[17]S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981), p. 68.

Downloaded 16 Jul 2006 to 128.103.60.225. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

SIONYX1403000018.0049

SAMSUNG EX. 1002 - 1568/4148

# Laser assisted and wet chemical etching of silicon nanostructures

Kurt W. Kolasinski[a)]
*Department of Chemistry, University of Virginia, P.O. Box 400319, McCormick Road, Charlottesville, Virginia 22904-4319*

David Mills and Mona Nahidi
*Department of Chemistry and Centre for Materials Research, Queen Mary, University of London, Mile End Road, London E1 4NS, United Kingdom*

(Received 9 May 2005; accepted 22 February 2006; published 23 June 2006)

Etching of silicon can be accomplished in a number of ways: in aqueous solutions of fluoride or KOH, or by simultaneous exposure to a gas such as $SF_6$ or HCl and high power laser irradiation. Here we review how laser assisted etching, chemically enhanced laser ablation, and stain etching can be used to create pillars, pores, porosified pillars, and macropores. Pillar dimensions can range from 10 $\mu$m tall with ~200 nm tips to >100 $\mu$m high with 10 $\mu$m tips. Ordered arrays can be produced and sharpening can lead to aspect ratio approaching $10^4$. Porous silicon with a visibly photoluminescent nanocrystalline structure can be made by etching in fluoride solutions. Acidic fluoride+oxidant solutions (stain etchants) allow us to form porous silicon on substrates of arbitrary topology. Moreover, these etchants can be used to control the photoluminescence spectrum of the resulting film, presumably through control of the size distribution of the nanocrystalline structures that are responsible for photoluminescence. © *2006 American Vacuum Society.*
[DOI: 10.1116/1.2188414]

## I. INTRODUCTION

The restructuring of Si from a bulk crystal into smaller structures[1] leads to massive changes in band structure and optical properties.[2–4] Porous silicon (por-Si) is a widely researched nanocrystalline material with potential applications in optoelectronics, biomaterials, drug delivery, laser desorption mass spectrometry, and sensors. Porous silicon is conventionally produced by one of three electrochemical processes performed in acidic fluoride solutions: (i) anodic etching,[2,5] (ii) laser assisted photoelectrochemical etching,[6–11] and (iii) electroless stain etching.[12–14] Our studies regarding the latter two processes are discussed here. The formation of pillarlike structures during laser ablation has been known for sometime[15] and, in particular, for Si.[16–19] We have made Si pillars with femtosecond[20] and nanosecond lasers[12,21,22] as well as reactive ion etching.[23] Below we discuss how postablation processing can be used to porosify these pillars[12,21] as well as how we use KOH to make the pillars nanosharp.[22] The purpose of these etching studies is to divine the nature of structure-property relationships and to make optimal structures for the applications mentioned.

## II. EXPERIMENT

The experimental procedures for stain etching have been detailed elsewhere.[12,13] Stain etching can be performed on high and low doped *n*- and *p*-type Si(100) or Si(111). Stain etchants have the generic formula of fluoride+oxidant +water. Fluoride can be provided either by HF or $NH_4HF_2$. The oxidant is $HNO_3$, $FeCl_3$, or $NaMnO_4$. The solutions must be acidic and when $NH_4HF_2$ is used, HCl is added. The composition of the etchant is crucial as a balance between the rate of hole injection (controlled by the oxidant) and etching (controlled by the fluoride concentration) must be maintained for por-Si formation. Harsher etching induced by 80 °C, 40 wt % aqueous KOH leads to crystallographically anisotropic etching that does not lead to por-Si formation but that can be used to change the gross structure of Si structures. Photoluminescence (PL) spectra were collected with a Jobin-Yvon Fluoromax 3 spectrometer with 300 nm excitation provided by a xenon lamp and scanning electron micrographs were acquired on a JEOL JSM6300 scanning electron microscope at 10 kV.

The formation of pillars depends sensitively on chemical interactions[21] as well as whether the laser pulse duration is in the femtosecond[20] or nanosecond[12,21,22] regime. The key parameters for good pillar formation are a laser pulse energy density in the 1–3 J cm$^{-2}$ range, gas pressure around 500 mbar, and a laser exposure of 500–1000 shots.

### A. Laser assisted etching in fluoride solutions

The hydrogen terminated Si surface (H/Si) is virtually impervious to attack by acidic fluoride solutions. In the absence of illumination, the etch rate of H/Si in concentrated HF is roughly $2.5\times10^{12}$ cm$^{-2}$ s$^{-1}$ (~0.3 Å min$^{-1}$),[24–26] which corresponds to a sticking coefficient of the fluoride ion of $S_{dark}(F^-)\sim5\times10^{-11}$. However, in the presence of above band gap irradiation of Si, the sticking coefficient of $F^-$ is increased by ten orders of magnitude such that $S_{light}(F^-)\sim1$.[27] This remarkable increase in sticking coefficient requires only the humble irradiation of a small HeNe or diode laser with a cw power of a few milliwatts.

This exquisite control over the reactivity of Si allowed Kolasinski and co-workers[6–11] to explore the kinetics and

a)Electronic mail: kolasinski@virginia.edu



SIONYX1403000018.0050

SAMSUNG EX. 1002 - 1569/4148

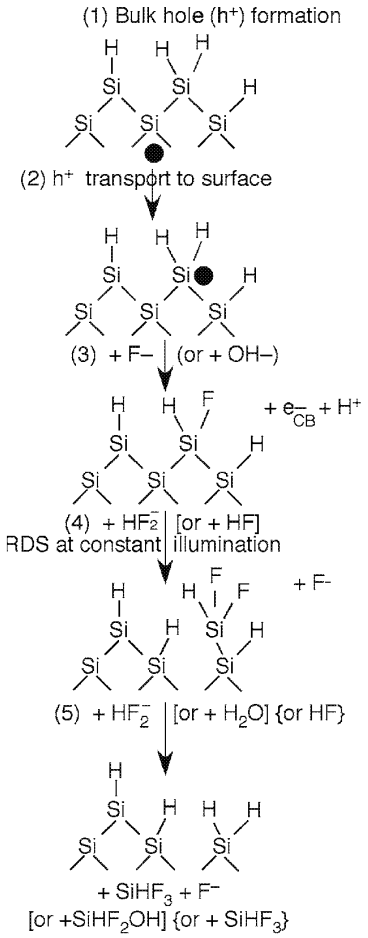



FIG. 1. Proposed mechanism of (photo)electrochemical Si etching in fluoride solutions. Alternative reactants for a given step are enclosed within brackets, e.g., { } or [ ].

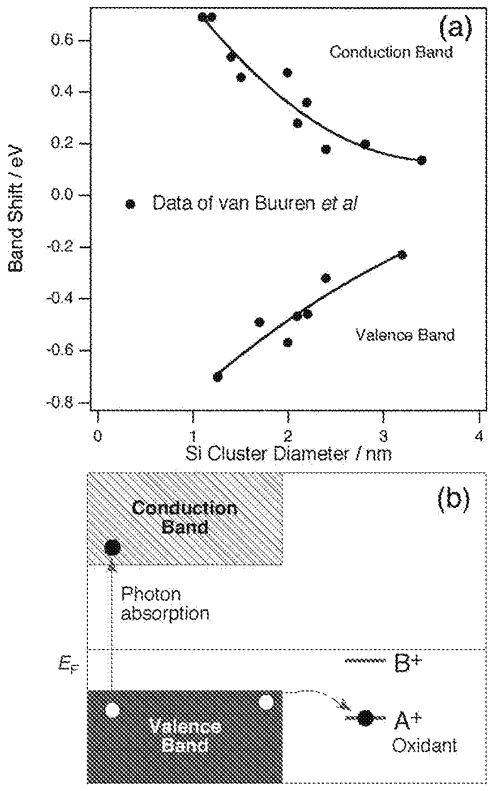



FIG. 2. Hole injection and the electrochemical potential. (a) The band gap along with the CBM and VBM shifts with decreasing Si nanostructure size (reproduced from the data of Ref. 34). (b) Hole injection can only be accomplished by an acceptor level, e.g., $A^+$, that lies below the VBM but not, e.g., $B^+$, above it.

mechanism of etching of Si in fluoride solutions as well as the production of nanocrystalline porous Si (por-Si). From this work and previously described models,[28–32] a model to describe Si etching in fluoride solutions was derived.[27] This model, which describes laser assisted, electrochemical and photoelectrochemical etchings of Si in acidic fluoride solutions below the electropolishing regime, is depicted in Fig. 1. As a simplification, only the current doubling pathway is shown, as the current quadrupling pathway is only observed under special conditions.

Under conditions of constant illumination, step 4 of this mechanism is the rate determining step (RDS) and it proceeds via attack by either HF or $HF_2^-$. The rate constant for the reaction involving $HF_2^-$ is $15\pm2$ times faster than that for attack by HF.[27] Because of this, highly efficient etchants can be made by using alternative sources of fluoride, such as $NH_4HF_2$, which yield high $HF_2^-$ concentrations. The composition of fluoride solutions has stirred much debate and varies in a highly nonlinear fashion based on its components.[33]

The key to turning on the reactivity of H/Si is the creation of a hole that diffuses (or is driven) to the surface (step 1). This can be accomplished by above band gap radiation. The etching that is unleashed is highly anisotropic and leads to por-Si formation. Porous Si formation[2,3] can be understood within the model of Lehmann and Gösele[32] as a self-limiting quantum effect. As the nanocrystallites in the walls of por-Si become smaller than ~5 nm, quantum confinement effects cause an increase in the band gap and a depletion of the holes required to initiate etching. As the diameter decreases, the conduction band minimum (CBM) shifts upward in energy and the valence band maximum (VBM) shifts downward. The data of van Buuren *et al.*[34] demonstrating this are replotted in Fig. 2(a). Once the band gap has increased sufficiently, photon absorption [depicted by the vertical arrow in Fig. 2(b)] no longer occurs; therefore, a hole cannot be produced and the nanocrystallite is impervious to further etching. Since the PL wavelength depends on the size of the nanocrystallite, smaller diameter particles lead to bluer PL.[35] Hence, bluer illumination during etching should produce smaller crystallites and bluer PL. This was observed by Kolasinski *et al.*[10] A linear relationship between the peak PL wavelength and the illumination wavelength was found for illumination of 473–730 nm.



SIONYX1403000018.0051

SAMSUNG EX. 1002 - 1570/4148

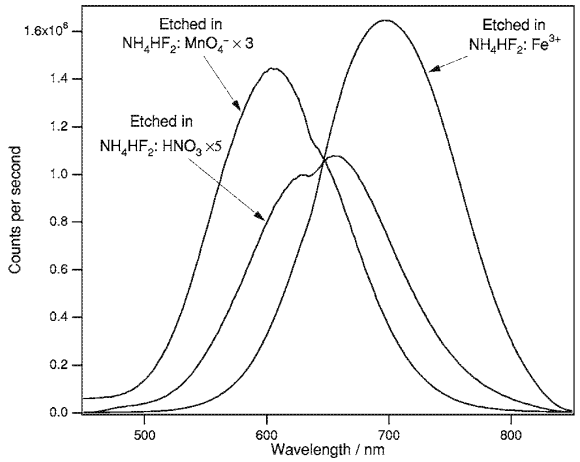



FIG. 3. PL spectra of por-Si films produced by three different stain etchants.

### B. Silicon stain etching

Stain etching[14] is an electroless electrochemical process in which an oxidant is mixed with a fluoride source. While it has been known for sometime that stain etching produces visibly photoluminescent[36–39] nanocrystalline por-Si, little progress had been made in changing the character of the photoluminescence or the morphology of the resulting films. This changed with the work of Mills *et al.*[12] and Nahidi and Kolasinski.[12,13]

Consider the crucial hole creation step in the etching mechanism and the role of quantum confinement induced depletion of carriers. In the case of laser assisted etching, the energy of the photon in relation to the band gap determines whether the photon can create the necessary hole and initiate reactivity. In stain etching, the role of hole initiator is performed by the oxidant and it is the electrochemical potential $E_0$ relative to the band edges of Si that determines whether the oxidant is capable of injecting a hole into the Si valence band. This is illustrated in Fig. 2(b) in which the affinity levels of two oxidants are shown. $A^+$ has a level below the VBM and this can inject a hole into (accept an electron from) the Si. On the other hand, the affinity level of $B^+$ lies above the VBM and is incapable of injecting holes. Consequently, $A^+$ is able to initiate etching whereas $B^+$ cannot.

The convention of the electrochemical series is such that the more positive the value of the standard electrode potential, the lower in energy is the affinity level relative to the energy axis in Fig. 2. By way of analogy then, we predict that the more positive the electrochemical potential, the smaller the critical dimension of the Si nanocrystallites and the bluer the PL. Of course in reality, the picture is not quite so strict. The energy of the affinity level depends on solution composition. Band bending and hydrogen diffusion into the bulk in addition to quantum confinement affect the position of the VBM.[40] Thus we should expect a distribution in ultimate crystallite sizes.

That our expectation is fulfilled is demonstrated in Fig. 3. The wavelength of the PL intensity maximum correlates with $E_0$. The PL from a film etched with $Fe^{3+}$ [$E_0$=0.47 V versus the standard calomel electrode (SCE)] peaks at 696 nm, compared to 654 nm for $HNO_3$ ($E_0$=0.66 V) and 604 nm for $MnO_4^-$ ($E_0$=1.19 V). Note that we have yet to perform a direct determination of the crystallite size distribution and that significant sample-to-sample variations in the PL maximum have been observed but we believe that we have identified the factors that control this variability.[13] The trend in peak wavelength versus $E_0$ is clear.

The PL spectrum is not the only characteristic of the film that we can alter by changing the film composition. The film morphology depends on the concentration and composition of the stain etchant. One of the most obvious aspects of morphology is the homogeneity of the film. The color of a por-Si film with flat interfaces is determined by thin film interference effects, which are in turn dependent on the optical path length of the film. The optical path length depends on the film thickness and refractive index, which in turn through effective medium effects depends on the porosity.[41] Uniform color indicates uniformity of thickness and porosity. We observed a tremendous reduction or complete elimination of bubbles when $HNO_3$ is replaced by Fe(III) or Mn(VII). The elimination of bubbles yields much more homogeneous films than those obtained with the traditional stain etchants containing $HNO_3$.

Differences in the structures of the films also result from using stain etchants of different compositions. A $NaMnO_4$ based etchant leads to a rectangular superstructure, which is penetrated by 1–2 $\mu$m diam macropores, as seen in Fig. 4(a), when etching is performed on a Si(100) substrate. The macropores are, in turn, covered with a microporous layer. A $NH_4HF_2/HNO_3$ based etchant leads to a structure, Fig. 4(b), which is similar in that 0.8–2.6 $\mu$m circular macropores are covered with a microporous layer. However, the rectangular superstructure is missing and the density of macropores is much lower. Replacing $NaMnO_4$ or $HNO_3$ with $FeCl_3$ leads to a homogeneous microporous layer. Because such films are largely featureless down to the scale of ~100 nm, we do not show a micrograph of this structure. To contrast these film structures with the conventional, we show a micrograph from a film made with a 2:1:2 by volume $HF/HNO_3/H_2O$ etchant in Fig. 4(c). The surface is covered with an irregular stringy structure. Because this stringy material shows evidence of charging during imaging, it is likely oxidized silicon. This is consistent with previous reports of an amorphous surface layer.[36,42] Beneath this structure lie a very rough surface and a microporous film. No evidence for an oxidized layer on top of the porous layer is found for any of the transition metal ion containing etchants.

### C. Chemically assisted laser ablation in $SF_6$

Much like H/Si in HF(aq), Si with or without its native oxide is inert to $SF_6$ even under moderate power laser illumination. However, by increasing the power of either a nanosecond or femtosecond pulsed laser to the regime where explosive melting of the substrate begins, the ablation rate is increased substantially by the presence of $SF_6$.[43] If the laser



SIONYX1403000018.0052

SAMSUNG EX. 1002 - 1571/4148

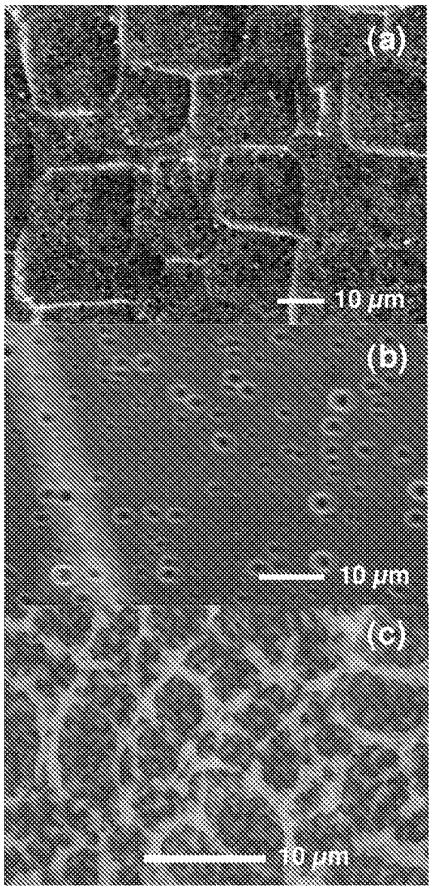



FIG. 4. Scanning electron micrographs of por-Si films produced in etchants based on (a) $NH_4HF_2/NaMnO_4$, (b) $NH_4HF_2/HNO_3$, and (c) $HF/HNO_3$.

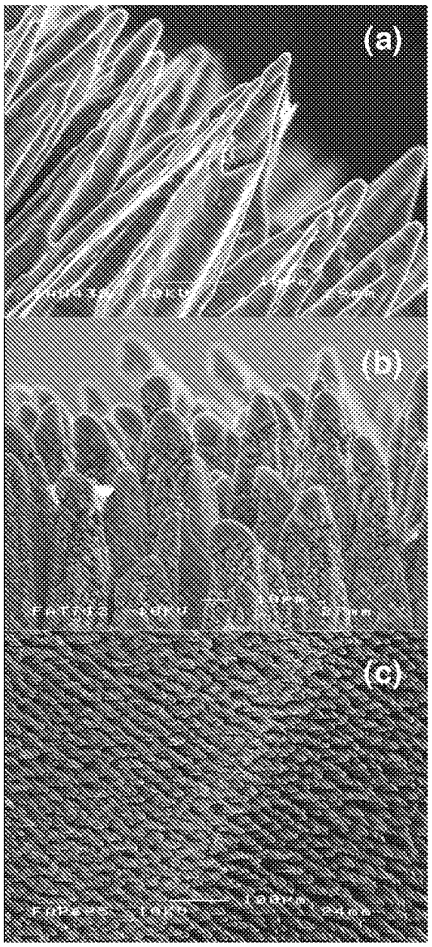



FIG. 5. Scanning electron micrographs of Si pillars. (a) Pillars formed by irradiation in $SF_6$. (b) Pillars formed in HCl. (c) An ordered array obtained in $SF_6$ by irradiating a substrate into which a grating was ruled prior to exposure.

pulse fluence is kept near 3 J cm$^{-2}$ for nanosecond irradiation[16] or 1 J cm$^{-2}$ for femtosecond irradiation,[18] pillar formation accompanies ablation.

In the femtosecond irradiation regime,[20] we find that the size and packing density of the pillars scale with the wavelength of the laser. A short wavelength of 390 nm produces pillars that are 10–25 $\mu$m long with a tip separation of 3–4.5 $\mu$m. For 780 nm irradiation, heights of 30–70 $\mu$m and mean tip separations of 9–15 $\mu$m were found. The cone angle is the same in both cases and the tops of the pillars are at roughly the height of the original surface or slightly below.

The response of the pillar spacing to laser wavelength is consistent with a formation mechanism involving diffraction, much as seen for laser induced periodic surface structures (LIPSSs).[44] It also implies that if we intentionally created intensity modulations in the incident beam, we should be able to use these modulations to create order among the pillars. In Ref. 20 this trick was successfully demonstrated. Rows of pillars were aligned such that the pillars form near the minima in the laser intensity profile.

In the nanosecond irradiation regime,[12,21,22] the pillars produced can exceed 100 $\mu$m in height, extending >10 $\mu$m above the original substrate surface. Hence redeposition and growth are intrinsic parts of the formation mechanism[45] for nanosecond pillars whereas they are not as important for femtosecond pillars. The nanosecond pillars are typically ~5–10 $\mu$m across at the top. Raman analysis[21] demonstrates that they do not contain amorphous silicon. The formation of pillars by nanosecond irradiation is always preceded by the formation of deep precursor holes. Similar precursor holes are not observed during femtosecond irradiation.

The formation and morphology of pillars are very sensitive to the gas composition.[21] As shown in Fig. 5, the most regular structures are formed in $SF_6$ whereas more massive, blunter structures are formed in HCl/He mixes. The $SF_6$ pillars are solid core and crystalline. The HCl pillars often have a spackled look to them. While their Raman spectra indicate that they are composed of crystalline silicon with crystallite sizes too large to exhibit quantum confinement effects on the phonon spectrum, the pillars are not com-



SIONYX1403000018.0053

SAMSUNG EX. 1002 - 1572/4148

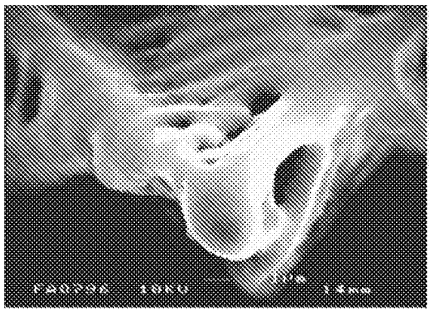


FIG. 6. Scanning electron micrographs of a Si pillar formed by irradiation in $SF_6$ followed by porosification by etching in an $NH_4HF_2/Fe^{3+}/H_2O$ solution.

pletely solid core. Evidence for this is found in Fig. 7(b) and suggests that the agglomeration of Si clusters plays a role in the growth of the HCl pillars. The HCl pillars also tend to droop in the direction of gravity's pull whereas the $SF_6$ pillars project straight up from the surface. This suggests that the HCl pillars experience flow in the molten state and the absence of flow for $SF_6$ pillars. As $SF_6$ is diluted in He or Ar while maintaining a constant total pressure of 500 mbars, the appearance of the pillars also tends to take on a spackled look.

The precursor holes are the key to nanosecond pillar formation. By controlling the positions of the precursor holes we are able to control the positions of the pillars that form from them.[22] This has been achieved by ruling a grating into the Si substrate prior to irradiation. Diffraction in the rule amplifies the laser intensity locally. This enhances the rate of formation of the first set of precursor holes and aligns them along the rule. Coupling of this row of precursor holes to subsequent rows is provided by lattice defects and strain introduced into the region adjacent to the first row of precursor holes by rapid melting and cooling of its silicon walls. The increased defect formation enhances the rate of ablation in the adjacent areas and provides the coupling between rows that allows for long-range alignment. We have grown arrays of ordered pillars over areas as large as 1 $cm^2$ by rastering the substrate during irradiation. An ordered array of pillars is shown in Fig. 5(c).

### D. Postproduction etching of Si pillars

For numerous applications, it is of interest to modify the structure and dimensions of the pillars. This is possible by postproduction etching in aqueous solutions. For use as a drug delivery or gene transfer agent, it may be of interest to porosify the pillars. A conventional anodic etching scheme might be complicated by the introduction of a trace of S into the pillars during chemically assisted laser ablation.[46] In addition, the irregular morphology leads to a dramatically modulated field density upon biasing, which could lead to nonuniform etching. Because of this, we have attempted and succeeded at porosifying the pillars using stain etchants.[12,21]

The pillar shown in Fig. 6 was formed by nanosecond laser ablation in $SF_6$ followed by etching in an

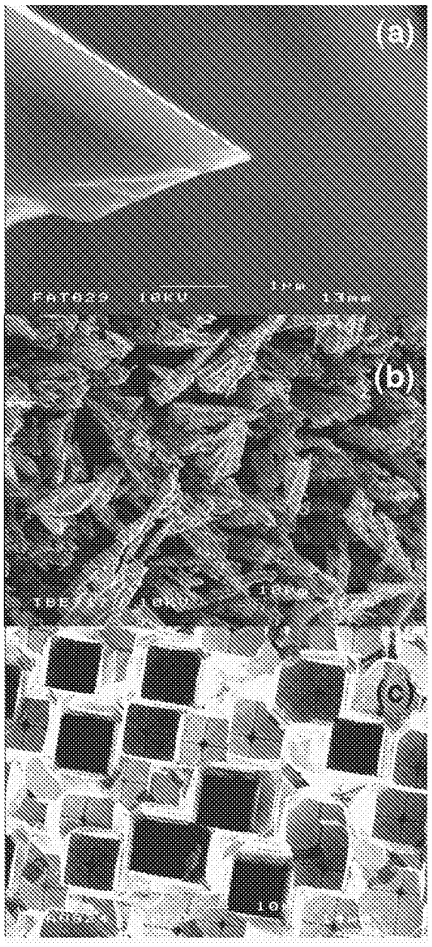



FIG. 7. (a) $SF_6$ pillar that has been sharpened by etching in KOH. (b) HCl pillars after etching in KOH. (c) Macropores formed by a 10 min etch of a pillar-covered Si(100) substrate.

$NH_4HF_2/Fe^{3+}/H_2O$ solution. This etchant is particularly well suited to the etching of the pillars because it releases significantly fewer bubbles than a conventional $HNO_3$ containing etchant. A pillar-covered surface exposes at least one order of magnitude more surface area than a planar surface. Hence they are much more susceptible to the deleterious effects of bubble formation. The stain etching coats each of the pillars with a microporous layer but leaves the gross structure of the pillars unaltered. The pillars have lost none of their height and they still possess a blunt tip. Whereas no PL is observed from the as-formed pillars, subsequent to stain etching the pillars are brilliantly photoluminescent in the visible. The angular distribution of the PL exhibits significantly more intensity at high angles than does PL from a planar por-Si sample.[12]

Etching in 40 wt % KOH at 80 °C is more aggressive.[22] When performed for only 1–2 min, it can be used to sharpen the pillars while reducing their height minimally. This is illustrated in Fig. 7(a) for pillars formed in $SF_6$. Pillars approaching 100 $\mu$m long with ~10 nm tips, i.e., with aspect



SIONYX1403000018.0054

SAMSUNG EX. 1002 - 1573/4148

ratios of near $10^4$, have been produced in this way. That sharpening occurs for $SF_6$ pillars is nontrivial and takes advantage of their solid core. The HCl pillars do not have a solid core. Therefore, when they are etched in KOH, a combination of pore wall thinning and capillary forces conspires to fell the pillars. The result, Fig. 7(b), looks like a forest after a hurricane.

If etching is continued for longer periods, the pillars are removed completely and macropores are formed.[12] What is left behind is a remnant of the initial precursor hole distribution. Because of the anisotropy of the KOH etchant, the macropore shape is determined by the substrate crystallography. Rounded, hexagonal macropores are formed on Si(111) and rectangular macropores, such as those shown in Fig. 7(c), are formed on Si(100). The macropores are rather uniform in size with a 10 min etch producing macropores that are 17–20 $\mu$m in diameter on Si(111) and 13–17 $\mu$m in edge length on Si(100).

## III. CONCLUSION

Silicon is a material over which we can exercise exquisite structural control by the implementation of a variety of etching schemes. This control extends from the nano—through the meso—to the macroscopic scale. Chemically enhanced laser ablation allows us to process large areas rapidly to create pillar structures. Based on the laser parameters, we can either make relatively small (10 $\mu$m tall with ~200 nm tips) or quite large pillars (>100 $\mu$m high with 10 $\mu$m tips). Ordering of these pillars over macroscopic length scales can be achieved by optical tricks involving diffraction to *modulate* the laser intensity profile. The shape of the pillars can be further modified by etching in KOH. This has allowed us to create freestanding Si structures with perhaps the highest aspect ratio (approaching $10^4$) ever achieved.

We can also bore pores into silicon. Laser assisted etching in aqueous fluoride solutions allows for selected area formation of nanocrystalline porous silicon. Stain etching in acidic fluoride+oxidant solutions facilitates the formation of porous silicon on substrates of arbitrary topology. We can even use *stain etching* to porosify the pillars made with laser ablation. Furthermore, an understanding of the role that the oxidant plays has allowed us to develop alternative classes of stain etchants. With these etchants we can control the photoluminescence spectrum of the resulting film as well as (presumably) the size distribution of the nanostructures in the film that are responsible for the photoluminescence.

This work was supported by the University of Virginia and the National Science Foundation IGERT Program under Grant No. 9972790.

[1]K. W. Kolasinski, in *Recent Research Advances in Applied Physics*, edited by S. G. Pandalai (Transworld Research Network, Kerala, India, 2004), Vol. 7, pp. 267–292.
[2]A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, J. Appl. Phys. **82**, 909 (1997).
[3]O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, Surf. Sci. Rep. **38**, 1 (2000).
[4]N. Koshida and N. Matsumoto, Mater. Sci. Eng., R. **40**, 169 (2003).
[5]V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2002).
[6]L. Koker and K. W. Kolasinski, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 277 (2000).
[7]L. Koker and K. W. Kolasinski, J. Phys. Chem. B **105**, 3864 (2001).
[8]L. Koker, A. Wellner, P. A. J. Sherratt, R. Neuendorf, and K. W. Kolasinski, J. Phys. Chem. B **106**, 4424 (2002).
[9]L. Koker, A. Wellner, P. A. J. Sherratt, R. Neuendorf, and K. W. Kolasinski, Phys. Status Solidi A **197**, 117 (2003).
[10]K. W. Kolasinski *et al.*, J. Appl. Phys. **88**, 2472 (2000).
[11]A. Wellner, L. Koker, K. W. Kolasinski, M. Aindow, and R. E. Palmer, Phys. Status Solidi A **182**, 87 (2000).
[12]D. Mills, M. Nahidi, and K. W. Kolasinski, Phys. Status Solidi A **202**, 1422 (2005).
[13]M. Nahidi and K. W. Kolasinski, J. Electrochem. Soc. **153**, C19 (2006).
[14]K. W. Kolasinski, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **9**, (2006).
[15]S. R. Foltyn, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, edited by D. B. Chrisey and G. K. Hubler (Wiley, New York, 1994), pp. 89–113.
[16]A. J. Pedraza, J. D. Fowlkes, and D. H. Lowndes, Appl. Phys. Lett. **74**, 2322 (1999).
[17]S. Jesse, A. J. Pedraza, J. D. Fowlkes, and J. D. Budai, J. Mater. Res. **17**, 1002 (2002).
[18]T.-H. Her, R. J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, and E. Mazur, Appl. Phys. Lett. **73**, 1673 (1998).
[19]C. H. Crouch, J. E. Carey, J. M. Warrender, M. J. Aziz, E. Mazur, and F. Y. Génin, Appl. Phys. Lett. **84**, 1850 (2004).
[20]D. Riedel, J. L. Hernández-Pozos, K. W. Kolasinski, and R. E. Palmer, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **78**, 381 (2004).
[21]D. Mills and K. W. Kolasinski, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 1647 (2004).
[22]D. Mills and K. W. Kolasinski, J. Phys. D **38**, 632 (2005).
[23]A. Wellner, R. E. Palmer, J. G. Zheng, C. J. Kiely, and K. W. Kolasinski, J. Appl. Phys. **91**, 3294 (2002).
[24]L. M. Peter, D. J. Riley, and R. I. Wielgosz, Appl. Phys. Lett. **66**, 2355 (1995).
[25]A. Halimaoui, Surf. Sci. **306**, L550 (1994).
[26]S. M. Hu and D. R. Kerr, J. Electrochem. Soc. **114**, 414 (1967).
[27]K. W. Kolasinski, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 1270 (2003).
[28]E. S. Kooij and D. Vanmaekelbergh, J. Electrochem. Soc. **144**, 1296 (1997).
[29]H. Gerischer, P. Allongue, and V. Costa Kieling, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97**, 753 (1993).
[30]P. Allongue, V. Kieling, and H. Gerischer, Electrochim. Acta **40**, 1353 (1995).
[31]Y. Kang and J. Jorné, Electrochim. Acta **43**, 2398 (1998).
[32]V. Lehmann and U. Gösele, Appl. Phys. Lett. **58**, 856 (1991).
[33]K. W. Kolasinski, J. Electrochem. Soc. **152**, J99 (2005).
[34]T. van Buuren, L. N. Dinh, L. L. Chase, W. J. Siekhaus, and L. J. Terminello, Phys. Rev. Lett. **80**, 3803 (1998).
[35]M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, Phys. Rev. Lett. **82**, 197 (1999).
[36]R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, and R. P. Vasquez, Appl. Phys. Lett. **60**, 995 (1992).
[37]J. N. Kidder, Jr., P. S. Williams, T. P. Pearsall, D. T. Schwartz, and B. Z. Nosho, Appl. Phys. Lett. **61**, 2896 (1992).
[38]J. Sarathy *et al.*, Appl. Phys. Lett. **60**, 1532 (1992).
[39]S. Shih, K. H. Jung, T. Y. Hsieh, J. Sarathy, J. C. Campbell, and D. L. Kwong, Appl. Phys. Lett. **60**, 1863 (1992).
[40]P. Gorostiza, P. Allongue, R. Díaz, J. R. Morante, and F. Sanz, J. Phys. Chem. B **107**, 6454 (2003).
[41]C. Lee, L. Koker, and K. W. Kolasinski, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **71**, 77 (2000).
[42]M. J. Winton, S. D. Russell, and R. Gronsky, J. Appl. Phys. **82**, 436 (1997).
[43]A. J. Pedraza, S. Jesse, Y. F. Guan, and J. D. Fowlkes, J. Mater. Res. **16**, 3599 (2001).
[44]A. E. Siegman and P. M. Fauchet, IEEE J. Quantum Electron. **22**, 1384 (1986).
[45]D. H. Lowndes, J. D. Fowlkes, and A. J. Pedraza, Appl. Surf. Sci. **154**, 647 (2000).
[46]C. Wu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **78**, 1850 (2001).



SIONYX1403000018.0055

SAMSUNG EX. 1002 - 1574/4148

# PbS colloidal quantum dot photoconductive photodetectors: Transport, traps, and gain

Gerasimos Konstantatos and Edward H. Sargent[a)]
*Department of Electrical and Computer Engineering, University of Toronto, 10 King's College Road, Toronto, Ontario M5S 3G4, Canada*

(Received 15 August 2007; accepted 29 September 2007; published online 23 October 2007)

We investigate experimentally the origins of gain in PbS colloidal quantum dot photodetectors. We employ measurements of photocurrent, its transient behavior, and dark current over a wide range of temperatures. We find the hole mobility to have an activation energy of 0.16 eV, and we identify photosensitizing centers at ~0.1, 0.2, and 0.3 eV below the conduction band edge. These centers account for the 60, 300, and 2000 ms fall times observed in the transient response of the photocurrent at room temperature. These centers enable us to account for the constancy of photoconductive gain across the wide temperature range of 250–340 K. © *2007 American Institute of Physics*. [DOI: 10.1063/1.2800805]

The sensitive detection of light is of central importance in imaging, environmental sensing, and spectroscopy. Photodiodes made using silicon provide one route to the sensitive detection of visible light. The use of complementary metal-oxide semiconductor silicon is attractive because it enables image sensor realization via monolithic integration of photodetection and analog gain and even digital processing on a single chip.[1]

An equally convenient, but more versatile, alternative to silicon-only photodetection has recently emerged. It has been shown[2] that it is possible to fabricate, by simple solution processing, a top-surface visible-wavelength photodetector monolithically integrated with an arbitrary substrate. These sensors can exhibit responsivities vastly exceeding those of silicon photodiodes, and low-noise performance that leads to noise-equivalent intensities rivaling silicon. The versatility of these recent devices arises from the ease with which the bandgap of the light-absorbing material may be tuned: colloidal quantum dots are widely known for their capacity to exhibit size-effect tuning, leading to corresponding controlled variations in the spectrum of photodetector responsivity,[3] laser emission wavelength,[4] and modulator bandwidth.[5]

In contrast with silicon photodiodes, which exploit electron-hole separation across a *p-n* junction, recent reports of sensitive colloidal quantum dot photodetection have relied instead on photoconduction. In a hole-based photoconductor, absorption of a photon results in the generation of an electron-hole pair whose electron is rapidly captured into a trap with (long—microsecond, millisecond, or even second) lifetime $\tau_c$. Under an applied bias, the flowing holes transit the device in a time $\tau_t$. As long as the trapped electron is substantially immobilized, $G=\tau_c/\tau_t$ holes worth of current may be collected for every electron-hole pair created. The responsivity of the device $R$ is then given by $\eta q G/h\nu$, where $\eta$ is the absorbance (also known as quantum efficiency). High gain and responsivity thus originate from efficient transport of one carrier combined with long-lived trapping of the carrier of the opposite type.[2,3]

Since extended trap state lifetime lowers the speed of response—if excessive, it can lead to unacceptably long lag in imaging applications—control over the trap states present in a quantum dot solid is of high importance. There exists a considerable body of evidence pointing to the existence of a multiplicity of trapping centers in colloidal quantum dot solids. Recent reports on PbS, for example,[2] found that the frequency-dependent response varied systematically with the level of illumination: longer-lived, deeper-lying traps were presumably filled first, providing gain but slow response at low light, and lower gain but faster response under higher levels of illumination.

For these reasons, we set out herein to elucidate in greater detail a physical picture of the trap states that exist in PbS colloidal quantum dot films. Bulk PbS has been widely studied, and below we compare our findings with past reports on these materials. However, since conventional polycrystalline PbS and colloidal quantum dot PbS differ substantially—in their characteristic dimensions (50–150 versus 1–10 nm), their surface passivation (oxides and sulfates versus organic ligands plus oxides and sulfates), and the absence or presence of quantum confinement—we begin with a detailed presentation of our experimental findings in the case of PbS nanocrystals.

We fabricated photoconductive photodetectors by spin-casting PbS nanocrystals of ~3 nm in diameter onto a gold interdigitated electrode. The nanoparticles making up these films were capped with 2-nm-long oleate ligands. We carried out a solid-state ligand exchange to the much shorter *n*-butylamine ligand to improve transport.[2] Absorption and photocurrent responsivities both exhibited onset near 800 nm. The interelectrode spacing on the substrate was 5 $\mu$m and the length was 3 mm. The thickness of the colloidal quantum dot film was measured to be ~250 nm. All optoelectronic studies were performed under vacuum inside a liquid nitrogen cryostat. For transient photocurrent measurements, samples were illuminated using a 640 nm light-emitting diode modulated using a square wave (rise and fall times less than 1 $\mu$s) at a frequency of 100 mHz. Temperature dependencies were explored in 10 K increments with an increase rate of 1 K/min; samples were left to equilibrate 10 min at each temperature level. Samples were measured at

a)Electronic mail: ted.sargent@utoronto.ca

 © 2007 American Institute of Physics

Downloaded 07 Nov 2008 to 146.186.238.23. Redistribution subject to ASCE license or copyright; see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

SIONYX1403000018.0056

SAMSUNG EX. 1002 - 1575/4148

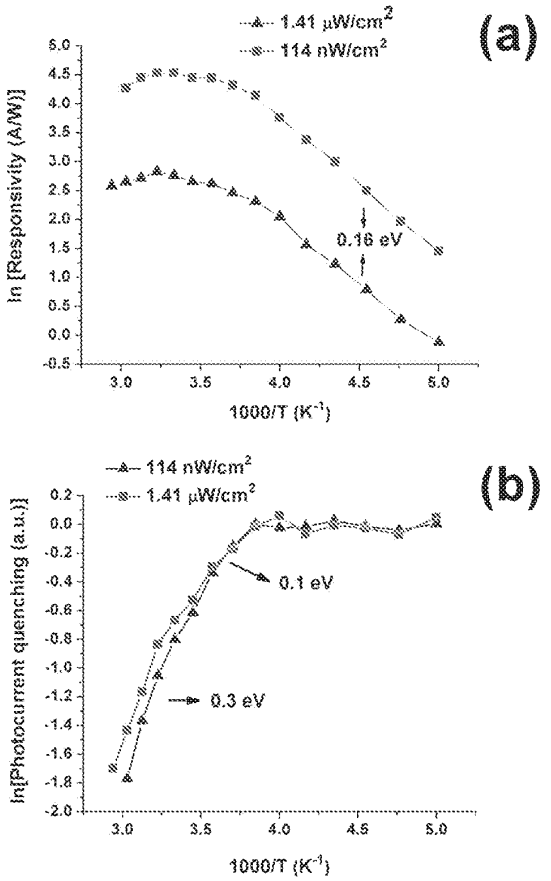



FIG. 1. (Color online) Determination of sensitizing centers via photocurrent thermal quenching. (a) Photocurrent as a function of temperature at two illumination levels. The activation energy of the photocurrent is determined by the mobility activation energy. At higher temperatures photocurrent quenching is observed. (b) Photocurrent quenching taken as the photocurrent at higher temperatures with the mobility contribution component subtracted. The slope of the quenching provides the depth of the sensitizing centers from the conduction band. Two sensitizing centers are discovered with energy depths of ~0.1 and 0.3 eV from the conduction band.

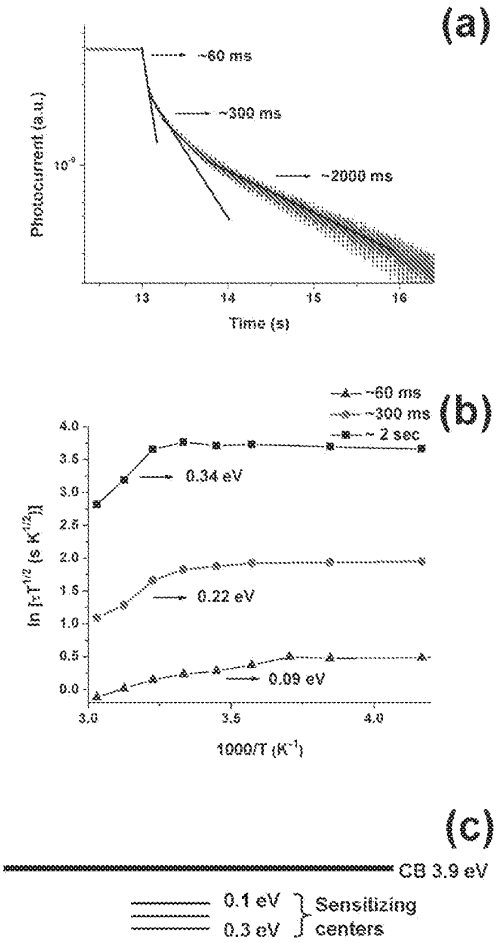



FIG. 2. (Color online) Determination of sensitizing centers via transient photocurrent measurements. (a) Transient photocurrent measurements as a function of temperature exhibit three exponential decay components with time constants at room temperature of 60 ms, 300 ms, and 2 s at 300 K. (b) The plot shows the dependence of the time constants as a function of temperature and provides additional information on the sensitizing centers' depths. This technique reveals in the addition of the 0.1 and 0.3 eV another center 0.22 eV from the conduction band. (c) Band diagram of the proposed model for photoconductivity in PbS quantum dot photodetectors.

room temperature before and after the full temperature and measurement cycles; before-and-after hystereses of less than 5% were observed.

Photocurrent levels and transient provide the most direct insight into sensitizing trap states; we begin with these results. In Fig. 1(a) we present the logarithm of responsivity as a function of temperature. At low temperatures (below 250 K), photocurrent shows a single activation energy of 0.16 eV. We separately measured dark currents and found these to exhibit the same activation within experimental uncertainty over this same temperature range. Since photocurrent and dark current are both linearly proportional with mobility, we attribute the growth in photocurrent with temperature up to 250 K to improved transport, and we associate the 0.16 eV activation energy with mobility. Thermally activated hopping transport has previously been observed in colloidal quantum dot solids.[6]

At temperatures above 250 K, photocurrent shows a dramatic saturation, whereas dark current continues to grow at or above the rate of 0.16 eV. In this higher-temperature regime, thermal energy is presumed to become sufficient to accelerate the emptying of the electron traps whose long lifetimes are responsible for photosensitivity.

To reveal this photocurrent quenching more fully, we plot in Fig. 1(b) the photocurrent quenching—defined as photocurrent divided by mobility—as a function of temperature. The quenching activation energies that are revealed as a result enable a first estimation of the energy depth of the sensitizing centers measured relative to the conduction band edge. Figure 1(b) indicates two levels, ~0.1 and ~0.3 eV. The smooth transition between the two suggests a distribu-

Downloaded 07 Nov 2008 to 146.186.238.23. Redistribution subject to ASCE license or copyright; see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

SIONYX1403000018.0057

SAMSUNG EX. 1002 - 1576/4148

tion in sensitizing center energies as opposed to purely discrete levels.

The quenching rate is expected to be proportional to $N_c/N_s \exp(-\Delta E/kT)$, where $N_c$ is the density of states in the conduction band, $N_s$ is the sensitizing center density, and $\Delta E$ is the energy depth from the conduction band. By subtracting the mobility contribution to photocurrent, we estimate $N_{s1} \sim 10^{18}$ cm$^{-3}$ associated with the 0.1 eV center and $N_{s2} \sim 10^{14}$ cm$^{-3}$ associated with the 0.3 eV.

The particulars of the multicomponent transient response to changing illumination give considerably more direct information on trap state levels. The emission rate of a trap state into the conduction is given by $\tau^{-1} = \sigma_n N_c \upsilon_{\text{th}} \exp(-\Delta E/kT)$, where $\sigma_n$ is the capture cross section of the trap, $N_c$ is the density of states in conduction band, $\upsilon_{\text{th}}$ is the thermal velocity of the carriers, and $\Delta E$ is the energy depth of the trap measured relative to the conduction band edge. The transient decays of photocurrent revealed three main components, each having its own temperature-dependent time constant. Figure 2(b) shows the three temporal components that at room temperature exhibit characteristic time constants of ~60 ms, 300 ms, and 2 s. Figure 2(b) illustrates the natural logarithm of the product $\tau T^{1/2}$ (plotted to account for the dependence of thermal velocity on temperature and thus simplify the extraction of the exponential activation process). These components exhibit characteristic activation energies of 0.09, 0.22, and 0.34 eV, the deeper center accounting for the slower components of temporal response. These values agree well with the activation energies extracted from the photocurrent quenching analysis above, indicating that accelerated trap emptying substantially accounts for the striking temperature invariance of gain at room temperature.

We propose in Fig. 2(c) simple picture of the inferred trap levels. When the photodetector is illuminated, the quasi-Fermi levels move toward their respective band edges. When the electron quasi-Fermi level encompasses the sensitizing centers, intensity-dependent saturation results.

We now compare these findings with those observed in polycrystalline PbS photodetectors. Sensitizing centers attributable to oxidation sites on PbS (Ref. 7) have been found to lie 0.16 and 0.32 eV below the conduction band of bulk PbS (Ref. 8) and depend on the growth mechanism and deposition conditions. If the sensitizing centers in PbS nanocrystals were due purely to highly localized states at the nanoparticle surface and were uninfluenced by quantum-confined electron states within the nanoparticles, one would expect to see at least one much-deeper electron trap in the quantum dot case compared to the bulk. Since this is not observed experimentally, it appears that the combination of dot surface passivation and quantum confinement together determine the trap state energy.

In summary, this work provides physical insight into the operation of sensitive high-gain PbS colloidal quantum dot photodetectors via investigation of the dependence of photocurrent on temperature. The energy levels of the sensitizing centers responsible for high gain have been determined experimentally. The findings presented herein facilitate device optimization, pointing as they do toward trap state engineering aimed at improving further the temporal response of photoconductive devices for low-lag imaging applications.

Larissa Levina is gratefully acknowledged for providing PbS nanocrystals. Jason Clifford is also acknowledged for fruitful discussions.

[1]E. R. Fossum, IEEE Micro **18**, 8 (1998).
[2]G. Konstantatos, J. Clifford, L. Levina, and E. H. Sargent, Nat. Photonics **1**, 531 (2007).
[3]G. Konstantatos, I. Howard, A. Fischer, S. Hoogland, J. Clifford, E. Klem, L. Levina, and E. H. Sargent, Nature (London) **442**, 180 (2006).
[4]S. Hoogland, V. Sukhovatkin, I. Howard, S. Cauchi, L. Levina, and E. H. Sargent, Opt. Express **14**, 3273 (2006).
[5]E. J. D. Klem, L. Levina, and E. H. Sargent, Appl. Phys. Lett. **87**, 1 (2005).
[6]D. S. Ginger and N. C. Greenham, J. Appl. Phys. **87**, 1361 (2000).
[7]R. H. Harada and H. T. Minden, Phys. Rev. **102**, 1258 (1956).
[8]S. Espevik, C. Wu, and R. H. Bube, J. Appl. Phys. **42**, 3513 (1971).

Downloaded 07 Nov 2008 to 146.186.238.23. Redistribution subject to ASCE license or copyright; see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

SIONYX1403000018.0058

SAMSUNG EX. 1002 - 1577/4148

NANO LETTERS

Subscriber access provided by Penn State | University Libraries

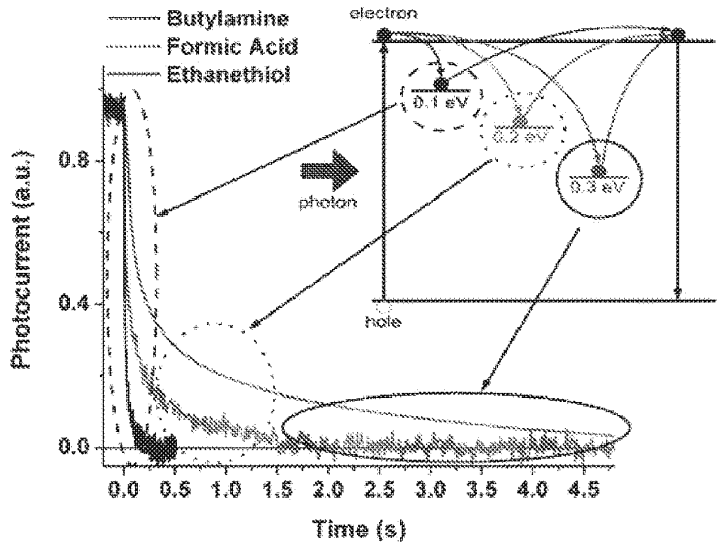
Letter

# Engineering the Temporal Response of Photoconductive Photodetectors via Selective Introduction of Surface Trap States

Gerasimos Konstantatos, Larissa Levina, Armin Fischer, and Edward H. Sargent

*Nano Lett.*, **2008**, 8 (5), 1446-1450• DOI: 10.1021/nl080373e • Publication Date (Web): 02 April 2008

**Downloaded from http://pubs.acs.org on May 13, 2009**




## More About This Article

Additional resources and features associated with this article are available within the HTML version:

- Supporting Information
- Links to the 6 articles that cite this article, as of the time of this article download
- Access to high resolution figures
- Links to articles and content related to this article
- Copyright permission to reproduce figures and/or text from this article

View the Full Text HTML

ACS Publications
High quality. High impact.

Nano Letters is published by the American Chemical Society. 1155 Sixteenth Street N.W., Washington, DC 20036

SIONYX1403000018.0059

SAMSUNG EX. 1002 - 1578/4148

NANO LETTERS
2008
Vol. 8, No. 5
1446-1450

# Engineering the Temporal Response of Photoconductive Photodetectors via Selective Introduction of Surface Trap States

Gerasimos Konstantatos, Larissa Levina, Armin Fischer, and Edward H. Sargent*

*Department of Electrical and Computer Engineering, University of Toronto, 10 King's College Road, Toronto ON M5S 3G4, Canada*

*Received February 6, 2008; Revised Manuscript Received March 17, 2008*

## ABSTRACT

Photoconductive photodetectors fabricated using simple solution-processing have recently been shown to exhibit high gains (>1000) and outstanding sensitivities ($D^*$ > $10^{13}$ Jones). One ostensible disadvantage of exploiting photoconductive gain is that the temporal response is limited by the release of carriers from trap states. Here we show that it is possible to introduce specific chemical species onto the surfaces of colloidal quantum dots to produce only a single, desired trap state having a carefully selected lifetime. In this way we demonstrate a device that exhibits an attractive photoconductive gain (>10) combined with a response time (~25 ms) useful in imaging. We achieve this by preserving a single surface species, lead sulfite, while eliminating lead sulfate and lead carboxylate. In doing so we preserve the outstanding sensitivity of these devices, achieving a specific detectivity of $10^{12}$ Jones in the visible, while generating a temporal response suited to imaging applications.

Optical sensing in visible and near-infrared regions is of utmost importance for conventional imaging,[1] passive night vision,[2] and biomedical imaging.[3] The sensitivity of a photodetecting material is quantified through the figure of merit $D^*$, the specific detectivity, in units of Jones. A high $D^*$ value corresponds to a device having, for its area and detection bandwidth, a high ratio of signal-to-noise for a given light level.

Also important in photodetection is temporal response. If the response of a photodetector to an optical transient exceeds the frame period, then lag, or ghosting, will be perceptible in the image. Conventional imaging applications typically require frame rates in the range of 10, 15, 30, or 60 frames $s^{-1}$. Temporal responses having time constants in the range of tens of milliseconds are thus required.

There exists a high degree of interest in novel materials, and novel processing methods, for the realization of innovative imaging systems. Solution-processed optoelectronic materials offer large area at low cost,[4] the benefits of physical flexibility, the 100% fill factor associated with a top-surface photodetector technology,[5] and the capacity to sense wavelengths, such as those in the short-wavelength IR,[6] not accessible to conventional electronic materials such as silicon.

A novel approach, based on colloidal quantum dots,[5–8] has recently emerged that addresses the limitations of conventional bulk semiconductor technology. However, to date, colloidal quantum dot photodetectors have exhibited either superb sensitivities ($D^*$ > $10^{13}$ Jones) but slow response (hundreds of millisecond transients)[5,6] or rapid response (megahertz and above) but low sensitivity ($D^*$ < $10^{10}$ Jones),[8] but not both requisite features simultaneously.

Here we show that it is possible, through careful control over materials composition, to engineer the temporal response of photoconductive photodetectors to achieve outstanding sensitivity and acceptable temporal response simultaneously.

Photoconductive gain is given by $\tau_c/\tau_t$, where $\tau_t$ is the time for the flowing carrier to transit the extent of the device and $\tau_c$ is the carrier lifetime. From a sensitivity point of view alone, this argues for longer trap state lifetimes. However, the temporal response is directly determined by the carrier lifetime. The challenge of practical photoconductive photodetector design is thus to establish a suitable balance between gain and temporal response and to control material composition with care to implement the resultant design.

We previously investigated the energy levels associated with trap states in PbS colloidal quantum dot photodetectors[9] that exhibit gains on the order of a hundred A/W. Three sensitizing centers, the energy levels of which resided approximately 0.1, 0.2, and 0.34 eV from the conduction band, resulted in carrier lifetimes of ~60, 300, and 2000 ms (Figure 1). Though the shortest lifetime of 30 ms is suited for many imaging applications, the longer ones, which

* Corresponding author, ted.sargent@utoronto.ca.

10.1021/nl080373e CCC: $40.75 © 2008 American Chemical Society
Published on Web 04/02/2008

SIONYX1403000018.0060

SAMSUNG EX. 1002 - 1579/4148

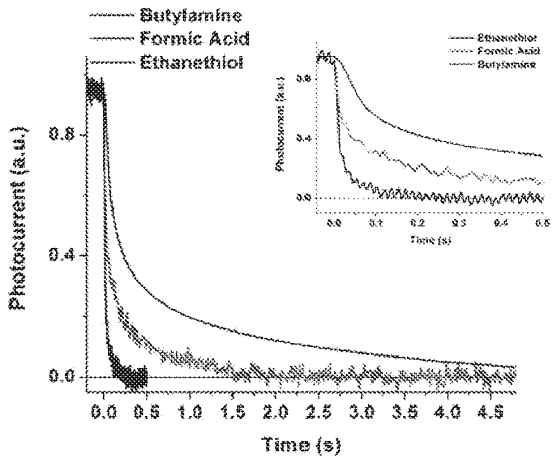



**Figure 1.** Temporal response of photocurrent in butylamine, formic acid, and ethanethiol treated nanocrystal films. Butylamine treated films exhibit a photocurrent decay with multiple time constants of approximately 60, 300, and 2000 ms. Formic acid treated devices yield a main photocurrent decay time constant of ~420 ms. Ethanethiol treated devices show a faster photocurrent decay with a time constant of ~27 ms, the photocurrent decays to the dark current state within less than 200 ms (shown in the inset).

dominate at lower optical intensities in view of their lower energies, introduce unacceptable lag.

Herein we present a framework that allows identifying specific oxide species existent on the quantum dots surface as sensitizing centers and their mapping to their corresponding time constants. We elucidate a device fabrication sequence that facilitates suppression of the longest lived trap states, preserving sensitization only via the shortest (temporally), thus the shallowest (energetically), trap state.

Photoconductive devices were fabricated by spin coating oleic acid-capped nanocrystals[10] onto prepatterned interdigitated gold electrodes. The quantum dots' first excitonic peak lays at 790 nm. The thickness of the devices was kept constant around 250 nm. The active area of the device is circumscribed by the 5 $\mu$m separation of the electrodes and their 3 mm length. For illumination, a 642 nm light-emitting diode producing optical intensity at the sample of 3.1 $\mu$W/cm$^2$ was used unless otherwise stated. The bias applied to the devices studied herein was 10 V, corresponding to an electric field of 2 V/$\mu$m. All photoconductive measurements[11] were performed with devices loaded in a cryostat under vacuum conditions so that oxygen and moisture chemadsorption effects are eliminated.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of nanocrystals treated using butylamine revealed the presence of lead sulfate ($PbSO_4$), lead sulfite ($PbSO_3$), and lead carboxylate attributable to oleic acid ligands attached to the nanoparticles' surfaces. XPS analysis of the S 2p signal yields a peak at 165.5 eV attributable to $PbSO_3$ and a peak 167.8 eV resulting from $PbSO_4$ (Figure 2b), whereas Pb 4f signal analysis revealed oxidized states assigned to $PbSO_4$ and $PbSO_3$ at 138.5 eV and a highly oxidized state of Pb found at 139.1 eV associated with Pb−carboxylate (Figure 2a). To verify this last finding, we carried out XPS on Pb−oleate

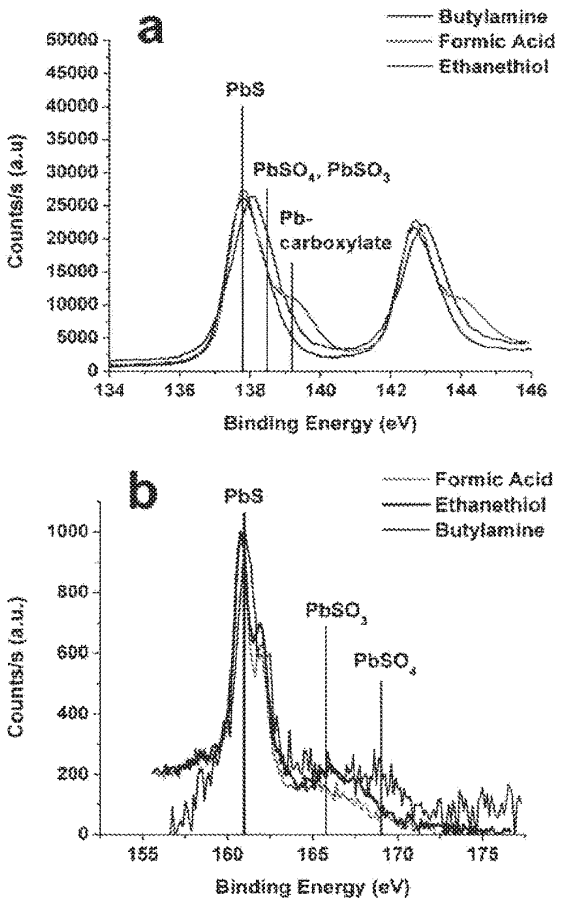



**Figure 2.** XPS spectra of Pb 4f (a) and S 2p (b) signal from butylamine, formic acid, and ethanethiol treated nanocrystal films used as photodetectors. The lines show the energy levels associated with the reported species.

(the same used for PbS nanocrystal synthesis), revealing a single peak of Pb at 139.1 eV (see Supporting Information for detailed analysis of XPS results).

We then investigated whether we could correlate the lead carboxylate peak (due to the oleic acid−Pb bond) with a corresponding sensitizing trap state having a specific temporal response. We treated nanocrystal films with a 30% by volume solution of formic acid in acetonitirile to exchange the long oleic acid ligand with a shorter one. In so doing we reduced inter-nanoparticle spacing while preserving the carboxylate moiety bound to Pb atoms on the nanocrystal surface. In this way, we transformed insulating devices into photoconductive detectors. Temporal measurements of photocurrent response revealed a main time constant of ~420 ms (Figure 1) and also a faster component with time constant ~33 ms. XPS revealed an oxidized component to the Pb 4f signal at 139.1 eV characteristic of the Pb−carboxylate group, as illustrated in Figure 2a as well as a signal at 138.5 eV arising from the existence of $PbSO_3$ as verified by the S 2p signal (Figure 2b). This evidence suggests that either Pb−carboxylate or $PbSO_3$ serves as a sensitizing species having an (undesirably long-lived) ~420 ms time constant.



SIONYX1403000018.0061

SAMSUNG EX. 1002 - 1580/4148

**Table 1.** Summary of the Correlation between Oxide Species and Photocurrent Time Constants Observed in Variously Treated PbS Nanocrystal Films

| treatments | oxides | time constants |
|---|---|---|
| as synthesized | $PbSO_3$ | |
| | Pb-carboxylate | |
| | $PbSO_4$ | |
| butylamine | $PbSO_3$ | ~60 ms |
| | Pb-carboxylate | ~300 ms |
| | $PbSO_4$ | ~2 s |
| ethanethiol | $PbSO_3$ | ~27 ms |
| ET + aging in ambient | $PbSO_3$ | ~38 ms |
| | $PbSO_4$ | ~3 s |
| Formic acid | $PbSO_3$ | ~33 ms |
| | Pb-carboxylate | ~420 ms |

In order to unmask which among the carboxylate/sulfite species is responsible for the ~420 ms time constant, we sought to remove completely the oleate ligands. We sought a ligand, short enough to promote transport, and lacking carboxylate functionality. To make the replacement of the carboxylate-terminated ligand thermodynamically favorable, we posited that we would require an endgroup that would bind to the Pb more strongly than Pb−carboxylate. We selected ethanethiol for its short length and its thiol moiety expected to bind strongly with Pb. We treated the devices by dipping in 40% by volume ethanethiol in acetonitrile for approximately 5 min. We removed the device from solution, rinsed with acetonitrile, and dried.

From the absence of the Pb 4f peak at around 139.1 eV (Figure 2a), we conclude that oleate ligands were indeed entirely removed from the nanocrystal surface. Thiol treatment also removed polysulfites and lead sulfate from the nanocrystal surface leaving $PbSO_3$ as the sole oxidized species (Figure 2b). Transient photocurrent measurements showed that ethanethiol (ET) treated nanocrystal films exhibited a single transient component having a ~27 ms time constant at room temperature (Figure 1).

We summarize in Table 1 the observed correlations between species and temporal components. We found that PbS nanocrystal films having lead sulfate ($PbSO_4$), lead sulfite ($PbSO_3$), and lead carboxylate manifested photocurrent decays having time constants ~2 s, 300 ms, and ~60 ms. PbS nanocrystals possessing lead carboxylate and $PbSO_3$ exhibited a photocurrent decay with time constants ~420 and ~33 ms. Thiol treated nanocrystals on which only lead sulfite was present exhibited a single photocurrent relaxation time constant of ~27 ms. We confirmed the association between the sulfate and the 2 s time constant by aging a thiol-treated device in ambient for several hours: we found that a slow component emerged having the several-second time constant and found using XPS that significant growth of lead sulfate had taken place (see Supporting Information).

We sought to investigate in greater detail the energy level associated with the desired 27 ms trap state. In photoconductive photodetectors, photocurrent is given as

$$I_p = P\eta q\tau_c/h\nu\tau_t = P\eta q\tau_c\mu E/h\nu L$$

where $P$ is the impinging optical power, $\eta$ is the quantum efficiency (or absorbance), $\tau_c$ is the carrier lifetime, $\tau_t$ is the transit time, and $E$ is the applied electric field across the device of length $L$. Photocurrent is thus proportional to mobility and carrier lifetime. In sensitized photoconductors, at low temperatures where all trap states act as sensitizing centers, i.e., the electron quasi-Fermi level lies between the trap state energies and conduction band edge, carrier lifetime is temperature insensitive.[12] Photocurrent then follows the mobility dependence on temperature which for nanocrystals solids has been reported to vary as:

$$\mu = \mu_0 e^{-E_a/kT}$$

where $\mu_0$ is the temperature invariant mobility factor and $E_a$ is the mobility activation energy.[13] With increasing temperature, the electron quasi-Fermi level drops followed by thermal depopulation (or desensitization) of the electron trap states. Carrier lifetime then becomes temperature dependent characterized by a thermal emission rate given by

$$\tau^{-1} = \sigma_n N_c v_{th} \exp(-\Delta E/kT)$$

where $\sigma_n$ is the capture cross section of the trap, $N_c$ is the density of states in conduction band, $v_{th}$ is the thermal velocity of the carriers, and $\Delta E$ is the energy depth of the trap measured relative to the conduction band edge. Photocurrent in this regime is determined by the two competing mechanisms of increasing mobility and decreasing lifetime with temperature, leading to photocurrent quenching.

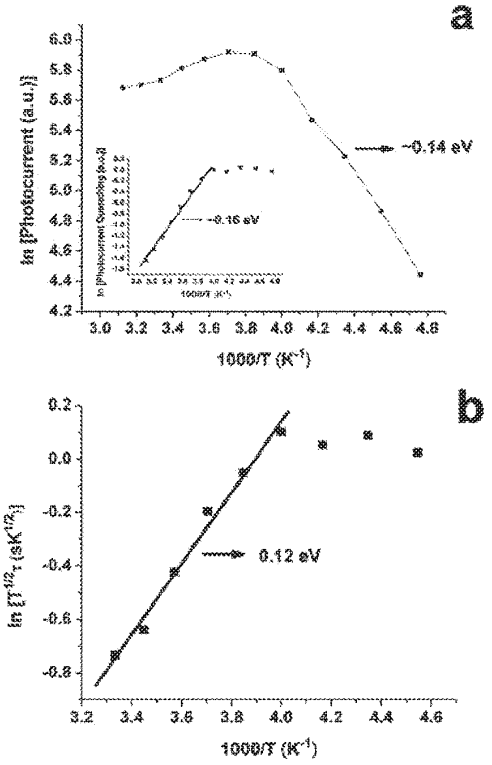



**Figure 3.** Photocurrent temperature spectroscopy results. (a) Photocurrent vs temperature and photocurrent quenching vs temperature (shown in inset) reveal a single sensitization center 0.16 eV below the conduction band. (b) Photocurrent temporal response as a function of temperature reveals an activation energy of the sensitizing center of 0.12 eV below the conduction band, in good agreement with the value extracted via photocurrent quenching.



SIONYX1403000018.0062

SAMSUNG EX. 1002 - 1581/4148

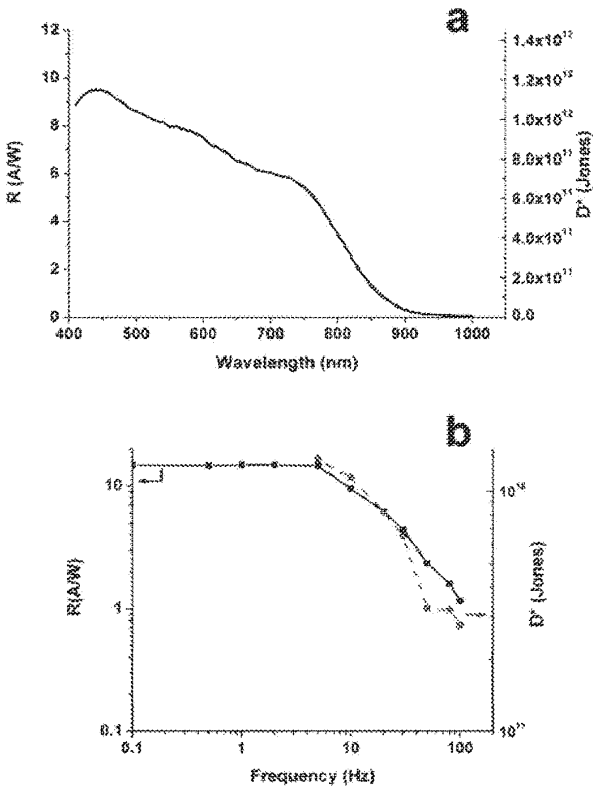



**Figure 4.** (a) Spectral responsivity and detectivity of the ethanethiol treated device considered a modulation frequency of 10 Hz. (b) Responsivity and specific detectivity as function of modulation frequency at 450 nm wavelength.

The method of experimental investigation and analysis is described in detail elsewhere.[9,12] Figure 3a shows the photocurrent as a function of temperature. At low temperatures, where the sensitizing centers are not thermally quenched, and therefore the devices are fully sensitized, responsivity increases with temperature following the mobility thermal activation of 0.14 eV similarly reported for such materials.[9,13] At elevated temperatures, photocurrent quenching takes place as a result of thermal deactivation of the sensitizing center. The slope of the quenching rate with temperature (inset of Figure 3a) yields an activation energy 0.16 eV from the conduction band. This agrees well with previous reports of the shallowest center in butylamine treated PbS nanocrystal photodetectors.[9] We ascertained the same activation energy using an independent method, investigating the dependence of the photocurrent transient on temperature.[12] This method provides a direct measurement of the trap state thermal emission rate. Using this method, therefore, we verified the sensitizing center's energy to be 0.12 eV below the conduction band, in reasonable agreement with the responsivity quenching results (Figure 3b).

We conclude with the results of full characterization of the thiol-treated device, focusing on its applicability to imaging applications requiring the combination of sensitivity and acceptable temporal response. The spectral responsivity is reported in Figure 3a.[14] Responsivity was measured at intensity levels of ~300 nW/cm$^2$ using a 642 nm LED. The device was biased to 10 V. We measured the noise current in the device[15] and plot in Figure 3a the detectivity, $D^*$.[6] Sensitivity is retained without compromise: $D^*$ greater than $10^{12}$ Jones is obtained across the visible spectrum. Figure 3b also illustrates the device responsivity and detectivity as a function of modulation frequency. The absence of long-lived trap states is evident from the flat response of responsivity at frequencies below 5 Hz where the sensitizing centers associated with the ~400 ms and ~2 s time constants would determine the responsivity roll-off.[5,6]

We have shown herein the fine-tuning of macroscopically observed device performance via careful manipulation of the chemical species present on semiconductor nanoparticle surfaces. Specifically, we have transformed an unacceptably slow photoconductive photodetector into one that is sufficiently fast to respond to be suitable in imaging applications. By simultaneously reducing internanoparticle spacing, we achieved this improvement without compromising the highly desired photoconductive gain. More broadly, the work demonstrates the applied power of careful compositional control on the nanometer lengthscale.

**Acknowledgment.** We acknowledge Dr. Dan Grozea for taking the XPS measurements. We also thank Jason Clifford for useful discussions.

**Supporting Information Available:** XPS analysis of variously treated PbS nanocrystal films. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

## References

(1) Fossum, E. R. *IEEE Micro* **1998**, *18*, 8–15.
(2) Ettenberg, M. *Adv. Imaging* **2005**, *20*, 29–32.
(3) Kim, S.; Lim, Y. T.; Soltesz, E. G.; De Grand, A. M.; Lee, J.; Nakayama, A.; Parker, J. A.; Mihaljevic, T.; Laurence, R. G.; Dor, D. M.; Cohn, L. H.; Bawendi, M. G.; Frangioni, J. V. *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 93–97.
(4) Kymissis, I.; Akinwande, A. I.; Bulovic, V. *J. Display Technol.* **2005**, *1*, 289–294.
(5) Konstantatos, G.; Clifford, J.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 531–534.
(6) Konstantatos, G.; Howard, I.; Fischer, A.; Hoogland, S.; Clifford, J.; Klem, E.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Nature* **2006**, *442*, 180–183.
(7) Hegg, M.; Lin, L. Y. *Opt. Express* **2007**, *15*, 17163–17170.
(8) Oertel, D. C.; Bawendi, M. G.; Arango, A. C.; Bulovic, V. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 213505–213507.
(9) Konstantatos, G.; Sargent, E. H. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 173505–173507.
(10) PbS nanocrystals with an excitonic peak around 800 nm were synthesized by injection of 2.0 mmol of bis(trimethylsilyl sulfide) with 10 mL of octadecene into the reaction flask containing 4.0 mmol of lead oxide (0.9 g), 9.5 mmol of oleic acid (2.67 g), and 18.8 mmol of octadecene (4.73 g) at 70 °C. After the injection, the heater was turned off, but the heating mantel was not removed in order to let the reaction flask cool down slowly. When the temperature reached 30−35 °C the reaction was quenched with 40 mL of room temperature acetone. The synthesis was carried out under inert conditions using a Schlenk line. The final PbS oleate-capped nanocrystals were isolated from any remaining starting materials and side products purified by precipitating with acetone. The precipitate was then redissolved in toluene and precipitated again with acetone. The nanocrystals were then dried and transferred in inert atmosphere where they were redispersed in toluene for storage.
(11) Transient dark- and photoconductivity were measured using a 4155 Agilent semiconductor parameter analyzer.
(12) Espevik, S.; Wu, C.; Bube, R. H. *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 3513.
(13) Ginger, D. S.; Greenham, N. C. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 1361.



SIONYX1403000018.0063

SAMSUNG EX. 1002 - 1582/4148

(14) For spectral responsivity measurements a bias was applied to the sample connected in series with a 2 MΩ load resistor. Illumination was provide by a white light source (ScienceTech Inc. TH-2) dispersed by a Triax 320 monochromator and mechanically chopped at the frequency of interest. Optical filters were used to prevent grating overtones from illuminating the sample. The voltage across the load resistor was measured using a Stanford Research Systems SR830 lock-in amplifier. The intensity transmitted through the monochromator at each wavelength was precalibrated—and controlled via a variable attenuator—to be ~500 nW/cm$^2$. Photocurrent was then extracted by the ratio of the recorded voltage in the lock-in amplifier over the load resistor.

(15) Dark current noise in the photodetectors was measured using a Stanford Research SR830 lock-in amplifier. The devices were biased using alkaline batteries, and testing was done in an electrically shielded and optically sealed probe station on a floating table to minimize vibrational noise. The reported noise current, normalized to the measurement bandwidth, divided by the responsivity under the same measurement conditions yielded the noise equivalent power (NEP). The normalized detectivity $D^*$ was obtained as a function of wavelength, applied bias, and center frequency by dividing the square root of the optically active area of the device by the NEP.

NL080373E



SIONYX1403000018.0064

SAMSUNG EX. 1002 - 1583/4148

# Laser-doped Silicon Solar Cells by Laser Chemical Processing (LCP) exceeding 20% Efficiency

D. Kray[1], M. Alemán[1], A. Fell[1], S. Hopman[1], K. Mayer[1], M. Mesec[1], R. Müller[1], G. P. Willeke[1], S. W. Glunz[1],
B. Bitnar[2], D.-H. Neuhaus[2], R. Lüdemann[2], T. Schlenker[3], D. Manz[3],
A. Bentzen[4], E. Sauar[4], A. Pauchard[5], B. Richerzhagen[5]
[1] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Heidenhofstr. 2, 79110 Freiburg, Germany
[2] Deutsche Cell GmbH, Berthelsdorfer Str. 111 A, 09599 Freiberg/Sachsen, Germany
[3] Manz Automation AG, Steigäckerstraße 5, 72768 Reutlingen, Germany
[4] REC ASA, PO BOX 594,NO-1302, Sandvika, Norway
[5] Synova S.A., Ch. Dent-d'Oche, 1024 Ecublens, Switzerland
e-mail: daniel.kray@ise.fraunhofer.de

## ABSTRACT

The introduction of selective emitters underneath the front contacts of solar cells can considerably increase the cell efficiency. Thus, cost-effective fabrication methods for this process step would help to reduce the cost per $W_p$ of silicon solar cells. Laser Chemical Processing (LCP) is based on the waterjet-guided laser (LaserMicroJet®) developed and commercialized by Synova S.A., but uses a chemical jet. This technology is able to perform local diffusions at high speed and accuracy without the need of masking or any high-temperature step of the entire wafer.

We present experimental investigations on simple device structures to choose optimal laser parameters for selective emitter formation. These parameters are used to fabricate high-efficiency oxide-passivated LFC solar cells that exceed 20% efficiency.

## INTRODUCTION

The efficiency of conventional screen-printed solar cells can be significantly increased via the introduction of a passivated rear side with local point contacts [1]. Another relevant improvement is expected by using local strong diffusions underneath the front contacts. In this case the illuminated emitter can be optimized for blue sensitivity and optimum passivation without the need of providing a low contact resistance. This concept is already manufactured in a high volume production at BP Solar [2] under license of the laser-grooved buried contact solar cell of UNSW [3]. However, a strong simplification of the process chain is expected when the local high doping is performed by LCP [4]. In this paper, we present experimental investigations on the choice of the optimum laser parameters to reduce laser damage to a minimum and achieve efficient doping profiles as well as the manufacture of high-efficiency solar cells with LCP selective emitter.

## BENEFITS AND CHALLENGES OF HIGH SHEET-RESISTANCE EMITTERS

The use of illuminated emitters with higher sheet resistance is known for the potential to increase the open-circuit voltage as well as the internal quantum efficiency in the short wavelength region. This was shown recently by a comprehensive study [5]. Using homogeneous emitters between 40 and 90 Ω/sq with hot-melt screen-printed and electroplated front contacts, combined with oxide-passivated LFC rear sides, an efficiency increase of 0.5 $\%_{abs}$ has been observed. However, the cells with 90 Ω/sq emitters showed the best values of $V_{oc}$ and $j_{sc}$, but the series resistance increased considerably from 0.60 to 1.19 $\Omega cm^2$. A further increase in sheet resistance would lead to even higher contact resistance so that the full efficiency potential cannot be exploited.

Mette [6] calculated also the optimum contact width of plated contacts depending on the contact resistance. From this, the benefits of high local doping underneath the contacts can be derived: When the contact resistance is decreased (via heavy doping at the metal-semiconductor interface e.g.), the optimum contact width is decreased as well. This also means a higher density of smaller fingers that need to transport less current to the busbar, thus requiring smaller heights than can be manufactured faster in the electroplating process.

## FABRICATION METHODS FOR SELECTIVE EMITTERS

Commercial LGBC cells make use of dry lasers to open the front $SiN_x$ layer. A subsequent damage etch and second diffusion with PSG etch are needed before the plated metallization can be applied. For lab-scale cells, photolithography can be used to locally open the AR layer without the need of damage etching.

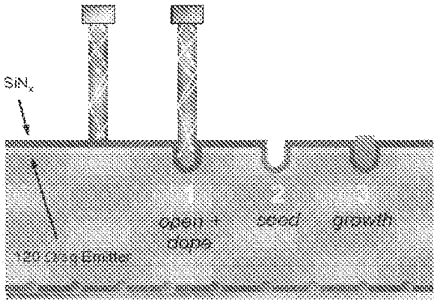



Figure 1: Principle of LCP selective emitter fabrication. The opening of the $SiN_x$ layer and local high doping is performed in the first step. The deposition of a seed layer and subsequent plating then follow to complete the metallization.

LCP provides a more elegant way to perform this process step, cf. Fig. 1. The opening of the AR layer and the groove doping is done in one step without the need to remove any damage wet chemically after the laser process. Hence metal seed layer deposition and contact thickening via electroplating can follow right after LCP. In this way, two wet etching steps (damage

978-1-4244-1641-7/08/$25.00 ©2008 IEEE

SIONYX1403000018.0065

SAMSUNG EX. 1002 - 1584/4148

etch and PSG etch) and one high temperature step (second diffusion) are saved.

## EXPERIMENTAL RESULTS

Since the numerical simulation of the entire LCP process in not yet available, a parameter study has been performed on a simple device structure. The used material was 8 Ω cm FZ(B) from which planar solar cells have been fabricated, featuring a 50 Ω/sq industrial emitter and PECVD $SiN_x$ AR coating. The rear side was fully contacted via Al screen-printing. We performed LCP with $H_3PO_4$ as carrier liquid and two different laser systems: A frequency-doubled Nd:$YVO_4$ laser from Edgewave® with ~10 ns pulse duration and an infrared Nd:YAG laser with ~1 µs pulse duration. After the LCP process, a variation in the deposition of the seeding layer has been performed by using electroless Ni plating or TiPdAg evaporation. Both variants underwent Ag light-induced plating (LIP) as contact thickening step.

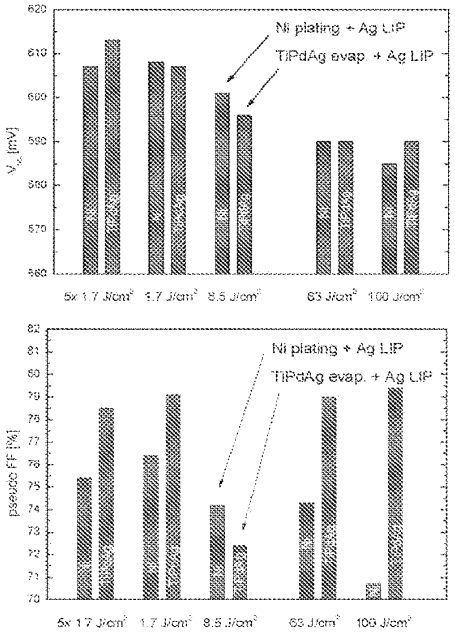



Figure 2: Suns-$V_{oc}$ measurements on simple planar cells with screen-printed Al-BSF and LCP selective emitter and Ni or TiPdAg seed layer. Green bars: LCP performed with 10 ns green laser, red bars: LCP performed with 1000 ns infrared laser.
X-axis: laser energy density.

In Fig. 2, the results of Suns-Voc measurements are shown. From the measured $V_{oc}$ values we derive that the green laser performs much better than the infrared laser. Also, lower energy densities seem to be beneficial for high $V_{oc}$. No large difference between the two seeding technologies in terms of $V_{oc}$ can be observed. However, the pseudo FF reflects a strong degradation due to the Ni plating, especially for the infrared laser cells. The increased recombination of these samples occurs mostly at the low-voltage part of the IV curve so that it degrades the fill factor but implies only a minor effect on $V_{oc}$.

We measured FF, $R_s$ and the contact resistance $\rho_c$ on the finished cells. Maximum FF above 76% could be demonstrated using the green laser and low energy densities. The $R_s$ values of the cells made with the green laser range between 0.4 and 0.7 Ω cm² showing a sufficiently low level. Contact resistances below 1 mΩ cm² could be measured via TLM which were further reduced to 0.1 – 0.6 mΩcm² via multiple LCP passes.

From these preliminary experiments we derived suitable laser parameters for fabricating high-efficiency solar cells with oxide passivation and LFC local point contacts. For these cells, we performed the LCP step right after a 120 Ω/sq emitter diffusion before the oxide passivation. So the oxide was structured by photolithography and the TiPdAg contact seed layer was evaporated before Ag LIP was used to thicken the front contacts.

The best cell parameters measured on 250 µm thick 0.5 and 1 Ω cm FZ(B) are shown in Tab. 1. Open-circuit voltages up to 665 mV, short-circuit currents close to 39 mA/cm² and fill factors up to 79% lead to efficiency in excess of 20%. To our knowledge this is the highest efficiency reported for laser-doped silicon solar cells.

| Base resistivity | $V_{oc}$ [mV] | $J_{sc}$ [mA/cm²] | FF | η [%] |
|---|---|---|---|---|
| 1 Ω cm | 652.3 | 38.4 | 0.780 | 19.5 |
| 0.5 Ω cm | 664.9 | 38.7 | 0.792 | 20.4 |

Table 1: Best cell results for high-efficiency solar cells with oxide passivation, LFC rear side and LCP selective emitter.

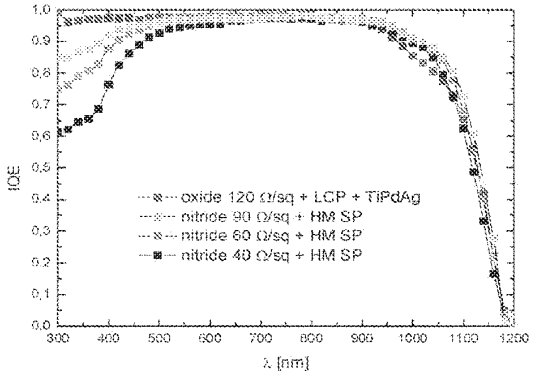



Figure 3: IQE of oxide passivated LFC solar cells with different emitter diffusion and contact methods (HM SP: hot-melt screen-print). All cells contacts are thickened by Ag LIP.

Comparing the IQE of these high-efficiency cells with the cells with hot-melt screen-printed front contacts on 40-90 Ω/sq emitters of Ref [5], the improvement in the short wavelength region is obvious, cf. Fig. 3. In this curve, also one of the technological problems of the cell batch is visible: The passivation of the rear surface is not optimal so that a dip in the IQE around 1000 nm is observed. Combined with the non-optimum random pyramids texture, a loss in efficiency of about $1\%_{abs}$ is generated.

978-1-4244-1641-7/08/$25.00 ©2008 IEEE

SIONYX1403000018.0066

SAMSUNG EX. 1002 - 1585/4148

To determine the contact resistance of the LCP and reference cells, we performed TLM measurements. From these we found that the contact resistance on the 120 Ω/sq emitter could be reduced by a factor of 4 via the LCP selective emitter (from 4.0 mΩcm$^2$ to 0.9 mΩcm$^2$). In Fig. 4, these data are put in the graph of the calculated total loss of a solar cell with 120 Ω/sq emitter from Mette [6]. It can be derived that the optimum contact width is decreased from 22 µm (evaporated TiPdAg on emitter) to 12 µm (evaporated TiPdAg on selective LCP emitter) and the total loss is decreased by about 1%$_{rel}$.

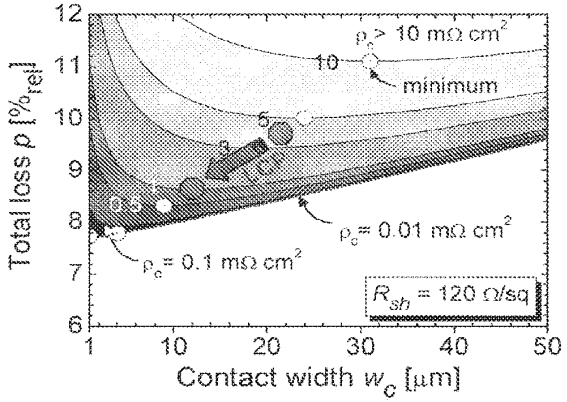



Figure 4: Calculated total loss of solar cells with plated contacts and 120 Ω/sq emitter and varying contact width and contact resistance (from [6]). The use of LCP selective emitters allow for smaller contact widths and lower total losses.

This calculation raises the question whether such fine lines can be manufactured. While 30 µm nozzles are readily available, allowing for ~27 µm street width in chip dicing with LaserMicroJet®, we performed LCP tests with a larger nozzle. In Fig. 5, a microscope picture of a damage-etched Cz silicon surface coated with PECVD $SiN_x$ is shown. We used a 150 µm nozzle (resulting in ~125 µm jet diameter) to scribe the surface with LCP and $H_3PO_4$ as carrier liquid. With the right choice of laser parameters, the inhomogeneous energy deposition on the surface orthogonal to the scan direction can be exploited to further concentrate the microstructuring. In this way we were able to generate an opening of ~25 µm with this 150 µm nozzle. Therefore we expect that the reduction in contact width will progress so that the efficiency potential of solar cells the LCP selective emitters can be realized at full extent.

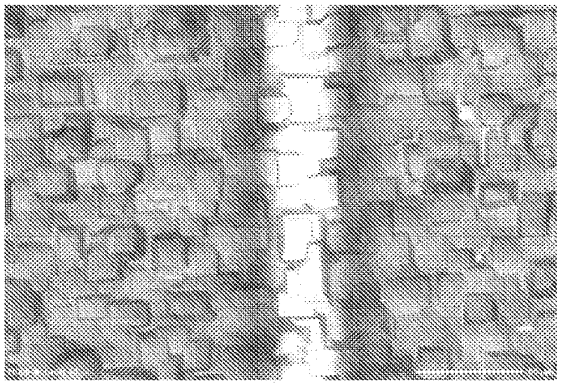


Figure 5: Light microscope picture of $SiN_x$ opening of ~25 µm width machined via LCP ($H_3PO_4$) with 150 µm diameter nozzle.

## SUMMARY

In this work, we presented Laser Chemical Processing (LCP) as an elegant method to manufacture selective emitters for high-efficiency solar cells. From preliminary experiments, short pulse green lasers have been chosen as laser sources for fabricating high-efficiency oxide-passivated solar cells. These cells exhibit efficiencies above 20% and allow for even higher performance when smaller contact widths are used.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (FKZ 0327654).

## REFERENCES

[1] S.W. Glunz, E. Schneiderlöchner, D. Kray, A. Grohe, H. Kampwerth, R. Preu and G. Willeke, Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France (2004) 408.
[2] T.M. Bruton, N.B. Mason, S. Roberts, O. Nast-Hartley, S. Gledhill, J. Fernandez, R. Russell, G. Willeke, W. Warta, S.W. Glunz, et al., Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan (2003) 899.
[3] S.R. Wenham, C.B. Honsberg and M.A. Green, Solar Energy Materials and Solar Cells 34 (1994) 101.
[4] D. Kray, A. Fell, S. Hopman, K. Mayer, M. Mesec, S.W. Glunz and G.P. Willeke, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference Milan, Italy (2007) 1227.
[5] O. Schultz, A. Mette, M. Hermle and S.W. Glunz, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 16 (2008) 317.
[6] A. Mette., PhD thesis, Department of Applied Sciences, University of Freiburg, 2007.

978-1-4244-1641-7/08/$25.00 ©2008 IEEE



SAMSUNG EX. 1002 - 1586/4148

NDE2002 predict. assure. improve.
National Seminar of ISNT
Chennai, 5. – 7. 12. 2002
www.nde2002.org

# X-Ray Imaging Systems for NDT and General Applications

*M. Kröning[1], O. Hirsch[1], B. Shulgin[2], D. Raikov[2], M. Kidibaev[3], T. Koroleva[4], R. Hanke[5], T. Baumbach[1]*

[1]Fraunhofer Institute for Nondestructive Testing, Saarbrücken and Dresden, Germany
[2]Urals State Technical University, Ekaterinburg, Russia
[3]Issyk-Kul State University, Karakol, Kyrghys Republic
[4]National Academy of Sciences, Bishkek, Kyrghys Republic
[5]Fraunhofer Institute for Integrated Circuits, Applied Electronics Department, Erlangen, Germany

## 1. Introduction

For more than 100 years, conventional X-ray radiography has been applied in medicine and nondestructive testing (NDT) for the investigation of the spatial distribution of matter in objects and organisms; X-ray techniques work nondestructively.

Depending on material density, geometry, and applied energy, X-rays are able to penetrate solid materials from the nanometer-range down to a depth of several centimeters. Because of this relatively high penetration depth, buried or hidden structures, boundary layers, and defects can be imaged and evaluated. Images taken by digital X-ray sensors are immediately available in electronic form and can be digitally transmitted, stored, and evaluated at remote locations. X-ray sensors are therefore a precondition for an intelligent image evaluation such as the application of digital, real-time detectors for X-ray tomography.

Currently, micro-tomography and high-resolution radioscopy typically allow for a local resolution of 100 – 10 µm. Hereby, the pixel size of commercial array detectors is limited to 400 - 100 µm, and the focal spot of micro-focus tubes is about 5 microns, depending on their type. The high local resolution of these systems can only be achieved through the geometrical object enlargement by placing the object close to the X-ray focal spot in the beam cone. Low-noise local resolution down to sub-micrometer range needs further development of:

- Improved X-ray sources, such as high-performance targets or synchrotron radiation sources.
- Realization of new detector concepts and their optimization for NDT systems.

Since recently, it was possible to limit the active focal spot to less than 1 µm for high-resolution imaging. However, the small spot size, the usually large distance between object and detector, and typical exposure times between 100 ms and 1 s, limit the radiation output for low-noise images.

Whereas sensor arrays for the visible spectrum have already reached a high development stage, imaging sensors for X-rays and infrared spectral range are just at the beginning of their development. X-ray array sensors will replace conventional X-ray film technique in medical, dental, NDT applications and at security and customs screening stations. Innovative digital detector technologies are fundamental for tele-medical applications and telematics for industrial process monitoring and security applications. They integrate features to forward individual sensor signals or pre-processed images to specialists via the internet for further processing and evaluation.

SIONYX1403000018.0068

SAMSUNG EX. 1002 - 1587/4148

## 2. Imaging X-ray Detectors - A Short Review

X-ray detectors are offered and applied on the basis of a variety of different physical principles and technical implementations. Figure 1 shows an overview.

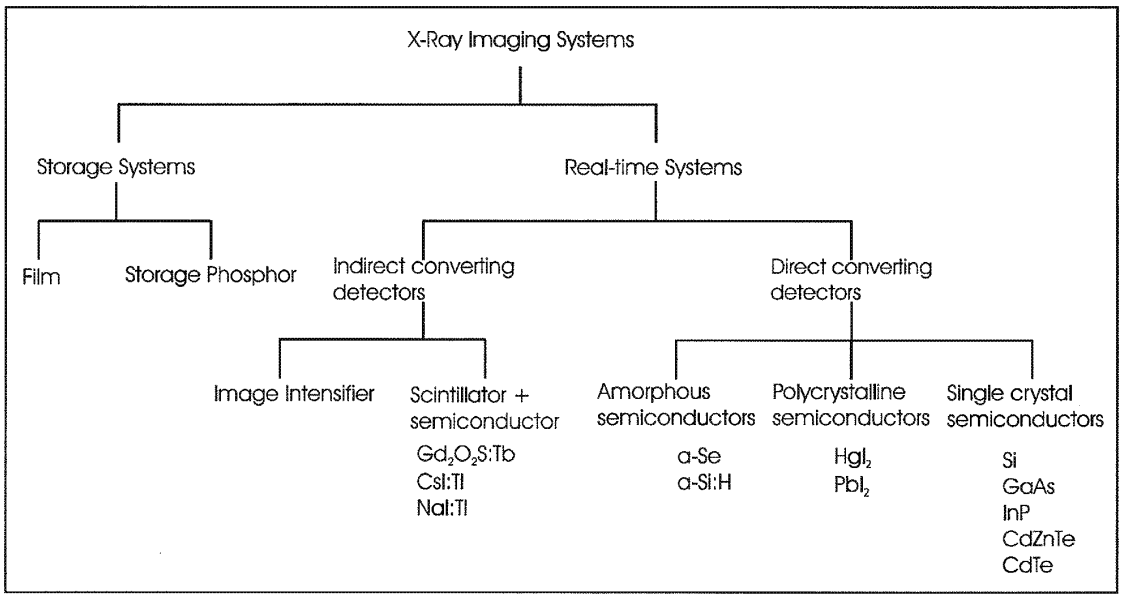



Figure 1: Overview of X-ray imaging systems

There are memory systems and real-time systems. The classical storage medium is the X-ray film, which still offers the highest local resolution. Frequently, due to higher computer compatibility, radiographic films are subsequently digitized [1]. However, the chemical development process, non-reusability, and noise contribution by the granulation of the film adversely affects the range of applications.

*Storage phosphor screens ("image plates")* reduce the exposure time by about 50% to 90% compared to X-ray film systems. In the crystals of these storage media, electrons are trapped on deep levels after interaction with imaging X-rays. Thus, image information is stored in form of a latent picture. The trapped electrons can be stimulated by irradiation with visible laser light. The laser light results in a photo-stimulated fluorescence light, which is used for final image generation. An example of a storage phosphorus is $BaFBr:Eu^{3+}$. The irradiation by He-Ne laser ($\lambda$ = 633 nm) produces fluorescence light with $\lambda$ = 390 nm. The information stored on the image plate can be erased by illumination with white light.

Real-time detectors are needed for in-situ investigations and X-ray tomography. These detectors generate the information from the image directly in computer-readable form. Basically, there are two groups of real-time detectors: 1) *indirect converting sensors,* converting X-rays into visible light; and 2) *direct converting sensors* with direct release of electrical charges caused by the absorbed X-ray quanta.

Well-known indirect converting systems are image intensifiers. The systems are composed of a vacuum tube with a photo-cathode on one side and a luminescent


SIONYX1403000018.0069

SAMSUNG EX. 1002 - 1588/4148

screen on the opposite side. Amid both screens, the electron beam system scans the photo-cathode and generates the image on the luminescent screen. The visible luminescence light is registered [2].
Today *scintillating detectors* are more important. Scintillating screens convert the incoming X-rays into visible light. The classical set-up for scintillating systems consists of NaI:Tl with a photo-multiplier. In modern systems, scintillating screen and read-out electronics are assembled into a compact unit. Actual development trends are described in [3]. Nowadays, efforts are made on exploring more effective scintillating materials (see chapter 5). In principle, the dual radiation conversion is unfavorable reducing the sensor efficiency.
*Direct converting X-ray sensors* represent the newest, most promising development line. The sensor principle is based on direct interaction of X-rays with the semiconductor material and generating Electron-hole pairs. In the applied electrical field, the electrical charges move to the edges of the semiconductor where they are read by microelectronic circuits. Amorphous, polycrystalline and single-crystal semiconductors are used today (chapter 5).
At present, the development of direct and indirect converting semiconductor detectors is rapid and most promising.

## 3. Requirements for digital X-ray detectors

Due to the variety of applications for digital X-ray detectors, different specifications have to be considered. X-ray sensor cannot be optimized for all application areas simultaneously. First of all, the sensor must be sensitive in the applied energy range for the specific measurement problem. Commonly used X-ray energies may range from keV to meV. Highly efficient sensors can only be achieved under the following conditions:

1. The detector layer must absorb the imaging radiation almost completely.
2. Each X-ray quantum must produce as many charge carriers as possible in the detector.
3. The loss of charge carriers (in semiconductor pairs of electrons and holes) by re-combinations, etc., must be minimized.

Therefore, material research for X-ray sensors has become essential to meet these requirements and to optimize material properties and thicknesses of the sensitive detector layer as a function of the X-ray spectrum (see chapter 5).
Furthermore, the *signal-to-noise ratio* (SNR) of the image produced by the detector must be considered as a crucial criterion. The *Detective Quantity Efficiency* (DQE) can be used for SNR optimization [4]. It is defined as:

$$DQE(\upsilon) = \frac{(S/N)^2_{out}(\upsilon)}{(S/N)^2_{in}(\upsilon)}$$

S: signal amplitude; N: noise power spectrum; ν: spatial frequency;

Certainly, detector efficiency is a prerequisite for a good SNR. A photon of energy $E_\gamma$ produces a charge $Q_0$ in the detector:

$$Q_0 = q \cdot \frac{E_\gamma}{E_{e/h}}$$

$E_{e/h}$ represents the material dependent energy for the production of an individual electron-hole pair (Table 1), and q is the elementary charge.



SAMSUNG EX. 1002 - 1589/4148

The Charge Collection Efficiency (CCE) indicates Q, which is the actually provable charge at the electrodes in relation to $Q_0$:

$$CCE = \frac{Q}{Q_0} \cdot 100\% \quad .$$

At low energies, modern semiconductor detectors possess a CCE of > 99%. The CCE decreases with rising photon energy (see chapter 5).

In respect to the *detector area*, large detectors are distinguished with active surfaces areas of up to (60 x 60) $cm^2$, which are partly suitable for the direct refurbishment of radiographic film devices by digital radiography, and small high-resolution detectors with active surface areas of several square centimeters. FlashScan 30 of dPix LLC (USA) with a surface of 30 x 40 $cm^2$ exemplify a large-sized detector [5]. The attainable resolution is determined by the pixel size. For large area detectors, it ranges between 120 to 400 µm. Today, high-resolution X-ray detectors with pixel sizes of approximately 20µm are already available [6].

The optical characteristics of image detectors are closely related to the pixel size. Contrast Transfer Function (CTF), Modulation Transfer Function (MTF), and Line Spread Function (LSF) are used for the characterization in consideration of the detector and the optical transfer system.

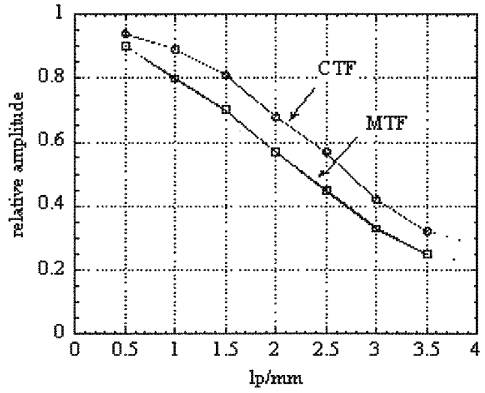



Figure 2: Contrast transfer function (CTF) and modulation transfer function (MTF) for an imager with pixel size of 127 µm [7]

The contrast (C) of an image is defined through the maximum range of radiation intensity normalized to the maximum intensity $I_{max}$:

$$C = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max}} \quad .$$

The Contrast Transfer Function (CTF) indicates the relation of the contrast for a spatial frequency (ν) to the contrast for ν=0, with a bar pattern as the input for the optical system. The CTF decreases with an increasing spatial frequency, and specifies the maximum resolution of line-pairs/mm (lp/mm). The Contrast Transfer Function for sinusoidal intensity samples is given by the Modulation Transfer Function MTF. This function indicates the relation of the output modulation intensity versus the input intensity modulation. Thus, the transfer system is characterized by the Line-Spread Function (LSF), and represents the pulse response function of an optical system and indicates the widening of an infinitely small line by the system.



SAMSUNG EX. 1002 - 1590/4148

Details for the determination of the mentioned functions are given in [8]. Figure 2 shows CTF and MTF for a detector with a 127 µm pixel size.
The maximum *read-out rate* depends on the number of pixels, the applied technique, and the organization of the read-out circuit (serial/parallel). Particularly for X-ray tomography and real-time radiography, very high read-out rates are necessary. At present, read-out times of 250 µs for a 64 kpixel matrix have already been accomplished [9].

## 4. Indirect and Direct Converting Semiconductor Detectors

The structure of an indirect converting X-ray sensor with scintillating screen is shown in Figure 3. For the assembly of the photodiode matrix, different versions are available (see chapter 6). For a good overall efficiency, the emission characteristic of the scintillator must be adjusted to the spectral response-curve of the photodiodes. Figure 4 shows examples for the emission characteristics of scintillating screens. In contrast to X-ray films, the detector response to exposure is linear – a great advantage, but has a limited image definition due to the isotropic emission of fluorescence light.

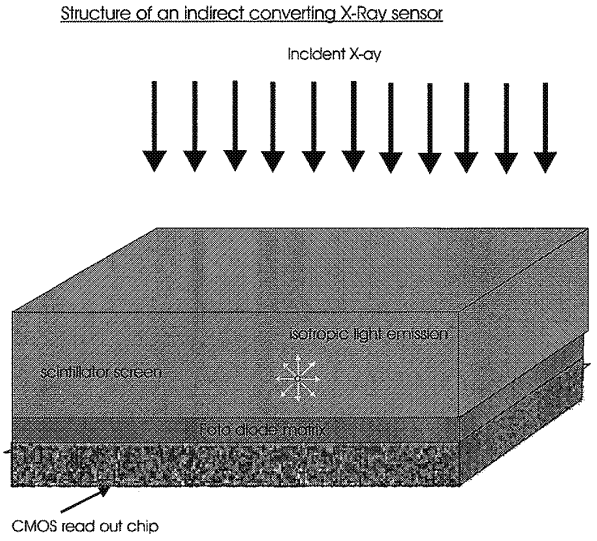



Figure 3: Schematic assembly of an indirect converting X-ray detector

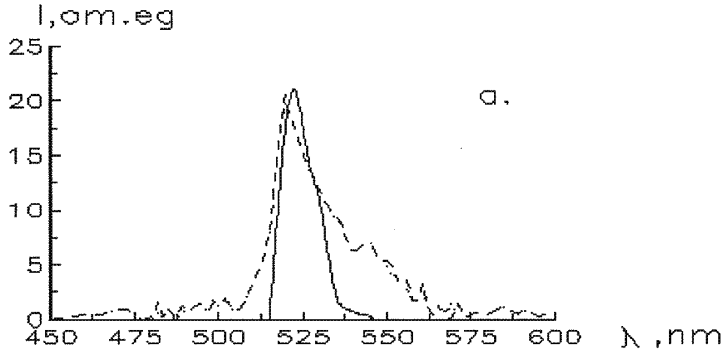



Figure 4: Spectra of radio-luminescence of crystals: a) LiF: U; Fe (0,1 mol. %) and


SIONYX1403000018.0072

SAMSUNG EX. 1002 - 1591/4148

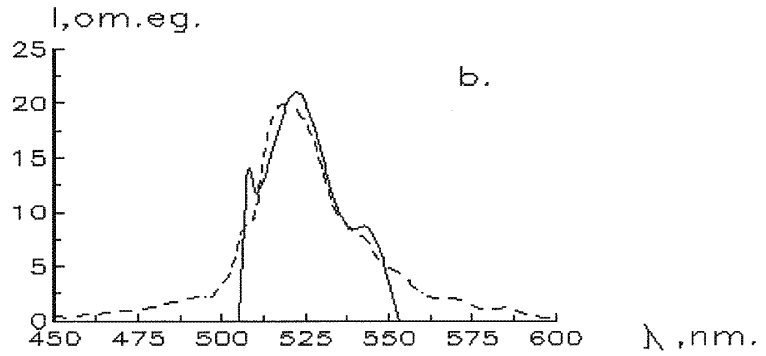



Figure 4: Spectra of radio-luminescence of crystals:
b) LiF: U; Fe (0,01 mol. %), registered in current (continuous line) and pulse (dotted line) modes

Figure 5 shows the typical assembly of a direct converting semiconductor X-ray detector. For technical details of the structure see Chapter 6. The incoming X-ray photons interact with the detector material predominantly through three effects: 1) photo effect, 2) Rayleigh (or elastic) scattering, and 3) Compton (or inelastic) scattering. At energies of up to 100 keV, the photo effect is dominating [8]. One photo-electron generates about 10000 electron-hole pairs.

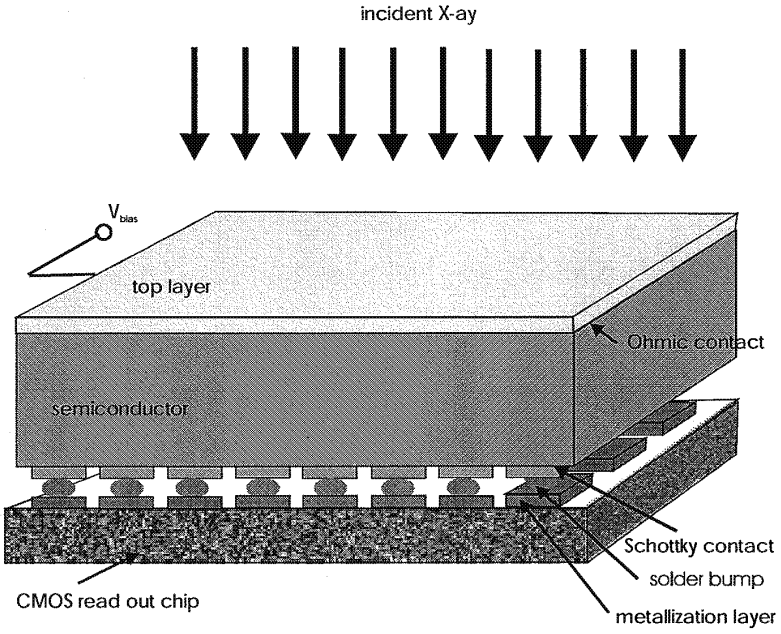



Figure 5: Schematic assembly of a direct converting X-ray detector with bump bond connections to the read-out circuit

Both, electrons and holes are charge carriers. Electrons and holes are separated by the applied electric field, and they move in opposite directions from the electrodes. The strength of the electrical field is approximately 106 V/m. This high field strength


SIONYX1403000018.0073

SAMSUNG EX. 1002 - 1592/4148

is required to sensitize the entire detector volume to the applied radiation. The input circuitry of the read-out electronics (charge sensitive amplifier) is connected to the bottom electrode.
The presented design corresponds to a matrix of Schottky diodes. Other designs are used likewise, among them are P-I-N detectors (a sequence of semiconductors of p-, i- and n-type) [10], and M-I-S detectors (metal, i-type semiconductor, p- or n-type semiconductors) [11]. Compared with Schottky diode detectors these devices are characterized by a more homogeneous electrical field and (mostly) a higher breakdown voltage.
The thickness of the detector layer is a parameter for optimization; the thicker the layer, the better the absorption (see Figure 6). However, due to trapping effects, the probability of charge losses is higher with the increase of the layer thickness.

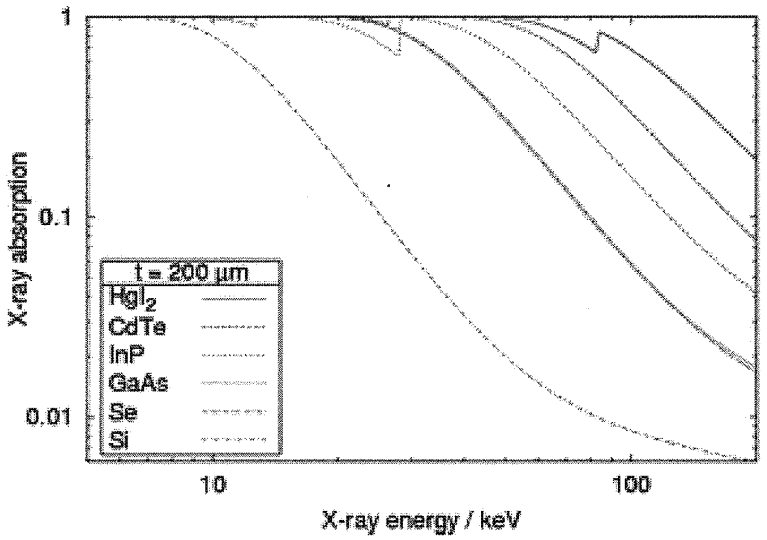



Figure 6: Absorption efficiency of various detector materials vs. energy for a detector layer thickness of t = 200 µm

## 5. Materials

The appropriate selection and the quality of the sensor materials determine the quality of radiation sensors substantially. For this reason, much attention is dedicated to the development of sensor materials.

### *5.1 Scintillator systems*

In general, the requirements for scintillation materials are:

- High X-ray absorption
- High light output with good spectral matching to the PIN photodiode (400-800 nm)
- Fast decay ($\tau$ < 0.1 ms) for the main components of light emission

Some single crystal scintillators meeting these specifications are presented in Table 2, and are compared to standard NaI-Tl detectors. New compounds are currently



SAMSUNG EX. 1002 - 1593/4148

investigated intensively. Here, we present results of the Urals State Technical University.
At the Urals State Technical University, a $La_2O_2S$-Ce scintillator was proposed [12] analogous to the $Gd_2O_2S$-RE scintillator, developed by Siemens AG [13] simultaneously. Some compounds have been investigated in collaboration with the Institute of Physics NAS of KR and Issyk-Kul State University [14-16,23-25]. More than 160 inventions have resulted in:

- Inorganic scintillators based on LiF-$UO_2(NO_3)_2$ [14]
- Inorganic scintillators based on LiF-$UO_2(NO_3)_2$-$CuF_2$ [15]
- Storage luminophor based on LiF-U,Ti [16]
- Scintillation wave-guide detectors based on AgCl-AgBr [ 23 ]

Scintillation wave-guides, based on mixed silver halides [22, 23], are considered for future generation of two-dimensional detector systems (see Table 3).
Some effective red and IR-scintillation materials with good spectral matching to the photodiode were subject of investigations: InP ($\lambda$=855 nm), GaAs ($\lambda$=790-890 nm), $MgAl_2O_4$ ($\lambda$=675-725 nm), $Bi_2Ga_4O_9$ ($\lambda$=610-710 nm), $HgI_2$ ($\lambda$=530-650 nm).
The $HgI_2$ compound is known to be both, a semiconductor and luminescence detector [17-20]. Under X-ray excitation (300 KeV) the luminescence spectrum of $HgI_2$ shows 3 bands: 534, 584 and 630nm [17]. The 584nm band (decay time <100 ps) is related to an edge luminescence of non-relaxed excitons. Its structure is determined by exciton-phonon interaction. The 534nm band results from super edge luminescence (it was found earlier for laser excitation [26]). The 630nm band (decay time 1.1 μs (30%) and >10 μs (70%)) is caused by defects (impurities).
The cooling of $HgI_2$ specimens leads to an increase of the signal output of (536 nm) edge- and (608 and 630 nm) impurity luminescence. The luminescence spectrum of the super fast component scintillation (<100 ps) is probably due to capture of excitons on lattice defects.
The discovery of this super short (fast) component (<100 ps) scintillation of red $HgI_2$ helps to increase the loading ability of electronic tracts and thus for faster registration of X-ray signals.
The calculated light collection coefficients ($K_{L,C}$) for $HgI_2$ crystals with mirror and rough surfaces for different thicknesses are:

| Thickness, mm | KL,C (mirror surface) | KL,C (rough surface) |
|---|---|---|
| 2 | 0.096 | 0.331 |
| 4 | 0.091 | 0.237 |
| 6 | - | 0.140 |

$HgI_2$ crystals with a thickness of 2 to 4 mm will register 100 keV X-rays with an efficiency of 0.974 and γ-radiation at 1 to 5 MeV with an efficiency of 0.12-0.39 [17].

### *5.2 Direct converting systems*

Highly integrated read-out electronics of modern sensors are manufactured in silicon CMOS technology. When silicon is used as detector layer, the entire element can be manufactured on a single substrate [27]. Unfortunately, the use of silicon is limited to low X-ray energies E < 20 keV because of its low absorption. For higher energies a



SAMSUNG EX. 1002 - 1594/4148

variety of other materials is under investigation. Table 1 shows materials presently being evaluated for usability.

*Amorphous Semiconductors* can be relatively simply manufactured for a large application range. Therefore, they are important for flat panel detectors. In the meantime, Hologic Inc., in the USA [28], is producing large area detectors that are based on amorphous selenium. Unfavorable features are the high energy of 50eV needed for the production of one electron-hole pair and the high probability of re-crystallization when exceeding an upper temperature limit.

Today, *Single Crystal Semiconductors* are available for both, wafer and epitactic grown material. A typical representative is germanium, which possesses an excellent energy resolution; however, it must be used at low temperatures because of its small band width of 0.72 eV.

Silicon is used as single-crystal and polycrystalline detector material.

Presently, GaAs is frequently used as detector material [29]. For this material, well developed technologies are applicable. For detectors, carbon or chromium composite semi-insulating GaAs is used. GaAs is a composite material with high charge carrier mobility. Charge-trapping by the EL2 defect and the short charge carrier lifetime presents difficulties. The absorption of X-ray quanta is much better than in silicon (see Figures 6 and 7).

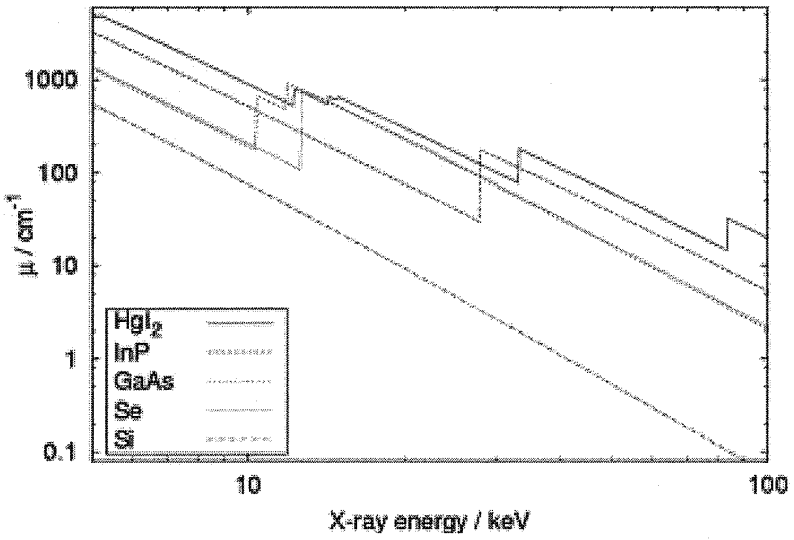



Figure 7: Energy dependent linear attenuation coefficient μ of various detector materials

In the future, Indium Phosphate could gain some importance as a detector material [30]. At present, InP detectors must still be operated at low temperatures. Similar as in GaAs, the electrons in InP are very mobile.

CdTe and CdZnTe possess good characteristics for spectroscopic and imaging applications. These materials require a very careful handling, since they are relatively brittle.

Besides Polycrystalline Silicon, some Polycrystalline materials from heavy elements become generally accepted. Here, PbI2 and HgI2 are to be mentioned. With medium nuclear charge numbers of higher than 62, they possess an extraordinary good absorptive capacity (see Figures 6 and 7). Different coating technologies were developed to allow an economic production of large area detectors [31].



SIONYX1403000018.0076

SAMSUNG EX. 1002 - 1595/4148

## 6. Detector Electronics

Radiation effects produce electrical charges in all semiconductor X-ray detectors. For detection, the associated increase of conductivity of a semi-insolating semiconductor is used, or the produced charges are registered. The read-out electronics can be designed for the integrating mode or the counting mode.
In the first case the electrical charges are accumulated during the exposure time in a simple condenser or in an integration amplifier; the electronic circuit is designed accordingly. After exposure, an analog digital converter (ADC) digitizes the signals. Since separate ADC's for each pixel are not reasonable, a multiplexer successively switches the individual pixels to the ADC. A substantial disadvantage of this procedure consists of integrating dark currents of the detector elements. Therefore, a special dark current compensation is necessary.
The counting version of read-out electronics is characterized by single photon registration. Here, it is necessary to implement an own counter for each pixel, which can be realized in a highly integrated CMOS technique only. Using a comparator, a threshold level for the signal amplitude is adjusted in such a way that it is placed significantly above the noise level of the detector. Each photon produces a signal peak value above the threshold value. This way, a particularly favorable signal to noise ratio can be obtained. Since different photon energies generate differently high signal amplitudes, an energy-selective detection can be performed. Herewith, a new quality of radiation detection is achieved, which principally enables spectroscopic imaging. The technical efforts for counting mode detectors are extremely high. Nevertheless, circuits base on this principle have been developed with up to 64k pixels and down to 55 µm pixel size [9].
The counting method is not applicable for materials with low mobility charge carriers and very large detector thickness, since the electrical pulses are stretched and single pulses mutually overlap themselves due to the charge carriers drifting time.

## 7. Design

In the meantime, some imaging X-ray detectors designs have become generally accepted. Large and Small Area detectors and High-Resolution detectors are always different in design.
*Large Area Detectors* are mostly designed as so-called flat panel detectors. Their mechanical basis consists of a glass substrate. Above this, read-out electronics are installed in thick film or thin film technique (Thin Film Transistor, TFT). The electronics consists of relatively simply structured matrix of electronic switches. The produced electrical charges are collected in an integrated capacitor during the exposure, and are afterwards transported to charge-sensitive amplifiers and analog/digital converters at the edge of the matrix.
For a direct converting sensor, a detector layer, based on an amorphous or polycrystalline semiconductor, is placed on this matrix. Typical examples of this design are the already mentioned FlashScan 30 of dPix LLC, USA (amorphous silicon) and the DirectRay detector of Hologic Inc., USA (amorphous selenium, 35 cm x 43 cm). Direct converting flat panel detectors based on $HgI_2$ polycrystalline from Real-Time Radiography Ltd, Israel represent a new development, and are superior to conventional detectors in the upper energy range.
For indirect converting sensors, a matrix of photodiodes is additionally placed on the glass substrate (Thin Film Diode, TFD). On the top side is the scintillation layer, e.g.



SAMSUNG EX. 1002 - 1596/4148

CsI:Tl or Na:Tl. PIXIUM 4600 by Trixell Company, France (43 cm x 43 cm, 9 millions pixel, 143 µm pixel size) exemplifies such a type of a modern device.
Flat panel detectors with read-out electronics in CMOS technology are also available. For example, Hamamatsu Corp., USA, offers the type C 7942, which is based on a CsI scintillator with an active surface of 12 cm by 12 cm and 50 µm pixel size.
Read-out chips in silicon CMOS technology establish the base for *high-resolution sensors*. In comparison with TFT-matrices, CMOS read-out chips feature a variety of advantages. CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) represent a technology, in which circuits are based on transistors of two conductivity types (n-channel and p-channel). CMOS circuits consume very little energy. Because of the low power dissipation, the integration density is very high. In 0.25 µm CMOS technology, a 1 $mm^2$ chip area can hold more than 100,000 transistors. This helps to design very complex circuits directly on the sensor chip. The sensor integrates a pre-amplifier for each individual pixel, dark current compensation, a threshold switch, and a counter (for photon counting sensors). Thus, signal pre-processing can be performed inside the sensor and photon counting sensors are possible.
In a monolithic sensor, the substrate of the chip is used as a radiation-sensitive layer. The charges of the pixels can be transported, e.g., using an analog shift-register to the charge-sensitive amplifiers, which results in a Charge Coupled Device (CCD). So far, these types of devices could only be manufactured on silicon wafers, which possess the well-known disadvantages concerning absorption. Up to now, only one implementation in GaAs technology is known [32]. Other detector materials require a hybrid solution with silicon CMOS read-out on detectors of another material. A possible technology is known as TFA (Thin Film on ASIC) (see [33] and Figure 8). This technology is suitable for sensors for which the radiation-sensitive layer is amorphous or polycrystalline. ASIC is the abbreviation for "Application Specific Integrated Circuit".

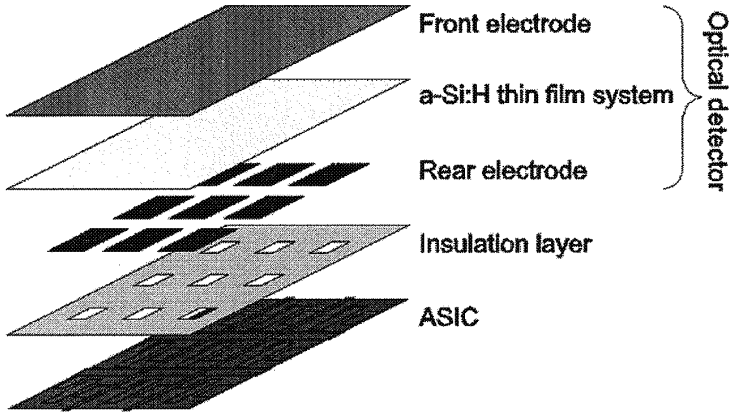



Figure 8: Layer sequence of TFA technology (University of Siegen)

For the mechanical and electrical connection of single crystalline detector layers with CMOS electronics, the bump-bonding technology is favored (see Figure 5). Both components are connected by a multitude of tiny soldering balls. For each pixel a separate contact is necessary. Both, the upper side of the CMOS chip and the lower surface of the detector layer are divided into pixels with an optimized metallization.



SAMSUNG EX. 1002 - 1597/4148

The limited chip size of CMOS read-out chips of about some square centimeters are a disadvantage of this technology. Expansion to larger surfaces requires the use of several joined chips.
For NDT applications, CMOS sensors are sometimes too small. Therefore, arrangements of several single sensors on a ceramic substrate are under development. For

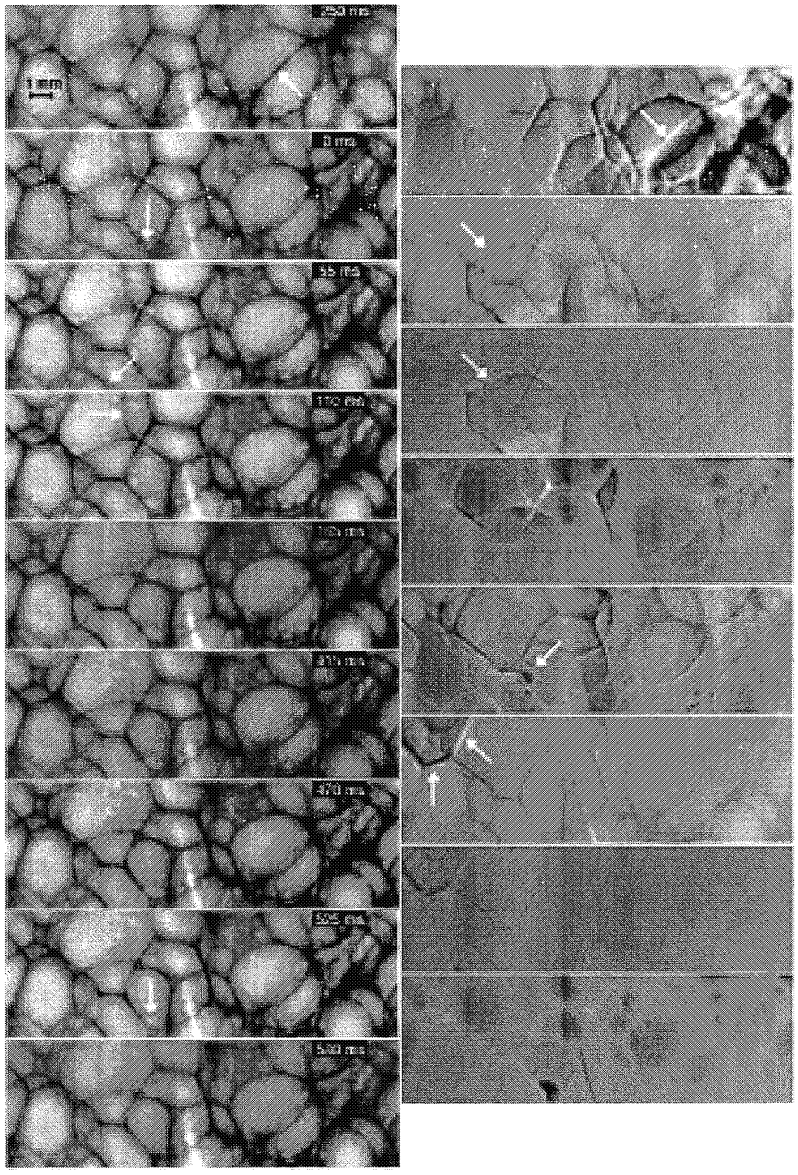


Figure 9: Fast radiography visualizes in-situ the collapse of a liquid metal foam which has been foamed in a furnace at a temperature of 775 °C. The difference images between two successive frames show the rearrangement of the liquid metal: white indicates vanishing, black appearing metal. Pixel size is 30 µm.

example, an array of 8 single sensors was presented by Medipix collaboration (CERN). Large flat panel detectors can favorably replace X-ray films, but they are still very expensive. If the exposure time is not crucial, line sensors can be used instead.


SIONYX1403000018.0079

SAMSUNG EX. 1002 - 1598/4148

Today, computers are a standard component of image recording systems. The data transfer between detector and computer is managed using special I/O cards. In the future, sensors and computer can be connected through fast standard interfaces (e.g. "Fire Wire" IEEE 1394).

## 8. Prospects – Usage of X-ray Sensors in NDT Systems

Real-time digital image processing based on digital sensor arrays opens completely new application areas for X-ray inspections. Exciting developments are underway, and new dimensions of X-ray imaging are already apparent [34-37].
New X-ray systems provide information on material structures and processes, for which it was just a dream only 10 years ago. As example, solid metal foams can be employed for light-weight construction with good energy dissipation requirements and are thus interesting for ground transportation vehicles and aerospace applications. Fast radiography is a very helpful technique for visualizing the decay of metal foams in the liquid state which allows to draw conclusions on the physics of foaming [34] and foaming technology [37]. Fig. 9 shows an example for an in-situ investigation of the foaming process of an Al alloy foam. A careful analysis of future NDT systems is imperative to keep the competitiveness in broad areas of industrial NDT and consumer applications.


SIONYX1403000018.0080

SAMSUNG EX. 1002 - 1599/4148

Table 1: Materials for direct converting X-ray detectors

| Material | Atomic number | Average atomic number | Density ($g/cm^3$) | Bandgap (eV) | Energy per e/h pair (eV) | Drift mobility electron ($cm^2/Vs$) | Drift mobility hole ($cm^2/Vs$) | Free drift time electron (s) | Free drift time hole (s) | γ-Ray energy resolution @ 60 keV FWHM (keV) | Remarks |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| diamond | 6 | 6 | 3,52 | 5,47 | | | | | | | |
| Si | 12 | 12 | 2.33 | 1.12 | 3.6 | 1450 | 450 | $>10^{-4}$ | | 0.4 | |
| Ge | 32 | 32 | 5.33 | 0.72 | 2.98 | 36000 | 42000 | $>10^{-4}$ | | 0.3 | @ T=77K |
| GaAs bulk | 31/33 | 32 | 5.32 | 1.42 | 4.3 | >8000 | 400 | $10^{-9}$-$10^{-8}$ | | 8.0 | |
| GaAs epi. | | | | | | | | | $4 \cdot 10^{-5}$ | 2.5 | |
| AlSb | 13/51 | 32 | 4.26 | 1.62 | 5.05 | | | | | | |
| InP | 49/15 | 32 | 4.79 | 1.35 | 4.2 | 4600 | 150 | | | | |
| GaSe | 31/34 | 32.5 | 4.55 | 2.03 | 6.3[1], 4.5[8] | 60 | 215 | | | | |
| a-Se | 34 | 34 | 4.3 | 2.2[6],1.7-1.9[7] | 50[6] | | | | | | |
| CdSe | 48/34 | 41 | 5.74 | 1.75 | | 720 | 75 | | | 8.5 | |
| $Bi_2S_3$ | 83/16 | 42.8 | 6.73 | 1.3 | | | | | | | |
| $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ | 48/30/52 | 48.2 | 6 | 1.6 | 5.0 | 1350 | 120 | $10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | 2.5 | |
| CdTe | 48/52 | 50 | 6.06 | 1.52 | 4.43[1] | 1000 | 80 | $10^{-6}$ | $10^{-6}$ | 1.7 | |
| Poly-TiBr | 81-35 | 58 | | 2.7 | 2.7 | | | | | | |
| $HgJ_2$ | 80-53 | 62 | 6.30 | 2.1 | 5.5[6] | 100 | 4 | $7 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ | 0.9-1.8 | |
| $PbI_2$ | 82/53 | 62.7 | 6.16 | 2.6 ,2.3[6] | 7.68[1], 6.6[6] | 8 | 2 | $10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | 1.83 | |

SAMSUNG EX. 1002 - 1600/4148

SIONYX1403000018.0081

Sources for Table 1:

1) Jürgen Giersch, Physikalisches Institut, Universität Erlangen- Nürnberg, Kolloqiumsbeitrag, 05/04/2001
2) M. Schieber et al., Nondestructive Imaging with Mercuric Iodide Thick Film X-ray Detectors, Advanced NDE Symposium, Newport Beach 3/4/2001
3) http://www.simage.fi/technology/
4) Fax „Siemens Festkörper-Matrixdetektoren" May 1997
5) http://www.directradiography.com/press/releases/1999/agfa-pr-us.htm
   P.-K. Soltani, D. Soltani, D. Wyshewski et al., Amorphos Selenium Direct Radiography for industrial Imaging, DGZFP-Proceedings BB 67-CD, Berlin, March 15-17, 1999
6) G. Zentai et al., Large area mercuric iodide thick film X-ray detectors for fluoroscopic (on-line) imaging, SPIE-MI 4682-62
7) J.-P. Moy, Recent developments in X-ray imaging detectors, Nucl. Instr. and Meth. A 442 (2000) 26-73
8) D. S. McGregor, H. Hermon, Room-temperature compound semiconductor radiation detectors, Nucl. Instr. and Meth. A 395 (1997) 101-124.

Table 2: Properties of Scintillators

| N | Scintillator | B, % | R, % | $\tau$, ns | $\lambda$, nm |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | NaI-Tl | 100 | 7 | 230 | 415 |
| 2. | LiF-Cu,Ti,U | 2-6 | - | 10 | 460, 520 |
| 3. | NaF-Cu,Ti,U | 2-5 | - | 10-14 | 474, 500, 520 |
| 4. | $SrF_2$-Tb | 10 | 40 | 100, 4200 | 380, 546 |
| 5. | $Y_2SiO_5$-Ce,Tb | 160 | 10-12 | 60 | 420, 546 |
| 6. | $Gd_2SiO_5$-Dy | 14 | 15 | 15 | 480, 580 |
| 7. | $La_2O_2S$-Ce | 10 | - | 10, 1200 | 450-500 |
| 8. | $Lu_2SiO_5$-Ce | 70 | 10-12 | 20 | 420 |
| 9. | $Na_2ZrSiO_5$-Eu,Tb | 15-20 | 25 | 50-70, 420 | 320, 546 |
| 10. | $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$-Ce | 8 | 70 | 40, 1500 | 570 |
| 11. | $Bi_4Ge_3O_{12}$ | 10 | 17 | 60, 300 | 495 |
| 12. | $Pb(Mo,W)O_4$ | 7 | 70 | 5-10 | 475 |

B: light output; R: resolution; $\tau$: decay time; $\lambda$: wavelength

Source: B. Shulgin, Fast inorganic scintillators, Proceedings of LUMDETR'91, Riga, Latvia, 1991, p.A3

Table 3: Properties of scintillation materials

| | Materials | Density, g/sm$^3$ | Wavelength, nm | Decay time γ- scintillation, ns | Index coefficient | Output, % | Hygroscopicity | Temperature span, °C | Possibility to pull the crystal |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | NaI-Tl | 3,67 | 415 | 230 | 1,85 | 100 | yes | -30...+150 | no |
| 2. | CsI-Tl | 4,71 | 550 | 450/~1 μs | 1,79 | 30–45 | yes | -30...+150 | 1-2 mm |
| 3. | $CaF_2$-Eu | 3,18 | 435 | 940 | 1,47 | 50 | no | -30...+150 | no |
| 4. | $Bi_4Ge_3O_{12}$ | 7,13 | 480 | 300 | 2,15 | 15–20 | rela-tive | -30...+150 | no |
| 5. | $Y_2SiO_5$-Ce | 4,45 | 420 | 20 | 1,8 | 45 | no | -30...+150 | no |
| 6. | $Lu_2SiO_5$-Ce | 7,4 | 420 | 20–40 | 1,82 | 375 | no | -30...+150 | no |
| 7. | $^6$Li-glass | 2,6 | 390–430 | 60 | 1,56 | 4–6 | no | | no |
| 8. | ZnSe-Mn | 5,42 | 585 | 1–10 | 2,6 | 4–6 | no | -60...+200 | no |
| 9. | ZnSe-Mn,Cu,Al | 5,42 | 630 | 1 μs | 2,6 | 6–8 | no | -60...+200 | no |
| 10. | $CdWO_4$ | 7,90 | 470-540 | 20/30 μs | 1,94 | 17–92 | no | -10...+100 | no |
| 11. | Plastic | 1,03 | 375–600 | 2–8 | 1,58 | 30 | no | 0...+30 | yes |
| 12. | CsI-Na | 4,51 | 420 | 630 | 1,84 | 85 | yes | -30...+150 | 1-2 mm |
| 13. | $BaF_2$ | 4,88 | 310 | 630 | 1,5 | 16 | relati-ve | -5...+200 | no |
| 14. | $Gd_2Si0_5$-Ce | 6,71 | 440 | 30–60 | 1,85 | 20–25 | no | -5...+200 | no |
| 15. | LiI-Eu | 4,08 | 470 | 1400 | 1,96 | 35 | yes | -5...+200 | no |
| 16. | ZnSe-Te | 5,42 | 610-640 | 3/~50 | 2,6 | 20,84 | no | -60...+200 | no |
| 17. | Fiber scintillation light guide | 6,4 | 400-510 | | 2,1-2,2 | 80 | no | -60...+200 | 50 m and more |

**References**


[ 1 ] U. Zscherpel, Film digitisation systems for DIR: Standards, Requirements, Archiving and Printing, Jour. of Non-Destructive Evaluation, 20 (2000) 53-56

[ 2 ] M. Rossi, F. Casali, S. V. Golovkin, V. N. Govorun, Digital radiography using an EBCCD-based imaging device, Appl. Radiation and Isotopes 53 (2000) 699-709

[ 3 ] E. Hell, W. Knüpfer, D. Mattern, The evolution of scintillating medical detectors, Nucl. Instr. and Meth. A 454 (2000) 40-48





SAMSUNG EX. 1002 - 1602/4148

[ 4 ] K. Stierstorfer, M. Spahn, Self-normalizing method to measure the detective quantum efficiency of a wide range of x-ray detectors, Med. phys. 26 (1999) 1312-1319

[ 5 ] http://www.dpix.com/products.html

[ 6 ] http://www.esrf.fr/experiments/ISG/SpecialDetectors/AreaDiffraction.php#SAXS

[ 7 ] J. M. Casagrande, A. Koch, B. Munier, P. de Groot, High Resolution Digital Flat-Panel X-Ray Detector- Performance and NDT Applications, 15th WCNDT, Roma 2000

[ 8 ] R. Geppert, Pixelsysteme für die Röntgendiagnostik, Dissertation, Uni Freiburg i. Brsg., 1998

[ 9 ] X. Llopard, M. Campbell, R. Dinapoli, D. San Segundo, E. Pernigotti, Medipix2, a 64 k Pixel readout chip with 55 μm square elements working in single photon counting mode, Proc. of the IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, San Diego, California, November 4-10, 2001, M7-4, accepted for publication in IEEE Trans.Nucl.Sci.

[ 10 ] G. C. Sun et al., Performances of epitaxial GaAs p/i/n structures for X-ray imaging, Nucl. Instr. and Meth. A 487 (2002) 102-106

[ 11 ] C. Hordequin, A. Brambilla, P. Bergonzo, F. Foulon, Nuclear radiation detectors using thick amorphous-silicon MIS devices, Nucl. Instr. and Meth. A 456 (2001) 284-289

[ 12 ] B. Shulgin, Fast inorganic scintillators, Proceedings of LUMDETR'91, Riga, Latvia, 1991, p.A3

[ 13 ] B.C. Grabmaier, New scintillators for X-ray detectors in computed tomography, ibid, p. D6

[ 14 ] A. Alybakov, M. Kidibaev, B. Shulgin et all, Inorganic scintillator (on the base of LiF-$UO_2(No_3)_2$, Avt.svidetelstvo SU, N1304584, 19.07.85.

[ 15 ] M. Kidibaev, A. Alybakov, L. Victorov, A. Kruzhalov, B. Shulgin, Inorganic scintillator (on the base of LiF-$UO_2(No_3)_2$-$CuF_2$) Avt.svidetelstvo SU, N1382206, 11.05.1986

[ 16 ] M. Kidibaev, A. Alybakov, B. Kenzhebaev, B. Shulgin et all, Thermoluminophor (on the base of LiF-U,Ti. Avt.svidetelstvo SU, N1570509. 0612.1988

[ 17 ] B. Shulgin, S. Gorkunova, V. Petrov, D. Shulgin, G. Pilipenko, V. Osipov, Some scintillation properties of $HgI_2$ single crystals, Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications. Delft, The Netherlands, 1995, p.459-461

[ 18 ] G.A. Mesyats, V.I. Solomonov, V.V. Osipov, S.G. Mikhaylov, B.V. Shulgin, V.L.Petrov, Scintillation materials for high current pulse e-beam registration (visualization), ibid, pp.469-471

[ 19 ] B. Shulgin, V. Solomonov, S. Mikhailov et all, Inorganic scintillator, Patent RU N2094823, 23. Feb. 1995

[ 20 ] V. Solomonov, B. Shulgin, V. Osipov et all, The particular features of pulse cathodoluminescent of $HgI_2$ , Pisma v Jornal Technical Physics, 1995, v.21, N10, p.29-33

[ 21 ] V. Pustovarov, B. Shulgin, E. Zinin et all, Parameters of fast luminescence of Be-P-glasses, Pisma v Jornal Technical Physics, 1996, v.22, p.19-22



SAMSUNG EX. 1002 - 1603/4148

[ 22 ] L. Zhukova, V. Zhukov, B. Shulgin, Yu. Makurin, Scintillation waveguide, Patent RU, N2154290, 11. May 1999

[ 23 ] B. Shulgin, T. Koroleva, V. Petrov, D. Raikov, L. Zhukova, V. Zhukov, Scintillation detector, Patent RU (for Application N2000128437 13. November 2000.)

[ 24 ] T.S. Koroleva, M.M. Kidibaev, A.A. Zhamangulov, M.K. Satybaldieva, S.A. Zhaparova, B.V. Shulgin, F.G. Neshov, V.Yu. Yakovlev, Scintillation, absorption and storage properties of (Li,Na)F-U,Me single crystals, First Int. Congress of Radiation Physics, High Current Electronics and Modification of Materials, Tomsk, Russia, 2000, p.436-439

[ 25 ] M.M. Kidibaev, T.S. Koroleva, S.A. Zhaparova, M.K. Satybaldieva, K. Musaev, A.A. Zhamangulov, G. Denisov, V. Pustovarov, D. Raikov, B.V. Shulgin, Effect of defect-intrinsic and impurity luminescence for scintillation crystals on the base of (Li,Na)F-U,Me, Sixth Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications, Chamonix, France, 2001, SM-P_23

[ 26 ] I.Ch. Akopjan, B.V. Novikov et all, Pisma v JETP, 1973, v.I7, N8, Pp.419-421

[ 27 ] G. Lutz, R. H. Richter, L. Strüder, Novel Pixel Detectors for X-ray Astronomy and Other Applications, 8th Pisa Meeting on Advanced Detectors, Elba, 2000

[ 28 ] E. L. Gingold et al., Development of a Novel High-Resolution direct Conversion X-ray Detector, Proc. of SPIE Vol. 3977 (2000)

[ 29 ] R. Irsigler, X-ray Imaging Using a 320 x 240 Hybrid GaAs Pixel Detector, IEEE Trans. on Nucl. Science 46 (1999) 507-512

[ 30 ] P. G. Pelfer et al., Present status and perspectives of the radiation detectors based on InP materials, Nucl. Instr. and Meth. A 458 (2001) 400-405

[ 31 ] G. Zentai et al., Large area Mercuric Iodide X-Ray Imager, Proc. of the SPIE 4682, Medical Imaging, 592 (2002)

[ 32 ] R. Göppert, Galliumarsenid CCD-Röntgensensoren, PhD-Thesis, University of Freiburg i. Brsg., 1999

[ 33 ] http://www.uni-siegen.de/~ihe/forschung/tfa-technologie.htm

[ 34 ] J. Banhart, H. Stanzick, L. Helfen, and T. Baumbach, Metal foam evolution studied by synchrotron radioscopy, Appl. Phys. Lett. **78**, 1152-1154 (2001)

[ 35 ] H. Stanzick, M. Wichmann, J. Weise, L. Helfen, T. Baumbach, J. Banhart, Process Control in Aluminum Foam Production Using Real Time X-Ray Radioscopy, Advanced Engineering Materials 4 (2002) 814-823

[ 36 ] D. Lübbert, T. Baumbach, J. Härtwig, E. Boller, and E. Pernot, μm-resolved high resolution X-ray diffraction imaging for semiconductor quality control, Nucl. Instr. Meth. B **160** 521-527 (2000)

[ 37 ] J. Banhart, H. Stanzick, L. Helfen, T. Baumbach, K. Nijhof, Real-time x-ray investigation of aluminium foam sandwich production, Adv. Eng. Mater., 3 , 2001, 407

# A High Speed 4 Megapixel Digital CMOS Sensor

Alex Krymski

Alexima, 1028 N Lake Suite 204, Pasadena, CA 91104, USA
krymski@alexima.com

Abstract

We developed, fabricated and characterized a shuttered 4 Mpixel digital CMOS sensor running at the rate over 400 Frames/s. This paper discusses the pixel, the column ADC and the data readout architecture. The sensor delivers over 1.8 GPix/s of data at the maximum clock rate of 120 MHz. We also discuss the techniques implemented in the chip to reduce electronic noises.

The closest published sensor is a 4 Mpixel sensor developed by Photobit Technology [1], and which has become a popular product to machine vision and motion capture industries. The chip reported here achieves better functionality (shutter replacing rolling shutter, 2X frame rate, less column f.p.n., less electronic noise) with different circuits.

A simplified schematic of one column including the pixel, the column amplifier, and the ADC is drawn in Fig.1.

The conventional 5T shutter pixel based on a regular (non-pinned) photodiode can not have good dark uniformity because the switches resetting the photodiode and the pixel memory have statistically different feedthrough. The responsivity of the pixel is reduced to approximately a half of the photodiode responsivity because of the charge sharing between the photodiode and the pixel memory.

These disadvantages were addressed when designing a T-shape 5T shutter pixel which has a common reset switch for the photodiode and the memory, the solution that removes some of the fixed pattern noise. Responsivity was also improved almost twice because the pixel topology allows charge transfer rather than charge sharing. Implemented pixel was based on a traditional photodiode, so we observed some small-signal nonlinearity even when using flushing of the pixel. The non-linearity comes from the tail of the subthreshold current during the charge transfer through the transfer gate. An incomplete transfer should also give rise to the photodiode kTC noise. Implementing the photodiode as a pinned photodiode would improve the pixel linearity and should also remove this component of kTC noise.

The column ADC implemented in the chip is of the successive-approximation type [2], same as of the prototype sensor [1], however it is built of different components. Instead of an offset-reduction calibration DAC in each column, the new ADC extensively uses auto-zeroing. To achieve both good f.p.n. suppression and short decision time (e.g. 10 ns), the autozeroing comparator is made of a 3-stage offset-canceling pre-amplifier (similar to the one from reference [3]) and the reconfigurable dynamic latch which also uses an auto-zeroing for its offset reduction while in reset state. As a result, column f.p.n. was removed to the level non-detectable in the measurements. Instead, we started observing column f.p.n. from the source we did not expect before. The f.p.n. came from the ADC offset circuit generating the offset in each column with small area capacitor. The more bias is applied to the capacitor the more the offset is, and the more is the nonuniformity of the offset.

During the ADC operation, the data is stored in column ADC registers. To increase the readout data rate from the registers, we split the readout into 4-quadrants (Fig.2.). Register bit lines and the data lines were



SIONYX1403000018.0086

SAMSUNG EX. 1002 - 1605/4148

thereby shortened by the factor of 2 and this was one of the techniques to increase the throughput from the chip twice compared to the prototype chip. To avoid clock skew issues driving the controls to the ADCs and the registers from both left and right, the clock is applied separately to the bottom and the top of the chip to I/O pads which are in the center of the top I/O pad frame and the bottom one, respectively.

We implemented several techniques in the sensor to carry out the experiments on electronic noise reduction.

A pseudo differential pixel readout was the first technique. Our column amplifier was built as a fully differential one while the pixel remained essentially single-ended. To verify pseudo-fully-differential pixel readout, an auxiliary circuit generated a copy of the ground noise with no signal. This copy was fed into the reference input of the column amplifier with the timing identical to the pixel readout. Two different noise reference generation solutions were tried with approximately same result.

The second technique was in reducing transient currents in digital circuits of the column ADCs. Instead of typically used SRAM cells we used DRAM cells to store the data and to control the status of the ADC conversion capacitors.

The third technique to reduce electronic noises was the supplying of the substrate of the ADC digital circuits with analog ground.

The combination of the three techniques gave a good overall result. The electronic noise which typically shows as a row-wise noise, did not come up, whereas it was a big issue in the sensors we developed using the previous sensor technology [1]. It remains unclear which technique contributed into the noise reduction the most.

There also was one negative outcome from the ground noise experiment- a worsening of the yield of the column ADCs, somewhat we never experienced before with the previous ADC topology. The yield loss was proven to be attributed to the leakage from some column DRAM cells, facilitated with the digital ground bounces. In average, one ADC in a thousand was failing. When running corner lots, the yield has been higher for slow-slow transistor models. With little redesign of DRAM cells this yield issue can be completely solved with no impact on the achieved substrate noise rejection.

The results of the sensor characterization are summarized in Table 1, and Fig.4 presents a minimally color-corrected JPEG-compressed image from the sensor.

## References

1. A. Krymski, N. Bock, N. Tu, D. Van Blerkom and E. Fossum "A High- Speed, 240- Frames/s, 4.1-Mpixel CMOS Sensor", IEEE Trans. Electron Devices, Vol.50, 2003, pp.130- 135.
2. R. E. Suarez, P. R. Gray, and D. A. Hodges "All- MOS Charge Redistribution Analog-to-Digital Conversion Techniques- Part II," IEEE J. Solid-St. Circuits, Vol 10, pp. 379-385, 1975.
3. P. E. Allen, CMOS Analog Circuit Design. Oxford University Press, 2002, pp. 483- 485.



SIONYX1403000018.0087

SAMSUNG EX. 1002 - 1606/4148

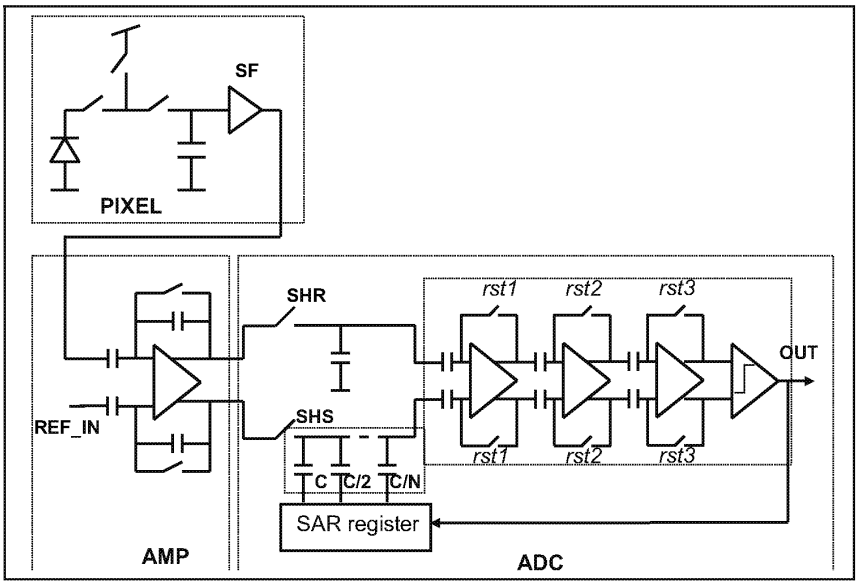



Fig.1. Pixel and column readout simplified schematic

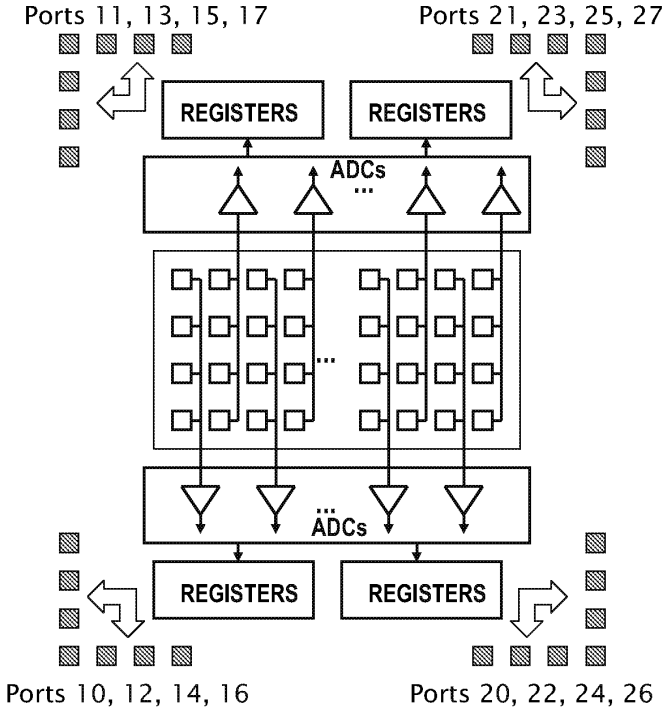



Fig.2. Readout architecture of the 4 Mpixel sensor



SIONYX1403000018.0088

SAMSUNG EX. 1002 - 1607/4148



Fig.3. A sample picture taken with the 4 Mpixel sensor, with minimum color correction

Table 1

| | |
|---|---|
| Process | 0.25um 1P4M |
| Array size | 4.1Mpix, 2368x1728 |
| Pixel | 7um 5T shutter, T-type |
| Output | 16 ports x 10 bit |
| Max clock rate | 120 MHz |
| Max frame rate | 440 Fps @ full resolution |
| Power | <1.5W |
| Full well/ noise | 25,000e-/30e- |
| Responsivity | 4V/Lux*s @550nm |
| DSNU | 150e- rms |



SIONYX1403000018.0089

SAMSUNG EX. 1002 - 1608/4148

# GETTERING IN HIGH RESISTIVE FLOAT ZONE SILICON WAFERS FOR SILICON DETECTOR APPLICATIONS*

Z. Li and H. W. Kraner

Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973

## Abstract

Experiments on intrinsic gettering of high resistivity float-zone silicon wafers used for silicon position sensitive detectors lead to reduction of detector leakage current. Minority carrier life-time of gettered Si wafers was increased and measurements of C-V characteristics of gettered Si wafers also indicate that the gettering process produces an improved $SiO_2$/Si interface. Intrinsic gettering was also compared with As-implanted back side gettering, and found to be superior in this case.

## Introduction

Gettering techniques have been widely used in recent years in VLSI technology to remove impurities and defects from the active regions of semiconductor devices. The technique termed extrinsic gettering introduces impurity sinks on the back of silicon wafers by external means, such as ion implantation [1], epitaxial misfit dislocations [2] or surface damage. Intrinsic gettering, on the other hand, uses oxygen precipitates grown during the heat treatments to remove defects from active regions of the semiconductor device. However, intrinsic gettering has been found to be successful only in Czochralski-grown (CZ) silicon, where high oxygen content exists ($\sim 10^{18}$ $cm^{-3}$), [3] until recently when Nauka et al. found that, in an $O_2$ + HCl ambient, intrinsic gettering of Float-Zone (FZ) silicon can also be achieved [4,5]. In FZ material, intrinsic gettering is based on a delicate dynamics of vacancy injection and removal [5]. High resistivity FZ silicon has been frequently used for detectors in the high energy physics [6,7]. In the application of silicon drift chambers and other double-sided detectors, it is important to preserve both sides of the silicon surfaces for the detector fabrication. Intrinsic gettering can be suitable for these applications. In this paper, we will report our preliminary results of intrinsic and extrinsic getterings of high resistive (~2-4 kΩcm) FZ silicon wafers for the application to silicon position sensitive detectors.

## Experimental Method

Materials used in this work are n-type TOPSIL <111> and n-type Wacker <111> silicon wafers. Resistivity is about 4 kΩ cm for TOPSIL Si wafers and about 2 kΩcm for Wacker Si wafers. All wafers were given a standard cleaning before oxidation. TOPSIL Si wafers were oxidized into three different groups prior to any other processing steps:

Oxide A: Straight oxidation in an $O_2$ ambient, followed by an anneal in the forming gas (4% $H_2/N_2$) at the oxidation temperature. The oxide thickness for this group of oxides is about 3000 Å.

*This research was supported by the U. S. Department of Energy: Contract No. DE-AC02-76CH00016.

Oxide B: Three-step oxidation (1170°C for 6 hours, then 700°C for 18 hours, and then 1000°C for 6 hours) following Nauka's procedure except the oxidation ambient was 4% TCA (trichlorethane) + 96% $O_2$ [5-6]. Oxide thickness for this group of oxides is about 5000 Å.

Oxide C: A modified three-step oxidation in an 1.9% TCA + 98.1% $O_2$ ambient. This oxidation procedure yields an oxide thickness of about 4500 Å.

The second and third oxidation procedures (Oxide B and Oxide C) are typical intrinsic gettering procedures. The first high temperature step in a TCA + $O_2$ ambient is believed to cause extraction of Si interstitials (or injection of Si vacancies) [6], resulting in a denuded zone beneath the surface. The low temperature step in the middle allows nucleation of precipitates of Si interstitials. The final high temperature step causes formation of precipitates in the bulk and gettering of defects from the surface region.

After oxidation, TOPSIL Si wafers were then either arsenic (As) ion-implanted and annealed in $N_2$ at 800°C to activate the dopant, or phosphorus-diffused, on the backside of the wafers. This step is to form a $n^+$ layer on the backside of the Si wafers for I-V study and detector applications. Because of the low diffusion temperature and short time in the step of the formation of $n^+$ layer, it is believed that this step caused little backside extrinsic gettering. Thus, TOPSIL Si wafers were used to study the effect of intrinsic gettering on the characteristics of devices made on high resistive materials. A schematic describing the processing steps for TOPSIL <111> Si wafers is shown in Fig. 1.

Processing steps for n-type Wacker <111> Si wafers are shown in Fig. 2. Some wafers were As ion-implanted on the back side prior to oxidation. These ion-implanted wafers, along with some control wafers (wafers with no ion implantation), were then oxidized into Oxide A and Oxide C with the same oxidation parameters as described before. This group of Si wafers were used to study the combined effect of extrinsic and intrinsic gettering.

The capacitance-voltage (C-V) technique was used to determine the flat-band voltage and stretch-out of MOS structures made on various oxides. Minority carrier generation life-times of various Si wafers were carried out by using transient capacitance response technique (C-T) on those MOS structures [8-10]. The surface photovoltage technique was used to determine minority carrier diffusion length, using a Schottky diode structure with Pd as the metal contact.

## Results and Discussions

### Intrinsic Gettering

As stated before, TOPSIL Si wafers, oxidized into three different oxides (A, B, and C), were used in this portion of the

0018-9499/89/0200-0290$01.00 © 1989 IEEE

Authorized licensed use limited to: Penn State University. Downloaded on May 26, 2009 at 15:38 from IEEE Xplore. Restrictions apply.

SIONYX1403000018.0090

SAMSUNG EX. 1002 - 1609/4148

study. To monitor oxide qualities such as the contents of various oxide charges and interface states charges, C-V characteristics of an Al-gate MOS structure made on each oxide were measured. Figure 3 shows an example of the results of such measurements on Oxide A, B, and C with an As-implanted back for an ohmic $n^+$ contact. As demonstrated in the figure, Oxide C (our modified three-step oxide) has a smaller C-V stretch-out as compared with the control oxide (Oxide A), indicating a lower interfacial state density at the $Si/SiO_2$ interface [10]. On the other hand, C-V stretch-out for Oxide B (unmodified three-step oxide) is much larger than that of the control oxide, oxide A. This is probably caused by the high Cl content in the oxidation ambient. It is noticed, however, that flat band voltage shifts, $\Delta V_{FB}$, are larger for Oxide C and Oxide B as compared with Oxide A, suggesting larger oxide charges including mobile ions in Oxides B and C. This oxide charge could be introduced in an uncontrollable fashion during the implantation of arsenic after oxidation. This point is supported by the smaller $\Delta V_{FB}$ for oxides (A, B, and C) with P-diffused $n^+$ back, as it is shown in Table I.

The data in Fig. 4 demonstrates the transit response of MOS structures made on the three oxides with As-implanted backs, from which one can obtain information of minority carrier generation life-time ($\tau_g$) of the Si wafers [8-10]. At $t = 0^-$, the MOS structures were biased in accumulation (positive bias on the metal gate). A large negative bias (V = -20 volts in this study) was applied at $t = 0$ (to $t \to \infty$). This causes deep depletion initially in the Si substrate since minority carriers have finite generation time to establish an inversion layer, and capacitance is at its minimum $C(t=0) = C_i$. As time progresses, enough minority carriers would finally be generated to cause inversion at the $Si/SiO_2$ interface, and capacitance is at its maximum $C(t \geq t_F) = C_F$. Minority carrier generation time $\tau_g$ is generally a function of $t_F$. A simple approximation is given as [10]:

$$\tau_g = \frac{n_i}{8N_D} \frac{C_F}{C_{ox}} \left(1 + \frac{C_i}{C_F}\right)^2 t_F \qquad (1)$$

where $N_D$ is the doping density, $n_i$ the intrinsic carrier density ($n_i(Si) = 1.0 \times 10^{10}$ cm$^{-3}$ at 23°C) and the $C_{ox}$ the oxide capacitance.

Table I summarizes C-V, I-V, surface photovoltage, and minority carrier generation life-time on all three oxides. It is observed that minority carrier generation life-time, or diffusion length, improves greatly, as compared with control wafers of Oxide A, when the third oxidation (Oxide C) procedure was employed. For example, $\tau_g$ in Oxide C is about 524 $\mu$s, a 50% increase from that of Oxide A. This improvement of the wafer quality is also supported by data on the leakage currents, also shown in Table I, of p-i-n junction detectors made on the corresponding oxides. In fact, leakage current density of detectors made on Oxide C is almost one order of magnitude smaller than that of detectors made on Oxide A.

The dark current (or leakage currents) density of a p-i-n junction can be expressed as follows [12]:

$$J_{dark} = \frac{qn_iW}{2\tau_g} + \frac{qD_p}{L_p} \frac{n_i^2}{N_D} + \frac{qS_0n_i}{2} \qquad (2)$$

where W is the depletion width, $D_p$ the diffusion coefficient for holes, $L_p$ the diffusion length for holes, and $S_0$ the surface recombination velocity. The first term in Eq. (2) is bulk generation current in the depletion layer. The second term is diffusion current at the depletion edge, and the third term is surface generation current. For Si, with a large $n_i$, diffusion current can generally be neglected. Thus, Eq. (1) can be rewritten as:

$$J_{dark} = \frac{qn_iW}{2\tau_g} + \frac{qS_0n_i}{2} \qquad (3)$$

The dark current density of a Si p-i-n junction is therefore the combination of bulk generation current in the depletion and the surface (or interface) generation current.

For the gettered detectors made on Oxide C, minority carried generation life-time $\tau_g$ is larger and interface states density is smaller than those of ungettered detectors made on Oxide A, resulting in a much lower overall leakage current density, as it is shown in Table I. We note that bulk generation current is the dominant term in Eq. (3) for p-i-n detectors made on oxide C.

It is noticed that oxides in the group of Oxide B have large C-V stretchout (Fig. 3 and Table I), indicating high interfacial state density at the $Si/SiO_2$ interface, about $10^{11}$ cm$^{-2}$. It is thus possible that high leakage current density observed here are surface leakage current via interface states.

Intrinsic Gettering and Extrinsic Gettering

In this portion of the study Wacker n-type <111> Si wafers were used. This work is aimed to compare intrinsic and extrinsic gettering using As backside implantation and their combined effect on high resistive FZ silicon wafers. For extrinsic gettering, arsenic ions were implanted on the back side of Si wafers prior to any high temperature treatment such as oxidation. Our modified three-step oxidation (Oxide C) was employed for intrinsic gettering, which permits temperatures up to 1100°C.

Table II summarizes data of minority carrier generation life-time and C-V characteristics of gettered (intrinsic and extrinsic) and ungettered Si wafers. As one immediately sees, intrinsic gettering improves minority generation life-time by a factor of five from 129 $\mu$s to 720 $\mu$s. On the other hand, extrinsic gettering alone using As ion-implantation has little effect in improving minority carrier life time, from 129 $\mu$s to about 160 $\mu$s, an increase of ~25%. Though the energy that goes into this nuclear process is highest for As amount a numbers of ion species, As implantation creates lowest residual disorder after 1000°C temperature treatment [12]. It is believed that it is essential to have a high residual disorder for an efficient extrinsic gettering [12]. It is clear that in order to get higher gettering efficiency from ion implantation, extra processing steps (other than As-implanted $n^+$ back) may be needed. One example is to use a high dose Ar implantation to create high residual disorder [12].

In the case of intrinsic gettering plus extrinsic gettering, oxidation C was performed on As-implanted Si wafers. Minority carrier generation life-time improved about 35%, from 720 $\mu$s for control wafers to 972 $\mu$s for gettered (intrinsic and extrinsic) wafers. This gettering efficiency is approximately the same as that in the case of extrinsic gettering alone.

It should be mentioned that a sputtered a-Si layer on the back side of Si wafers was found to have little or no gettering effect in this study. This ineffectiveness could result from either little disorder being introduced during the sputtering process or the disorder was totally annealed out via solid phase epitaxial, [13] leaving little residual disorder for gettering to take place. This is, however, still a preliminary finding and more work needs to be done in order to obtain conclusive results.

Authorized licensed use limited to: Penn State University. Downloaded on May 26, 2009 at 15:38 from IEEE Xplore. Restrictions apply.

SIONYX1403000018.0091

SAMSUNG EX. 1002 - 1610/4148

## Conclusion

An intrinsic gettering techniques for FZ-zone high resistive silicon using TCA+$O_2$ ambient has been described. It is found that this intrinsic gettering process improves minority carrier gencration life-time and $SiO_2$/Si interface properties, leading to the reduction of leakage current of p-i-n detector configuration. Direct comparisons of intrinsic gettering and extrinsic gettering using As ion-implantation have been made. Intrinsic gettering is found to be the dominant process in this study.

## References


1. S. J. Pennycook, J. Arayan, and J. Culbertson, "Transient Enhanced Diffusion and Gettering of Dopants in Ion Implanted Silicon," in Impurity Diffusion and Gettering in Silicon, editors R. B. Fair, C. W. Pearce, and J. Washburn, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 36, 151 (1985).

2. Ali S. M. Salin, W. Maszard, H. J. Kim, and G. A. Rozgonyi, "Extrinsic Gettering with Epitaxial Misfit Dislocations," in Impurity Diffusion and Gettering in Silicon, editors R. B. Fair, C. W. Pearce, and J. Washburn, Mat. Res. Symp. Proc. 36, 61 (1985).

3. Robert A. Craven, "Internal Gettering in Czochralski Silicon," in Impurity Diffusion and Gettering in Silicon, editors R. B. Fair, C. W. Pearce, and J. Washburn, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 36, 159 (1985).

4. K. Nauka, J. Lagowski, and H. C. Gatos, "Intrinsic Gettering in Oxygen Free Silicon," in Impurity Diffusion and Gettering in Silicon, editors R. B. Fair, C. W. Pearce, and J. Washburn, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 36, 175 (1985).

5. K. Nauka, J. Lagowski, and H. C. Gatos, and O. Ueda, "New Intrinsic Gettering Process in Silicon Based on Interaction of Silicon Interstitials," J. Appl. Phys., 60 (2), 615 (1986).

6. R. Beuttenmuller, V. Bisi, E. Chesi, R. P. Di Nardo, M. J. Esten, P. Giubellino, H. W. Kraner, T. W. Ludlam, F. Piuz, V. A. Polychronakos, V. Radeka, L. Ramello, R. Roosen, and A. Tschulik, "Silicon Position Sensitive Detectors for the HELIOS (NA34) Experiment, 4th European Symp. Semicond. Detectors, March 3, 1986, Nucl. Instr. & Meth. A253 (1987) 500-510.

7. R. Beuttenmuller, E. Chesi, M. J. Esten, H. W. Kraner, T. W. Ludlam, F. Piuz, V. A. Polychronakos, V. Radeka, A. Tschulik, and J. van Dijk, "The Development and Testing of a Silicon Trigger Detector with 400 Elements for the HELIOS (NA34) Experiment," IEEE Nucl. Sci. Symp., San Francisco, CA, October 22, 1985, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-33 (1986) 1045-1050.

8. E. H. Nicollian and J. R. Brews, MOS Physics and Technology (John Wiley and Sons, New York, 1982), p. 410.

9. D. K. Schroder and J. Guldberg, "Interpretation of Surface and Bulk Effects Using the Pulsed MIS Capacitor," Solid State Electronics, 14, 1285 (1971).

10. A. S. Grove, Physics and Technology of Semiconductor Devices, (John Wiley and Sons, New York, 1967).

11. T. E. Seidel, R. L. Meek, and A. G. Cullis, "Direct Comparison of Ion-damage Gettering and Phosphorous-diffusion Gettering of Au in Si," J. Appl. Phys. 46, 600 (1975).

12. L. Csepregi, J. W. Meyer, and T. W. Sigmon, "Regrowth Behavior of Ion-implanted Amorphous Layers <111> Silicon," Appl. Phys. Lett. 29, 92 (1976).


Authorized licensed use limited to: Penn State University. Downloaded on May 26, 2009 at 15:38 from IEEE Xplore. Restrictions apply.

SIONYX1403000018.0092

SAMSUNG EX. 1002 - 1611/4148

TABLE I. Summary of Effects of Various Gettering on the Properties of Si and $SiO_2$ Substrates.

| Treatment | Oxide A | | Oxide B (in $TCA/O_2$) | | Oxide C (in $TCA/O_2$) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Measurement | As Implanted $n^+$-back | P-Diffused $n^+$-back | As Implanted $n^+$-back | P-Diffused $n^+$-back | As Implanted $n^+$-back | P-Diffused $n^+$-back |
| Minority Carrier Generation Life-Time $\tau_g$ ($\mu$s) ($\pm$20%) | 358 | 153 | 312 | 113 | 524 | 432 |
| C-V Stretchout $\delta$V(Volt) | 1.0 | 0.9 | 1.9 | 2.5 | 0.65 | 0.9 |
| Interface States Density $N_{ss}$ ($cm^{-2}$) | $4.8\times10^{10}$ | $4.3\times10^{10}$ | $9.1\times10^{10}$ | $1.2\times10^{11}$ | $3.1\times10^{10}$ | $4.3\times10^{10}$ |
| Flat-Band Shift $\Delta V_{FB}$(Volt) | -7.2 | -4.2 | -14.1 | -9.0 | -9.3 | -4.3 |
| Diffusion Length $L_p$ ($\mu$m) | 180.4 | 123.0 | 189.4 | 161.3 | 193.5 | 192.3 |
| p-i-n Junction Leakage Current Density J ($Amp/cm^2$) | $1.5\times10^{-7}$ | --- | $10^{-3}$ | --- | $2.0\times10^{-8}$ | --- |

Table II. Comparison of Intrinsic Gettering and Extrinsic Gettering

| | Oxide C (Intrinsic Gettering) | | Oxide A (Straight Oxidation) | |
|---|---|---|---|---|
| | Control (Intrinsic) | As-implanted (Intrinsic and Extrinsic) | Control (Control) | As-implanted (Extrinsic) |
| $\tau_g$($\mu$s) ($\pm$20%) | 720 | 972 | 129 | 160 |
| $\Delta V_{FB}$(V) | -3.85 | -4.2 | -5.1 | -6.5 |
| $\delta$V(V) | 0.6 | 0.8 | 0.4 | 0.5 |

Authorized licensed use limited to: Penn State University. Downloaded on May 26, 2009 at 15:38 from IEEE Xplore. Restrictions apply.

SIONYX1403000018.0093

SAMSUNG EX. 1002 - 1612/4148

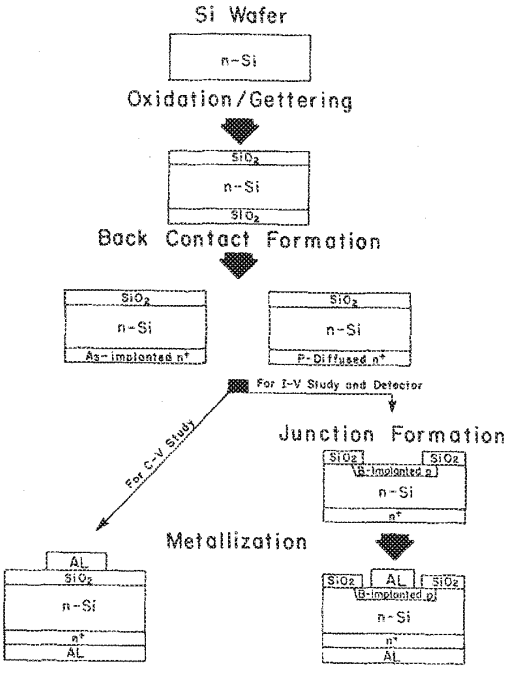



Figure 1. Processing steps for Si wafers used in intrinsic gettering study.

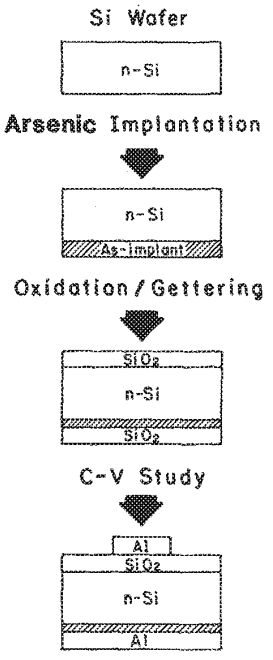



Figure 2. Processing steps for Si wafers used in intrinsic and extrinsic study.

Authorized licensed use limited to: Penn State University. Downloaded on May 26, 2009 at 15:38 from IEEE Xplore. Restrictions apply.

SIONYX1403000018.0094

SAMSUNG EX. 1002 - 1613/4148

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Sensors and Actuators A 112 (2004) 351–359
SENSORS AND ACTUATORS A PHYSICAL
www.elsevier.com/locate/sna

# Design and simulation of an uncooled double-cantilever microbolometer with the potential for ~mK NETD

Biao Li*

*Fraunhofer USA Center for Manufacturing Innovation and Boston University, Brookline, MA 02446, USA*

Received 7 June 2002; received in revised form 13 December 2003; accepted 20 January 2004

**Abstract**

A new concept for uncooled infrared (IR) imaging with a double-cantilever microbolometer structure has been proposed. The approach has the potential of reaching a noise equivalent temperature difference (NETD) in the millikelvin range. The proposed microbolometer architecture comprises a thermally sensitive bimaterial element that controls the position of two capacitor plates coupled to the input of a low noise MOS amplifier. The top and the bottom plates of the sensing capacitor are composed of two overlapped free-standing bimaterial cantilever beams. The bimaterial element with maximum difference in thermal expansion coefficients will convert heat into mechanical movement. The orientation of the bimaterials for the top and the bottom cantilever beams is such that the metal layer on the bottom cantilever beam faces the metal layer on the top cantilever beam. IR irradiation will result in a deflection of the double-cantilever beams in opposite directions, enabling a large change in the sensing capacitor. Residual stress and curvature in each layer can be modified by an ion implantation technique. The advantages of the pixel design include extremely high sensitivity and low noise. In addition, the absorption of incident infrared irradiation can be enhanced dramatically by the aid of a resonant cavity configuration between the top and bottom plates. The design and manufacture of double-cantilever microbolometers are very flexible since the resonant cavity and the sensing capacitor gap are realized using two separate sacrificial layers. The effects of sensing capacitor gap distance, leg length, and bimaterial thickness on the microbolometer performance have also been investigated.
© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Microbolometer; Noise equivalent temperature difference (NETD); Bimaterial cantilever; Thermomechanical response; Stress modification; Infrared absorption spectra

## 1. Introduction

Infrared (IR) detectors have extensive medical, industrial, military, and commercial applications [1]. Broadly, they can be classified as either photonic detectors or thermal detectors. The class of photonic detectors has fast response time and low noise equivalent temperature difference (NETD) [2], but requires the devices to be kept at a reduced temperature (~80 K) to minimize the effects of internal thermal noise. The high cost of cryogenic IR cameras has limited their use to primarily scientific research and military applications.

Without the cooling system, IR cameras can have 20 times power reduction, 10–100 times size reduction, and 10 times cost reduction. Currently, two types of uncooled IR camera, i.e. resistive microbolometer and pyroelectric detector arrays, are commercialized. Both have demonstrated NETD of less than 20 mK [3] and 50 mK [4], respectively, and response time in the millisecond range. Further improvement of the performance of these detectors, however, is limited by the fundamentals of the temperature coefficient of resistance (for resistive microbolometers) or the pyroelectric coefficient (for pyroelectric detectors), as well as high noise level.

Recent advances in micro-electro-mechanical systems (MEMS) have led to the development of uncooled single-cantilever microbolometer arrays, which function based on the bending of a bimaterial beam upon absorption of optical energy. The reported NETD for the cantilever type thermal detectors range from 5 K to 5 mK [5–7]. However, their manufacturability, planarity and reliability have been inadequate in systems. The released cantilever structures are always bent up due to the imbalance residual stress. In addition, the theoretical prediction indicates that the sensitivity of the cantilever microbolometer is inversely proportional to the gap distance between the cantilever and the substrate. Small gaps result in high performance,

* Tel.: +1-617-353-1895; fax: +1-617-353-1896.
*E-mail address:* biaoli@bu.edu (B. Li).

0924-4247/$ – see front matter © 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.sna.2004.01.031

SIONYX1403000018.0095

SAMSUNG EX. 1002 - 1614/4148

however, experimental results show that small gaps also lead to severe problems caused by stiction and sacrificial layer remaining in the released structure.

In this paper, we proposed a double-cantilever microbolometer array for IR imaging. Such uncooled IR imaging system has the potential of reaching NETD in the millikelvin range which is competitive with the best cryogenic ones.

## 2. Principle of double-cantilever microbolometer

The double-cantilever microbolometer thermal imaging system employs arrays of thermally sensitive micro-machined bimaterial elements. Each pixel in the arrays consists of two overlapping bimaterial cantilever beams that bend in opposite directions as their temperature rises due to absorption of incident infrared radiation. Figs. 1a and 2 show the essential structures in a cross-section, top view and side view of a single pixel. The top and bottom plates of a sensing capacitor are composed of two overlapped free-standing bimaterial cantilever beams. The orientation of the bimaterials for the top and bottom cantilever beams is such that the metal layer on the bottom cantilever beam faces the metal layer on the top cantilever beam. A thin NiCr (90/10) IR absorption layer (not shown in Fig. 2) is deposited on the surfaces of both cantilever beams [8]. The bimaterial element with maximum difference in thermal expansion coefficients converts heat into mechanical movement. Since the metal layers on double-cantilever beams are designed to face each other, IR irradiation will result in a deflection of the double-cantilever beams in opposite directions, enabling a large change in the sensing capacitor. As each layer flexes due to differential thermal expansion, it will enable control of the position of individual capacitive plates coupled to a low noise MOS amplifier (Fig. 1b). In the design, thermally isolated support legs prevent the heat from being shunted down to the substrate, while the electrical connection on the top of the thermal insulator is highly optimized, having minimum impact on the thermal resistance.

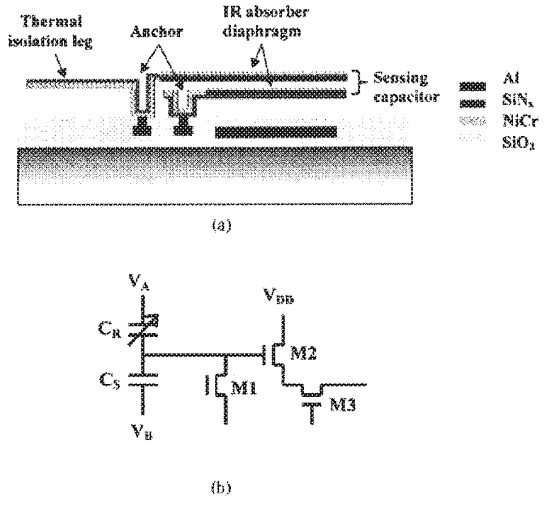



Fig. 1. (a) Cross-section of a pixel showing the major elements and materials of the double-cantilever microbolometer structure. (b) Circuit diagram of the amplifier and the addressing circuit at each pixel.

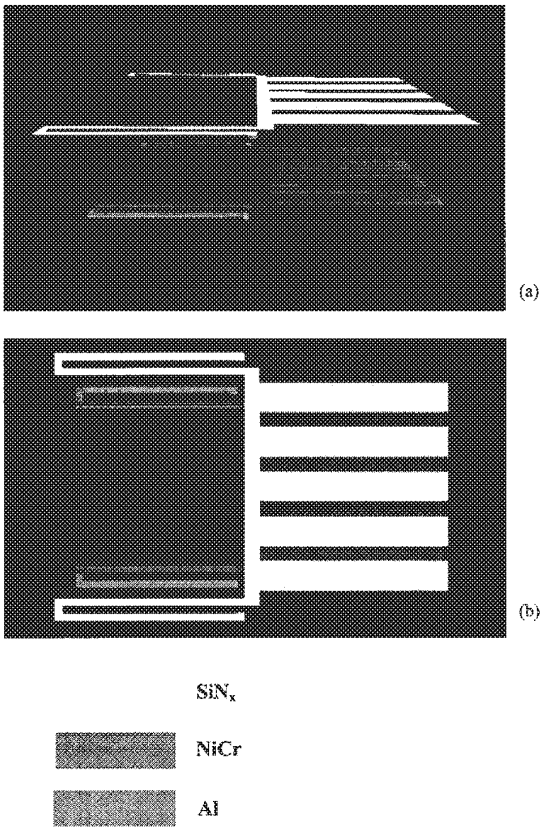



Fig. 2. The exploded top view (a) and side view (b) of the double-cantilever microbolometer structure. A thin IR absorber layer on the top cantilever surfaces is not shown.

Highlights of the advantages of the proposed double-cantilever microbolometer are as follows:

(a) *Extremely high sensitivity*: The temperature-induced capacitance change in the double-cantilever structure is about two times larger than that in a single-cantilever structure. As shown in Section 4, NETD is ~13 and ~8 mK for single and double-cantilever microbolometers, respectively. Moreover, there is no additional dielectric layer between the metal plates of sensing capacitor, and double-cantilever beams can be manufactured flat rather than curved—all these further increase the detectivity.

SIONYX1403000018.0096

SAMSUNG EX. 1002 - 1615/4148

(b) *Low noise level*: Since Johnson noise is negligible, the total noise of the cantilever-based microbolometer is about an order of magnitude lower than the resistive microbolometer.
(c) *High image quality with pixel-by-pixel image-correction capability*: In Fig. 1b, the relative amplitude of $V_B$ and $V_A$ can be used to adjust the offset at each pixel. $V_A$ itself can be used to adjust the gain at each pixel.
(d) *Excellent IR absorption*: The incident IR light is absorbed by the overlapped top and bottom cantilevers that result in the sensing capacitance change. The resonant cavity with a $\lambda/4$ gap is designed in order to increase the IR absorption efficiency [7].
(e) *True design and manufacturing flexibility*: The thickness of the first sacrificial layer (between the substrate and the bottom cantilever) is ~2.5 μm for the purpose of forming a $\lambda/4$ resonant cavity, whereas the thickness of the second sacrificial layer (between the double-cantilever beams) is designed to be less than 0.5 μm for the purpose of improving the sensitivity.
(f) *Robust and IC foundry process compatibility*: The proposed fabrication processes are completely compatible with existing IC–MEMS manufacturing processes and thus will enhance product reliability and manufacturability.

## 3. Concept evaluation

The requirements of the cantilever microbolometer design include the following: (i) the pixel's temperature rise must be maximized, and (ii) the thermomechanical response must be optimized for a given incident flux of IR under the constraints of the predetermined pixel size. In addition, in order to achieve real-time detection, the thermal time constant of the pixel must be compatible with the frame rate of an imaging system. To optimize the system performance, material selection, thermal design, thermomechanics, pixel stability and noise are important issues that need to be carefully balanced.

### 3.1. Material selection

The double-cantilever microbolometer structure consists of three parts: IR absorber, thermal isolation and bimaterial actuation. Table 1 lists the thermophysical properties of some material candidates for each part.

(a) *IR absorber*: Low stress $SiN_x$ [10,11] and thin NiCr layer [8] are chosen because they can absorb IR effectively in the range of 8–14 μm.
(b) *Bimaterial actuation*: Two materials shall have a large mismatch in coefficients of thermal expansion (CTE). PECVD low stress $SiN_x$ and Al seem to be good candidates as the bimaterial pairs.
(c) *Thermal isolation*: The thermal conductivity of the two materials must be low. Based on Table 1, SiC, $SiN_x$ and NiCr can be used.

In addition, the candidate materials must be compatible with micro-fabrication processes, have low-residual stress in thin films, and possess good chemical inertness.

### 3.2. Infrared absorber

Both metal and semiconductors can be used as an infrared absorber material for IR detectors [8,10,11]. However, the complete infrared absorption spectra of IR absorbing materials for uncooled microbolometer system are little studied. Based on the optical constants of metals [13] and semiconductors [8], we calculated the infrared absorption spectrum of the typical IR absorber materials, i.e. Al, Au, Ni and $SiN_x$ using a transfer matrix theory [14]. Fig. 3a illustrates the calculated infrared absorption spectra of Al, Au, Ni (5 nm thick) and $SiN_x$ (1 μm thick) on a silicon substrate. To reduce dramatic reflection in thick metal films, a very thin metal layer is required for optical absorption due to its high refractive index. As for the $SiN_x$ film with a small $k$ (the imaginary part in the refractive index), the film thickness must be more than ~1 μm (the optical penetration depth) [10]. It is seen that as the wavelength increases, the absorption decreases much faster for thin Al and Au films than that for $SiN_x$ and Ni films. Therefore, $SiN_x$ and Ni are good candidates as infrared absorbers in the 8–14 μm wavelength range.

A $\lambda/4$ resonant absorption cavity can enhance the optical absorption in the wavelength $\lambda$ [7]. This is demonstrated in Fig. 3b. By using a resonant cavity with a 2.5 μm gap distance, the infrared absorption at 10 μm increases significantly compared to the film deposited directly on the Si substrate.

Table 1
Thermophysical properties of materials [12]

| | Young's modulus (GPa) | Poisson ratio | Expansion coefficient ($\times 10^{-6}$ K$^{-1}$) | Thermal conductivity (W/(cm K)) | Specific heat (J/(kg K)) | Density (g/cm$^3$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al | 70 | 0.35 | 23.1 | 2.35 | 900 | 2.7 |
| Au | 78 | 0.42 | 14.2 | 3.2 | 132 | 19.3 |
| NiCr | 200 | 0.312 | 13.3 | 0.907 | 440 | 8.9 |
| Poly-Si | 169 | 0.22 | 2.9 | 1.5 | 753 | 2.33 |
| $SiN_x$ | 300 | 0.26 | 3.2 | 0.35 | 333 | 2.44 |
| $SiO_2$ | 70 | 0.17 | 0.5 | 0.011 | 227 | 2.2 |
| SiC | 415 | 0.16 | 1.1 | 0.013 | 715 | 3.16 |

SIONYX1403000019.0001

SAMSUNG EX. 1002 - 1616/4148

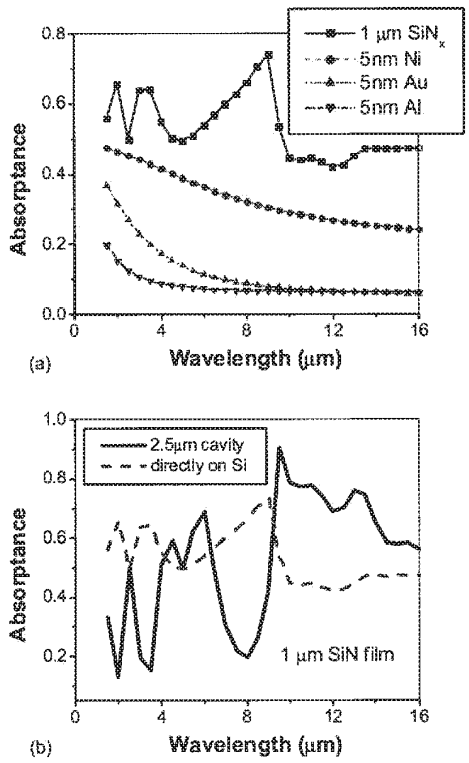



Fig. 3. (a) The calculated infrared absorption spectra of an Al, Au, Ni (5 nm thick) or $SiN_x$ film (0.5 μm thick) on a silicon substrate. (b) The calculated infrared absorption of $SiN_x$ film with (solid line) and without (dashed line) a 2.5 μm resonant cavity.

### 3.3. Thermomechanical response

When a cantilever beam is exposed to infrared radiation, its temperature would increase due to absorption of the thermal energy. If two cantilever beams are constructed from materials that exhibit dissimilar thermal expansion properties, these beams would undergo bending due to differential surface stress in the structure [5–7]. Assuming that the width and thickness of each individual layer in the bimaterials are identical, the deflection, $z$, at the free end of a cantilever beam introduced by thermal strain will be [9]

$$z = \frac{k\,\Delta\alpha\,\Delta T\,L^2}{2t} \tag{1}$$

where $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ is the difference of the thermal expansion coefficient for the bimaterials, $L$ the length, $t$ the thickness of the individual layer, $\Delta T$ the change in temperature, and $k$ is a constant which is related to the material properties

$$k = \frac{12E_1E_2}{E_1^2 + E_2^2 + 14E_1E_2} \tag{2}$$

where $E$ is the Young's modulus. The subscripts 1 and 2 denote the metal and dielectric layers in a bimaterial cantilever, respectively. The movement of the plate, $\Delta z$, related to a change in temperature can be derived from Eq. (1) as

$$\frac{\Delta z}{\Delta T} = k\,\Delta\alpha\frac{L^2}{2t} \tag{3}$$

The thermomechanical sensitivity for a double-cantilever microbolometer structure can be expressed as

$$\bar{z} = \left|\frac{\Delta z}{\Delta T}\right|_{\text{top}} + \left|\frac{\Delta z}{\Delta T}\right|_{\text{bottom}} \tag{4}$$

where $|\Delta z/\Delta T|_{\text{top}}$ and $|\Delta z/\Delta T|_{\text{bottom}}$ represent the deflection per unit temperature for the top and bottom plates, respectively. Consequently, the capacitance change of the sensing capacitor is given by

$$S_T = \frac{\Delta C}{C_0} = \frac{\bar{\bar{z}}}{\bar{\bar{z}} + z_0} \tag{5}$$

where $z_0$ is the initial gap distance of the sensing capacitor, and $\bar{\bar{z}}$ is the average deflection. In a linear approximation

$$\bar{\bar{z}} = \frac{\int_{L_1}^{L_2}\bar{z}\,\mathrm{d}L}{\int_{L_1}^{L_2}\mathrm{d}L} \tag{6}$$

where $L_1$ and $L_2$ represent the minimum and maximum distance from the capacitor plate to the anchor, respectively.

### 3.4. Thermal response

The temperature rise of a pixel can be expressed as $\Delta T = qA\,\mathrm{FF}/G$ [1] where $q$ is the absorbed IR flux, $A$ the area of each cantilever element, FF the fill factor, and $G$ is the thermal conductance between the cantilever and the surroundings. To maximize $\Delta T$, $G$ must be minimized. The conductance arises from two main contributions

$$G = G_{\text{leg}} + G_{\text{rad}} \tag{7}$$

where $G_{\text{leg}}$ is the conductance due to heat conduction through the support legs between the pixel and the substrate, and $G_{\text{rad}}$ is the thermal radiative conductance between the pixel and its surroundings. Conductive losses through supporting legs is given by

$$G_{\text{leg}} = \sum\left(kw\frac{t}{L}\right)_i \tag{8}$$

where $k$ is the thermal conductivity of the leg material, and $w$ is the width of the support leg. To reduce $G_{\text{leg}}$, it is required to use narrow, thin, and long legs made of a low thermal conductivity material.The radiative conductance is given as

$$G_{\text{rad}} = 4\sigma(\varepsilon_t + \varepsilon_b)AT^3 \tag{9}$$

where $\sigma$ is the Stefan–Boltzmann constant, and $\varepsilon_t$ and $\varepsilon_b$ are the emissivities of the top and bottom pixel surfaces, respectively. Since radiation cannot be eliminated, $G_{\text{rad}}$ imposes the lower physical limit of the total conductance.

SIONYX1403000019.0002

SAMSUNG EX. 1002 - 1617/4148

For the temporal response of the thermal imaging system to be compatible with real-time visible imagers, the thermal time constant $\tau$ of the pixel should lie at ~20 ms (for 30 frames/s) or ~10 ms (for 60 frames/s). $\tau$ is determined by the pixel's heat capacitance $C_{th}$ and thermal conductance

$$\tau = \frac{C_{th}}{G} \tag{10}$$

where $C_{th} = \sum(\rho A t c)_i$. $\rho$ and $c$ are mass density and heat capacity for $i$ species, respectively.

### 3.5. NETD

NETD is the change in temperature of a large blackbody within the field of view of an imaging system that will cause the signal-to-noise ratio at the output of the array to be equal to unity. NETD can be calculated based on a thermal transfer coefficient $\beta = \Delta T_t / \Delta T_d$, where $\Delta T_t$ and $\Delta T_d$ are the change of the target and detector temperature, respectively. If the signal sensitivity coefficient is composed of several factors such as imaging optics, spectral bandwidth, and the thermal shunting due to parasitic thermal resistance to the ambient, we have

$$\beta = 4F^2 B_\lambda \left(1 + \frac{G_{leg}}{G_{rad}}\right)\left(1 + \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_t}\right) \tag{11}$$

where $4F^2$ is the factor of imaging optics. If the absorption in the path between the source and the absorber and the spectral efficiency of the absorber are modeled as a rectangular spectral band pass function, the spectral bandwidth factor is given by

$$\beta_\lambda = \frac{\sigma T^4}{\int_8^{14} P(\lambda, T)\, d\lambda} \tag{12}$$

where $P(\lambda,T)$ is the radiance of the target that is described by Planck's law [1].

In the double-cantilever microbolometer system, Johnson noise is negligible. The overall NETD is mainly contributed by the amplifier noise and phonon shot noise. The component due to amplification electronics is

$$\mathrm{NETD}_{amp} = \frac{\sqrt{\overline{v_a^2}}}{R_v} \tag{13}$$

where $\sqrt{\overline{v_a^2}}$ is the rms value of the equivalent input noise voltage to the source follower amplifier, and $R_v$ is the voltage sensitivity to temperature at the amplifier input. The voltage sensitivity to the temperature is obtained from the circuit in Fig. 1b as [15]

$$R_v = \left(\frac{\Delta V_G}{\Delta C_S}\right)\left(\frac{\Delta C_S}{\Delta z}\right)\left(\frac{\Delta z}{\Delta T}\right) \approx \frac{S_T V_A}{3} \tag{14}$$

The phonon shot noise is expressed as

$$\mathrm{NETD}_{ph} = \beta \frac{\sqrt{4k_B T^2 \Delta f / G}}{R_v} \tag{15}$$

where $k_B$ is the Boltzmann constant, and $\Delta f$ is the detection bandwidth. The overall NETD is derived from the quadrature sum of the contributors

$$\mathrm{NETD} = \sqrt{\mathrm{NETD}_{amp}^2 + \mathrm{NETD}_{ph}^2} \tag{16}$$

### 3.6. Signal readout

There are a number of possible readout schemes that can be adopted for the vertical position determination: capacitive, resistive, piezoresistive, piezoelectric, electron tunneling, and optical [10,16]. In a capacitive readout mode, IR irradiation induced cantilever deflection is converted to the change in the sensing capacitance that is amplified and readout in a voltage signal. Fig. 1b shows a simplified sense circuit. There are three applied signals, $V_A$, $V_B$, and $V_R$ and three transistors, $M_1$ the reset transistor, $M_2$ the source follower amplifier, and $M_3$ the row select transistor. There will be additional transistors associated with $V_A$ and $V_B$ for controlling the sub-microsecond sense pulses of opposite polarity applied to $C_S$ and $C_R$. If $C_R V_B = -C_S V_A$, the nominal signal applied to the amplifier transistor is zero. Thus, the relative amplitude of $V_B$ and $V_A$ can be used to adjust the offset at each pixel. $V_A$ itself can be used to adjust the gain at each pixel. Gain and offset correction at each pixel is critical to optimize image quality and increase yield.

Improvement of NETD for the double-cantilever microbolometer system also depends on better performance of the temperature stability-control system [1]. The precise substrate temperature control requirement is driven by two principal factors: the non-uniformity characteristics for the microbolometer array elements and the non-linear thermomechanical characteristics of the bolometer element versus temperature. There may be variations in the following microbolometer element properties such as gap distance between two plates of the sensing capacitor, supporting structure thermal conductance, heat capacity, emissivity, etc. The temperature control can be achieved through a heat exchanger and a thermoelectric Peltier device.

### 3.7. Pixel stability

Unlike resistive-type microbolometer systems, the electrical stability of a double-cantilever microbolometer pixel is ideal since the bias-induced self-heating effect [17] is neglected in the capacitive readout mode. Environmentally induced failures, particularly, failures due to thermal cycling and mechanical shock are considered as one of major reliability concerns in MEMS [18]. These environmental conditions are also critical for space applications of the infrared detectors. For example, the Mars Pathfinder Mission had experienced 80 mechanical shock events during the pyrotechnic separation processes. The effect of mechanical shock on the double-cantilever microbolometer is modeled using finite element simulation. Fig. 4 illustrates the out-of-plane deflection of the double-cantilever bolometer as a function of

SIONYX1403000019.0003

SAMSUNG EX. 1002 - 1618/4148

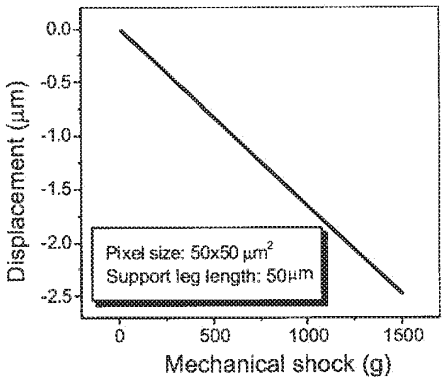
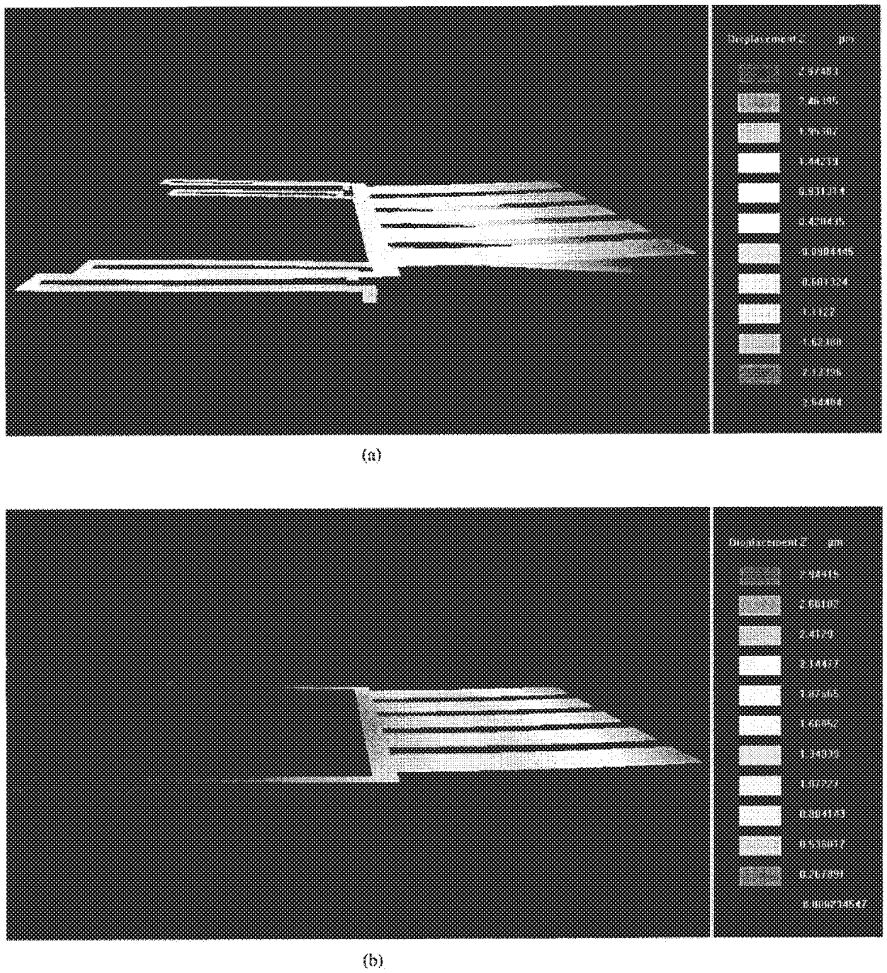



Fig. 4. Out-of-plane deflection of the double-cantilever bolometer as a function of mechanical shocks.

shocks. The sensing pixel size is 50 μm × 50 μm and the support leg length is 50 μm. Since both plates of the sensing capacitor move in the same direction for the double-cantilever microbolometer subjected to mechanical shock, failure may occur when the bottom plate impacts the substrate. If the thickness of the first sacrificial layer is 2.5 μm, the device can bear with 1500*g* shocks.

### 3.8. Stiction and stress modification

Ultimately, double-cantilever microbolometer arrays will be manufactured on CMOS readout electronics. Therefore, a low temperature micro-machining technique [19] is required for micro-fabrication. For the proposed double-cantilever microbolometer structures, commonly used sacrificial layers (e.g. silicon dioxide, phosphor-silicate glass, etc.) are not



(a)

(b)

Fig. 5. Finite element simulation of double- and single-cantilever microbolometer structures upon IR irradiation. (a) Double-cantilever: $\bar{\bar{z}} = 0.452$ μm/K, NETD = 8.6 mK. (b) Single-cantilever: $\bar{\bar{z}} = 0.227$ μm/K, NETD = 13 mK.

SIONYX1403000019.0004

SAMSUNG EX. 1002 - 1619/4148

appropriate for on-chip integration because the wet release step is often difficult to combine with already integrated devices. For example, the aggressive etchants will attack passivation oxide or aluminum metallization [20]. The wet etching release processes are also susceptible to sticking of the released structures due to surface tension forces of liquids. Recently, new processes have been introduced, which are based on germanium [19], photoresist [21] or polyimide [22] sacrificial layers and dry release. An advantage of the dry release step is the elimination of any sticking problem.

A frequently observed problem with various types of free-standing microstructures is the introduction of compressive or tensile stresses. This can be caused by a number of different reasons, such as a film–substrate mismatch in the coefficient of thermal expansion, a mismatch in the lattice parameter, deposition induced non-equilibrium atomic arrangement in the metal film, etc. [23]. The presence of such stresses in bimaterial cantilever microbolometers causes bending of cantilever beams. As aforementioned, the performance of cantilever microbolometer is affected significantly by the gap distance between the two plates of the sensing capacitor. Curled cantilever beams will result in degradation or failure of the double-cantilever microbolometer system. Therefore, it is of critical importance to manufacture the designed architecture with a flat beam curvature.

Recent reports demonstrated that ion machining approach can be useful as a means for post-fabrication correction of unwanted curvature in released microstructures, as well as a technique to intentionally introduce a desired degree of curvature if needed [23,24]. The ion beam can flat an initially curved microstructure by: (i) rendering an amorphous thin film layer of material near the semiconductor surface, (ii) removing material at the semiconductor surface after continuous bombardment, and/or (iii) affecting through-thickness stress distribution. Optically flat surfaces (curvature 0.001 $mm^{-1}$) have been achieved on a number of 3 μm-thick surface micro-machined silicon structures, including mirrors with either initially positive curvature or initially negative curvature measuring up to 0.02 $mm^{-1}$ [24]. This technique can be used for stress engineering in the double-cantilever microbolometer architecture.

## 4. Simulation results

The mechanical deflection of the cantilever microbolometer system as a function of temperature change is simulated using finite element modeling. Fig. 5a shows the deformed structure of the double-cantilever microbolometer structure subjected to IR irradiation. Obviously, the top plate is bent up while the bottom one is bent down. The average movement of two plates relative to the change in temperature is 0.452 μm/K. This agrees with the numerical calculation from Eqs. (1)–(4) and (6), 0.448 μm/K. The parameters for the simulation are listed in Table 2. From Eqs. (1)–(16), NETD in the double-cantilever microbolometer system is calculated as 8.6 mK. This value can be further reduced by decreasing the amplifier noise. If the amplifier noise is negligible, NETD can be reduced to ~2 mK.

Table 2
The pixel design and specifications of double-cantilever microbolometer system

| | |
|---|---|
| Sensing pixel size (μm) | 50 × 50 |
| Support leg length, $L$ (μm) | 50 |
| Bimaterial layer thickness, $t$ (μm) | 2 × 0.1 |
| First sacrificial layer thickness (μm) | 2.5 |
| Second sacrificial layer thickness (μm) | 0.5 |
| Support arm width, $w$ (μm) | 2 |
| Fill factor, FF | 0.7 |
| Frame rate (Hz) | 30 |
| $F$-number | 1 |
| Spectral band (μm) | 8–14 |
| Sensing voltage, $V_A$ (V) | 5 |
| Amplifier noise, $\sqrt{\overline{v_n^2}}$ (mV) | 70 |
| Nominal operating temperature (°C) | 23 |
| Target temperature (°C) | 28 |

Fig. 5b shows the finite element simulation of single-cantilever microbolometer structure subjected to IR

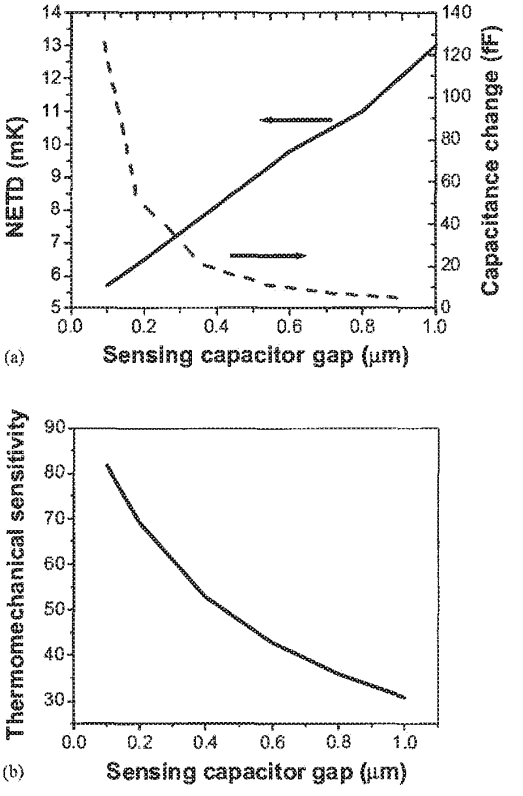



Fig. 6. Effect of the sensing capacitor gap on (a) NETD and sensing capacitance and (b) thermomechanical sensitivity of the double-cantilever microbolometer system.

SIONYX1403000019.0005

SAMSUNG EX. 1002 - 1620/4148

irradiation. The temperature-induced deflection of the single plate, 0.227 μm/K, is half of the movement in the double-cantilever structure. Correspondingly, NETD for the single-cantilever microbolometer system, 13 mK, is higher than the double-cantilever microbolometer system.

We further investigate the influence of device parameters on NETD for double-cantilever microbolometer system. The calculation is performed with an MathCAD software.

### 4.1. Sensing capacitor gap

Fig. 6 shows the effect of the sensing capacitor gap on NETD, sensing capacitance change and thermomechanical sensitivity of the double-cantilever microbolometer system. All these parameters are benefited from the small gap distance. As a result, smaller gap distance results in smaller NETD or better device performance. However, curvature modification will be critical when two plates approach. In the fabrication of the double-cantilever microbolometer, the gap distance of the sensing capacitor is determined by the second sacrificial layer thickness.

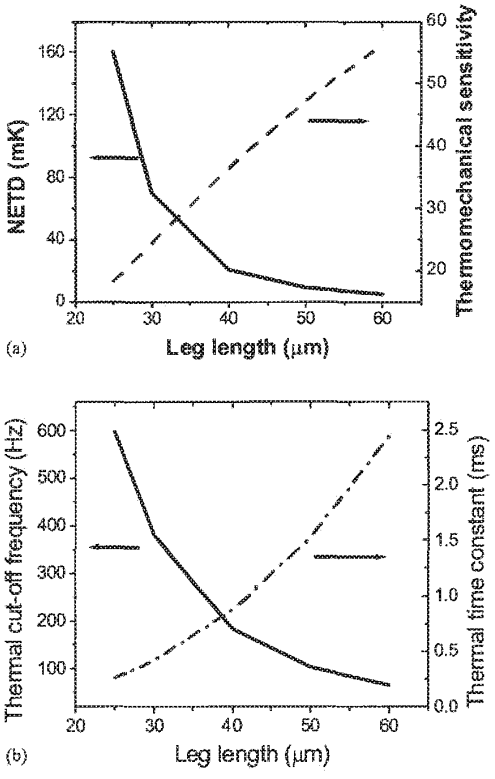



Fig. 7. Effect of the support leg length on (a) NETD and thermomechanical sensitivity and (b) thermal time constant and cut-off frequency of the double-cantilever microbolometer system. The lateral pixel size is set as the same as the leg length.

### 4.2. Leg length and pixel size

It is desirable to shrink the pixel size for large scale integration. Fig. 7 shows the effect of the support leg length on NETD, thermomechanical sensitivity, thermal time constant and cut-off frequency of the double-cantilever microbolometer system. The lateral pixel size is set as the same as the leg length. The thermal time constant decreases as the pixel size decreases due to the decrease of thermal capacitance. The cut-off frequency for a microbolometer with 50 μm long support legs, 104 Hz, is much larger than the frame rate of conventional infrared camera. This implies that high imaging resolution can be achieved using the double-cantilever microbolometer system. On the other hand, NETD increases while the thermomechanical sensitivity decreases as the leg length decreases. To realize a high density microbolometer array, other materials should be used. As seen in Table 1, SiC is a good candidate due to its lower thermal conductance and large CTE mismatch with Al.

### 4.3. Bimaterial layer thickness

Fig. 8 shows the effect of the bimaterial layer thickness on NETD, thermomechanical sensitivity, thermal time constant

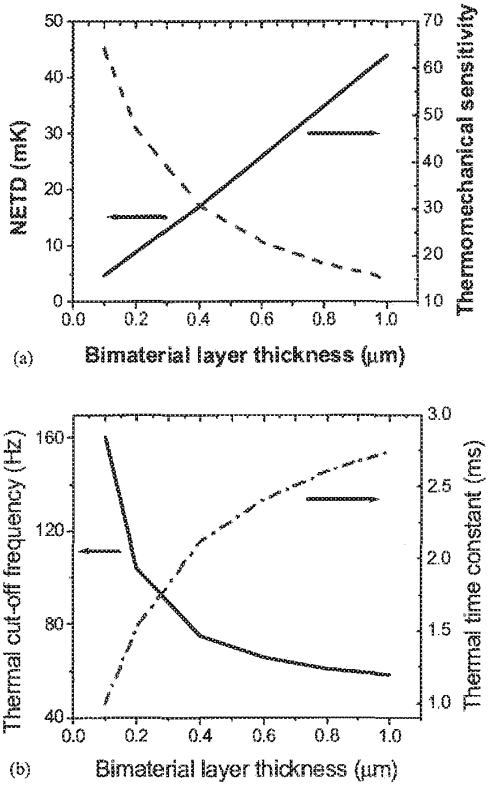



Fig. 8. Effect of the bimaterial layer thickness on (a) NETD and thermomechanical sensitivity and (b) thermal time constant and cut-off frequency of the double-cantilever microbolometer system.

SIONYX1403000019.0006

SAMSUNG EX. 1002 - 1621/4148

and cut-off frequency of the double-cantilever microbolometer system. The thermomechanical sensitivity decreases as the bimaterial layer thickness increases according to Eq. (1), which results in the increase of NETD. With the increasing layer thickness, the thermal conductance increases more quickly than the thermal capacitance. This causes the increase of thermal time constant and the decrease of cut-off frequency. Therefore, a thin bimaterial layer is desirable. In this case, an IR absorber and resonant cavity are required for effective IR absorption.

## 5. Conclusion

A novel concept of uncooled double-cantilever microbolometer system is proposed. The simulated results show that NETD of such system is in the millikelvin range which is competitive with the best cryogenic infrared camera. The advantages of double-cantilever microbolometer system include extremely high sensitivity and low noise, flexibility in design and fabrication. The effects of sensing capacitor gap distance, leg length, pixel size, and bimaterial thickness on the microbolometer performance have been investigated.

## References

[1] R.A. Wood, in: P.W. Kruse, D.D. Skatrud (Eds.), Uncooled Infrared Imaging Arrays and Systems, Semiconductors and Semimetals, vol. 47, 1997.
[2] P. Tribolet, P. Chorier, A. Manissadjian, P. Costa, J. Chatard, High performance infrared detectors at Sofradir, SPIE 4028 (2000) 54.
[3] W. Radford, et al., Microbolometer uncooled infrared camara with 20 mK NETD, SPIE 3379 (1998) 22.
[4] J.F. Belcher, C. Hanson, H. Beratan, K. Udayakumar, K. Soch, Uncooled monolithic ferroelectric IRFPA technology, Infrared Technol. Appl. XXIV 3436 (1998) 611.
[5] R. Amantea, A. Goodman, F. Pantiso, D. Sauer, M. Varhese, T. Villianni, L. White, Progress towards an uncooled IR imager with 5 mK. NETD, Infrared Technol. Appl. XXIV 3436 (1998) 647.
[6] P. Datskos, Micromachinical uncooled photon detectors, SPIE 3948 (2000) 80.
[7] M. Mao, T. Perazzo, O. Kwon, A. Majumdar, J. Varesi, P. Norton, Direct view uncooled micro-optomechanical infrared camera, in: IEEE International MEMS'99 Conference, vol. 105, Orlando, FL, USA, 1999.
[8] K. Liddiard, Application of interferometric enhancement to self-absorbing thin film thermal IR detectors, Infrared Phys. 34 (1993) 379.
[9] W. Chu, M. Mehregany, R. Mullen, Analysis of tip deflection and force of a bimetallic cantilever microactuator, J. Micromech. Microeng. 3 (1993) 4.
[10] Y. Zhao, M. Mao, R. Horowite, A. Majumdar, J. Varesi, P. Norton, J. Kitching, J. Microelectromech. Syst. 11 (2002) 136.
[11] W. Liao, C. Lin, S. Lee, Oxidation of silicon nitride prepared by plasma-enchanced chemical vapor deposition at low temperature, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 2229.
[12] The material properties are cited from the online databases: http://www.memsnet.org/material/ and http://www.webelements.com.
[13] M. Ordal, L. Long, R. Bell, S. Bell, E. Alexander, C. Ward, Optical properties of metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far-infrared, Appl. Opt. 22 (1983) 1099.
[14] B. Li, Y. Wu, Y. Gui, et al., Spectra analysis of annealed $Hg_{1-x}Cd_xTe$ MBE films, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 1369.
[15] R. Amantea, C. Knoedler, F. Pantiso, V. Patel, D. Sauer, J. Tower, An uncooled IR imager with 5 mK. NETD, SPIE 3061 (1997) 210.
[16] E.A. Wachter, T. Thundat, P.I. Oden, R.J. Warmack, P.G. Datskos, S.L. Sharpe, Remote optical detection using microcantilevers, Rev. Sci. Instrum. 67 (1996) 3434.
[17] P.J. Thomas, P. Sinclair, A. Savchenko, P. Goldman, P. Elinas, T. Pope, Signal calibration and stability in an uncooled integrated bolometer array, in: 1999 IEEE Aerospace Conference, Snowmass at Aspen, CO, March 1999.
[18] R. Rameshama, R. Ghafarian, N. Kim, Reliability Issues of COTS MEMS, www.nepp.nasa.gov/articles/index.htm.
[19] B. Li, B. Xiong, L. Jiang, Y. Zohar, M. Wang, Germanium as a versatile material for low-temperature micromachining, J. Microelectromech. Syst. 8 (1999) 366.
[20] J. Goosen, B. van Drieenhuizen, P. French, R. Wolffenbuttel, Problems of sacrifical etching in the presence of aluminium interconnect, Sens. Actuators A 62 (1997) 692.
[21] M. Bartek, R. Wolffenbuttel, Dry release of metal structures in oxygen plasma: process characterization and optimization, J. Micromech. Microeng. 8 (1998) 91.
[22] A. Frazier, C. Ahn, M. Allen, Development of micromachined devices using polyimide-based processes, Sens. Actuators A 45 (1994) 47.
[23] S. Jin, H. Mavoori, J. Kim, V. Aksyuk, Control of microelectromechanical systems membrane curvature by silicon ion implantation, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2321.
[24] T.B. Bifano, H.T. Johnson, P. Bierden, R.K. Mali, Elimination of stress-induced curvature in thin-film structures, J. Microelectromech. Syst. 11 (2002) 592.

SIONYX1403000019.0007

SAMSUNG EX. 1002 - 1622/4148

# An experimental study of the correlation between surface roughness and light scattering for rough metallic surfaces

Hongsong Li and Kenneth E. Torrance
Program of Computer Graphics, Rhodes Hall, Cornell University, Ithaca, NY 14853

## ABSTRACT

We present an experimental study of the angular distribution of light scattered from several rough metallic surfaces, which cover a range of roughness conditions. The substrate materials are steel or glass; roughened by bead-blasting, grinding, or etching; and aluminum-coated. The measured surface-roughness statistics are filtered by using a composite roughness model. The raw mechanical roughnesses range from 0.21$\mu$m to 2.66$\mu$m; the high-frequency small-scale roughnesses range from 0.13$\mu$m to 0.86$\mu$m. The optical wavelength is 550nm, so that the roughness-to-wavelength ratio is of order one. A BRDF model based on the Kirchhoff approximation is used to establish a relationship between surface-height statistics and the angular distribution of the scattered light. Angular distributions calculated with the BRDF model are fit to the measurements. The best-fit roughness statistics from the BRDF model agree closely with those measured for the high-frequency small-scale roughness component. The latter roughness component, which has the highest surface slopes, is thus the primary contributor to the angular distribution of the reflected light. We show that the Kirchhoff approximation can be applied to rough metallic surfaces that have multiple scales of roughness and near-, but not perfect, Gaussian surface-height distributions.

**Keywords:** Optics, scattering, roughness, surfaces, reflectance, BRDF, Kirchhoff approximation, computer graphics

## 1. INTRODUCTION

Efficient analytical models for the light scattered by a surface are needed in computer graphics in order to create photorealistic images of synthetic scenes and environments.[1] The directional light scattering by a rough surface represents one example. Physically-based (wave-optics) models have been developed for this purpose, but the models need to be verified by experiments. To use such a model, we also need a practical method to estimate the surface-roughness statistics, either by direct measurement or inferred approximation. In this paper, we examine the usefulness of an existing wave-optics reflectance model,[2] which is based on the Kirchhoff approximation,[3,4] for roughened metallic surfaces and propose a method of surface-height characterization.

### 1.1. Analytical models for the BRDF

The directional properties of light reflection at a surface can be characterized over the entire angular and wavelength domains by the bidirectional reflectance distribution function (BRDF).[5]

For use in computer graphics, a BRDF model should be efficient, accurate, and easy to use. Millions of BRDF evaluations are required to get quality images even for a simple synthetic scene. Compact analytical models are preferred. Further, the BRDF model should cover the entire incident and reflection hemispheres, and the visible wavelength range, with good accuracy. This allows the rendering of surfaces under arbitrary orientations and lighting, with correct color reproduction. Lastly, the inputs for use of a BRDF model should be intuitive and easy to determine.

Limited by computational power, the early BRDF models in computer graphics emphasized efficiency more than accuracy, following an empirical apporach.[6–8] To improve the models, advancements from optics were introduced.[2,9,10] Among these, BRDF models employing the Kirchhoff approximation were promising due to their relative simplicity, analytical form, ease of computation, accuracy, and statistical representation of rough surfaces. The scalar form of the Kirchhoff approximation was developed by P. Beckmann[3] and a more general vector form by A. Stogryn.[4] The latter allows for a full Fresnel reflectivity and polarization. Based on the foregoing, X. He et al.[2] proposed a comprehensive BRDF model (He-Torrance model hereafter) for computer graphics applications. The model incorporates the vector form,[4] the masking/shadowing factor developed by B. G. Smith,[11] and applies for first-surface reflections. Any multiple scattering on the surface, or any possible subsurface scattering, were modeled with a constant Lambertian term. (More

Advanced Characterization Techniques for Optics, Semiconductors, and Nanotechnologies II, edited by Angela Duparré, Bhanwar Singh, Zu-Han Gu, Proceedings of SPIE Vol. 5878 (SPIE, Bellingham, WA, 2005)
0277-786X/05/$15 · doi: 10.1117/12.617637



SIONYX1403000019.0008

SAMSUNG EX. 1002 - 1623/4148

details on the He-Torrance model and the basic equations are available in Appendix A.) Since the He-Torrance model is based on the Kirchhoff approximation, the validity of that approximation will directly affect any predictions.

The limitations and accuracy of the Kirchhoff approximation have been studied theoretically and experimentally. Generally, the Kirchhoff approximation is accurate when the radius of surface curvature (due to roughness elements, for example) is large compared with the illuminating wavelength and the angle of incidence is not large.[12] In addition, the accuracy may be limited by other assumptions of the theoretical model, such as a Gaussian distribution of surface heights, a single length scale of roughness, or a constant reflection coefficient.

### 1.2. Experimental validation of BRDF models

For computer graphics applications, experimental tests of BRDF models are somewhat limited. Several BRDF instruments were built and used to validate models.[10,13–15] Perhaps the earliest BRDF measurements used by the computer graphics community were published by K. E. Torrance and E. M. Sparrow.[16] Those measurements were adopted to develop what is now known in the field as the Cook-Torrance model[9] and the He-Torrance model.[2] Unfortunately, none of the measurements provided ample angular and spectral coverage. For validating the He-Torrance model, the experimental studies included only limited measurements of the surface-heights of the samples.

In the optics community, extensive experimental investigations of light scattering have been carried out to validate various BRDF models. One classic study is that of K. A. O'Donnell and E. R. Mendez,[17] who took great efforts to fabricate perfectly Gaussian-distributed surfaces with a single scale of roughness. The surfaces were fabricated by lithography, which makes it possible to control the height statistics.[18] To validate the Kirchhoff approximation, the surface-heights of the surfaces were measured and analyzed. Next, the BRDFs of the surfaces were measured. Calculated directional reflectances based on the surface statistics agreed well with the measured reflectances. This success inspired more experimental work to study surfaces fabricated with similar techniques.[19–22] Although these "perfect" samples led to good agreement between the theory and the experimental results, the applicability of the Kirchhoff approximation for real-world surfaces was still not verified, since such surfaces may not have near-Gaussian surface-height distributions or may have multiple scales of roughness.

Experimental studies of light scattering and surface-height statistics were also carried out for "less perfect" samples, such as aluminized ground glass,[23] magnesium oxide ceramic,[16] fused polycrystalline aluminum oxide,[24] hand-lapped stainless steel,[25] diamond-turned brass/nickel,[26] and epoxy coatings.[27] The agreement between theory and measurement was less satisfactory, compared with "perfect" surfaces. E. Marx and T. V. Vorburger[25] studied the relation between the surface-heights of hand-lapped stainless steel (measured with a stylus profilometer) and the angular distribution of light scattering (measured with a laser scatterometer). A theoretical model, based on the scalar form of the Kirchhoff approximation, was used to compute the scattering intensity with the height statistics; on the other hand, the model was also fit to the measurements to obtain the height statistics. Multiple scales of roughness were rarely considered, a fact that may partially explain the discrepancies between measured and calculated results.

One approach to describe the light scattering from rough surfaces with multiple roughness scales is to use composite roughness models.[28–30] Such models divide a rough surface into two independent components: a high-frequency small-scale roughness riding on a low-frequency large-scale roughness. The light scattered by these two components is treated separately by using either a perturbation or a Kirchhoff approach, depending on the height statistics. However, it is impractical to directly use the composite models for computer graphics because of their complexity. Another approach is to measure the surface-heights and to isolate the roughness scale (or the spatial bandwidth) that dominates scattering behavior. E. Marx and T. V. Vorburger[20] realized the importance of the spatial bandwidth selection. They filtered their surface-height data to attenuate spatial wavelengths $> 50\mu m$. The roughness statistics of the filtered data agreed better with that inferred by fitting a BRDF model to the optical measurements. However, this filtering technique did not have a theoretical basis.

The first purpose of the present paper is to provide measured data on light scattering with sufficient angular and spectral coverage for computer graphics applications. Second, we want to examine the usefulness of the He-Torrance model for some real-world metallic surfaces. Third, a practical method is proposed to characterize such surfaces and to generate input roughness parameters for the He-Torrance model. The revised surface-height statistics can help to predict the angular distribution of scattered light for visual appearance simulations. For simplicity, we limit our effort to metallic surfaces and the visible light spectrum.



SIONYX1403000019.0009

SAMSUNG EX. 1002 - 1624/4148

## 2. SURFACE PREPARATION AND CHARACTERIZATION

Five isotropic metallic surfaces were fabricated with three preparation methods. Surface-height measurements and a composite roughness model are presented. Table 1 provides a list of the samples and some measured and inferred roughness statistics.

### 2.1. Preparation of rough surfaces

We chose two substrate materials (steel and glass plates) and three methods of surface preparation: bead-blasting, grinding, and etching. Our objective was to prepare uniform (less than ±10% non-uniformity), large (larger than 100mm × 100mm), and isotropic surfaces.

With bead-blasting, very small, perfectly round beads are propelled by high pressure air to remove/deform the top layer of a surface. This is a numerous, random, and cumulative process resulting in a Gaussian surface. An industrial bead-blaster was used (with glass beads of 0.25mm diameter). The air pressure was adjusted to fabricate surfaces with different roughness heights. Surfaces BBQAL1 and BBQAL2 were processed with air at 690kPa and 138kPa, respectively. The substrates of these test surfaces are Q-panels (R-46), a reference steel panel (100mm × 125mm) used for the paint and manufacturing industries. More than 10 minutes of blasting guaranteed the randomness of the process.

Abrasive grinding usually results in non-Gaussian surfaces. Since the surface-heights generated by this process are determined by the largest grinding grit, this process is random but not cumulative. We used a Buehler Nelson-Zimmer®2000 system to grind two pieces of 125mm × 125mm window glass. Grinding powders with two grit sizes, 120grit and 240grit, were used to fabricate test samples GGAL120 and GGAL240, respectively. More than five hours of grinding guaranteed the randomness and uniformity. A microscope was used to inspect the finished surfaces; the ground glass surfaces look "jagged."

The last method is etching, which may or may not result in a Gaussian surface. The uncertainty arises because the etching process is influenced by the material's microstructure. Therefore, etching is not completely random. The test sample, NGGAL, is commercial, acid-etched, non-glare glass (125mm × 125mm).

A thin film of pure aluminum was deposited on each test surface with a CHA RAP-600 Thermal Evaporator. The film has a thickness of approximately 50nm, so that no light energy transmitted through the film. Thus, subsurface light scattering can be neglected.

### 2.2. Characterization of rough surfaces

A surface measurement instrument, a Tencor Alpha Step 500 Surface Profiler, was used to measure the surface-heights (or profiles) of the test samples. This is a stylus-traversing instrument that provides $z(x)$ height data with 1-Angstrom (1Å) vertical and $0.1\mu m$ horizontal resolutions. For each test surface, nine measurements were taken in randomly chosen regions and in random directions. Each height measurement consists of 4000 data points, which represents a $400\mu m$ traverse.

The height data were analyzed statistically. For a random rough surface, the vertical and horizontal height distributions can be respectively described by the height probability distribution function (PDF) and the spatial autocorrelation function (ACF). Though not normalized, the histogram of the height data can be used as the PDF. The ACF $\rho(\beta)$ is given by:

$$\rho(\beta) = \lim_{L\to\infty} \frac{\int_0^L z(x)z(x+\beta)dx}{\int_0^L z(x)^2 dx} \tag{1}$$

where $L$ is the stylus traverse length. When both the PDF and the ACF conform to a Gaussian (normal) distribution, the surface is said to be Gaussian. The PDF and ACF are qualitative descriptions; we need both to evaluate a departure from Gaussian behavior. Quantitative measures of the PDF and ACF are respectively provided by the root mean square (RMS) roughness height $\sigma$ and the horizontal autocorrelation length $\tau$. Both are e-folding lengths associated with exponentials. The RMS roughness $\sigma$ can also be obtained from:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{L}\int_0^L z(x)^2 dx} \tag{2}$$

The slope of a rough surface is here taken as the ratio of the RMS roughness to the autocorrelation length, namely, $\sigma/\tau$. These quantities are used as inputs for the He-Torrance and many other BRDF models.



SIONYX1403000019.0010

SAMSUNG EX. 1002 - 1625/4148

### 2.3. Separation of roughness length scales

Care is required in interpreting the foregoing statistical measures, as real-world surfaces may have a wide range of roughness length scales. Among them, only a limited range (of spatial bandwidths) are relevant for computer graphics applications; in particular, only those dominating the directional scattering of visible light.

Using computational studies of the light scattered from surfaces with multiple roughness length scales, Y. Yang and R. O. Buckius[31] determined that the roughness domain with the largest slope dominated the directional scattering distributions. This provides the basis for our roughness model. We assume that our measured surface-heights can be divided into two roughness components: a high-frequency small-scale component and a low-frequency large-scale component. For our data, the high-frequency small-scale component turned out to have the highest slopes. We thus used a high-pass filter on our measured roughness data for each surface to filter out the large-scale components. The lengths of the large-scale components that were filtered out were about 25~40$\mu$m, varying from surface to surface. The shortest filter, 25$\mu$m, is about 50 times the incident wavelength. Our filter length scales are close to the filter length used by E. Marx and T. V. Vorburger (50$\mu$m).[25]

The foregoing is illustrated graphically in Figure 1. The results of one measurement of $z(x)$ for the roughest ground-glass surface, GGAL120, was divided into two components by filtering. Since the high-frequency small-scale component is expected to dominate the scattered light directional distributions, we focus on the statistics of that component. The low-frequency large-scale component will be neglected. Although this simplified approach will bring errors to the statistical results, we believe that the error is acceptable for our applications.

For each test sample we did similar separations. We calculated the RMS roughness $\sigma$ and the autocorrelation length $\tau$ for the nine surface-height traverses, for both the raw height data and the high-frequency small-scale component (full results are available in a report[32]). We calculated the average and the standard deviation of $\sigma$ to assess spatial uniformity. Results for $\sigma$, $\tau$ and the slope $\sigma/\tau$ appear in Table 1. For convenience later, we append subscripts to these symbols: $r$ for the raw height data $(\sigma_r, \tau_r, (\sigma/\tau)_r)$, and $m$ (for measured) for the small-scale roughness data $(\sigma_m, \tau_m, (\sigma/\tau)_m)$. We selected the height measurements nearest the center of the surface to obtain the PDF and ACF graphs that are displayed later.

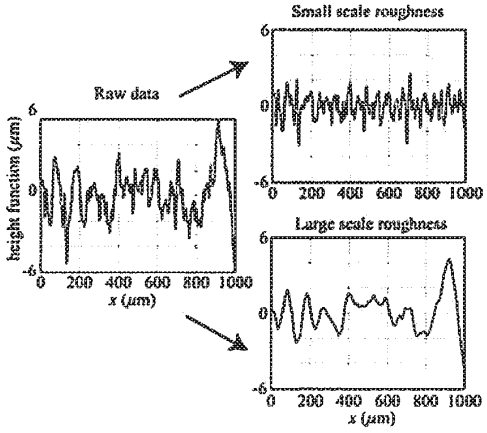



Figure 1. Separation of a mechanically-measured surface-roughness height scan into high-frequency (small-scale) and low-frequency (large-scale) components for the aluminized ground glass surface GGAL120.

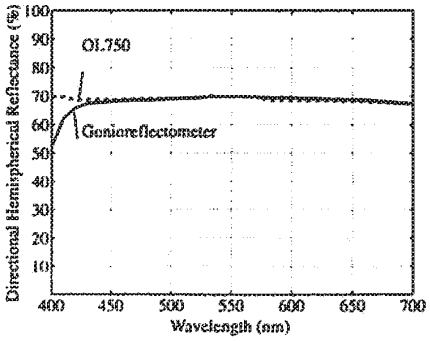



Figure 2. Comparison of directly-measured (OL750) and BRDF-integrated (goniореflectometer) directional-hemispherical reflectances for aluminized bead-blasted steel surface BBQAL2 (smoothest steel, slope $(\sigma/\tau)_m = 0.084$), $\theta_i = 10°$.



SIONYX1403000019.0011

SAMSUNG EX. 1002 - 1626/4148

## 3. REFLECTANCE MEASUREMENTS

We measured BRDFs with a gonioreflectometer and directional-hemispherical reflectances with an Optronics OL-750 diffuse reflectometer. To illustrate measured results, we will use Figures 2 (on previous page), 5 and 6 (appearing later) which correspond to the smoothest bead-blasted steel substrate BBQAL2.

### 3.1. Measuring BRDF

The BRDF is the ratio of the radiance reflected from a surface in the direction $(\theta_r, \phi_r)$ to the irradiance onto the surface from the direction $(\theta_i, \phi_i)$.

$$f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_r, \phi_r) = \frac{dL_r(\theta_i, \phi_i; \theta_r, \phi_r)}{dE_i(\theta_i, \phi_i)} \tag{3}$$

where $\theta_i$ and $\phi_i$ are the zenith and azimuthal angles of the irradiance, and $\theta_r$ and $\phi_r$ are the zenith and azimuthal angles of the reflected radiance. (The coordinate system is shown in Appendix A.) For an isotropic surface, only three angles are needed. The reflected radiance $dL_r$ and irradiance $dE_i$ have units of W/m$^2$sr and W/m$^2$, respectively.

An automated, three-axis BRDF measurement instrument, called a gonioreflectometer, was built in the Optical Measurement Laboratory at the Cornell Program of Computer Graphics.[33–35] The gonioreflectometer performs rapid measurements of the BRDF of flat, isotropic sample surfaces over the visible spectrum and over most of the incident and reflection hemispheres. Special design was applied to enable BRDF measurements at grazing angles up to and slightly above 85°. The spectroradiometric detector takes 31 convolved wavelength samples covering the visible spectrum (400nm–700nm) in one snapshot. For the measurements on our rough metallic surfaces, the BRDF values were obtained by a relative method, which compared the reflected signal from our test surfaces with that from a reference surface (Spectralon) with a known BRDF.

The flexible sampling mechanism of the gonioreflectometer enables us to sample the BRDFs in the plane of incidence, as well over the entire reflection hemisphere. Figure 5 shows BRDF measurements (the data points) in the plane of incidence for various illumination angles $\theta_i$. We also measured the BRDFs at uniformly-distributed sampling positions over the reflection hemisphere. For an incident direction of 10° and a wavelength of 550nm, the BRDF in the reflection hemisphere is shown in Figure 6 (upper row). The vertical axis is the BRDF; the left and right orthogonal axes map the spherical coordinates above a surface. The plane of incidence goes through the peaks of the curves. The points are plotted in a uniform parameterization of the hemisphere such that each grid element in the plot represents a region of the hemisphere with the same solid angle.[36]

### 3.2. Measuring directional-hemispherical reflectance

The directional-hemispherical reflectance $\rho_{dh}$ is the ratio of the radiant power $dE_r$ reflected to the hemisphere to the radiant power $dE_i$ incident onto a surface, both in W/m$^2$.

The OL-750 system directly measures $\rho_{dh}$ for flat surfaces at an incidence angle of 10° with a rated error of less than 1%. On the other hand, the BRDFs measured by the gonioreflectometer at an incident direction of 10° were numerically integrated over the reflection hemisphere to obtain $\rho_{dh}$. Figure 2 shows a comparison of the integrated and directly-measured $\rho_{dh}$ for the smoothest steel surface BBQAL2. (Note: both instruments used Spectralon as their common reference surface.) In Figure 2, over the entire visible spectrum, the directional-hemispherical reflectance obtained from the integrated BRDF measurements is within 2% of the comparison values obtained by direct measurement. The only exception is at short wavelengths, below 420nm. The comparison suggests that the BRDF measurements are accurate in both magnitude and spectrum, with less than 2% integrated error.

For all the test surfaces, we measured the BRDFs in the plane of incidence and over the reflection hemisphere.[32] Limited by space, only representative results are shown later. With the OL-750 measurement data, we confirmed that the integrated accuracy of the BRDF measurements is generally within 2%. For computer graphics applications, the measurements provide sufficient accuracy as well as ample angular and spectral coverage.



SIONYX1403000019.0012

SAMSUNG EX. 1002 - 1627/4148

Table 1. Measured and best-fit height statistics

| Sample | Description | Raw height data | | | Small-scale roughness data | | | | Best fit results | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\sigma_r$ ($\mu$m) | $\tau_r$ ($\mu$m) | $(\sigma/\tau)_r$ | $\sigma_m$ ($\mu$m) | $\tau_m$ ($\mu$m) | $(\sigma/\tau)_m$ | Surface non-uniformity (+/-) | $(\sigma/\tau)_b$ | Uniform diffuse term $a_b$ |
| BBQAL1 | Aluminized Bead-blasted Steel | 2.58 | 27.2 | 0.095 | 0.72 | 5.6 | 0.129 | 3.9% | 0.119 | 0.70 |
| BBQAL2 | Aluminized Bead-blasted Steel | 1.24 | 30.5 | 0.041 | 0.54 | 6.5 | 0.084 | 6.8% | 0.080 | 0.37 |
| GGAL120 | Aluminized Ground Glass, 120grit | 2.66 | 41.6 | 0.064 | 0.86 | 5.6 | 0.154 | 4.5% | 0.166 | 0.44 |
| GGAL240 | Aluminized Ground Glass, 240grit | 1.63 | 24.0 | 0.068 | 0.61 | 4.7 | 0.130 | 4.1% | 0.158 | 0.44 |
| NGGAL | Aluminized Acid-etched Glass | 0.21 | 11.7 | 0.018 | 0.13 | 5.4 | 0.024 | 5.3% | 0.023 | 0.00 |

## 4. RELATING SURFACE-HEIGHT STATISTICS TO THE ANGULAR DISTRIBUTION OF SCATTERED LIGHT

The relation between surface-height statistics and the angular distribution of light reflected from a surface leads to inverse and direct scattering problems. The inverse problem is to fit a model (in this case, the He-Torrance model) to the BRDF measurements to obtain the surface-height statistics; the direct problem is to predict the BRDF of a surface from a measured set of surface-height statistics by using a BRDF model (here, also the He-Torrance model).

We start with the inverse problem. For a metallic surface, the He-Torrance model[2] contains five parameters: wavelength $\lambda$, RMS roughness $\sigma$, autocorrelation length $\tau$, index of refraction $n(\lambda)$, and a uniform-diffuse term $a(\lambda)$ (which allows for multiple surface scattering and/or subsurface scattering). Two of these parameters will either be independently specified ($\lambda$) or found from tables ($n(\lambda)$).[37] For the roughness range of our metallic surfaces, the BRDF is determined predominantly by the roughness slope parameter $\sigma/\tau$. Thus, we need to find only the values of the slope $(\sigma/\tau)$ and the uniform-diffuse ($a(\lambda)$) parameters to achieve a fit. When a best fit has been found, we append the subscript $b$ to these parameters: $(\sigma/\tau)_b$, $a_b$ (see Table 1).

We used the nonlinear optimization function in Matlab which varies model parameters to minimize the fitting error between model and measured data. We used an energy-weighted root mean square fitting error:

$$\epsilon_{fitting} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum\left\{\left[f_{r,model}(\theta_i;\theta_r,\phi_r) - f_{r,measured}(\theta_i;\theta_r,\phi_r)\right] \times \cos\theta_r\right\}^2} \quad (4)$$

The functions $f_r$ (model and measured) depend on four independent variables $(\lambda;\theta_i;\theta_r,\phi_r)$ which span the measurement space. For simplicity, we elected to fit only at the midpoint of the visible spectrum ($\lambda$ = 550nm). The cosine term in Equation 4 gives smaller weights to BRDF values at large grazing angles of reflection, where the absolute BRDF values can be several orders of magnitude larger than those in other parts of the reflection hemisphere. Otherwise, the large-magnitude differences in the BRDF values can bias a fitting. The fitting method appears to be robust and was independent of the initial values.

The direct problem is solved by employing the surface height statistics, specifically $(\sigma/\tau)_m$ found by mechanical measurement in Section 2, as an input to the BRDF model; also required as an input is the uniform-diffuse parameter $a(\lambda)$, for which we use the asymptotic values found (at $-\theta_r$) in the incidence-plane BRDF measurements (those values are within 10% of the $a_b$ reported in Table 1). Of course, there are intrinsic errors in the statistics measurements and also



SIONYX1403000019.0013

SAMSUNG EX. 1002 - 1628/4148

variations over the surface due to surface non-uniformities. We allow for this and later provide upper and lower bounds for directly-calculated BRDFs from the He-Torrance model.

It is generally complicated to do rigorous data fitting for a nonlinear function like the BRDF. However, for our applications in computer graphics we may be able to relax some of those concerns, due to limitations in human vision, cameras, and display devices, such as polarization insensitivity and limited dynamic range. As a result, some effects like narrow retro-reflections and de-polarization can often be neglected; and the relative errors in BRDF predictions at very low or very high absolute magnitudes may not be perceptible to the eye. However, human vision is sensitive to surface glossiness, which affects the lateral shape and angular positions of the reflectance lobe, so these features should be accurately predicted by a reflectance model.

## 5. EXPERIMENTAL RESULTS

Results for the aluminized bead-blasted steel panels, the aluminized ground glass, and the aluminized acid-etched glass, are given in the following sections. Since the reflecting metal, aluminum, has an almost flat reflectance spectrum over the visible region, we present results only for a single wavelength, $\lambda = 550$nm.

### 5.1. Bead-blasted steel panels with aluminum coating

For the two bead-blasted steel surfaces, BBQAL1 (roughest) and BBQAL2 (smoothest), the normalized height histograms and the autocorrelation functions (ACF) for the high-frequency small-scale component of the roughness are shown in Figure 3. The solid lines are the fits of Gaussian curves. For the histograms, the curves agree moderately well with the data, suggesting that the high-frequency small-scale component of the roughness is nearly Gaussian. For the autocorrelation functions ACF, the fitted curves agree very well with the data. Considering the random characteristics of the bead-blasting process, these results are expected.

Reflectance measurements for the two bead-blasted steel surfaces, BBQAL1 and BBQAL2, are presented in Figures 4 to 8; of these, Figures 4, 5, 7, and 8 are incidence-plane BRDFs, whereas Figure 6 displays BRDFs in the hemisphere. In the incidence-plane figures, the curves are results from the model. In Figures 4 and 5, the curves are the best-fit curves yielding *best fit slopes* $(\sigma/\tau)_b$; in Figures 7 and 8, the same measured data are shown, but the curves are calculated using the *measured slopes* $(\sigma/\tau)_m$ for the small-scale roughness. The upper/lower bounds were found by respectively varying the input slopes $(\sigma/\tau)_m$ by the -/+ amounts corresponding to the measured percentage non-uniformity in the roughness of the surface (see Table 1).

Results for the roughest and smoothest bead-blasted metal surfaces are shown, respectively, in Figures 4 and 5. The roughness to wavelength ratios are of order one, so a wave optics model is appropriate. Note the good agreement between measurements and the model. A similar comparison over the reflection hemisphere is shown in Figure 6 for the smoother surface.

For small angles of incidence (10° and 30°), the measurements shown in Figures 4 and 5 are Gaussian-like curves with maxima near or just beyond the specular angle. For 60° incidence, off-specular maxima are apparent. Best-fit slope values for Figures 4 and 5 are $(\sigma/\tau)_b = 0.119$ and 0.080, respectively. On the other hand, the measured slope values for the small-scale roughness are $(\sigma/\tau)_b = 0.129$ and 0.084, respectively; the former is 8% high and the latter is 5% high. If we compare to measured slope values from the raw height data, we have slope values of $(\sigma/\tau)_r = 0.095$ and 0.041, respectively, which are 12% and 49% too low as compared to the best-fit values. The raw data values reflect the influence of the gentler slopes of the large-scale roughness components. The closer agreement of the best-fit $(\sigma/\tau)_b$ and mechanically-measured small-scale roughness $(\sigma/\tau)_m$ slopes illustrates the importance of doing a roughness length-scale separation when trying to use mechanical roughness measurements as input to a model.

We also present a sensitivity study for the bead-blasted steel surfaces in Figures 7 and 8. The same measured BRDF data from Figures 4 and 5 are shown, but the curves are calculated from the reflection model using slope values $(\sigma/\tau)_m$ that bound the variability in the *measured* small-scale roughness slopes $(\sigma/\tau)_m$. In Figure 4, the model results fall below the measurements, whereas in Figure 5, the upper/lower model results tend to bracket the measurements.

The He-Torrance wave-optics model thus appears to work very well for the bead-blasted steel surfaces; this follows because the height distributions and autocorrelation functions are close to Gaussian. Moreover, the separation of roughness length scales appears to be very useful.



SIONYX1403000019.0014

SAMSUNG EX. 1002 - 1629/4148

### 5.2. Ground glass with aluminum coating

For the two ground glass surfaces, GGAL120 (roughest) and GGAL240 (smoothest), the histograms and the autocorrelation functions (ACF) for the high frequency small-scale component of the roughness are shown in Figure 9. The fitted Gaussian curves agree moderately well suggesting that the high-frequency small-scale roughness components are nearly Gaussian. However, the grinding process itself implies that the roughness should not be Gaussian. To explain this, the height histogram and ACF for the *raw height data* of surface GGAL120 are shown in Figure 10. The associated histogram is nearly Gaussian but slightly skewed to the right toward higher heights, consistent with a grinding process that removes more peaks than valleys. On the other hand, the associated autocorrelation function is rather more exponentially distributed than Gaussian. This is consistent with the "jagged" appearance observed under a microscope. The statistical data imply that the ground glass surfaces contain a high-frequency, small-scale Gaussian roughness component (statistics in Figure 9) superposed on a low-frequency large-scale "jagged" roughness component. The small-scale, high-slope roughness is expected to dominate the light scattering.

The last statement is consistent with the following observation: For the two ground glass surfaces, the measured BRDF distributions turn out to be surprisingly similar,[35] differing by only a few percent. The similarity suggests that the small-scale, high-slope structures of the two surfaces are quite similar. That is confirmed by the data fitting, since nearly equal best-fit slopes are inferred. The large-scale roughness of the two surfaces, though quite different (i.e., $\sigma_r = 2.66\mu m$ vs. $1.63\mu m$, Table 1), has little influence on the angular distribution of the scattered light. On the other hand, the small-scale roughness heights are less different ($\sigma_m = 0.86\mu m$ vs. $0.61\mu m$, Table 1) as are the measured small-scale roughness slopes $(\sigma/\tau)_m = 0.154$ vs. 0.130, Table 1). The best-fit results for the slopes of the two surfaces from the wave-optics BRDF model (i.e., $(\sigma/\tau)_b = 0.166$ vs. 0.158, Table 1) differ by about 5%, and are reasonably close to those for the small-scale roughness slopes. Inasmuch as the measured BRDF distributions for the two surfaces are virtually identical, we display results only for one surface, the roughest aluminized ground glass surface, GGAL120.

Incidence-plane BRDF measurements and data fitting results for the roughest ground glass surface are shown in Figure 11. A similar comparison over the reflection hemisphere is shown in Figure 12. A sensitivity study using the variation in the *measured* small-scale roughness slope $(\sigma/\tau)_m$ is shown in Figure 13.

The BRDFs in Figures 11 to 13 show Gaussian-like curves only for 10° incidence. An off-specular peak is apparent for larger angles of incidence. The fittings of the He-Torrance model are generally good except that the model overestimates the magnitude of the off-specular peaks at incidence angles of 60° and higher. The errors are most likely due to the shadowing/masking term in the model. A better shadowing/masking factor could reduce those errors. The "jagged" large-scale roughness only makes the effects more apparent. The best-fit slope value is about 8% higher than the measured value. For completeness, the effects of surface non-uniformity may be inferred from Figure 13, where it is clear that the measured slopes $(\sigma/\tau)_m$ yield BRDF predictions that fall somewhat above the best-fit predictions.

The He-Torrance model has a relatively good performance for the ground-glass surfaces. Although the fitting results are not as satisfactory as those for the bead-blasted surfaces, the model predicts the off-specular peaks with moderate magnitude errors.

### 5.3. Acid-etched glass with aluminum coating

The aluminized acid-etched glass is much smoother than the other test surfaces (Table 1). On the other hand, the surface is sufficiently rough so that no visible mirror reflection can be observed except at high grazing angles of incidence. The small-scale roughness is very close to Gaussian, as shown in Figure 14. Therefore, good comparisons with the He-Torrance model are expected.

Incidence-plane BRDF measurements and data fitting are shown in Figure 15. Note the log ordinate; there is virtually no diffusely scattered light. Also, no off-specular peak is observed due to the gentle slope of the surface-heights. The fittings of the data to the He-Torrance model are very good, except that the model slightly underestimates the maximum reflectance in the specular direction for large angles of incidence (more than 60°). The slope value obtained from the data fitting is $(\sigma/\tau)_b = 0.023$, essentially the same as the measured value of $(\sigma/\tau)_m = 0.024$ (for the small-scale roughness component). By doing a sensitivity study (not shown), and varying the mechanically-measured slope ($(\sigma/\tau)_m = 0.024$) by the observed surface non-uniformity (of -/+ 5.3%), the corresponding upper and lower bounds essentially bracket the measured data in Figure 15. The emergence of peaks is very sensitive to the slope values.



SIONYX1403000019.0015

SAMSUNG EX. 1002 - 1630/4148

The He-Torrance model works well for this acid-etched glass surface. The positions and the lateral shapes of the reflection lobes are accurate. The underestimation of the maximum BRDF values is acceptable for our applications due to the limited dynamic ranges of human vision and display devices. Our surface characterization method is less necessary in this case. Although the measured slope is close to the best-fit result, the improvement is not significant. The height statistics suggest that this surface has only a single scale of roughness.

## 6. CONCLUSION

In this work, we experimentally study the relation between the surface-height statistics and the angular distribution of first-surface light scattering from several rough metal surfaces. The surface-heights were measured with a surface profilometer; the BRDFs of the surfaces were measured with a gonioreflectometer.

An analytical model based on the Kirchhoff approximation, the He-Torrance model,[2] was fit to the measured BRDFs of the rough metal surfaces. The fittings show that the model is able to describe the first-surface scattering of rough metallic surfaces that have multiple scales of roughness and near-Gaussian surface-height distributions, with an accuracy appropriate for computer graphics applications. The good agreement between the model and measurements implies that only one scale of roughness dominates the light scattering behavior.

The light scattering distributions are primarily attributable to the surface-roughness components with the steepest slopes.[31] We propose a composite roughness model, and with a filter, we extract the steepest-slope components from the surface profilometer measurements. Using the statistics of that component (i.e., the roughness slope $(\sigma/\tau)_m$) as input to the He-Torrance model, satisfactory agreement with the measured BRDFs was observed for our rough metal surfaces. The approach provides computer graphics practitioners with a practical method to obtain the input roughness data for use with a physical-optics-based light reflection model.


### Acknowledgements

The authors would like to thank Donald Greenberg, Steve Westin, and Hurf Sheldon of the Cornell Program of Computer Graphics for their encouragement and technical support. Equipment was donated by the Imaging Science Division of Eastman Kodak (Larry Iwan) and the Hewlett-Packard Company. This research was supported by the NSF Information Technology Research Program (ACI-0113851), the NSF Science and Technology Center for Computer Graphics and Scientific Visualization (ASC-8920219), the NSF Cornell Center for Materials Research (DMR-0079992) and the NSF Thermal Systems Program (CTS-9213183).


## REFERENCES


1. D. P. Greenberg, K. E. Torrance, P. S. Shirley, J. R. Arvo, J. A. Ferwerda, S. Pattanaik, E. P. F. Lafortune, B. Walter, S.-C. Foo, and B. Trumbore, "A framework for realistic image synthesis," in *Proceedings of SIGGRAPH 97, Comput. Graph. Proc., Annual Conference Series*, pp. 477–494, Aug. 1997.
2. X. D. He, K. E. Torrance, F. X. Sillion, and D. P. Greenberg, "A comprehensive physical model for light reflection," *Comput. Graph. (Proc. SIGGRAPH 91)* 25, pp. 175–186, July 1991.
3. P. Beckmann and A. Spizzichino, *The scattering of electromagnetic waves from rough surfaces*, Pergamon Press, 1963.
4. A. Stogryn, "Electromagnetic scattering from rough, finitely conducting surfaces," *Radio Sci.* 2(4), pp. 415–428, 1967.
5. F. E. Nicodemus, "Reflectance nomenclature and directional reflectance and emissivity," *Appl. Opt.* 9(6), pp. 1474–1475, 1970.
6. B. T. Phong, "Illumination for computer generated pictures," *Communications of the ACM* 18(6), pp. 311–317, 1975.
7. J. F. Blinn, "Models of light reflection for computer synthesized pictures," *Comput. Graph. (Proc. SIGGRAPH 77)* 11, pp. 192–198, July 1977.
8. E. P. F. Lafortune, S.-C. Foo, K. E. Torrance, and D. P. Greenberg, "Non-linear approximation of reflectance functions," in *Proceedings of SIGGRAPH 97, Computer Graphics Proceedings, Annual Conference Series*, pp. 117–126, Aug. 1997.





SIONYX1403000019.0016

SAMSUNG EX. 1002 - 1631/4148

9. R. L. Cook and K. E. Torrance, "A reflectance model for computer graphics," *ACM Trans. Graph.* **1**, pp. 7–24, Jan. 1982.
10. G. J. Ward, "Measuring and modeling anisotropic reflection," *Comput. Graph. (Proc. SIGGRAPH 92)* **26**, pp. 265–272, July 1992.
11. B. G. Smith, "Geometrical shadowing of a random rough surface," *IEEE Trans. Ant. Prop.* **15**, pp. 668–671, Sept. 1967.
12. E. I. Thorsos, "The validity of the Kirchhoff approximation for rough surface scattering using a gaussian roughness spectrum," *J. Acoust. Soc. Am.* **83**, pp. 78–92, Jan. 1988.
13. S. Marschner, S. Westin, E. Lafortune, and K. Torrance, "Image-based measurement of the bidirectional reflectance distribution function," *Applied Optics* **39**, pp. 2592–2600, June 2000.
14. K. J. Dana, "BRDF/BTF measurement device," in *Proceedings of the International Conference on Computer Vision*, pp. 460–466, IEEE Computer Society, IEEE Computer Society Press, (Los Alamitos, Calif.), 2001.
15. W. Matusik, H. P. Pfister, M. Brand, and L. McMillan, "A data-driven reflectance model," *ACM Transactions on Graphics* **22**, pp. 759–769, July 2003.
16. K. E. Torrance and E. M. Sparrow, "Theory for off-specular reflection from roughened surfaces," *J. Opt. Soc. Am.* **57**, pp. 1105–1114, 1967.
17. K. A. O'Donnell and E. Mendez, "Experimental study of scattering from characterized random surfaces," *J. Opt. Soc. Am. A* **4**, pp. 1194–1205, July 1987.
18. P. F. Gray, "A method of forming optical diffusers of simple known statistical properties," *Opt. Acta* **25**, pp. 765–775, Aug. 1978.
19. M.-J. Kim, J. C. Dainty, A. T. Friberg, and A. J. Sant, "Experimental study of enhanced backscattering from one- and two-dimensional random rough surfaces," *J. Opt. Soc. Am. A.* **7**, pp. 569–577, Apr. 1990.
20. M. E. Knotts and K. A. O'Donnell, "Measurement of light scattering by a series of conducting surfaces with one-dimensional roughness," *J. Opt. Soc. Am. A.* **11**, pp. 697–710, Feb. 1994.
21. J. Q. Lu, J. A. Sánchez-Gil, E. R. Méndez, Z.-H. Gu, and A. A. Maradudin, "Scattering of light from a rough dielectric film on a reflecting substrate: diffuse fringes," *J. Opt. Soc. Am. A* **15**, pp. 185–195, Jan. 1998.
22. E. I. Chaikina, A. G. Navarrete, E. R. Méndez, A. Martínez, and A. A. Maradudin, "Coherent scattering by one-dimensional randomly rough metallic surfaces," *Appl. Opt.* **37**, pp. 1110–1121, 1998.
23. H. E. Bennett, "Specular reflectance of aluminized ground glass and the height distribution of surface irregularities," *J. Opt. Soc. Am.* **53**, pp. 1389–1394, 1963.
24. D. H. Hensler, "Light scattering from fused polycrystalline aluminum oxide surfaces," *Appl. Opt.* **11**, pp. 2522–2528, Nov. 1972.
25. E. Marx and T. V. Vorburger, "Direct and inverse problems for light scattered by rough surfaces," *Appl. Opt.* **29**, pp. 3613–3626, Sept. 1990.
26. L. X. Cao, T. V. Vorburger, A. G. Lieberman, and T. R. Lettieri, "Light-scattering measurement of the rms slopes of rough surfaces," *Appl. Opt.* **30**, pp. 3221–3227, Aug. 1991.
27. M. E. McKnight, T. V. Vorburger, E. Marx, M. E. Nadal, P. Y. Barnes, , and M. A. Galler, "Measurements and predictions of light scattering by clear coatings," *Appl. Opt.* **40**, pp. 2159–2168, May 2001.
28. G. R. Valenzuela, "Scattering of electromagnetic waves from a tilted slightly rough surface," *Radio Sci* **3**, pp. 1057–1066, 1968.
29. G. S. Brown, "Backscattering from a gaussian-distributed perfectly conducting rough surface," *IEEE Trans. Ant. Prop.* **26**, pp. 472–482, May 1978.
30. S. T. McDaniel and A. D. Gorman, "An examination of the composite-roughness scattering model," *J. Acoust. Soc. Am.* **73**, pp. 1476–1486, May 1983.
31. Y. Yang and R. O. Buckius, "Surface length scale contributions to the directional and hemispherical emissivity and reflectivity," *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* **9**(4), pp. 653–659, 1995.
32. H. Li and K. E. Torrance, "Background data for validation of the He-Torrance model," *Tech. Rep. PCG-05-02*, Program of Computer Graphics, Cornell University, Ithaca, NY, 2005.
33. S. C. Foo, "A gonioreflectometer for measuring the bidirectional reflectance of material for use in illumination computation," *Master's thesis*, Cornell University, Ithaca, NY, 1996.



SIONYX1403000019.0017

SAMSUNG EX. 1002 - 1632/4148

34. H. Li, S. C. Foo, K. E. Torrance, and S. H. Westin, "Automated three-axis gonioreflectometer for computer graphics applications," in *Advanced Characterization Techniques for Optics, Semiconductors, and Nanotechnologies II, Proc. SPIE* 5878, SPIE, Aug. 2005.
35. H. Li and K. E. Torrance, "Validation of the gonioreflectometer," *Tech. Rep. PCG-03-2*, Program of Computer Graphics, Cornell University, Ithaca, NY, 2003.
36. P. Shirley and K. Chiu, "Notes on adaptive quadrature on the hemisphere," *Tech. Rep. 441*, Department of Computer Science, Indiana University, Bloomington, IN, 1994.
37. E. D. Palik, ed., *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, London, UK, 1997.

## Appendix A: He-Torrance BRDF model

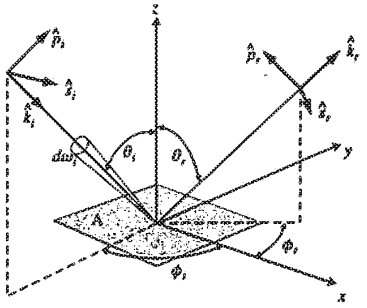



Figure A1: Coordinate system

The He-Torrance BRDF model is based on the vector form of the Kirchhoff approximation, applies for arbitrarily-polarized incident light, and describes specular, directionally diffuse, and uniformly diffuse scattering with three terms.[2] The angular distribution of scattered light depends on wavelength, incident and reflection angles, two roughness parameters, and the index of refraction. The coordinate system is shown in Figure A1, where $A$ is the area of the mean plane of the surface; $\hat{k}$ is the unit vector in the wave direction; and $\hat{s}$ and $\hat{p}$ are the $s$ and $p$ polarization unit vectors. In computer graphics we are most interested in the BRDF for unpolarized incident light. For that case, the BRDF equations greatly simplify and are presented here.

Assumptions of the model:

- Local radius of curvature of the surface is large compared to the illuminating wavelength;
- The surface-height and autocorrelation function are Gaussian distributed;
- A single roughness length scale;
- Plane, uniform, and isotropic surfaces.

The BRDF will be denoted here by the symbol $\rho_{bd}$. Equations for the BRDF:

$$\rho_{bd} = \rho_{bd}(\lambda, \sigma_0, \tau, \bar{n}(\lambda), a(\lambda)) = \rho_{bd,sp} + \rho_{bd,dd} + \rho_{bd,ud} \tag{5}$$

The specular reflection term:

$$\rho_{bd,sp} = \frac{\rho_s}{\cos\theta_i d\omega_i} \cdot \Delta; \tag{6}$$

$$\rho_s = |F|^2 \cdot e^{-g} \cdot S \tag{7}$$

$$\Delta = \begin{cases} 1 & \text{if in specular cone} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \tag{8}$$

$$|F^2| = \frac{1}{2}(F_s^2 + F_p^2) = f(\theta_i, \theta_r, \bar{n}(\lambda)) \tag{9}$$

$$g = \left[\frac{2\pi\sigma}{\lambda}(\cos\theta_i + \cos\theta_r)\right]^2 \tag{10}$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \left[1 + \left(\frac{z_0}{\sigma_0}\right)^2\right]^{-1/2} \tag{11}$$

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}} z_0 = \frac{\sigma_0}{4}(K_i + K_r) \cdot \exp\left(-\frac{z_0^2}{2\sigma_0^2}\right) \tag{12}$$



SIONYX1403000019.0018

SAMSUNG EX. 1002 - 1633/4148

where $\rho_s$ is the specular reflectivity, $|F^2|$ is the Fresnel reflectivity for unpolarized light evaluated at the bisecting angle given by $\cos^{-1}\left(\left|\hat{k}_r - \hat{k}_i\right|/2\right)$, $\Delta$ is a delta function, $\bar{n}$ is the index of refraction, $\sigma$ is the apparent RMS roughness, $\sigma_0$ is the RMS roughness, and $\tau$ is the autocorrelation length.

The directional diffuse term:

$$\rho_{bd,dd} = \frac{|F^2|}{\pi} \cdot \frac{G \cdot S \cdot D}{\cos\theta_i \cos\theta_r}; \tag{13}$$

$$G = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\frac{\vec{v}\cdot\vec{v}}{v_z}\right)^2 \cdot \frac{1}{\left|\hat{k}_r \times \hat{k}_i\right|^4} \cdot \left[(\hat{s}_r \cdot \hat{k}_i)^2 + (\hat{p}_r \cdot \hat{k}_i)^2\right] \cdot \left[(\hat{s}_i \cdot \hat{k}_r)^2 + (\hat{p}_i \cdot \hat{k}_r)^2\right] \tag{14}$$

$$S = S(\theta_i) \cdot S(\theta_r) \tag{15}$$

$$S(\theta_i) = \left(1 - \frac{1}{2}\mathrm{erfc}\left(\frac{\tau\cot\theta_i}{2\sigma_0}\right)\right)/(\Lambda(\cot\theta_i) + 1) \tag{16}$$

$$S(\theta_r) = \left(1 - \frac{1}{2}\mathrm{erfc}\left(\frac{\tau\cot\theta_r}{2\sigma_0}\right)\right)/(\Lambda(\cot\theta_r) + 1) \tag{17}$$

$$\Lambda(\cot\theta) = \frac{1}{2}\left\{\frac{2}{\pi^{1/2}} \cdot \frac{\sigma_0}{\tau\cot\theta} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\tau\cot\theta}{2\sigma_0}\right)^2\right] - \mathrm{erfc}\left(\frac{\tau\cot\theta}{2\sigma_0}\right)\right\} \tag{18}$$

$$D = \frac{\pi^2\tau^2}{4\lambda^2} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{g^{m_{\mathrm{even}}-2}}{m! \cdot m} \cdot \exp\left(-\frac{v_{xy}^2\tau^2}{4m}\right) \tag{19}$$

$$K_i = \tan\theta_i \cdot \mathrm{erfc}\left(\frac{\tau}{2\sigma_0}\cot\theta_i\right), \quad K_r = \tan\theta_r \cdot \mathrm{erfc}\left(\frac{\tau}{2\sigma_0}\cot\theta_r\right) \tag{20}$$

$$\vec{v} = \frac{2\pi}{\lambda}\left(\hat{k}_r - \hat{k}_i\right) = v_x\hat{x} + v_y\hat{y} + v_z\hat{z}, \quad v_{xy} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2} \tag{21}$$

$$\hat{s}_i = \frac{\hat{k}_i \times \hat{n}}{|\hat{k}_i \times \hat{n}|}, \quad \hat{p}_i = \hat{s}_i \times \hat{k}_i \tag{22}$$

$$\hat{s}_r = \frac{\hat{k}_r \times \hat{n}}{|\hat{k}_r \times \hat{n}|}, \quad \hat{p}_r = \hat{s}_r \times \hat{k}_r \tag{23}$$

where $G$ is a geometrical factor, $S$ is the shadowing/masking factor,[11] and $D$ is a distribution function for the directional-diffuse reflection term.

The uniformly diffuse term:

$$\rho_{bd,ud} = a(\lambda); \tag{24}$$

where $a$ is constant (i.e. Lambertian), varying only with wavelength.



SIONYX1403000019.0019

SAMSUNG EX. 1002 - 1634/4148

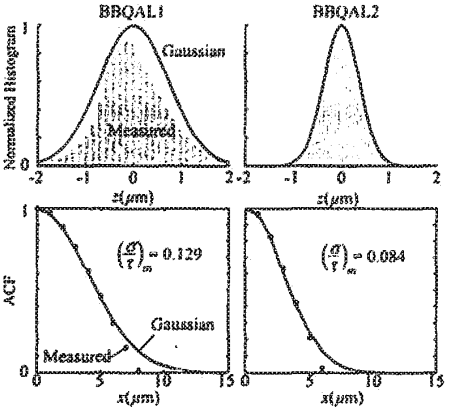



Figure 3. Small-scale roughness statistics for surfaces BBQAL1 and BBQAL2.

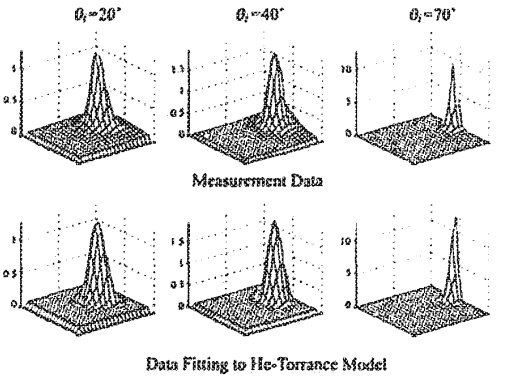



Figure 6. Comparison of measured BRDF (upper row) and best-fit model results (lower row) for surface BBQAL2 over the entire reflection hemisphere; λ = 550nm

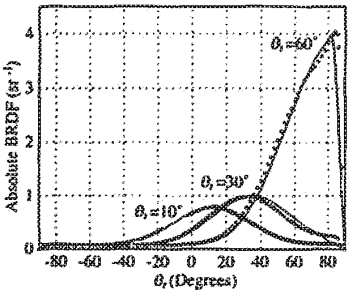



Figure 4. Incidence plane comparison of measured BRDF (symbols) and model results (curves) for surface BBQAL1, λ = 550nm. The measured slope was $(\sigma/\tau)_m = 0.129$; the best-fit BRDF model slope is $(\sigma/\tau)_b = 0.119$.

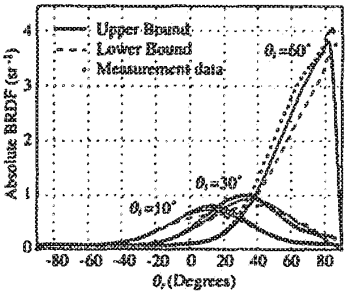



Figure 7. Incidence plane comparison of measured and predicted BRDFs for surface BBQAL1; λ = 550nm. The predicted BRDF used the mechanically-measured slopes $(\sigma/\tau)_m = 0.129$ -/+ 3.9% as inputs.

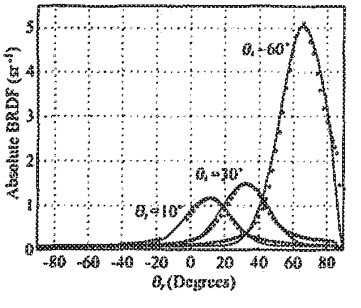



Figure 5. Incidence plane comparison of measured BRDF (symbols) and model results (curves) for surface BBQAL2, λ = 550nm. The measured slope was $(\sigma/\tau)_m = 0.084$; the best-fit BRDF model slope is $(\sigma/\tau)_b = 0.080$.

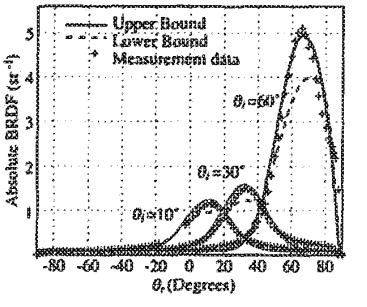



Figure 8. Incidence plane comparison of measured and predicted BRDFs for surface BBQAL2; λ = 550nm. In this figure, the predicted BRDFs used the mechanically-measured slopes $(\sigma/\tau)_m = 0.084$ -/+ 6.8% as input.



SIONYX1403000019.0020

SAMSUNG EX. 1002 - 1635/4148

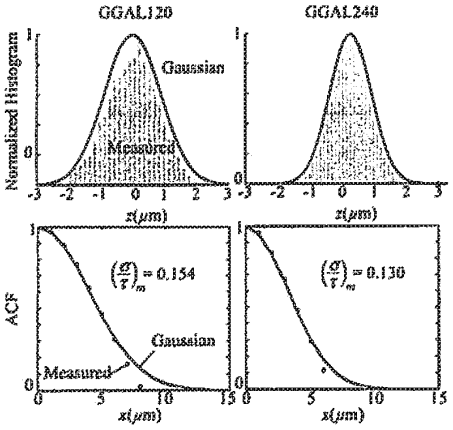



Figure 9. Small-scale roughness statistics for surfaces GGAL120 and GGAL240. The curves are Gaussian distributions.

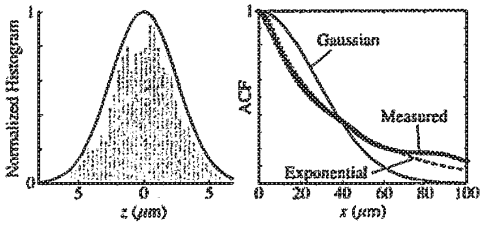



Figure 10. Aggregate roughness statistics for aluminized ground glass GGAL120 (measured slope $(\sigma/\tau)_m = 0.154$). The raw data were later separated into small-scale (Figure 9) and large-scale roughness components. The solid lines are Gaussian distributions; the dashed line is an exponential distribution.

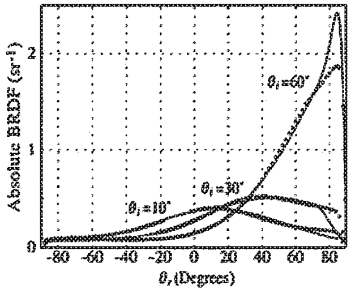



Figure 11. Incidence plane comparison of measured BRDFs (symbols) and best-fit model results (curves) for aluminized ground glass GGAL120 for several incidence angles $\theta_i$; $\lambda = 550$nm. The measured slope was $(\sigma/\tau)_m = 0.154$; the best-fit BRDF model slope is $(\sigma/\lambda)_b = 0.166$.

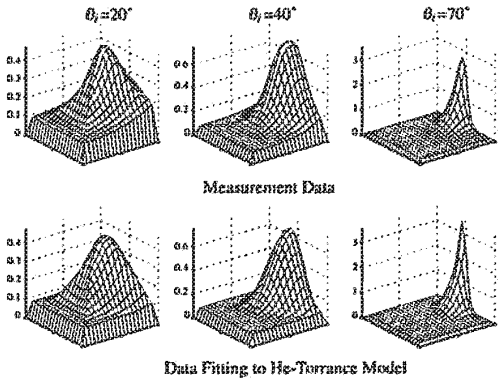



Figure 12. Comparison of measured BRDFs (upper row) and data fitting results (lower row) for surface GGAL120 ($(\sigma/\tau)_m = 0.154$), over the entire reflection hemisphere, for several incidence angles $\theta_i$; $\lambda = 550$nm. The best-fit model slope is $(\sigma/\lambda)_b = 0.166$.

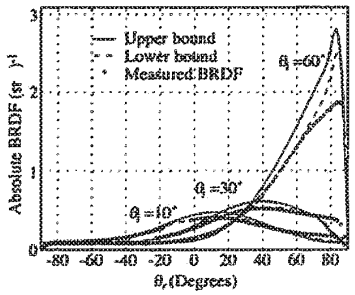



Figure 13. Incidence plane comparison of measured and predicted BRDFs for aluminized ground glass GGAL120 for three incidence angles $\theta_i$; $\lambda = 550$nm. In this figure, the predicted BRDFs used the mechanically-measured slopes $(\sigma/\tau)_m = 0.154$ -/+ 4.5% as inputs.



SIONYX1403000019.0021

SAMSUNG EX. 1002 - 1636/4148

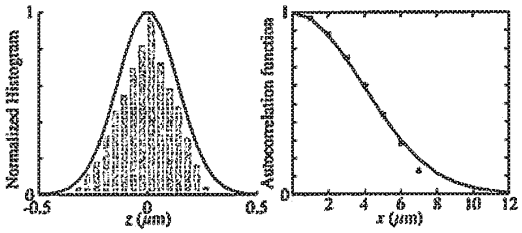



Figure 14. Small-scale roughness statistics for aluminized acid-etched glass NGGAL (measured slope $(\sigma/\tau)_m = 0.024$). The curves are Gaussian distributions.

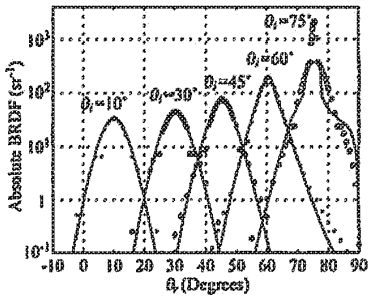



Figure 15. Incidence plane comparison of measured BRDFs (symbols) and best-fit model results (curves) for surface NGGAL for five incidence angles $\theta_i$; $\lambda = 550$nm. Note log scale. The measured slope was $(\sigma/\tau)_m = 0.024$; the best-fit BRDF model slope is $(\sigma/\tau)_b = 0.023$.

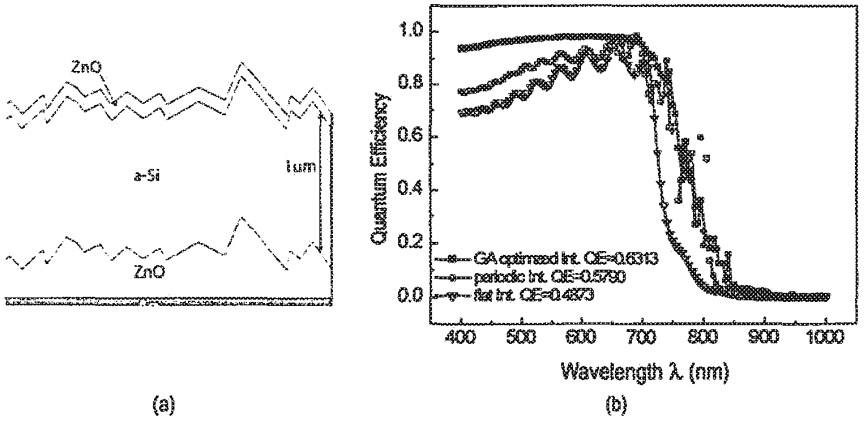


SIONYX1403000019.0022

SAMSUNG EX. 1002 - 1637/4148

# Optimization of Random Diffraction Gratings in Thin-Film Solar Cells Using Genetic Algorithms

Albert Lin and Jamie D. Phillips




*Schematic of (a) thin-film solar cell structure with textured surfaces, and (b) plot of quantum efficiency versus wavelength comparing planar solar cells to cells with periodic diffraction gratings and optimized gratings with randomized texture.*

Thin-film solar cells are an emerging technology with potential for a low-cost renewable energy source. The primary limitation for these solar cells is the relatively low-conversion efficiency (approximately 15%). Due to its thin-film nature, the absorbance in these solar cells is weak at longer wavelengths where the absorption coefficient is low. To increase the conversion efficiency, back reflectors may be used in the solar cell structure. Many approaches have been implemented for these reflectors, including randomly textured surfaces and lithographically defined periodic gratings. The optimization of these gratings is a difficult task due to the broad solar spectrum. In this work, we examine the optimization of periodic gratings and textured surfaces for thin-film solar cells using Genetic Algorithms (GA). The optical absorption profile is calculated in the 400nm–1000nm wavelength range to determine the integrated quantum efficiency for the solar cell. Solar cells with optimized multi-level rectangular gratings exhibit a 23% improvement over planar cells, where cells with an optimized textured surface exhibit a 29% improvement over planar cells. The enhanced solar cell efficiencies for multi-level rectangular and arbitrary gratings are attributed to improved optical coupling and light trapping across the broad band solar spectrum.



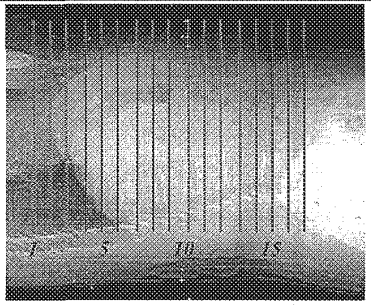
SIONYX1403000019.0023

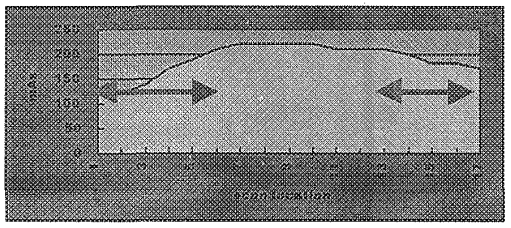
SAMSUNG EX. 1002 - 1638/4148

# Low Dose Technologies

## Auto mA

- Auto mA is the state-of-the-art technology that can modulate mA during both axial and helical scanning, maintaining image quality on each slice. Four modes that affect image quality are selectable; IQ, Normal, LowDose & Max.
- mA is optimized based on body size and oval ratio.
- The primary benefits of Auto mA, as less mAs are used during low dose mode, include:
  - Reduces patient dose.
  - Reduces tube cooling wait time.
  - Extends tube life.
  - Expands helical capability by using Low Dose Mode.
- With Auto mA constant signal-to-noise ratio irrespective of patient's body size is ensured; like electric-eye in cameras.



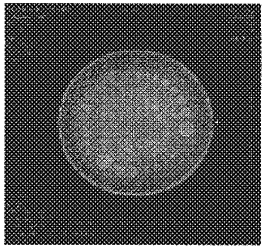


↔ : mA is optimized by Auto mA.

## SmartHelical

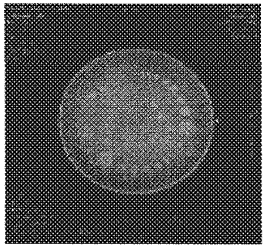
- SmartHelical is a unique helical algorithm that can reduce mAs up to 33% while still maintaining image quality.
- CT/e has 200mA at maximum but virtually has 300 mA in image quality when using SmartHelical.
- The primary benefits of SmartHelical include:
  - Can use thin slices (1,2,3mm) routinesly
  - Excellent image quality by reducing helical artifacts
  - Virtually eliminates tube cooling
  - Expands helical capability as less mAs are used
  - Eliminates unnecessary patient dose
  - When 3D images are reconstructed with SmartHelical, artifacts are drastically reduced.

200mAs
Axial



Equivalent

140mAs
SmartHelical

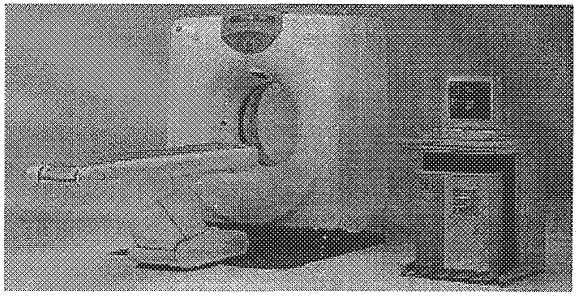


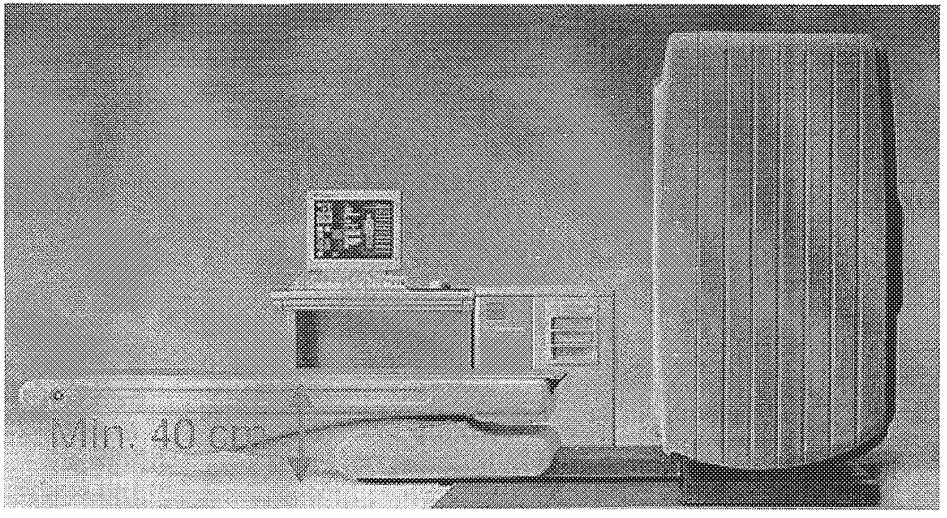
SAMSUNG EX. 1002 - 1639/4148
SIONYX14030000019.0024

# Designed for Patient Comfort

Adjustable Table Height

- CT/e table height can be adjusted from 40 to 90 cm.
- Lowering to 40cm allows seniors and children to sit and lie down comfortably.
- Before scanning, the table height can be adjusted as needed for the scan.
- After scanning, patients are lowered safely and can easily exit.
- Overall this feature minimizes any mental or physical discomfort for the patient.



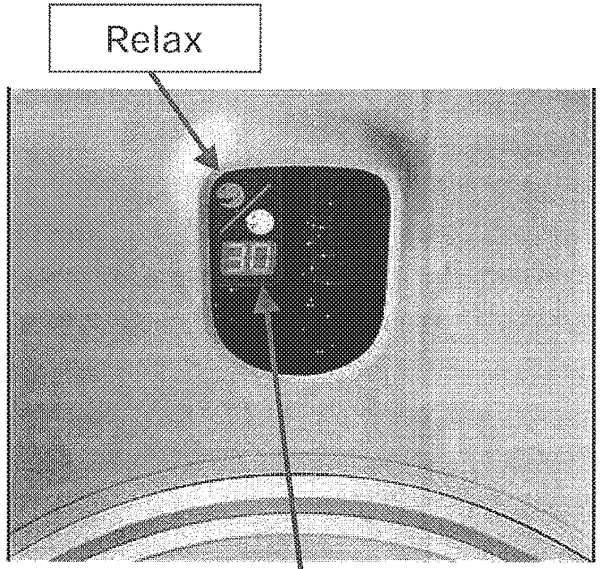



SAMSUNG EX. 1002 - 1640/4148
SIONYX14030000019.0025

# Designed for Patient Comfort

Breathing Lights

- Breathing lights are a simple, graphical indicators for patients as when to hold their breath, then begin breathing again.
- Breathing lights ensure the right timing of breaths and are particularly helpful for children, seniors, foreign-language speaking, and hearing impaired patients.
- Proper breath hold during the scan can reduce motion artifacts and can lead to better image quality.
- Overall this feature minimizes any mental or physical discomfort for the patient.



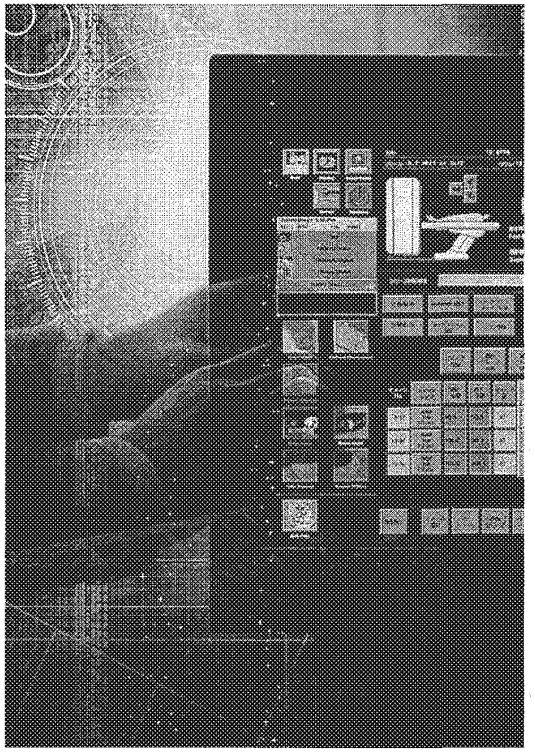

SAMSUNG EX. 1002 - 1641/4148
SIONYX14030000019.0026

# Simultaneity

CT/e's simultaneity brings four useful automated functions.

AutoFilming

- Images are automatically printed by a laser printer during scanning. It saves an operation time to fill in a print format. Operators can focus on patient care after scanning rather than operations.



AutoView

- Reconstruction starts and images are displayed immediately one after another. You don't have to wait for all of scans to be finished. Priority reconstruction key is available if you want to check the last image immediately.

AutoStore

- Reconstructed images are automatically stored into a 5inch MOD(option). It saves an operation time to select and store images.

AutoTransfer

- Reconstructed images are automatically transferred to AdvantageWorkstation with DICOM3.0 network capability. It saves an operation time to select and push images.

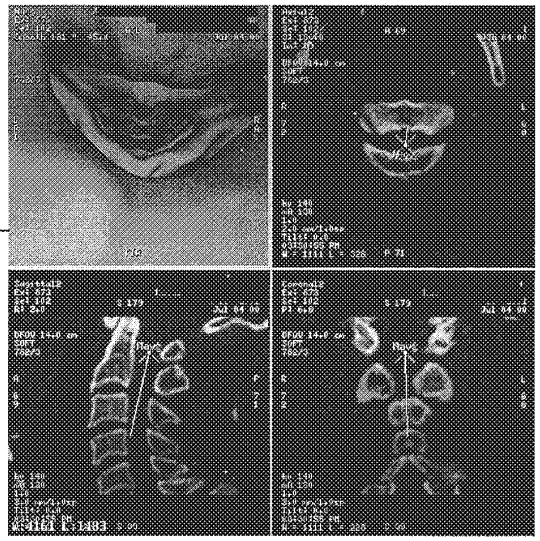
SAMSUNG EX. 1002 - 1642/4148
SIONYX14030000019.0027

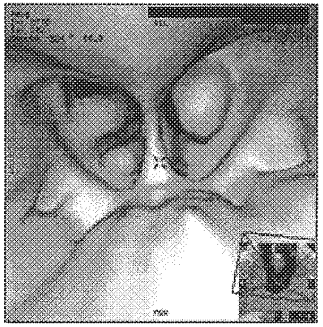
# Upgradeablity

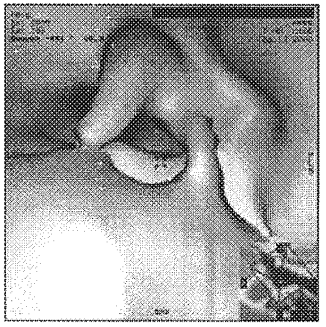
## Upgrade Options

CT/e is upgradeable with the following key options anytime, with minimum downtime.

- 1 second scan speed
- 60 seconds helical
- Fast Recon (3 second)
- 3D software
- Navigator software
- SmartPrep software(Contrast medium monitoring)
- DantaScan software
- 5 inch MOD







SAMSUNG EX. 1002 - 1643/4148

SIONYX14030000019.0028

# HiLight Detectors

## GE's HiLight Detector Makes the Difference



Red Light Output and Photodiode Matching

- HiLight detectors emit strong red light. The peak wavelength 610 nm of the light output is matched to the sensitivity of the photodiode. HiLight is the only scintillator that has the red light output.

99% Absorption Efficiency and Superb Signal-to-Noise Ratio

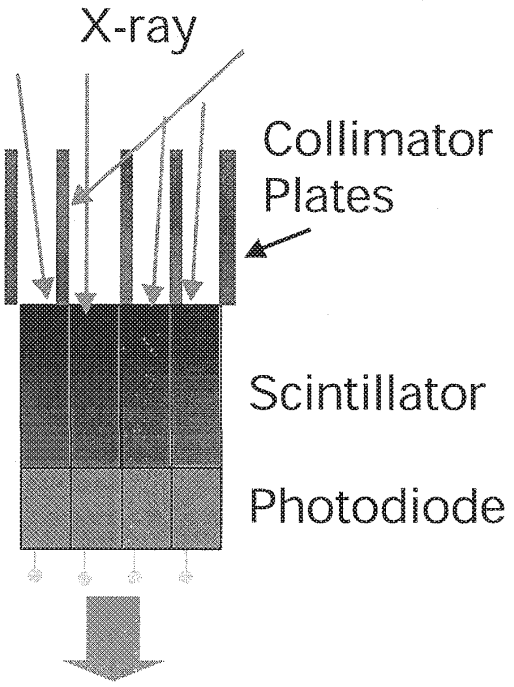
- HiLight converts 99% of X-ray captured by the detector components into the red light. This high efficiency generates a high signal-to-noise ratio and results in less noisy images.

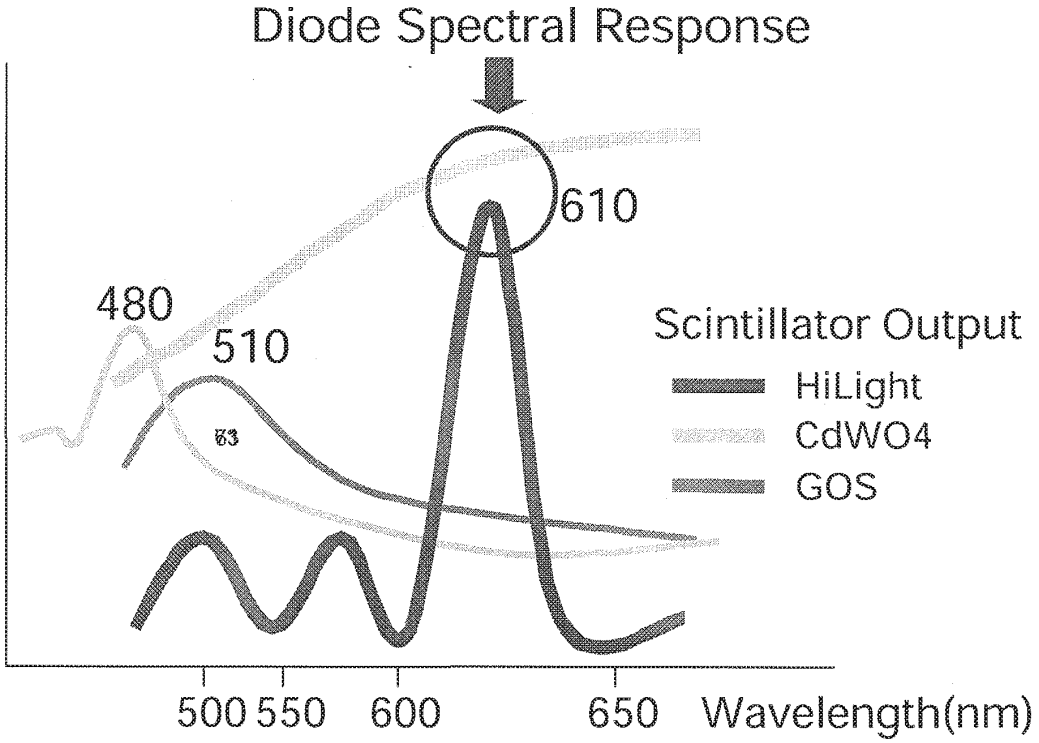
Low Dose Technique & Superb Image Quality

- HiLight's high output reduces technique(mAs) and maintains diagnostic confidence in images. It also prevents patients from taking redundant dose and helps contribute to longer tube life.

SAMSUNG EX. 1002 - 1644/4148
SIONYX14030000019.0029

# HiLight Characteristics




Relative Light Output

| | |
|---|---|
| HiLight | 250 |
| GOS | 180 |
| CdWO4 | 100 |

HiLight Detector's Scintillator has high output matched to photodiode response for high quantum efficiency.

SAMSUNG EX. 1002 - 1645/4148
SIONYX14030000019.0030

# HiLight Characteristics

(Explanation of the HiLight illustration)

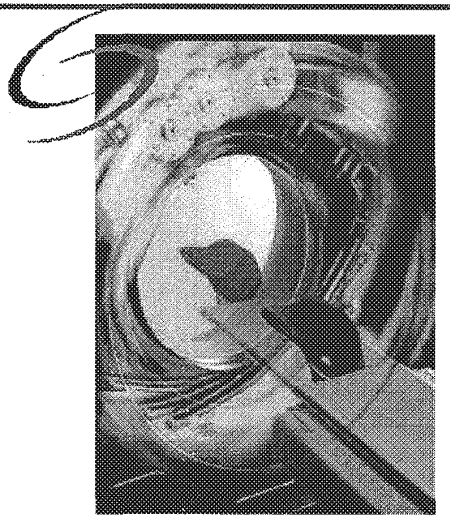
- Other SSD materials - GOS emits green light(about 510nm in its peak). CdWO4 is blue(about 480nm). Photodiode plays a role to convert light to electric signal. It is supplied to worldwide mainly by one monopolizing Japanese manufacturer. Its maximum sensitivity is in red light range and it effectively meets the GE HiLight's red output(610nm).
  The light output is approximate 1.5 times as intense as GOS and 2.5 times as CdWO4. It is the reason of getting a high signal-to-noise(less noisy images) and low dose images.
  HiLight is the sophisticated detector material developed exclusively for GE CTs. The greatest track record of install base numbers over 10 years proves its excellent reliability and image quality.

SAMSUNG EX. 1002 - 1646/4148
SIONYX1403000019.0031

# Six Sigma Quality, Reliabilility, & Confidence

## CT/e Quality & Reliability

- Six Sigma is a GE Corporate Initiative to increase the quality of everything we do. Design for Six Sigma (DFSS) means that our products, processes, & services are not only customer driven, but customer defined. CT/e is a DFSS scanner. The result is a product that offers enhanced financial viability through highly reliable components, optimized user interface, & streamlined operation.



## Global Installed Base & Customer Satisfaction

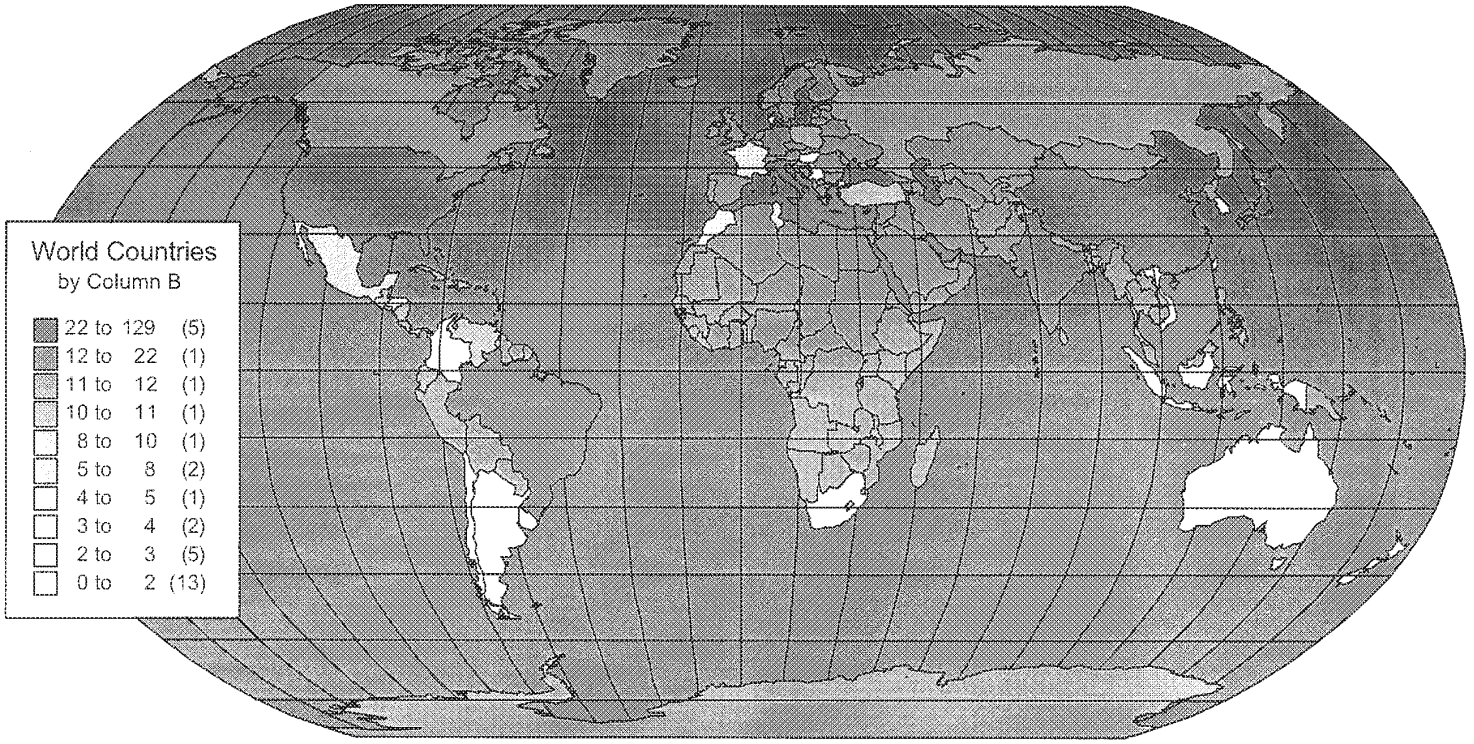
- We introduced CT/e in NOV '99 and as of January '01 we have over 400 installed globally!
- CT/e is being used in a range of facilities around the globe providing ample opportunity to share information with your peers.
- CT/e customers are impressed with the many high-quality features, performance, & similarities between CT/e and the rest of GE's CT product line; at a price point they can afford.

"Our patients are seeing and feeling the difference. We have been able to do new exams using CT that we could not before"
Paula Walker, RN, Director of Radiology
Franklin Medical Center

"I know GE spends money on R&D, and always stay up with the latest & greatest technologies. I knew in buying GE's HiSpeed CT/e, we would get quality, service, and the strong GE backing to which I'd become accustomed. All in all, CT/e met the most important criteria we sought."
John Kanski, Director Downstate Diagnostic Laboratories Corporation

SAMSUNG EX. 1002 - 1647/4148
SIONYX14030000019.0032

# CT/e Global Installed Base




| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| China | 129 | Germany | 11 | Turkey | 3 | Tunisia | 2 | Uruguay | 1 | Lebanon | 1 |
| Japan | 101 | Spain | 10 | Argentina | 2 | Chile | 1 | Australia | 1 | South Africa | 1 |
| Italy | 25 | Venezuela | 8 | New Zealand | 2 | Colombia | 1 | Vietnam | 1 | Yugoslavia | 1 |
| Brazil | 23 | Russia | 5 | Poland | 2 | Honduras | 1 | Indonesia | 1 | | |
| US | 22 | Portugal | 5 | France | 2 | Jamaica | 1 | Denmark | 1 | | |
| India | 12 | Mexico | 3 | Morocco | 2 | Panama | 1 | Hungary | 1 | | |

383 units...and GROWING!!!

SAMSUNG EX. 1002 - 1648/4148
SIONYX1403000019.0033

Abstract #1614, 218th ECS Meeting, © 2010 The Electrochemical Society

# Light trapping in thin-film silicon solar cells for superstrate and substrate configurations

By: Darin Madzharov, Rahul Dewan, and Dietmar Knipp

Electronic Devices and Nanophotonics Laboratory,
Jacobs University Bremen, Bremen, Germany

The optics of microcrystalline silicon thin-film solar cells with integrated light trapping structures was investigated. Since the solar cell is very thin, with typical absorber thicknesses of a couple of micrometers, efficient light management concepts are needed to increase the absorption of the incoming light [1-2]. In this study, periodic grating couplers were integrated in microcrystalline silicon thin-film solar cells for substrate and superstrate configuration. The influence of the device structure and grating dimensions on the quantum efficiencies and short circuit current were studied.

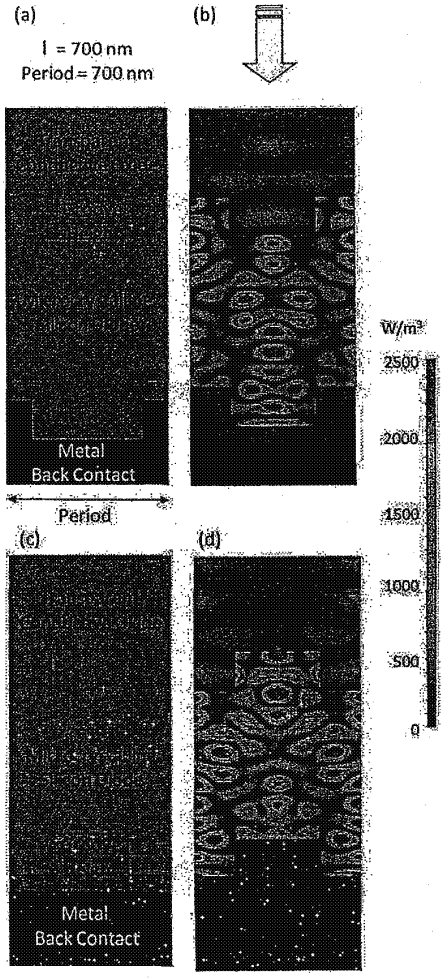



Fig. 1: *Power loss profile of microcrystalline solar cells with integrated grating coupler of period 700 nm and groove height 200 nm in (a, b) superstrate (p-i-n) and (c, d) substrate (n-i-p) configuration under monochromatic illumination of wavelength 700 nm.*

solar cell on a smooth substrate (without a diffraction grating) is dominated by the constructive and destructive interference of the forward and backward propagating wave. Due to the low absorption coefficient of silicon for longer wavelengths, a large fraction of the light is reflected by the back contact leading to the formation of a standing wave in the solar cell. Introducing nano textured interfaces in the solar cells lead to enhanced scattering and diffraction of light in the device, so that the short circuit current and quantum efficiency in the red and infrared part of the optical spectrum are distinctly increased [3-5]. The short circuit current of solar cells on smooth substrates is used as a reference to investigate the effect of the gratings on the optical properties of the solar cell. Introduction of a groove in the solar cell leads to higher short circuit currents irrespective of the period size and the groove height of the grating. The blue part of the spectral response is almost not affected by the grating, whereas the grating results in an increase of the short circuit current in the red and the infrared part of the optical spectra. The highest short circuit current for solar cells in superstrate configuration is observed for a period of 700 nm and groove height of 300 nm, while the maxima of the short circuit current of solar cells in substrate configuration is observed for a groove height of 200 nm. Compared to the 12.3 mA/cm$^2$ short circuit current for solar cell on a smooth substrate, microcrystalline thin-film solar cells with 1 µm absorber thickness exhibit an increase of the short circuit current by 4.5 mA/cm$^2$ in superstrate configuration, whereas cells in substrate configuration exhibit an increase of 5 mA/cm$^2$. The different device designs will be compared in terms of the short circuit current and the quantum efficiency.

## REFERENCES

1. J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vanececk, *Sol. Energy* Vol. 77, pp. 917-930 (2004).
2. K. Yamamoto, M. Yoshimi, Y. Tawada, Y. Okamoto, A. Nakajima, S. Igari , *Appl. Phys. A* Vol. 69, pp. 179-185 (1999).
3. W. Beyer, J. Hüpkes, H. Stiebig , *Thin Solid Films* Vol. 516, pp. 147-154 (2007).
4. C. Rockstuhl, S. Fahr, F. Lederer, K. Bittkau, T. Beckers, R. Carius, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 93, pp. 061105 (2008).
5. R. Dewan, D. Knipp , *J. Appl. Phys.* Vol. 106, No. 7, pp. 074901 (2009).



SAMSUNG EX. 1002 - 1649/4148

C16

MASIMO Closer to the Heart™

Home

About Masimo

Masimo Rainbow SET Pulse CO-Oximetry

Masimo SET Pulse Oximetry

General Floor Monitoring

OEM Products & Solutions

Clinical Validation

News

Investor Information

Careers

Contact Us

$1,000,000 guarantee

Technology Overview | Radical-7™ | Rad-87™ | Rad-57™ | Sensors & Cables





SAMSUNG EX. 1002 - 1650/4148



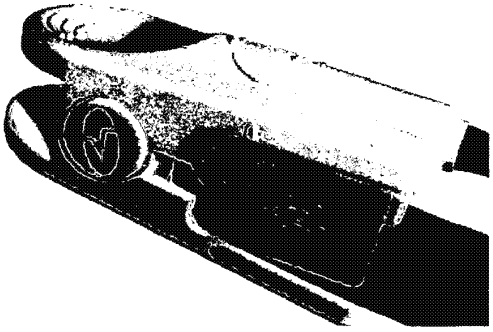
# Discovery leads to Innovation

Making a breakthrough discovery only leads to continued innovation when it changes the way you look at things. At Masimo, developing the world's first measure-through motion and low perfusion pulse oximetry allowed us to approach the challenge of developing other noninvasive physiological measurements without being constrained by prior conceptions of what is or is not possible. In 2005, after more than 10 years of research, we launched Masimo Rainbow SET Pulse CO-Oximetry, the first and only technology to noninvasively, continuously and immediately measure blood constituents and fluid responsiveness that previously required invasive procedures and time-consuming laboratory analysis. Masimo Rainbow SET builds on the gold standard Masimo SET pulse oximetry technology to give clinicians an unprecedented level of real-time information to make more informed and timely clinical decisions.

## Masimo Rainbow® SET Pulse CO-Oximetry

Masimo Rainbow SET is the first and only technology to noninvasively measure blood constituents and fluid responsiveness that previously required invasive procedures.

SpHb | RRa | PVI | SpCO | SpMet







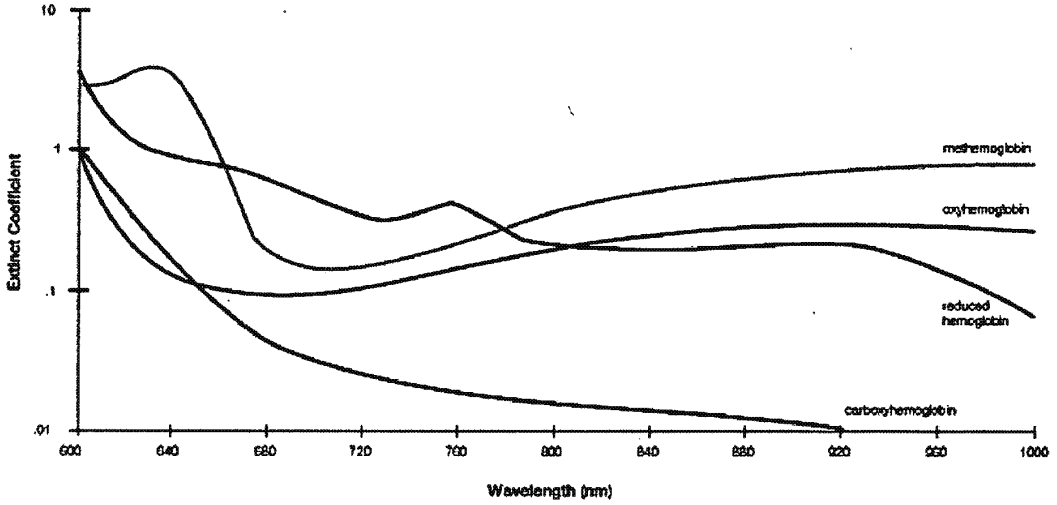
SAMSUNG EX. 1002 - 1651/4148

## Masimo Rainbow SET Measurements:

- Hemoglobin (SpHb™)
- Oxygen Content (SpOC™)
- Carboxyhemoglobin (SpCO®)
- Methemoglobin (SpMet®)
- PVI®
- Plus: Masimo SET measurements of Oxygen Saturation (SpO2), Pulse Rate (PR), Perfusion Index (PI)

## Based on the solid foundation of Masimo SET technology:

- Innovative noninvasive sensor technology uses more than 7 wavelengths of light to acquire blood constituent data based on light absorption
- Advanced signal processing algorithms and unique adaptive filters work together to isolate, identify and quantify various hemoglobin species
- Blood measurement results are then displayed numerically

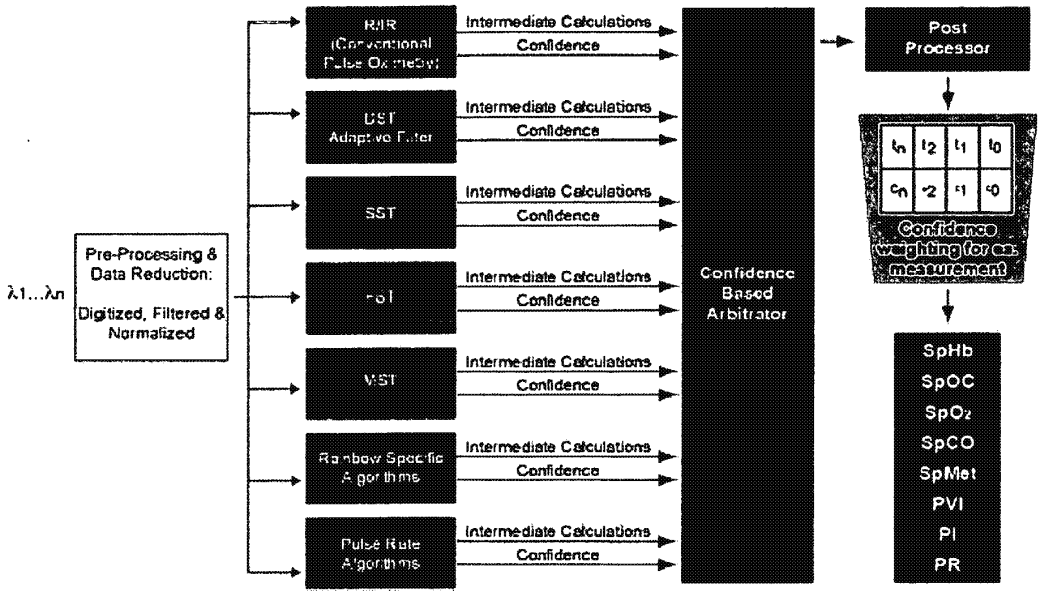



Oxygenated Hb and reduced Hb absorb different amounts of Red (RD) and Infrared (IR) Light
(Two-wavelength oximeters cannot measure total hemoglobin or dyshemoglobins)



SIONYX1403000019.0037

SAMSUNG EX. 1002 - 1652/4148




Based on Masimo SET Pulse Oximetry Technology With Added Rainbow Technology Algorithms
(Expanded understanding of your patient's oxygenation status)

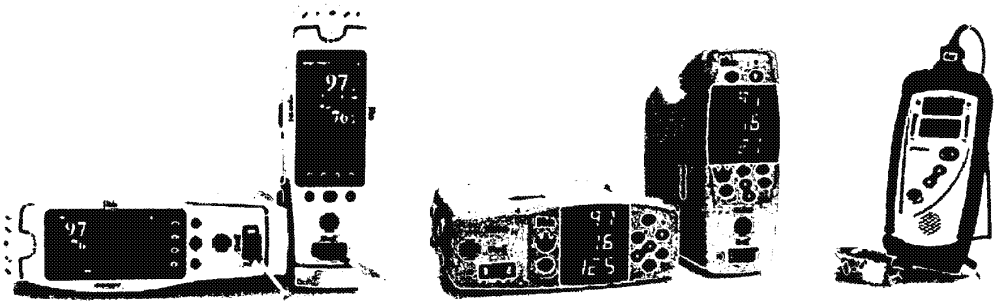
## Upgradeable technology platform:

- "Rainbow-ready" Masimo oximeters are field-upgradeable to full Rainbow SET functionality
- Clinicians can choose measurements they need today, add additional measurements later
- Your investment in patient safety today won't be obsolete tomorrow



SIONYX1403000019.0038

SAMSUNG EX. 1002 - 1653/4148



© 2010 Masimo Corporation. All Rights Reserved.

# Ultrabroadband Mirror Using Low-Index Cladded Subwavelength Grating

Carlos F. R. Mateus, *Student Member, IEEE*, Michael C. Y. Huang, *Student Member, IEEE*, Yunfei Deng, Andrew R. Neureuther, *Fellow, IEEE*, and Connie J. Chang-Hasnain, *Fellow, IEEE*

***Abstract*—We report a novel subwavelength grating that has a very broad reflection spectrum and very high reflectivity. The design is scalable for different wavelengths. It facilitates monolithic integration of optoelectronic devices at a wide range of wavelengths from visible to far infrared.**

***Index Terms*—Infrared imaging sensor, infrared surveillance, mirror, optical communication, optical microelectro-mechanical (MEM), optical sensors, reconfigurable architecture, tunable filters, tunable optoelectronic devices.**

## I. Introduction

BROADBAND mirrors ($\Delta\lambda/\lambda > 15\%$) with very high reflectivity ($R > 99\%$) are essential for numerous applications, including telecommunications, surveillance, sensors, and imaging, ranging from 0.7–12-$\mu$m wavelength regimes. Metal mirrors have larger reflection bandwidths but lower reflectivities ($R$), limited by absorption loss. As a result, they are not suitable for fabricating transmission-type optical devices such as etalon filters. Dielectric mirrors have a low loss and, thus, can achieve a higher reflectivity. However, the deposition methods are often not precise enough to lead to very high reflectivities. Furthermore, the typical material combinations often have a rather small bandwidth, limited by the refractive index difference of the materials used. For tunable etalon type devices, such as microelectro-mechanical (MEM) vertical cavity surface emitting lasers (VCSEL), filters [1], and detectors [2], the tuning range is often limited by semiconductor-based distributed Bragg reflectors (DBRs) to $\Delta\lambda/\lambda \approx 3\%$ to 9%. The challenge of designing a mirror with broadband reflection, low loss and compatibility with optoelectronic processing has not been overcome yet.

Subwavelength gratings have been used either to create structures with either sharp highly reflective peaks at resonance wavelengths [3], [4] or broad antireflective bands [5]. The final spectral characteristic of the grating can be further tailored by the materials used and parameters chosen.

In this letter, we report a novel subwavelength grating that has a very broad reflection spectrum and very high reflectivity. Two examples are shown for $R > 99\%$ with $\Delta\lambda/\lambda > 30\%$ and $R > 95\%$ with $\Delta\lambda/\lambda \approx 50\%$. The design is scalable for different wavelengths. It facilitates monolithic integration of optoelectronic devices at a wide range of wavelengths from visible to far infrared.

Manuscript received July 22, 2003; revised October 4, 2003. This work was supported in part by the Defense Advanced Research Projects Agency Center for Bio-Optoelectronic Sensor Systems (BOSS) under Grant MDA9720010020 and in part by the CAPES Foundation and Brazilian Air Command.

The authors are with the Department of Electrical Engineering and Computer Sciences, University of California, Berkeley, CA, 94720 USA (e-mail: mateus@photonics.eecs.berkeley.edu).

Digital Object Identifier 10.1109/LPT.2003.821258

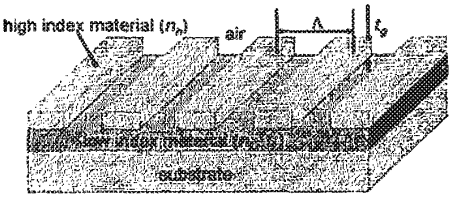



Fig. 1. Scheme of the subwavelength grating reflector. The low index material under the grating is essential for the broadband mirror effect.

## II. Subwavelength Grating as Broadband Reflector

The proposed structure has a large refractive index difference among materials, resulting in a very broadband reflector. Fig. 1 shows the scheme of such a mirror that consists of lines of high/low index material surrounded by two low index layers. The larger the difference between high and low indexes is, the larger the reflection band. The low index layer under the grating is critical for the mirror effect. Design parameters for the structure include the materials involved (index of refraction), thickness of the low index layer under the grating ($t_L$), grating period ($\Lambda$), grating thickness ($t_g$), and fill factor. Fill factor is defined as the ratio of the width of the high index material to $\Lambda$.

Fig. 2 shows reflected power for light polarized perpendicular to the grating lines. The simulation was based on rigorous coupled wave analysis (RCWA) [6] and confirmed by finite-difference time-domain electromagnetic propagation using TEMPEST [7]. The two methods are in excellent agreement. A very broadband mirror $\Delta\lambda/\lambda > 30\%$, with $R > 0.99$, was obtained around 1.55 $\mu$m, over the range 1.33–1.80 $\mu$m, as depicted by Fig. 2(a). The mirror is also very broad for $R > 0.999$ (1.40–1.67 $\mu$m or $\Delta\lambda/\lambda > 17\%$). The parameters used in the simulation were: Si substrate ($n = 3.48$), $\Lambda = 0.7$ $\mu$m, $n_h = 3.48$ (Poly-Si.), low index material in and above the grating $= 1$ (air), $n_L = 1.47$ ($SiO_2$), $t_g = 0.46$ $\mu$m, and fill factor $= 0.75$. The index of refraction was considered constant along the covered range, which is a very good approximation, since most semiconductor materials such as Si, GaAs, and ZnSe have index of refraction practically independent of wavelength in the considered ranges.

It is interesting to note that the broadband reflectivity does not result from a resonance, as the period of the grating is subwavelength but not half-wavelength. Furthermore, the reflec-

1041-1135/04$20.00 © 2004 IEEE

SIONYX1403000019.0040

SAMSUNG EX. 1002 - 1655/4148

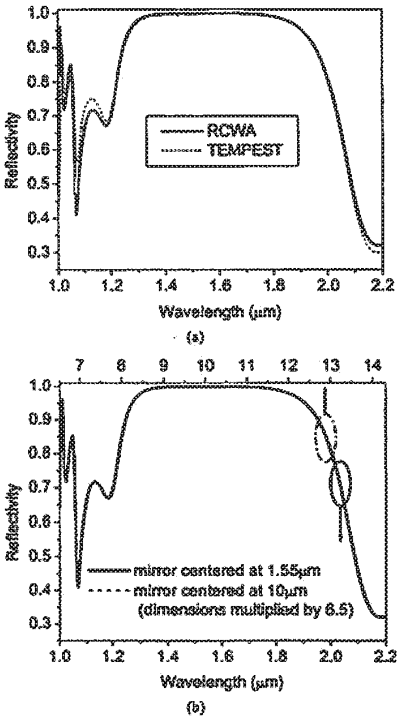



Fig. 2. Reflected power for light polarized perpendicularly to the grating lines. (a) Thick line was obtained based on RCWA [6], while the dashed line was obtained with TEMPEST [7]. (b) A simple scaling factor (6.5) applied to the dimensions gives completely overlapped traces. The thick line is centered at 1.55 $\mu$m, while the dashed line is at 10 $\mu$m.

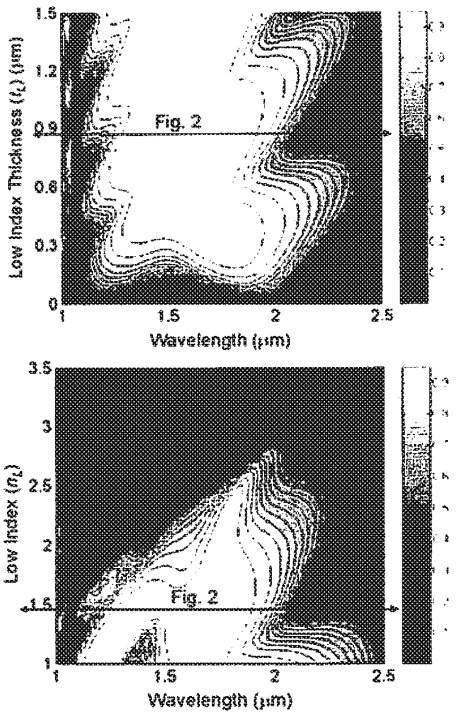



Fig. 3. Effect of the low index layer under the grating. (a) Reflectivity as function of wavelength and $t_L$. There is no reflection band when $t_L < 0.1$ $\mu$m, and above this value, the structure has low sensitivity to this parameter. (b) Reflectivity as function of wavelength and $n_L$. The mirror also does not exist if $n_L > 2.5$.

tivity spectrum can be scaled with wavelength, as shown in Fig. 2(b). By simply multiplying the dimensions by a constant, in this case 6.5, while keeping the other parameters, the reflection band shifts to the 8.6–11.7-$\mu$m wavelength range with all features and values being identical. Hence, any different wavelength regime can use the same design. Note that the same constant has also multiplied the horizontal scale in order to make the comparison easier. Although it may be obvious that any periodic structure should be wavelength scalable, the scaling here is easily manufacturable, since it only requires changing the layer dimensions. Physical origins of the broadband reflection phenomenon are under investigation.

The low index material layer under the grating is essential to obtain the high broadband reflection. This is shown in Fig. 3, which consists of contour plots of reflectivity as a function of wavelength, $t_L$ and $n_L$. Keeping all the other parameters the same, there is no reflection band for $t_L < 0.1$ $\mu$m. Above this thickness, the structure has low sensitivity to the low index layer, but this parameter can be used to optimize the reflection band. The mirror also does not exist if $n_L > 2.5$. If $Si_3N_4$ ($n \approx 2$) is used instead of $SiO_2$, the result would be a much smaller reflection band, ranging from 1.7–1.8 $\mu$m.

## III. Parameter Analysis

The various design parameters play interesting roles on the final reflectivity spectrum. Any material system with a large difference in index of refraction can be used as a base for this broadband mirror, and the larger this difference, the larger the band. Our simulations show results for Poly-Silicon–air–$SiO_2$, but GaAs–$Al_2O_3$, GaN–air or ZnSe–$CaF_2$ would be comparable. Thus, this grating is a potential candidate for several active and passive devices such as visible and infrared wavelength VCSELs [8] and MEM tunable devices [1], [2]. In the following discussion, we show design tolerance by varying one of the parameters, while keeping the others constant.

The grating period determines the location of the center wavelength of the reflection band, and this effect is shown in Fig. 4. The band shifts to longer wavelengths proportionally to $\Lambda$, and for $\Lambda = 0.7$ $\mu$m, the band is the broadest. The period can be controlled very accurately by lithographic methods, and thus, the reflection band can be precisely fabricated.

Grating thickness and fill factor determine the intensity of modulation, or grating strength. However, this strength cannot increase indefinitely and there is an optimum point where the grating effect is strongest with respect to reflectivity.

Fig. 5 shows the effect of $t_g$. For a very thin grating, the mirror is sharp and the optimized bandwidth occurs for $t_g = 0.46$ $\mu$m. Above this value, the mirror gets sharp again. As this parameter can be precisely controlled by epitaxial growth or plasma deposition techniques, the optimized design can be easily fabricated.

SIONYX1403000019.0041

SAMSUNG EX. 1002 - 1656/4148

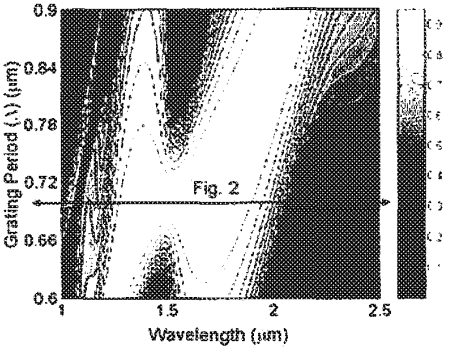



Fig. 4. Reflectivity as function of wavelength and Λ. The reflection band shifts to longer wavelengths proportionally to the period, and for $\Lambda = 0.7$ the band is the broadest.

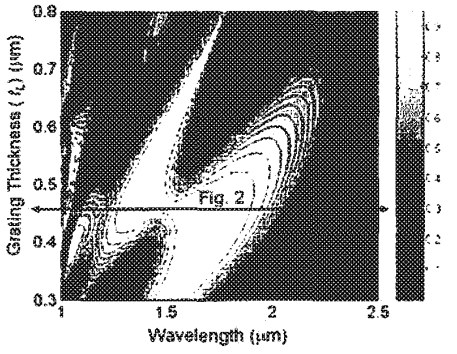



Fig. 5. Reflectivity as function of wavelength and $t_g$. The optimized bandwidth occurs for $t_g = 0.45$, and it gets sharper when it is further increased. This parameter can be precisely controlled by epitaxial growth or plasma deposition techniques.

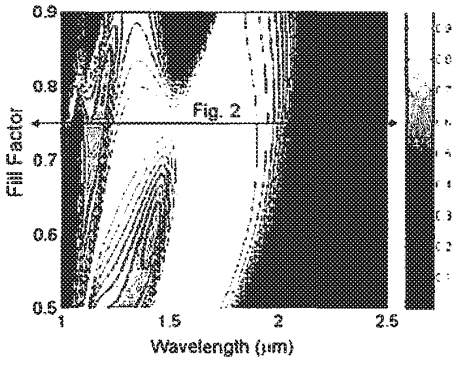



Fig. 6. Reflectivity as function of wavelength and fill factor. When fill factor is increased, two reflection peaks merge to form one broad and flat reflection band.

Fig. 6 shows the effect of fill factor. There are two reflection peaks for a fill factor of 0.5, one at 1.1 μm and the other at 1.6 μm. As the fill factor increases, the two peaks merge to form one broad and flat reflection band. This parameter is probably the most critical in fabrication as small variations in lithography can change the final value. It may slightly affect the flatness of the band (if the fill factor gets smaller, the two peaks tend to separate) or its coverage (if fill factor gets larger, mirror bandwidth decreases).

In this design, where lines are used, reflection is polarization dependent. This can be advantageous to control the polarization on a VCSEL, e.g., if the grating design is used for the mirrors. If a two-dimensional grating is chosen instead, reflectivity would be polarization independent. The grating sensitivity to all these parameters can be optimized iteratively. If the application has a less stringent requirement on reflectivity, i.e., $< 99\%$, most of the parameters have a large tolerance range, sometimes up to 10% variation. Experimental results are being carried on and will be presented soon.

## IV. Conclusion

We have presented a subwavelength grating that under normal incident light has very broad reflection spectrum ($R > 99\%$ and $\Delta\lambda/\lambda > 30\%$). The mirror can be easily scaled by simply multiplying the dimensions by a constant.

This design has potential application on micro-electro-mechanical tunable devices, VCSELs and reconfigurable focal plane arrays. It is insensitive to lateral position on cascaded structures and can be easily fabricated monolithically with optoelectronic devices.

## Acknowledgment

Authors would like to acknowledge Dr. L. Chen (Raytheon Company) for support.

## References

[1] C. F. R. Mateus *et al.*, "Widely tunable torsional optical filter," *Photon. Tech. Lett.*, vol. 14, no. 6, pp. 819–21, June 2002.
[2] G. S. Li, W. Yuen, and C. J. Chang-Hasnain, "Wide and continously tunable (30 nm) detector with uniform characteristics over tuning range," *Electronics Letters*, vol. 33, no. 13, pp. 1122–4, 1997.
[3] R. Magnusson and S. S. Wang, "New principle for optical filters," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, no. 9, pp. 1022–4, Aug. 1992.
[4] B. Cunningham, P. Li, B. Lin, and J. Pepper, "Colorimetric resonant reflection as a direct biochemical assay technique," *Sensors Actuators B*, vol. 81, pp. 316–28, 2002.
[5] Y. Kanamori and K. Hane, "Broadband antireflection subwavelength gratings for polymethyl methacrylate fabricated with molding technique," *Opt.Rev.*, vol. 9, no. 5, pp. 183–5, Sept.-Oct. 2002.
[6] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, "Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction," *J. Opt. Soc. Amer.*, vol. 71, no. 7, pp. 811–18, July 1981.
[7] A. K. Wong, R. Guerrieri, and A. R. Neureuther, "Massively parallel electromagnetic simulation for photolithographic applications," *IEEE Trans.Computer-Aided Design*, vol. 14, pp. 1231–1240, Oct. 1995.
[8] D. I. Babić, J. Piprek, and J. E. Bowers, "Long-wavelength vertical-cavity lasers," in *Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers*, C. W. Wilmsen, Ed. Cambridge, U.K.: Cambridge Univ. Press, 1999, pp. 303–25.

SIONYX1403000019.0042

SAMSUNG EX. 1002 - 1657/4148

# *Advanced Technologies for High Efficiency Photovoltaic Systems*

Authors: *Shigeru Matsuno*, Akihiko Iwata** and *Hirofumi Fujioka**

## 1. Introduction

A typical photovoltaic system consists of a module containing multiple photovoltaic cells and a power conditioner that converts the generated DC into AC. Since photovoltaic power generation does not emit $CO_2$, a number of nations, particularly those in Europe, have announced special support measures and so photovoltaic systems are being rapidly introduced. Since multicrystalline silicon photovoltaic modules have the lowest power generation cost, these modules are the mainstream in photovoltaic cells for electricity generation; production of these modules accounts for 60% of all photovoltaic modules, but for further expansion, the power generation cost must be greatly reduced. The key to achieving such low generation cost is to improve the power generation efficiency of the photovoltaic cells and power conversion efficiency of the power conditioners. These technological activities are also closely associated with Mitsubishi Electric's "Environmental Vision 2021."

Mitsubishi Electric's multicrystalline silicon photovoltaic system is the most efficient in the industry thanks to the development of efficiency-enhancing technologies for both the cell and power conditioner. This report discusses the efficiency-enhancing technologies used in the multicrystalline silicon photovoltaic cells of Mitsubishi Electric's photovoltaic power system, the next generation technologies, and gradationally-controlled voltage type inverter technologies for raising the efficiency of power conditioners.

## 2. Development of High-Efficiency Multicrystalline Silicon Solar Cells

### 2.1 Efficiency improvement by low-reflectivity texture structure

To increase the conversion efficiency of photovoltaic cells, the photovoltaic cells must capture as much solar light as possible. A low-reflective structure that combines a rough surface structure (called "texture") and antireflection film is therefore used on the light-receiving surface of the multicrystalline silicon photovoltaic cell. This texture structure effectively confines the light and enhances light absorption, especially for long wavelength light. To improve the conversion efficiency by fully using this increased amount of light by lowered reflectivity, it is necessary to reduce the surface recombination loss of electrons by minimizing the increase in surface area through optimization of the texture configuration.

Typical multicrystalline silicon photovoltaic cells employ a concave-convex surface structure, called an alkaline texture, prepared by anisotropic etching with alkali solution (Fig. 1a). However, since almost no rough structure is formed depending on the orientation of respective crystal grains that constitute a multicrystalline silicon substrate, a texture forming method that does not depend on crystal orientation is necessary. Mitsubishi Electric examined a texture forming (plasma texture) method using plasma etching with spray-type masking material. The results indicated that a somewhat larger texture size is suitable for enhancing the efficiency while optimizing the reproducibility, process margin, and diffusion layer. By using a mixed masking material consisting of a material several nm to several μm in diameter and applying a special spraying method, textures of comparatively large size, on the order of several μm, were formed on a full-size substrate (150-mm square) with good reproducibility (Fig. 1b).

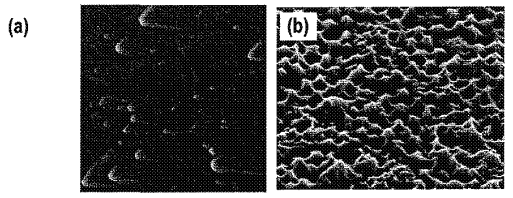



**Fig. 1 Comparison of textures made by (a) alkaline and (b) plasma etching**

We experimentally manufactured high-efficiency cells by using this plasma texture for high-quality multicrystalline silicon substrates. Other than the texture the surface grid electrode was made narrower and the baking conditions were optimized. Figure 2 compares the appearance between the current product alkaline texture cell and plasma texture cell. In the plasma texture cell, the appearance is dark due to the reduced reflectivity. As a result, according to the characteristic evaluation conducted by a public certification organization (Research Center for Photovoltaics of the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), the world's highest conversion efficiency of 18.0% was achieved by a 150-mm full-size cell.

SIONYX1403000019.0043

SAMSUNG EX. 1002 - 1658/4148

### 2.2 Next-generation texture technologies

To improve the conversion efficiency still further, we studied a next-generation texture technology that uses honeycomb texture structures for greatly reduced reflectivity without needing to increase the surface area[1]. The conventional honeycomb texture cell uses photoengraved patterning; the experimental cells are limited to 1-cm square in size. However, we have succeeded in forming a honeycomb texture structure on a 150-mm square multicrystalline substrate with comparably large roughness of ±3 to 5μm by using laser patterning. This technology involves high-speed multiple point simultaneous patterning of the etching mask by YAG laser (basic wave to triple wave) and wet etching with hydrofluoric nitric acid to form a honeycomb structure. Figure 3 shows the scanning electron microscope image of the honeycomb texture structure formed on a multicrystalline silicon substrate. The photo clearly indicates that this method can form honeycomb textures without using photo engraving. We have also confirmed that honeycomb textures reduce reflectivity further than plasma textures in the entire wavelength range, so efficiency will be improved by using honeycomb textures.

## 3. High-efficiency Photovoltaic Power Conditioner

### 3.1 Configuration of gradationally controlled voltage type power conditioner

The system employs a gradationally controlled voltage type inverter in the power conditioner for the first time in the industry to achieve a power conversion efficiency of 97.5%. Typically, power is lost when the inverter in the power conditioner converts the DC power generated by photovoltaic cells into AC power. In conventional systems, one inverter is used to form rectangular waves and the waves are made sinusoidal through a filter circuit. In the gradationally controlled voltage type inverter method employed in the new system, three inverters of different voltages are com-

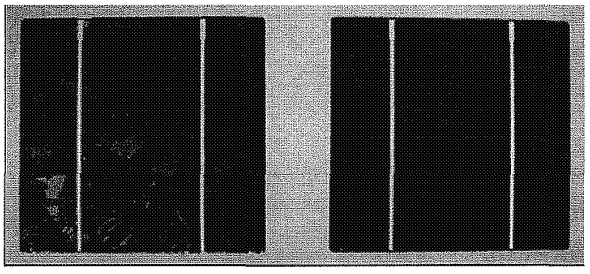


Fig. 2 Appearance of solar cells with an alkaline (left) and plasma (right) texture

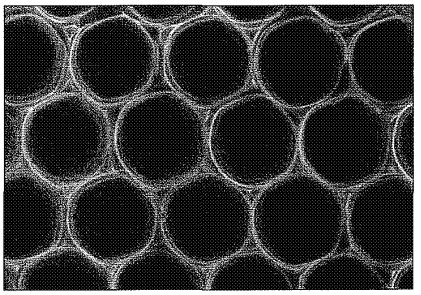


Fig. 3 Scanning electron microscope image of honeycomb texture structure formed on multicrystalline silicon substrate

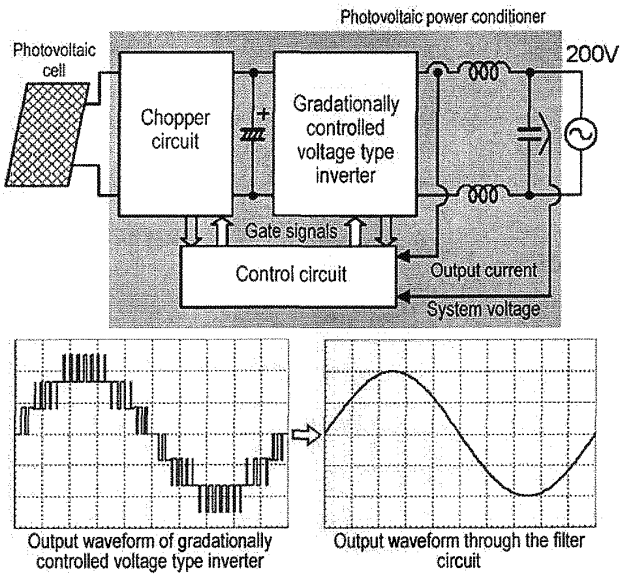



Fig. 4 Schematic diagrams of the output waveform and circuit configuration of gradationally controlled voltage inverter



SAMSUNG EX. 1002 - 1659/4148

bined to directly generate pseudo-sinusoidal waves gradationally. This technology makes it possible to downsize the filter circuit, reduce the power conversion loss by 44% compared to the conventional system, and attain a power conversion efficiency of 97.5% which is the highest in the industry. Furthermore, a much higher conversion efficiency (97.5% or higher) compared with the rated efficiency has been achieved over a wide output power range, proving that the DC power generated by photovoltaic cells can be used effectively.

### 3.2 Features of gradationally controlled voltage power conditioner

Figure 5 shows the appearance of a gradationally controlled voltage power conditioner. With less heat generated due to power loss during power conversion, the air-inlet port for heat radiation is no longer needed, resulting in better air-tightness. As a result, humidity resistance has increased greatly, allowing the system to be installed in a dressing room or rest room, which was impossible with conventional models. In addition, for a reduced voltage amplitude with the gradationally controlled voltage inverter, the noise generated from the reactor (coil) in the filter circuit is also suppressed. Now the system features a low noise level of 30 dB during operation, which is the lowest level in the industry. Furthermore, the new system has a wider input voltage range of VDC 50 to 380, compared with VDC 115 to 380 in the conventional systems.

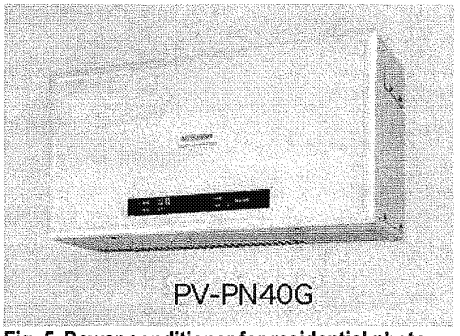



**Fig. 5 Power conditioner for residential photovoltaic system**

## 4. Conclusion

Improved power generation efficiency of photovoltaic cells and power conversion efficiency of power conditioners are directly associated with power generation cost, which is key to increasing the use of photovoltaic systems in the future. Therefore, Mitsubishi Electric will continue with R&D on improving the efficiency.

We conducted this study in cooperation with the Nakatsugawa Works Photovoltaic Power System Department. The study of higher-efficiency cells was conducted as part of the "Research and development of innovative photovoltaic technology" project and "Research and development for future technologies of photovoltaic power system" (entrusted by NEDO).

## Reference:

1) J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion (1998) 1681.



SAMSUNG EX. 1002 - 1660/4148

R51

# Backside illuminated global shutter CMOS image sensors

Guy Meynants, Jan Bogaerts, Xinyang Wang, Guido Vanhorebeek
CMOSIS nv, Coveliersstraat 15, 2600 Antwerp, Belgium
guy@cmosis.com, +32 3 260 17 32

## Introduction

We report on 2- and 4 megapixel backside illuminated image sensors with a 5.5 µm global shutter pixel manufactured in 0.18 µm CMOS. Global shutter pixels require an in-pixel storage node next to the photodiode. This storage node should not be light sensitive. This is specified by parasitic light sensitivity, which is the ratio of the amount of light detected by the storage node divided by the amount of light detected by the photodiode. In many global shutter pixels, the signal is stored on a junction, either the floating diffusion [1], a combination of floating diffusion and other capacitance [2] or a dedicated buried diode implantation [3]. In either case, the in-pixel storage node is shielded from light by a metal shield. Parasitic light sensitivity is worse for longer wavelengths and typically around 1/500 to 1/1000 for a frontside illuminated sensor. For a backside illuminated sensor parasitic light sensitivity is considered to deteriorate considerably due to the lack of a light shield on top of the storage node. The approach taken for this backside illuminated sensor avoids storage of the pixel signal on a diffusion. This guarantees a good parasitic light sensitivity, even for a backside illuminated device.

## Pixel structure

The pixel is an 8-transistor active pixel with 2 storage nodes, shown in fig. 1, which has been reported earlier in its frontside version [4]. It stores the reset and signal values on two equal in-pixel capacitors of 16 fF each. These capacitors are actual NMOS transistor gates in inversion regime. The signal on both capacitors is subtracted in the column amplifiers. Correlated double sampling is combined with global shutter operation.

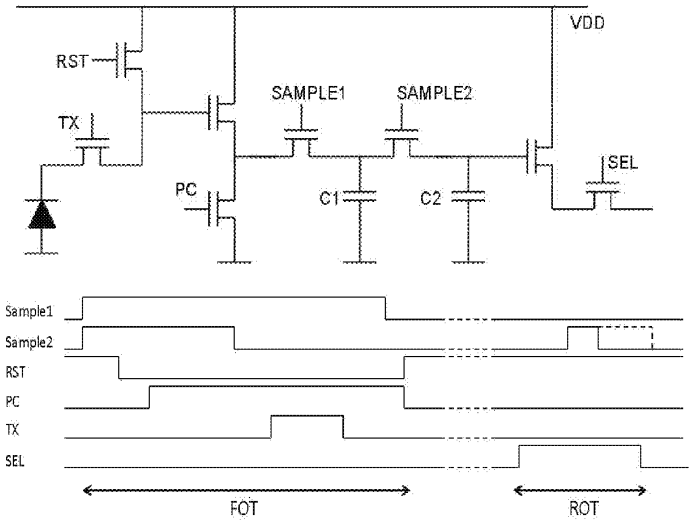



*Figure 1: pixel schematic and timing*

The pixel inherently has a good parasitic light sensitivity because of the following 3 measures:

1. the signal is stored on the gate, which does not collect any photocharges. Only the very small source junctions of the sample switches may collect some photocharges
2. the floating diffusion is designed for max. conversion gain, in this case 100 µV/e-. The storage capacitors are 16 fF, which corresponds with a conversion gain of the storage nodes of 10 µV/e- . This means that the impact of a charge collected by the storage node instead of the photodiode on the signal is 10x smaller.



SAMSUNG EX. 1002 - 1661/4148

3. Both in-pixel capacitors have a nearly equal chance that a photocharge is collected by one of them. The signal stored on both capacitors is subtracted for the CDS operation. The parasitic light sensitivity signal is a common-mode signal on both capacitors, and it is cancelled out by CDS.

| Parameter | Value |
|---|---|
| Pixel size | 5.5 µm |
| Conversion gain | 100 µV/e- |
| Full well charge | 13,500 e- |
| Read noise | 10 e- RMS |
| Dynamic range | 62.6 dB |
| Peak QE | 60% (without optimized AR coating)<br>(60% peak frontside illuminated with microlens) |
| Shutter efficiency<br>Parasitic light sensitivity | 99.996% (99.999% on frontside illuminated)<br>1/25,000 (1/110,000 frontside illuminated) |

*Table 1: pixel parameters measured on the backside illuminated sensor*

Measured pixel parameters are given in table 1. The parasitic light sensitivity of the storage node is 1/25,000 for the backside sensor resulting in a shutter efficiency of 99.996%. With frontside illumination the parasitic light sensitivity and shutter efficiency are 1/110,000 and 99.999% respectively. Since such low parasitic light sensitivity is not simple to measure, we also clarify the measurement procedure here:

1. take an image at shortest exposure time, with strong illumination (near to saturation). In this image, row #1 has the shortest signal storage time, row#2048 has the longest storage time.
2. take an image with the same conditions, but revert the row readout (read out last row first). In this image, row#1 has the longest signal storage time
3. subtract the 2 images and take the average per row.
4. Plot the profile of the subtracted row averages, this shows the parasitic signal in function of the storage time, linearly variable from the first row to the center row. From this slope, the light sensitivity of the storage node can be calculated.
5. Divide this number by the light sensitivity of the pixel to get the parasitic light sensitivity.

**Process flow and optimization of the UV response**

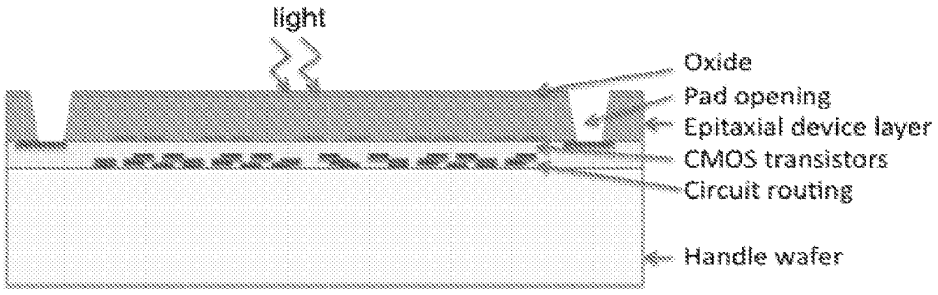



*Figure 2: device cross-section after thinning*

The backside thinning is done on wafer level and based upon an SOI flow. It starts from CMOS wafers processed on 5.0 µm SOI substrates. Two different wafer bonding mechanisms were used: oxide-oxide bonding and glue bonding between the handle wafer and device wafer. After bonding, the device is thinned down to the buried oxide layer. In some variants, the buried oxide remained on the backside surface, serving as an AR coating. In other variants, the buried oxide was etched away and replaced by a thin oxide, to allow further postprocessing steps which are discussed below. Bond pads are opened to the metal1 level from the illuminated side. Figure 2 shows a cross-section of the device.

Figure 3 shows the quantum efficiency on BSI devices and FSI devices with microlens. When the original buried oxide is still present, the peak QE is 60% which is similar to the FSI QE around 600 nm. The oxide acts as a (non-optimal) AR coating. When the buried oxide is etched away, the QE drops to 48%. The peak QE can be further improved by anti-reflective coating, this was not further explored in the frame of our research project. Instead, an increase of the response in the blue and UV region is investigated, as the response is rather weak for blue light, and as our applications are situated in that area.



SAMSUNG EX. 1002 - 1662/4148

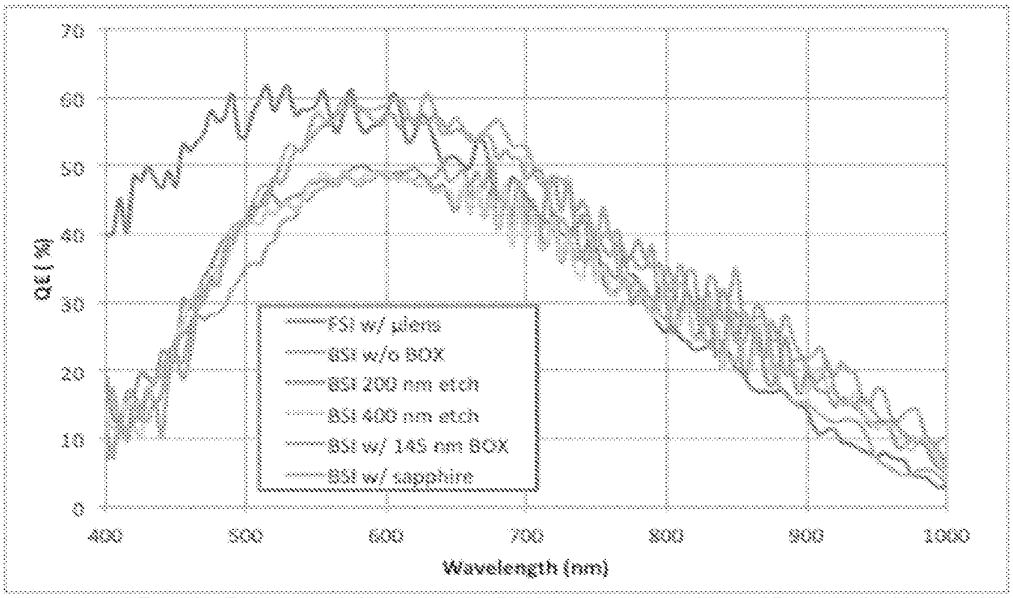



*Figure 3: measured QE on the FSI sensor (with µlens), the BSI image sensor (without AR coating) with and without oxide at the backside surface, and with an additional etch of 200/400 nm*

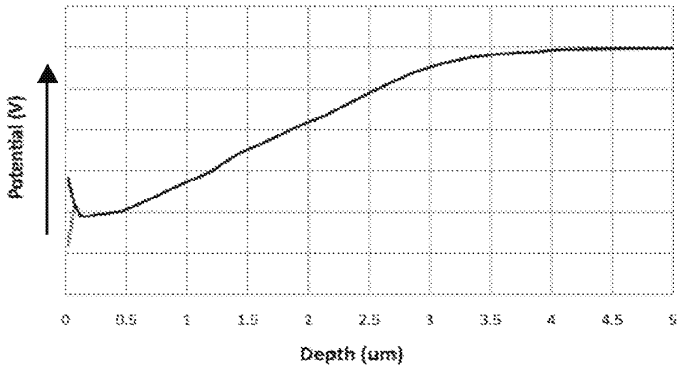



*Figure 4: potential profile cross-section showing dead zone; effect of sapphire on the potential profile (red curve)*

Initially the substrate is highly doped at the backside. However, after CMOS processing, the doping profile has a peak concentration slightly below the backside surface, due to strong outdiffusion during the various thermal CMOS processing steps. This creates a potential peak below the surface (shown in the profile of figure 4), which creates a dead zone near the surface. This reduces the blue and UV response. There are several ways to remove the dead zone, each requiring a removal of the (originally buried) oxide first: 1) ion implantation and laser anneal at the backside; 2) further etching (thinning) of the silicon; and/or 3) deposition of a layer with fixed negative charge. We report here on the latter 2 routes, namely a further etch of the silicon of 250 and 400 nm to make sure that the peak doping concentration is at the surface; and the deposition of a 60 nm layer of sapphire (Al2O3). Sapphire has a fixed negative charge that can compensate the potential profile (fig. 4). Results of both experiments are shown also in figure 3. The results at this moment are showing no improved blue response. We conclude that a combination of the etch step with sapphire deposition or an ion implantation will be required to improve the QE in the blue region. The QE is increased by sapphire deposition at longer wavelengths compared to the case without buried oxide due to the buried oxide due to improved anti-reflective properties of the sapphire coating.



SAMSUNG EX. 1002 - 1663/4148

**Further results**

| | | FSI | 400nm etched BSI | 250nm etched BSI | BSI with sapphire |
|---|---|---|---|---|---|
| Detector thickness | | 5.5 µm (epi) | 4.6 µm | 4.75 µm | 5.0 µm |
| MTF | Blue | 0.70 | 0.51 | 0.61 | N/A |
| | Green | 0.72 | 0.60 | 0.69 | N/A |
| | Red | 0.61 | 0.62 | 0.64 | N/A |
| Dark current (22ºC) | | 105 e-/s | 406 e-/s | 370 e-/s | 1028 e-/s |

*Table 2: measured MTF and dark current on the FSI and BSI sensors*

Table 2 shows measured MTF data for red, green and blue light, as well as dark current data. Dark current increases most for the sapphire covered BSI chips.

Wafers containing 2 and 4 Mpixel imagers were thinned. The imagers operate at 300 fps (2 MPixel) and 180 fps (4 MPixel) in 10 bit on-chip AD conversion mode, and at 75 fps (2 MPixel) and 45 fps (4 MPixel) in 12 bit AD conversion mode. Figure 5 shows images captured with the 2 Mpixel device in front- and backside illumination.

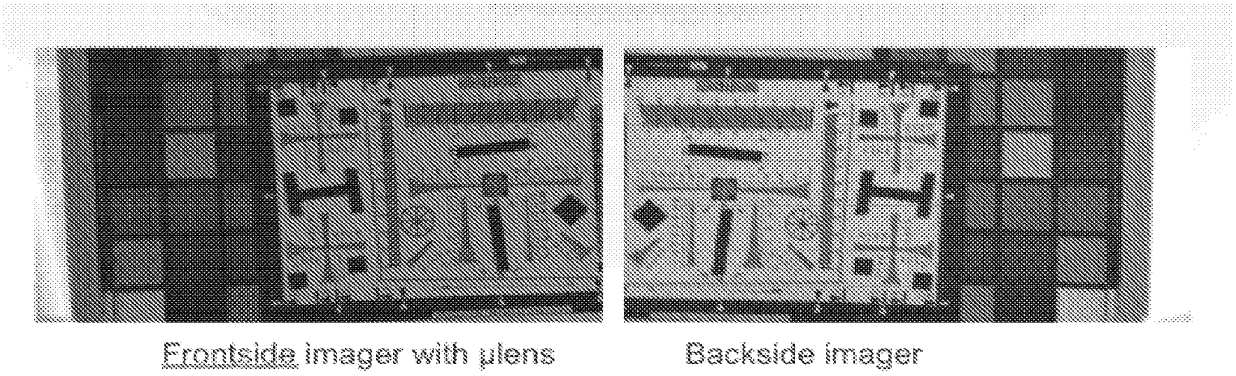



*Figure 5: images captured with frontside and backside sensor*

**Conclusion**

A global shutter pixel on a backside illuminated image sensor was demonstrated. This was developed on an SOI based flow with pre-profiled epitaxial layer substrate. However, the outdiffusion of the pre-doped layer requires additional process steps to generate a good QE for short wavelengths. Such BSI global shutter pixel can be used to extend the wavelength range and may find applications in scientific and machine vision applications.

**Acknowledgement**

This development was supported by the IWT (Flemish government agency for Innovation by Science and Technology)

**References:**

[1] I. Takayanagi, "A 600×600 Pixel, 500 fps CMOS Image Sensor with a 4.4µm Pinned Photodiode 5-Transistor Global Shutter Pixel", proc. IISW 2007, Ogunquit
[2] A. Krimsky, "A High speed 4 Megapixel Digital CMOS sensor", proc. IISW 2007, Ogunquit
[3] K. Yasutomi, et al, "Two-Stage Charge Transfer Pixel Using Pinned Diodes for Low-Noise Global Shutter Imaging", proc. IISW 2009, Bergen
[4] X. Wang, et al, "A 2.2M CMOS Image Sensor for High Speed Machine Vision Applications", proc. SPIE vol.7536, San Jose, Jan. 2010



SAMSUNG EX. 1002 - 1664/4148

# Novel Black Silicon PIN Photodiodes

Aoife M. Moloney[a], Liam Wall[b], Alan Mathewson[b], Gerard Healy[b] and J. Carlton Jackson[b]

[a]School of Electronic and Communications Engineering, Dublin Institute of Technology Kevin St., Dublin 8. Ireland;

[b]SensL Technologies Ltd., Lee House, Riverview Business Park, Blackrock, Cork. Ireland;

## ABSTRACT

The many advantages of silicon such as low cost, abundancy and a level of maturity that allows for very large scale integration, means that silicon is the most commonly used semiconductor in microelectronics and optoelectronic devices. Silicon, however, has one disadvantage, this being that it is unable to absorb light greater than 1100 nm. The two primary telecommunications wavelengths, 1300 nm and 1550 nm, can therefore not be detected. An interesting method used to extend silicon's wavelength range is the formation of black silicon on the silicon surface. Black silicon is formed when gases that are passed over the silicon react and etch the silicon surface, forming a dark spiky pattern. When light is shone on such a pattern, it repeatedly bounces back and forth between the spikes thus reducing surface reflection and trapping the light. This reduced reflectance and light trapping increases the sensitivity of the silicon to long wavelengths and makes it viable for use in a wide range of commercial devices such as infrared detectors and solar cells.

This paper presents novel black silicon PIN photodiodes of various sizes (25 $mm^2$, 4 $mm^2$ and 1 $mm^2$). The diodes have been extensively characterized at wafer level, with breakdown voltage, dark current, shunt resistance, threshold voltage and junction capacitance measurements being made. Extensive responsivity measurements were also performed and it was established that the black silicon surface resulted in responsivity increases of greater than 50 % at long wavelengths ($\approx$ 1100 nm).

**Keywords:** Silicon, black silicon, photodetector, PIN photodiode, solar cell

## 1. INTRODUCTION

Texturing silicon surfaces has proved to be a more effective and permanent solution to reflection reduction and light trapping than using an antireflection coating. In addition to reducing reflection, texturing enlarges the surface area of the diode and increases the effective diode thickness as the light repeatedly bounces back and forth between the spikes. Textured diodes, therefore, generally outperform planar diodes, particularly at longer wavelengths. Textured diodes have a wide range of applications including solar cells, infrared detectors, chemical and biological sensors and field emission devices.[1]

Texturing has historically been obtained by creating pyramids using anisotropic etchants, but this works well on single cyrstalline silicon only.[2] Several attempts have been made to texture multicyrstalline silicon, of which one of the most popular is the formation of what is known as black silicon. Black silicon, so-called because the silicon appears black in colour, is generally formed using a maskless $SF_6/O_2$ reactive ion etch.[3] In this paper novel black silicon PIN photodiodes are presented, where the black silicon is formed using a modified Bosch process. The novel diodes have been completely characterised with emphasis placed on responsivity measurements. Responsivity measurements were made with the diodes front illuminated and back illuminated, as the black silicon was formed on the back of the wafer. All measurements were also performed on standard diodes, without black silicon texturing, fabricated on the same wafer. The black silicon diodes revealed much higher rseponsivities than the standard diodes, when back illuminated, with $\approx$ 50 % of an increase in reponsivity recorded at long wavelengths $\geq$ 1000 nm.

Further author information: (Send correspondence to Aoife Moloney)
Aoife Moloney: E-mail: aoife.moloney@dit.ie, Telephone: +353 (0)1 4024667



SAMSUNG EX. 1002 - 1665/4148

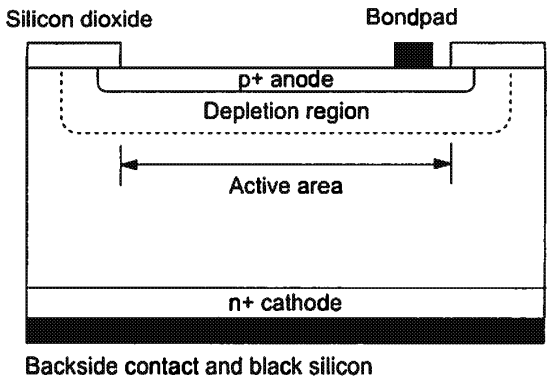



**Figure 1.** Cross section through a black silicon PIN photodiode.

## 2. BLACK SILICON PHOTODIODES

The photodiodes presented here are PIN diodes formed using a $p$-type diffusion into a lightly doped $n$-type substrate. The diffusion forms the anode and defines the active area of the detector. To form the cathode the back of the wafer was $POCl_3$ doped. Contacts were formed by deposition of a metal bondpad on the top of the wafer and coating the backside of the wafer with metal. The diodes are square in shape with side dimensions of 5 mm, 2 mm and 1 mm. Figure 1 shows a cross section through the PIN diodes.

Forming the black silicon on the back of the wafers was not trivial and several different methods were tried before the process used was found. All methods for generating black silicon involved deliberately modifying etch processes to result in a build up of the passivating material to form micro-masks at the base of the structure being etched. These micromasks result in the formation of short spikes of silicon covered in a thin passivating film. When these etched spikes reach a certain height, they have the effect of absorbing all the incoming light, turning the surface black.

The first method tried involved the modification of the parameters of a continuous $SF_6/O_2$ plasma. This method resulted in the formation of grey silicon (see Figure 2), which does not absorb all the incoming light, and black silicon (Figure 3) with irregular deformations with a height of $\approx 2.5$ $\mu$m.

The second method involved simply modifying the Bosch process to result in poor equilibrium between etching and deposition regimes. This was a straight forward procedure and a photograph of the black silicon formed can be seen in Figure 4 below. The silicon spikes are $\approx 45$ $\mu$m in height. Slight modifications resulted in denser, shorter spikes ($\approx 15$ $\mu$m) (see Figure 5). The silicon appeared darkest for this method when viewed under the optical microscope. This method was therefore chosen to form the black silicon on the devices reported here.

## 3. MEASUREMENTS

Substantial on wafer measurements were made on the black silicon diodes, with breakdown voltage, dark current, shunt resistance, threshold voltage and capacitance measurements being made. These measurements were also made on similar sized, standard diodes, without the black silicon, fabricated on the same wafer. The results have been extensively compared and in most cases the black silicon diode performance has been equivalent to that of the standard diodes.

Since improved responsivity performance is the desired effect of black silicon, responsivity measurements were made on both the black silicon diodes and the standard diodes. The responsivity was measured using an integrating sphere, a calibrated Newport photodiode, a Newport power meter, a monochrometer and a Keithley 2400 (used to bias the diode and measure the diode current). The setup used for the measurement is shown in Figure 6. The responsivity of the diodes was measured initially using front illumination and then with back illumination. Printed circuit boards (PCBs) had to be fabricated to allow for back illumination of the diodes.



SAMSUNG EX. 1002 - 1666/4148

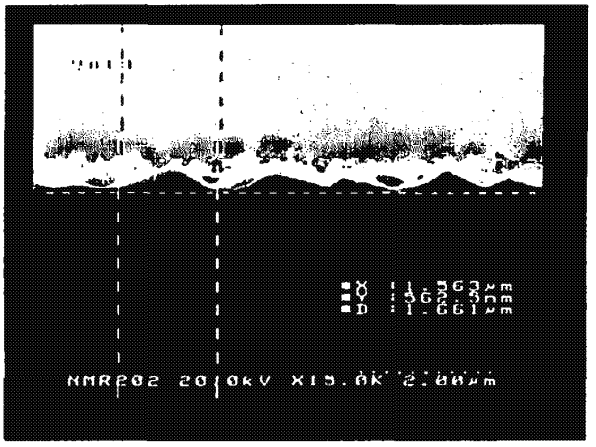


**Figure 2.** Grey silicon $\approx 2.5\ \mu$m.

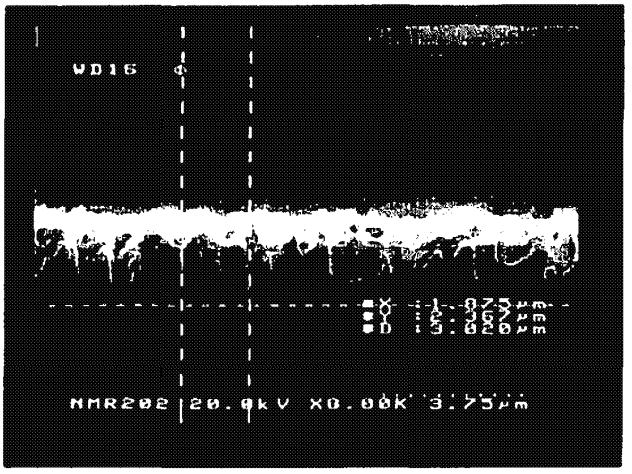


**Figure 3.** Black silicon of height $\approx 2.5\ \mu$m.

SIONYX1403000019.0052

SAMSUNG EX. 1002 - 1667/4148

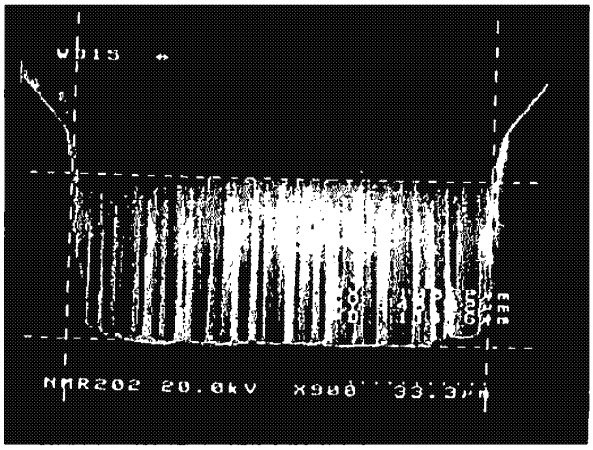


Figure 4. Black silicon with height $\approx 45\ \mu m$.

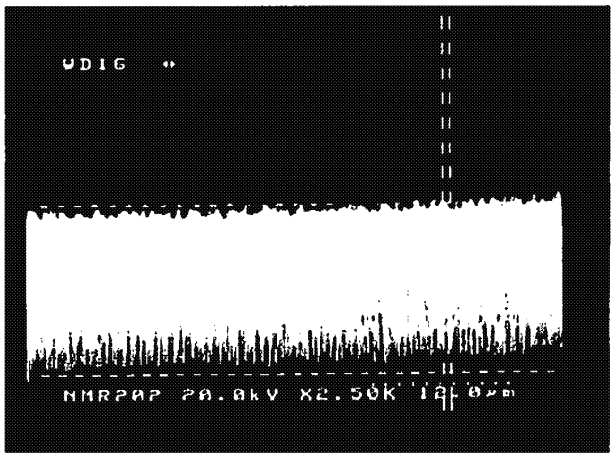


Figure 5. Black silicon with height $\approx 15\ \mu m$.

SIONYX1403000019.0053

SAMSUNG EX. 1002 - 1668/4148

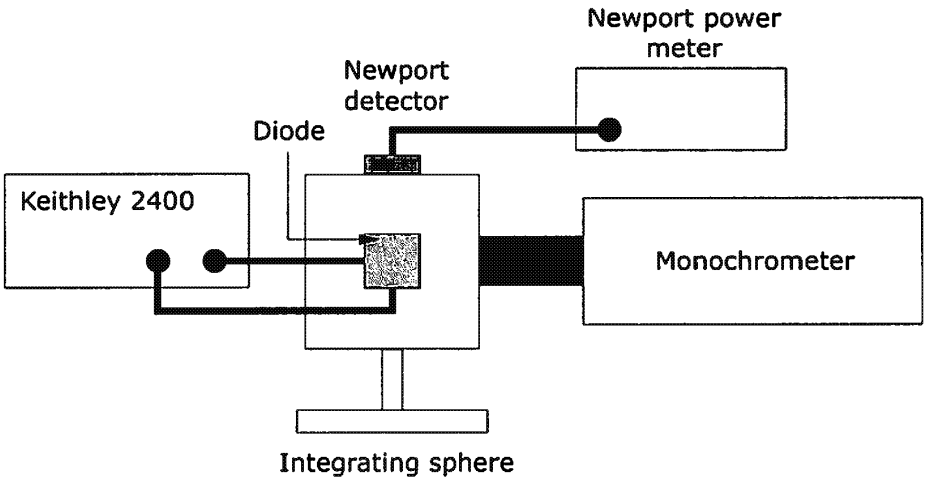



**Figure 6.** Setup for measuring responsivity.

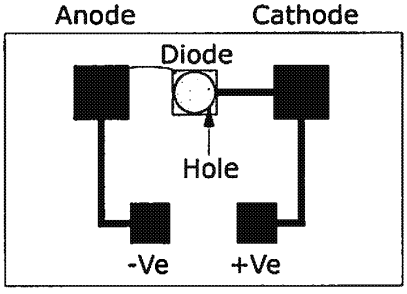



**Figure 7.** Boards for back illumination of black silicon diodes.



SAMSUNG EX. 1002 - 1669/4148

| Diode | Breakdown voltage (V) | Dark current (pA) | Shunt resistance (MΩ) | Threshold voltage (V) | Capacitance (pF) |
|---|---|---|---|---|---|
| Standard | -69 | 641.0 @ -30V | 318 | 0.8 | 28.0 @ -30V |
| Black | -70 | 1026.0 @ -30V | 116 | 0.6 | 27.4 @ -30V |

**Table 1.** Measured characteristics of 5 mm standard and black silicon diodes.

| Diode | Breakdown voltage (V) | Dark current (pA) | Shunt resistance (MΩ) | Threshold voltage (V) | Capacitance (pF) |
|---|---|---|---|---|---|
| Standard | -66 | 232.3 @ -30V | 895 | 0.8 | 5.2 @ -30V |
| Black | -70 | 305.0 @ -30V | 535 | 0.6 | 5.2 @ -30V |

**Table 2.** Measured characteristics of 2 mm standard and black silicon diodes.

Boards were made for the 2 mm diodes only. A diagram of the fabricated boards is shown in Figure 7. The boards have a 1.8 mm diameter hole to allow for the back illumination. The back of the diode is connected to the board using conductive epoxy which allows the cathode of the diode to be biased. The anode contact is connected to the board using a wirebond.

## 4. RESULTS

Measurements of breakdown voltage, dark current, shunt resistance, threshold voltage and capacitance were made on the 5 mm, 2 mm and 1 mm black silicon and standard diodes, at wafer level. The results of these measurements are shown in Tables 1 to 3 below. Each of these measurements was performed on a number (usually 4 to 6) of diodes and the median found in each case. The breakdown voltages and dark currents of the black silicon diodes tended to be slightly higher than those for the standard diodes. This was due to the position of the black silicon diodes on the wafer, as characteristics tended to vary across the wafer, rather than due to the black silicon coating. However, the larger dark current observed in the black silicon diodes lead to low shunt resistance. Since one of the main applications for black silicon is photovoltaic devices that would be operated in photovoltaic mode, where Johnson noise due to shunt resistance dominates the noise performance, a high shunt resistance would be more desirable. Future runs of the diodes will therefore pay more attention to where the black silicon diodes are placed.

The threshold voltage of the black silicon diodes was lower than that of the standard diodes in each case. It was established that this is not due to device variations across the wafer. It is thought that the lower threshold voltage is due to the existence of a second photodiode junction in the black silicon diodes, formed between the black silicon surface and the silicon substrate. Carey *et al*[1] have previously established that there is a photodiode junction between their laser-assisted microstructured silicon surface and the silicon substrate.

To establish the impact the black silicon had on the responsivity, measurements on both black silicon and standard diodes were made. The diodes were initially front illuminated and all showed similar results, with no increase in responsivity being observed (see Figure 8). In fact the standard diodes out performed the black silicon



SAMSUNG EX. 1002 - 1670/4148

| Diode | Breakdown voltage (V) | Dark current (pA) | Shunt resistance (MΩ) | Threshold voltage (V) | Capacitance (pF) |
|---|---|---|---|---|---|
| Standard | -68 | -121.7 @ -30V | 1749 | 0.8 | 1.6 @ -30V |
| Black | -70 | -126.8 @ -30V | 1493 | 0.5 | 1.6 @ -30V |

**Table 3.** Measured characteristics of 1 mm standard and black silicon diodes.

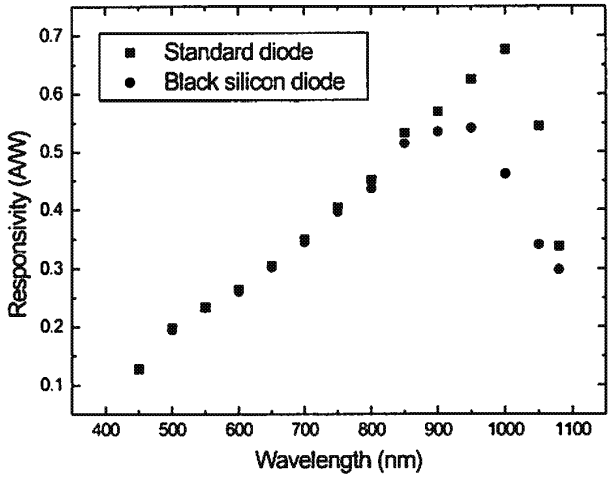



**Figure 8.** Responsivity of front illuminated standard and black silicon diode.



SAMSUNG EX. 1002 - 1671/4148

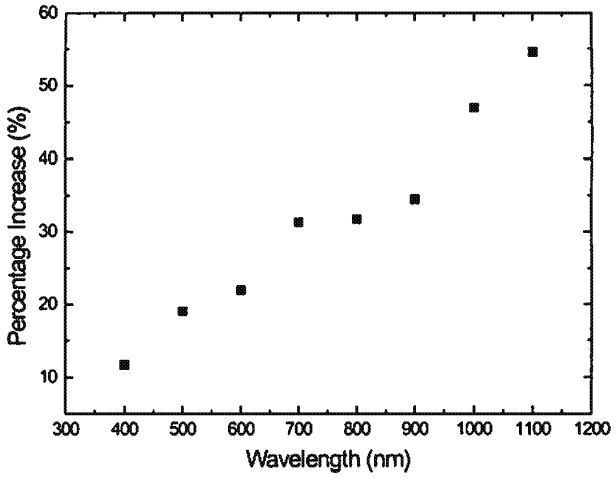



**Figure 9.** Percentage increase in responsivity of a black silicon 2 mm diode over that of a standard 2 mm diode, for back illumination.

diodes. Measurements were then performed on 2 mm standard and black silicon diodes, mounted on the boards shown in Figure 7, back illuminated. The back illumination resulted in substantial increases in responsivity, particularly at longer wavelengths. Figure 9 shows a plot of the percentage increase in responsivity observed in the black silicon diode over that of the standard diode. For wavelengths $\geq$ 1050 nm the black silicon diode's responsivity was $\approx$ 50 % higher than that of a standard diode. It was observed that very little current flowed in the standard diode for the long wavelengths. Unfortunately, the Keithley 2400 has limited current sensitivity and was unable to accurately measure such small currents. It is therefore expected that if the measurements were made with a more sensitive meter the increases in responsivity would be very much greater.

## 5. CONCLUSION

Novel PIN photodiodes with black silicon formed on the backside, have been presented. Breakdown voltage, dark current, shunt resistance, threshold voltage and capacitance measurements have been made on the diodes. These measurements were compared with similar measurements made on standard PIN diodes on the same wafer, which did not have any black silicon. The results were comparable, however, the values obtained for threshold voltage indicated that a photodiode junction is formed between the black silicon and the silicon substrate. Responsivity measurements made on both the black silicon and the standard diodes were also presented. The measurements were made initially with the diodes front illuminated and then with the diodes back illuminated. No increase in responsivity, due to the black silicon, was observed for front illumination. However, greater than 50 % increase in responsivity, at long wavelengths, was observed for back illumination. It is thought that with more sensitive current measuring equipment much greater increases would be observed.

## REFERENCES

1. J. Carey and E. Mazur, "Femtosecond Laser-Assisted Microstructuring of Silicon for Novel Detector, Sensing and Display Technologies," *IEEE Lasers and Electro-Optics Society 2003* **2**, pp. 481–482, 2003.
2. G. Kumaravelu, M. Alkaisi, and A. Bittar, "Surface Texturing for Silicon Solar Cells Using Reactive Ion Etching Techniques," *IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2002* , pp. 258–261, May 2002.
3. M. Schnell, R. Ludermann, and S. Schaefer, "Plasma Surface Texturization for Multicyrstalline Solar Cells," *IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2000* , pp. 367–370, September 2000.



SAMSUNG EX. 1002 - 1672/4148

Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 846–850

Contents lists available at ScienceDirect

Solar Energy Materials & Solar Cells

journal homepage: www.elsevier.com/locate/solmat

# Selective emitter using porous silicon for crystalline silicon solar cells

Inyong Moon [a], Kyunghae Kim [a], M. Thamilselvan [a,c], Youngkuk Kim [a], Kyumin Han [a], Doheon Kyeong [a], Taeyoung Kwon [a], Dao Vinh Ai [a], Jeongchul Lee [a], Minkyu Ju [b], Kyungsoo Lee [b], Junsin Yi [a,*]

[a] School of Information and Communication Engineering, Sungkyunkwan University, Chunchun-dong, Jangan-Gu, Suwon-City, Kyunggi-Do 440-746, Republic of Korea
[b] KPE Ins. Chunchun-dong, Jangan-Gu, Suwon-City, Kyunggi-Do 440-746, Republic of Korea
[c] Government College of Technology, Coimbatore, Tamilnadu, India

ARTICLE INFO

*Article history:*
Received 14 January 2008
Accepted 27 September 2008
Available online 17 November 2008

*Keywords:*
Selective emitter
Porous silicon
High–low level doping

ABSTRACT

This study is devoted to the formation of high–low-level-doped selective emitter for crystalline silicon solar cells for photovoltaic application. We report here the formation of porous silicon under chemical reaction condition. The chemical mixture containing hydrofluoric and nitric acid, with de-ionized water, was used to make porous on the half of the silicon surface of size 125 × 125 cm. Porous and non-porous areas each share half of the whole silicon surface. $H_3PO_4$:methanol gives the best deposited layer with acceptable adherence and uniformity on the non-porous and porous areas of the silicon surface to get high- and low-level-doped regions. The volume concentration of $H_3PO_4$ does not exceed 10% of the total volume emulsion. Phosphoric acid was used as an n-type doping source to make emitter for silicon solar cells. The measured emitter sheet resistances at the high- and low-level-doped regions were 30–35 and 97–474 Ω/□ respectively. A simple process for low- and high-level doping has been achieved by forming porous and porous-free silicon surface, in this study, which could be applied for solar cells selective emitter doping.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Porous silicon (PS) has stimulated great interest in the photovoltaic community due to its light trapping and antireflection properties. In addition to the reduced reflection of the incoming light, light trapping of long wavelength light is also desirable, which becomes even more important for thinner wafers. PS can be formed by chemical or electrochemical etching. Chemical etching is more adapted to industrial fabrication due to its simplicity and lower cost. PS formation improves the conversion efficiency of silicon solar cells. The optical, electrical and physical properties depend on the PS structure. The physical characteristics, such as pore size and morphology, mainly depend on the processing conditions. By controlling dopant density and diffusion condition, high/low level-doping can be carried out in silicon wafer. Carrier recombination and majority carrier density increased for high-level doping but there was a reduction of minority carrier lifetime and diffusion length. High-level doping increases the built-in potential, which in turn increases the higher open-circuit voltage ($V_{oc}$) and decreases the ohmic contact resistance [1–4]. Minority carrier lifetime and diffusion length increased in the low-level doping process, which consequently increases short circuit current [1]. High/low-level doping plays an important role in semiconductor devices, such as $p^+$–n–$n^+$ epitaxial diodes [6], and selective emitter silicon solar cells [5]. The two-level doping methods, such as photo-resist pattering, photo-resist striping, etching and thick oxidation, lead to a complicated process in the formation of high–low-level junction solar cells. PS formation and $H_3PO_4$ doping were performed at ambient pressure and room temperature. During the doping process, low-level doped regions formed in the place of the PS layer and high-level doped regions formed in the porous-free regions adjacent to each other (Fig. 1). PS can be comfortably used as a blocking layer for the in-line process because it is cost-effective compared to $SiO_2$, $SiN_x$ and metal mask. Our experimental method is a one-step process, which is advantageous in view of its low cost and the in-line process forms high–low-level doping and has good reproducibility. In this paper, the formation of PS and its action as a blocking layer to control the doping density, thickness and wafer colour variation with respect to reaction time were discussed and analyzed. The discussion about high–low-level doping for selective emitter silicon solar cells will help the industrialist in the process of design and implementation.

## 2. Experimental

The substrates used are Czochralski (Cz) (100)-oriented, boron-doped p-type silicon wafers having a resistivity of 2–2.5 Ω

* Corresponding author. Tel.: +82 312907139; fax: +82 312907159.
*E-mail address:* yi@yurim.skku.ac.kr (J. Yi).

0927-0248/$ - see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.solmat.2008.09.042

SIONYX1403000019.0058

SAMSUNG EX. 1002 - 1673/4148

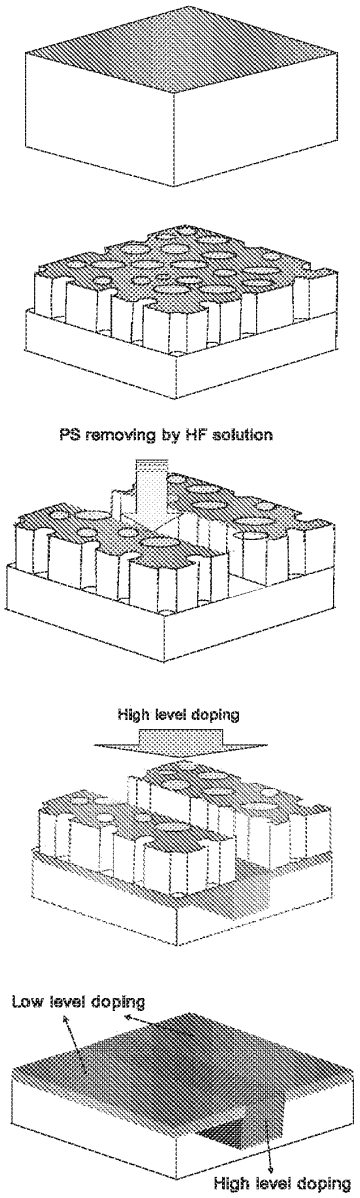



**Fig. 1.** Schematic diagram of high–low-level doping process sequences.

cm, a thickness of about 220 μm and size 125 × 125 cm. Cleaning and polishing were done by immersing the silicon substrate in 1% NaOH for 2 min at room temperature and in 8% NaOH for 10 min, respectively. A standard HF (50%):$HNO_3$ (61%):$H_2O$ was used in the ratio 7:3:8 (vol%) (Solution "A") to make a porous structure with different porous colours, and this depends on etching time. The process sequence of making high–low-level doping is shown in Fig. 1.

The deposit at an ambient temperature of the emulsion $H_3PO_4$:$H_2O$ does not adhere to the surface of the wafer. The atomized solution is presented in the form of large droplets on the plates. Hence the emulsion $H_3PO_4$:$H_2O$ was eliminated. The doping solution was prepared with a determined concentration of emulsion $H_3PO_4$:methanol. The deposition was carried out by dipping at the ambient temperature. After the deposition, samples undergo drying at 350 °C for 4 min in a conveyor furnace. The diffusion of phosphorus atoms was carried out in an RTP system at different temperatures and time. Before resistivity measurements, the residual phosphorus silicate glass (PSG) was removed in HF after dipping in $HNO_3$. We determined the selective emitter sheet resistance using the four point probe current–voltage system.

## 3. Results and discussion

The chemical dissolution of the silicon surface in the mixture of HF–$HNO_3$–DI-based solution forms a porous layer on crystalline silicon, commonly called PS. The chemical etching of silicon can be considered as a localized electrochemical process [7]. Nitric acid, as a strong oxidizing agent, injects holes into the silicon, which may attack the silicon lattice. The holes oxidize the silicon, which is then removed by reaction with the HF present. Many holes are injected in the case of an $HNO_3$ solution and hence silicon dissolution is limited by the presence of fluorine ions, which results in a smoothening of the surface. The use of an HF-rich solution results in a process that is limited by the availability of holes and gives rise to stain etching. Thus, the PS material resulting from an HF–$HNO_3$-based etch was called stain-etched PS. The porous etching was carried out on the silicon wafer at different etching times (20, 40, 80 and 160 s), which resulted in different colours, namely brown, blue, white-blue and yellow, of PS in accordance with time. PS layer thickness increases with etching time, which is established by ellipsometry as shown in Fig. 2. The PS thickness increased rapidly and stabilized at 151 nm at 160 s of etching time, owing to the etching of the silicon surface in dipping "Solution A". Table 1 shows PS thickness and colours as a function of etching time with "Solution A". As etching time increases, the porous colour changes and regains the initial colour cyclically.

Fig. 3(a) shows the simplified schematic model of PS on silicon substrate. Here we sprayed 10% $H_3PO_4$ solution in order to dope phosphorous on the porous and non-porous regions of silicon wafer. Phosphoric acid easily undergoes a process called condensation. The phosphorus diffusion with phosphoric acid can be described by a dehydration scheme and a diffusion reaction as follows:

$$2H_3PO_4 \rightarrow P_2O_5 + 3H_2O$$

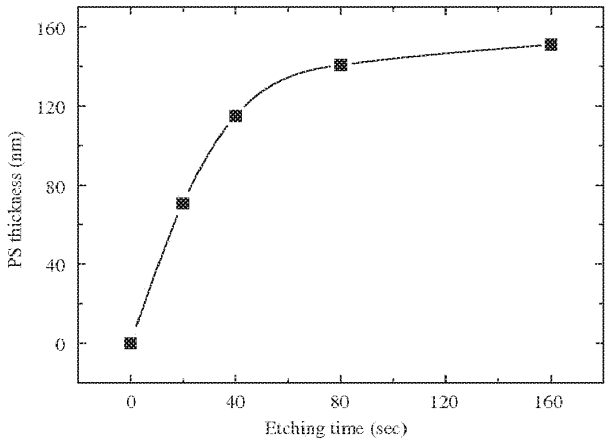



**Fig. 2.** PS layer thicknesses formed at different etching times measured by ellipsometry.

SIONYX1403000019.0059

SAMSUNG EX. 1002 - 1674/4148

**Table 1**
The PS layer thickness, color and emitter sheet resistance after silicon wafer etched at different time in $HF:HNO_3:H_2O$ solution

| Solution A | Etching time (s) | PS layer thickness (nm) | PS layer color | After PSG–PS removed, emitter sheet resistance (Ω/□) | Standard deviation (Ω/□) |
|---|---|---|---|---|---|
| $HF:HNO_3:H_2O = 7:3:8$ (vol%) | 0 | Nil | Bare (gray) | 33 | 3 |
| | 20 | 70.7 | Brown | 97 | 22 |
| | 40 | 115.1 | Blue | 103 | 11 |
| | 80 | 140.7 | White blue | 120 | 3 |
| | 160 | 151.0 | Yellow | 474 | |

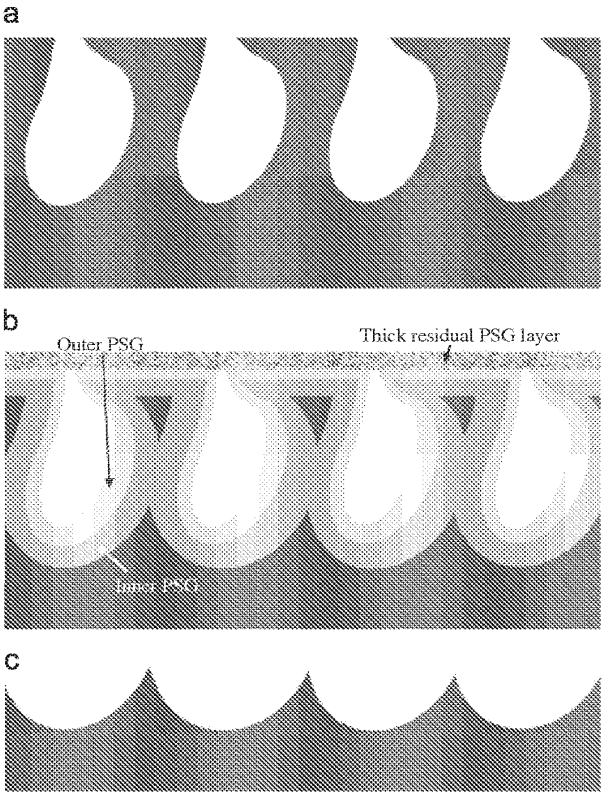



**Fig. 3.** Simplified schematic model of forming and removing the PS layer.

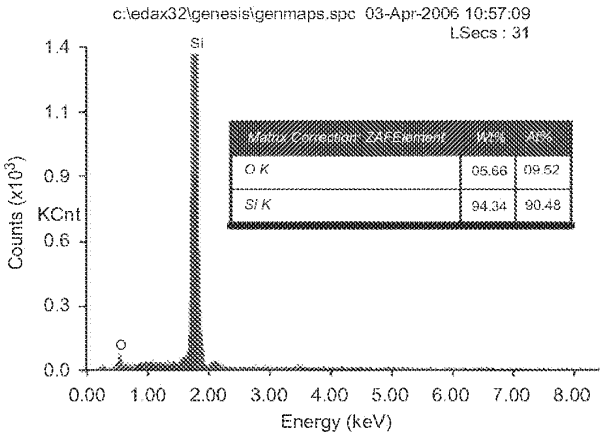



**Fig. 4.** Energy dispersive X-ray (EDX) graph of the PS layer.

$$2P_2O_5 + 5Si \rightarrow 5SiO_2 + 4P \text{ (diffusion process)}$$

The phosphoric acid exists in the liquid phase before $P_2O_5$ is formed. The $P_2O_5$ reacts with silicon to form elemental phosphorus and silicon dioxide, which is the well-known diffusion mechanism for phosphorus diffusion from a $POCl_3$ liquid source in a tube furnace. Higher $P_2O_5$ concentration forms a thicker phosphoric acid layer on the surface of the silicon wafer. Here, phosphorous diffused into the material, leaving a phosphorous-rich $SiO_2$ layer known as PSG on the surfaces. Note that the phosphorus concentration extends deeper than the oxygen concentration. The PSG layer is present inside the pores and on the pore-free regions. Fig. 3(b) shows PSG formation on PS after emitter doping. One major difficulty with the dopant spray is the removal of the dopant residual layer on the wafer surface after diffusion. The thick residual PSG layer cannot be easily removed in HF dipping owing to the presence of heavy phosphorus. Therefore, one has to oxidise the surface in $HNO_3$ solution and a further HF dip is needed to obtain a clean and hydrophobic surface. The energy-dispersive X-ray spectroscopy of the PS surface (Fig. 4) gives the significant percentage of the oxygen in the analyzed depth of the silicon wafer. First we dipped the wafer containing porous and non-porous regions in $HNO_3$ solution and oxidation took place on the surface. Then the wafer was rinsed in DI water and further HF dip sequence was carried out. Now the residual PSG along with the PS layer was completely removed as shown in Fig. 3(c). Good adherence and uniformity of the high–low-level deposit were obtained in the respective places of non-porous and porous areas on the silicon wafer as shown in Fig. 1(e).

The photovoltaic industries trend toward fully automated high-throughput production lines and toward larger and thinner wafers. Due to these requirements, questions are raised about the limits of the traditional emitter formation process, which takes place in a batch-oriented quartz tube diffusion furnace and uses the liquid compound $POCl_3$ as the source of phosphorus. Batch processing requires complex automated handling in order to load the wafers into, and unload them from the carriers. In-line processing on its part minimizes handling and is therefore expected to reduce wafer breakage rate and increase productivity. There is, therefore, interest in the PV community for the development of a well-proven in-line emitter formation process [4]. The emitter doping of $H_3PO_4$ solution is advantageous over $POCl_3$ doping in terms of being cost-effective (0.5 L $POCl_3$ solution is 5000 times the price of 10 L $H_3PO_4$) and easy to dope.

The dependence of sheet resistance on annealing time at constant temperature 850 °C is shown in Fig. 5(a). The sheet resistance increases as the annealing time decreases in spite of the higher thermal budget. The results can be attributed to lightly

SIONYX1403000019.0060

SAMSUNG EX. 1002 - 1675/4148

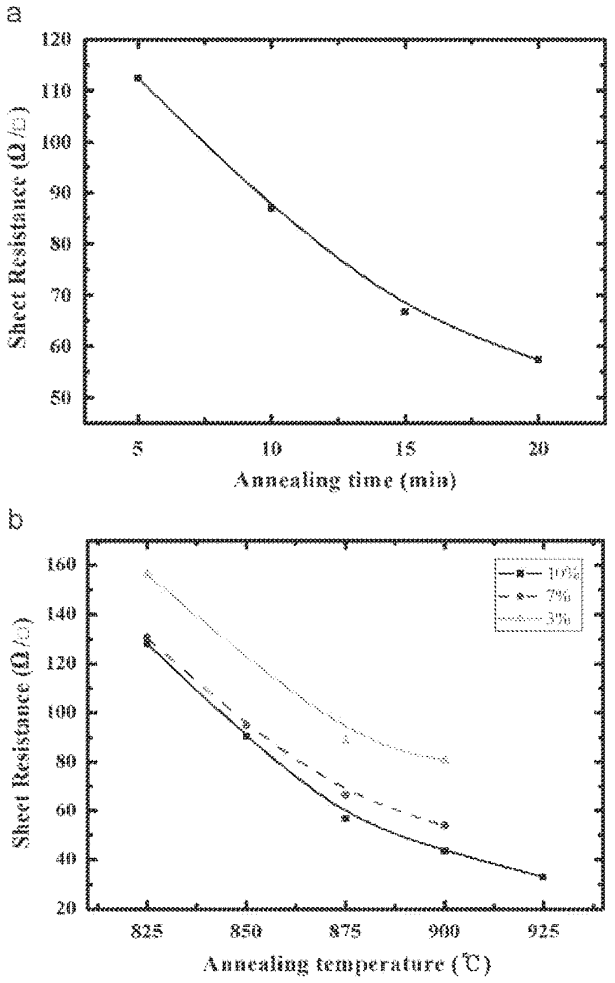



**Fig. 5.** (a) Emitter sheet resistance as a function of annealing time at a constant diffusion temperature of 850 °C for 10% $H_3PO_4$:methanol-doped porous-free silicon wafer. (b) Emitter sheet resistance as a function of diffusion temperature in 5 min for different concentrations of $H_3PO_4$.

doped/diffused phosphorus at low annealing time. The sheet resistance is sensitive to the annealing time and changes from 112 to 57 Ω/□ when the annealing time increases from 5 to 20 s. Fig. 5(b) shows sheet resistance as a function of diffusion temperature up to 925 °C for different concentrations of $H_3PO_4$ solution. In this experiment, the concentrations of phosphoric acid were 10, 7 and 3% and the diffusion time was 5 min. By adjusting the temperature and the concentration of solution in the diffusion process, we can control the emitter parameters. For 3% $H_3PO_4$ solution at 825 °C diffusion temperature, the emitter sheet resistance was 156 Ω/□. The sheet resistance of the emitter increases as the concentration of $H_3PO_4$ decreases, while the sheet resistance decreases with the increase in $H_3PO_4$ concentration. The higher sheet resistance at low concentration and low diffusion temperature suggests that the diffusion was limited by the supply of phosphorus source from the phosphoric acid to the wafer. The lowest sheet resistance of 33 Ω/□ was obtained in 10% $H_3PO_4$ at 925 °C diffusion temperature because of the increased penetration of phosphorus into the silicon wafer.

The evolution of the emitter sheet resistance with etching time can be seen in Fig. 6 (for the porous layer on the single-crystalline

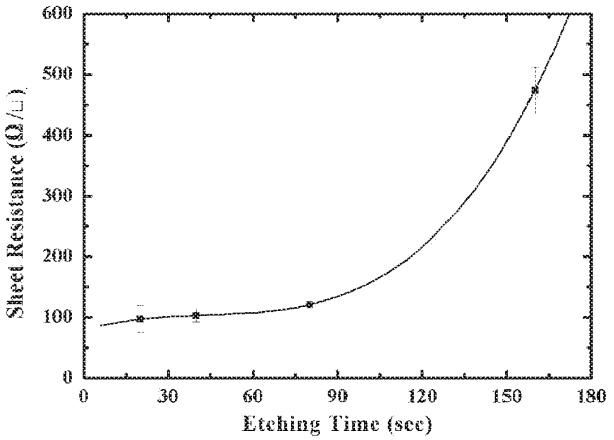



**Fig. 6.** Emitter sheet resistance as a function of etching time at ambient condition for 10% $H_3PO_4$:methanol dopant source for porous-free silicon surface.

silicon). PS layer thickness increases with etching time, which is established by ellipsometry (Fig. 2). The sheet resistances of 97–474 Ω/□ were obtained by changing the etching time. P in-diffusion from a high-concentration source can be explained as a dual process with two different diffusivities: a low-concentration region with lower diffusivity and a high-concentration region with a higher diffusivity. In the more-porous region, the concentration of diffused phosphorus is less, which results in higher emitter sheet resistance. The Low porous region, caused by low etching, gives an emitter sheet resistance of 97 Ω/□. From Fig. 6, it was observed that the emitter resistance very slowly increases from 97 to 120 Ω/□ during etching time 20–80 s and standard deviation decreases from 22 to 3 Ω/□. This result can be attributed to the low rate of porous formation. The creation of more porosity at high etching time leads to more sheet resistance. From Table 1, it is observed that as the etching reaction time increases, sheet resistance also increases from 97 to 120 Ω/□ but standard deviation decreases from 22 to 3 Ω/□. These results show that there is uniform for the sample etched at 80 s and hence standard deviation is low.

## 4. Conclusion

We present a technique to form PS with properties that are equal to the standard formation technique. The chemical process creates Si vacancies by *H* assisted by holes from the p-type semiconductor. Then the matrix reacts, creating dislocations to accommodate those defects. Finally, the etch process continues through those areas that are chemically more active, leading to the segregation of the individual Si crystals that compose PS. The PS layers with different thicknesses have been found using ellipsometry. New low-cost dopant emulsion for $n^+p$-selective emitter formation on the porous and non-porous regions of c-Si wafer was studied. Phosphorus acid mixed with methanol proved to be a cost-effective phosphorus-doping source for the PV industry. The sheet resistance of the emitter was found to be sensitive to annealing time and diffusion temperature. The dip diffused emitter requires a proper firing condition, and the process optimization can enhance the performance of cells with the dip diffused emitter. The results indicate that the spray diffusion process with diluted phosphoric acid is a viable alternative for the $POCl_3$ diffusion process because of its simplicity and cost effectiveness. High–low-level doping has been achieved by spraying the dopant on the porous and non-porous region.

SIONYX1403000019.0061

SAMSUNG EX. 1002 - 1676/4148

## Acknowledgement

This work was supported by the MIC (Ministry of Information and Communication), Korea, under the ITFSIP (IT Foreign Specialist Inviting Program) supervised by the IITA (Institute of Information Technology Advancement).

## Reference

[1] A. Ebong, M. Hilali, V. Upadhyaya, B. Rounsaville, I. Ebong, A. Rohatgi, High efficiency screen-printed planar solar cells on single crystalline silicon materials, IEEE (2005) 1173.

[2] Rachid Chaoui, Abdelghani Messaoud, Screen-printed solar cells with simultaneous formation of ps selective emitter and antireflection coating, Desalination 209 (2007) 118.

[3] Seong Ho Park, Choong Won Kim, Baik Hyung Han, Heavy doping effects and their application to $n^+$-p solar cells, The J. Korean Electron. Eng. Society 24 (4) (1987) 631.

[4] Catherine Voyer, Daniel Biro, Kai Wagner, Jan Benick, Ralf Preu, in: The 21st European photovoltaic Solar Energy Conference, dresden, 4–8 September 2006.

[5] R.R. Bilyalov, R. Ludemann, W. Wettling, L. Stalmans, J. Poortmans, J. Jijs, L. Schirone, G. Sotgiu, S. Strehlke, C. Levy-Clement, Proc. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 60 (2000) 391.

[6] R.W. Dutton, R.J. Whittier, Forward current voltage and switching characteristics of $p^+$-n-$n^+$ (epitaxial) diodes, IEEE Trans. Electron Devi. ED-16 (1969) 458.

[7] S. Shih, K.H. Jung, T.Y. Hsieh, J. Sarathy, J.C. Campbell, D.L. Kwong, Photoluminescence and formation mechanism of chemically etched silicon, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1863.

SIONYX1403000019.0062

SAMSUNG EX. 1002 - 1677/4148

# Nuclear Medical Imaging — Techniques and Challenges

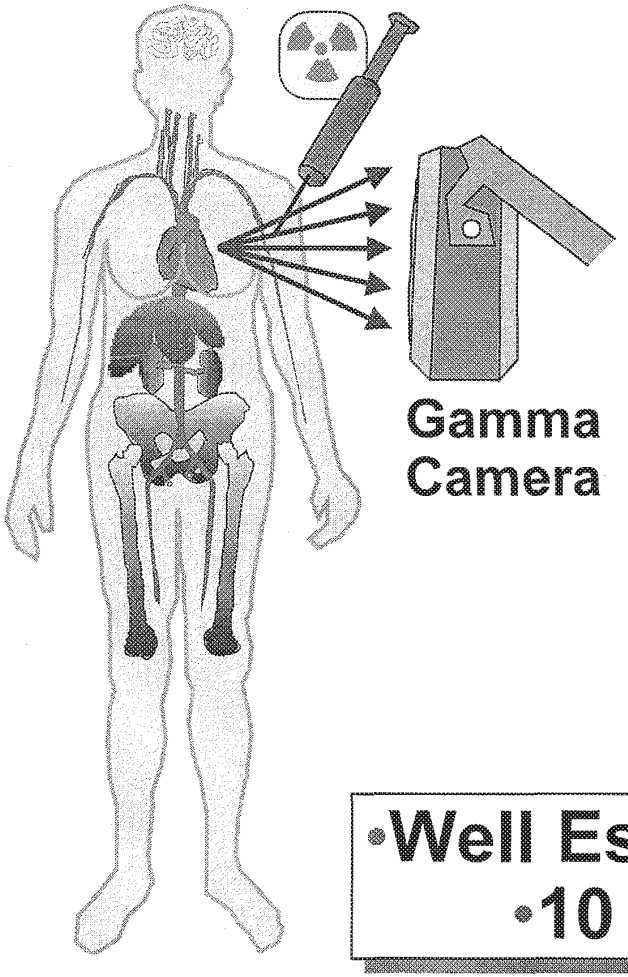
William W. Moses
Lawrence Berkeley National Laboratory
Department of Functional Imaging
February 9, 2005

## Outline:

- Introduction
- Requirements
- Opportunities
- Our Research…

SAMSUNG EX. 1002 - 1678/4148
SIONYX1403000019.0063

# Nuclear Medicine




- Patient injected with *small* amount of radioactive drug.
- Drug localizes in patient according to metabolic properties of that drug.
- Radioactivity decays, emitting gamma rays.
- Gamma rays that exit the patient are imaged.

- **Well Established Clinical Technique**
- **10 Million Studies Annually**

SAMSUNG EX. 1002 - 1679/4148
SIONYX1403000019.0064

# Ideal Tracer Isotope

- Interesting Chemistry
  - Easily incorporated into biologically active compounds.
- Appropriate Energy
  - Too low ⇒ absorbed in patient.
  - Too high ⇒ passes through detector.
- 1 Hour Half-Life
  - Maximum study duration is 2 hours.
  - Gives enough time to do the chemistry.
- Easily Produced
  - Short half life ⇒ local production.

SAMSUNG EX. 1002 - 1680/4148
SIONYX1403000019.0065

# Common Gamma-Emitting Tracer Isotopes

+ 140 keV Gamma Ray.

$^{99m}Tc$ – Chemically Awkward.

+ Generator Produced.

+ 80 keV Gamma Ray.

$^{201}Tl$ – Chemically Awkward.

+ Generator Produced.

+ 160 keV Gamma Ray.

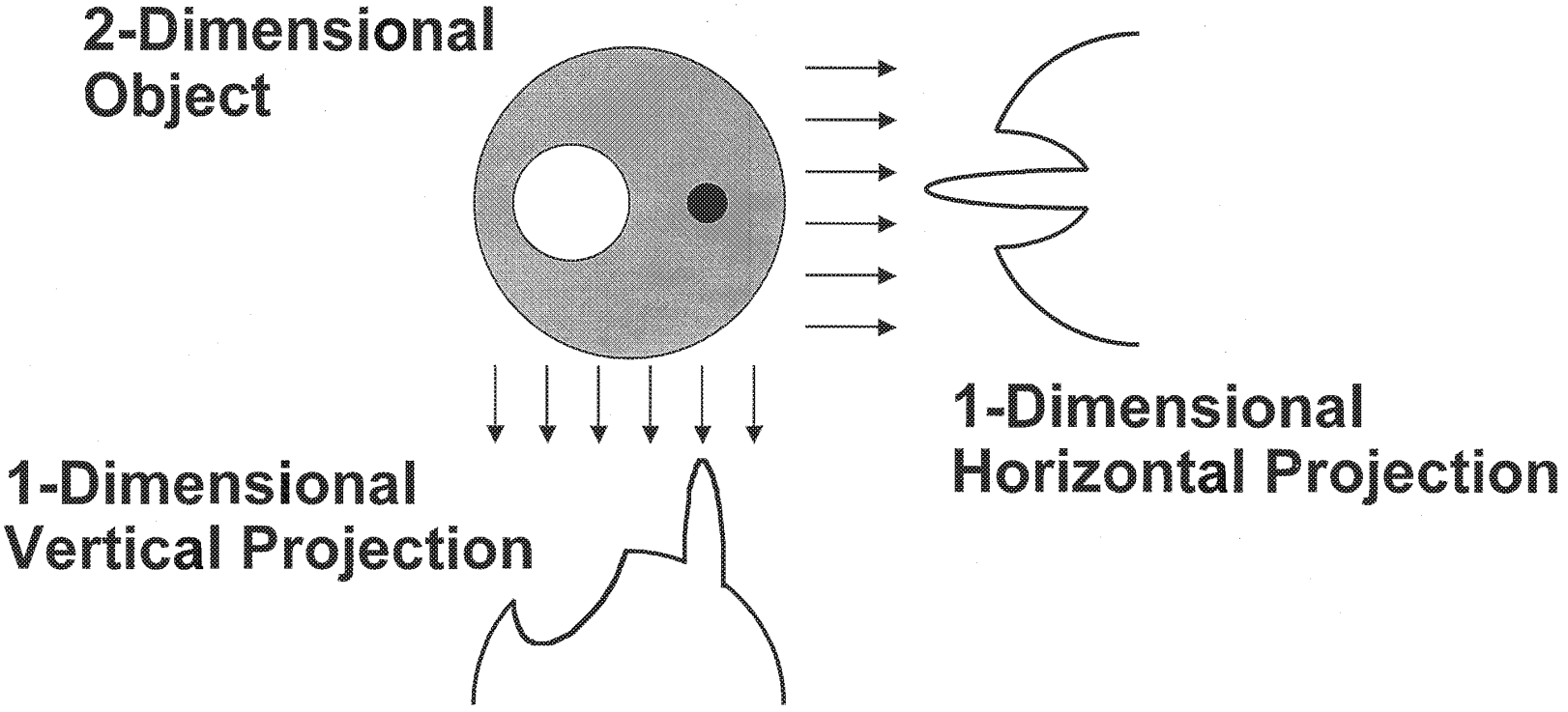
$^{123}I$ ± Chemically So-So.

+ Generator Produced.

SIONYX1403000019.0066

SAMSUNG EX. 1002 - 1681/4148

# Principle of Computed Tomography

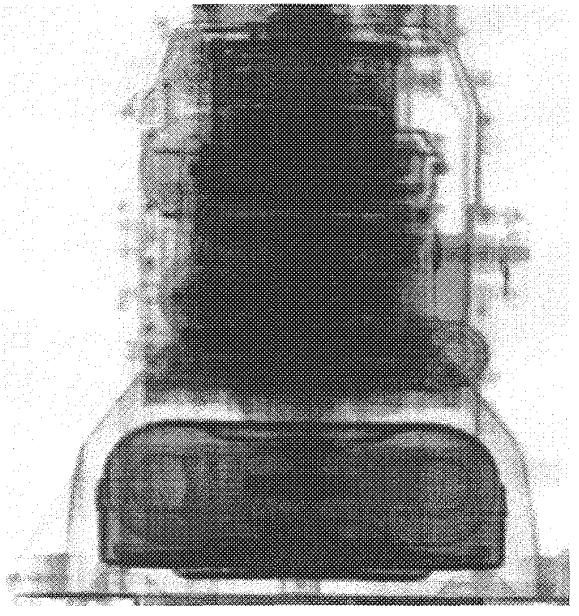



**By measuring all 1-dimensional projections of a 2-dimensional object, you can reconstruct the object**

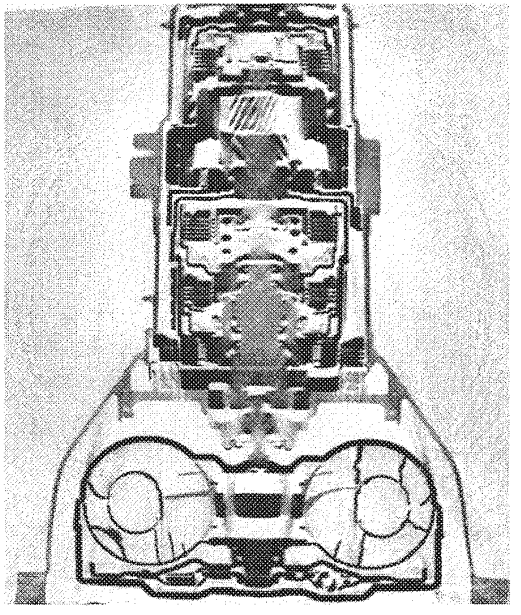
SAMSUNG EX. 1002 - 1682/4148
SIONYX1403000019.0067

# Computed Tomography

Planar X-Ray



Computed Tomography



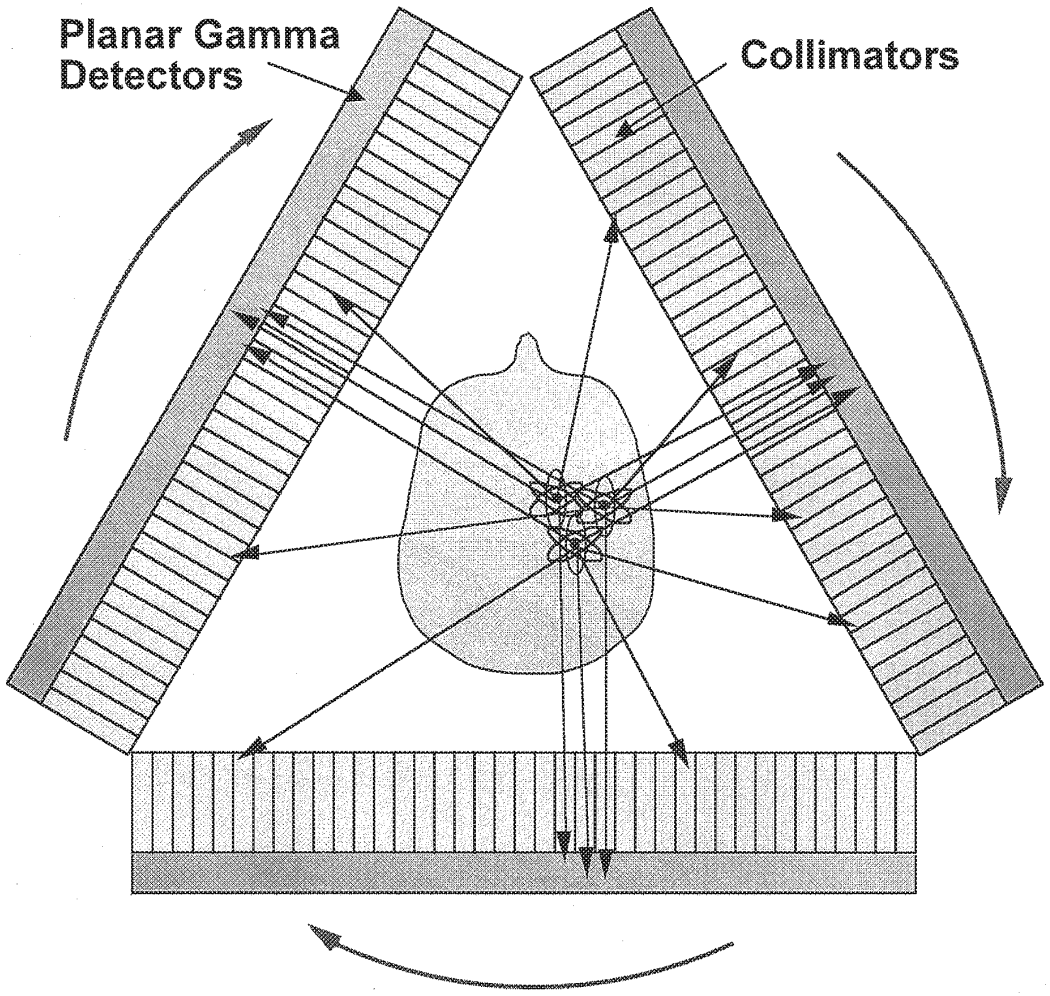
## Separates Objects on Different Planes

Images courtesy of Robert McGee, Ford Motor Company

SAMSUNG EX. 1002 - 1683/4148

SIONYX1403000019.0068

# Single Photon Emission Computed Tomography (SPECT)

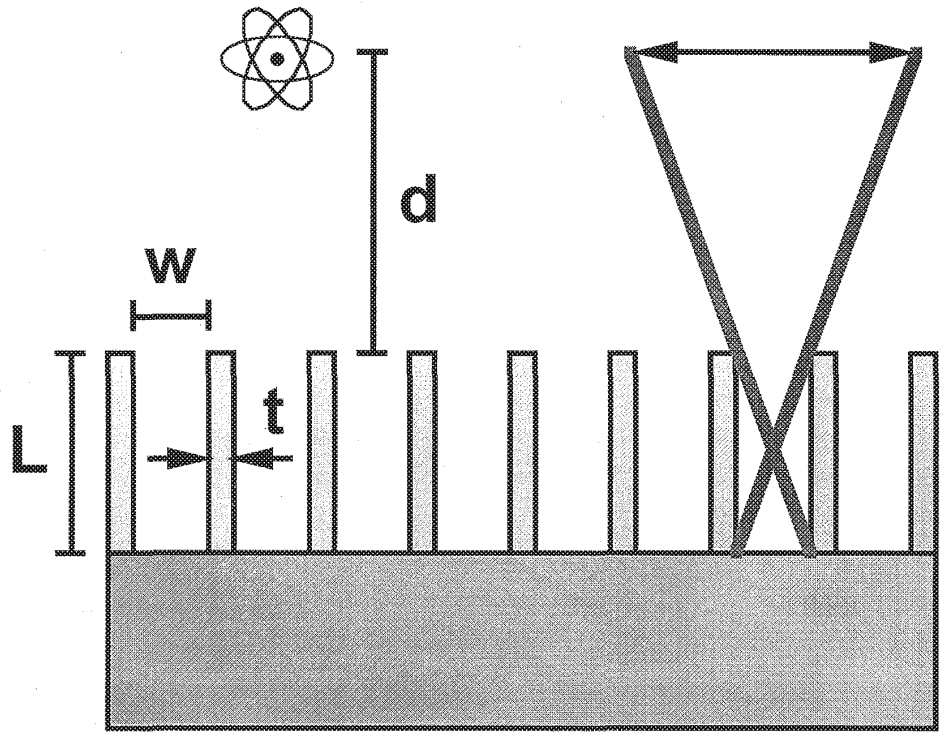



- One, two, or three imaging heads (cost / performance tradeoff)
- Parallel hole collimators.
- Multiple views obtained by rotating the imaging heads around the patient.

SIONYX14030000019.0069

SAMSUNG EX. 1002 - 1684/4148

# Collimator Tradeoffs




$$\text{Resolution} = 2\frac{w}{L}\left(d + \frac{L}{2}\right)$$

$$\text{Efficiency} \propto \left(\frac{w}{L}\right)^2$$

**Typical Values:**

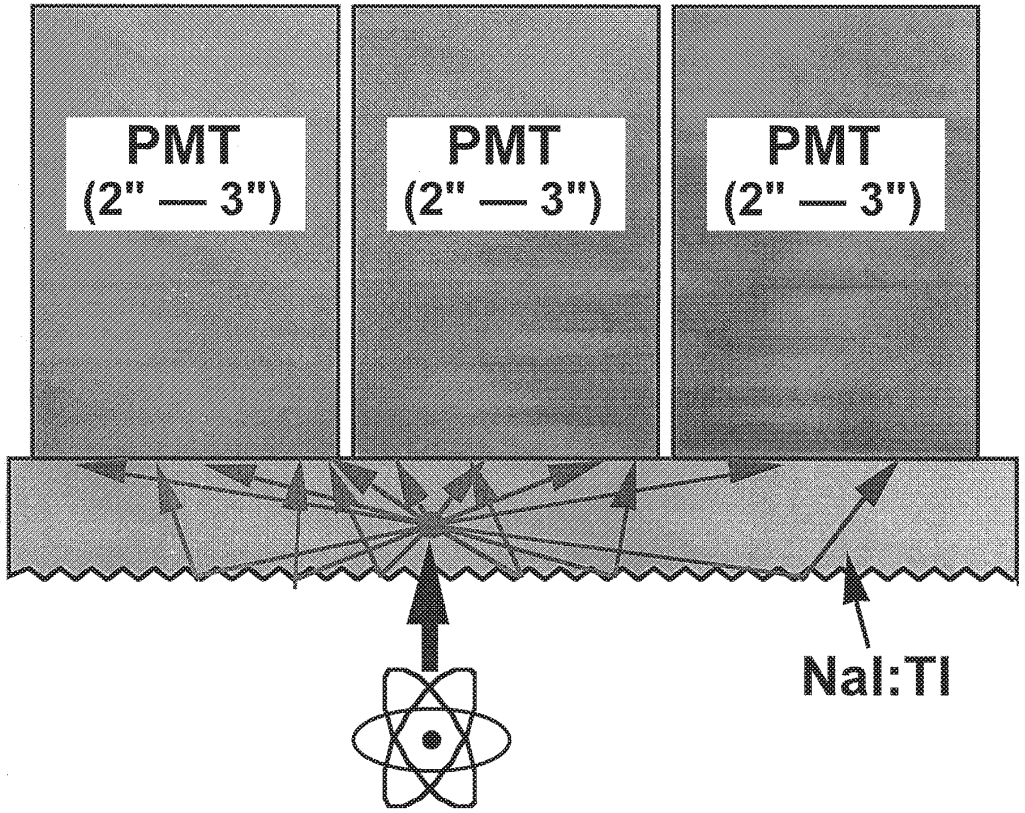
w= 2 mm
L= 30 mm
t= 0.25 mm

Resol. (@5 cm) = 6 mm
Efficiency = 0.02%

# Collimator Dominates Imaging Performance

SAMSUNG EX. 1002 - 1685/4148
SIONYX14030000019.0070

# SPECT "Anger Camera" Detector




**Typical "Intrinsic" Resolution:**

**3.5 mm fwhm**

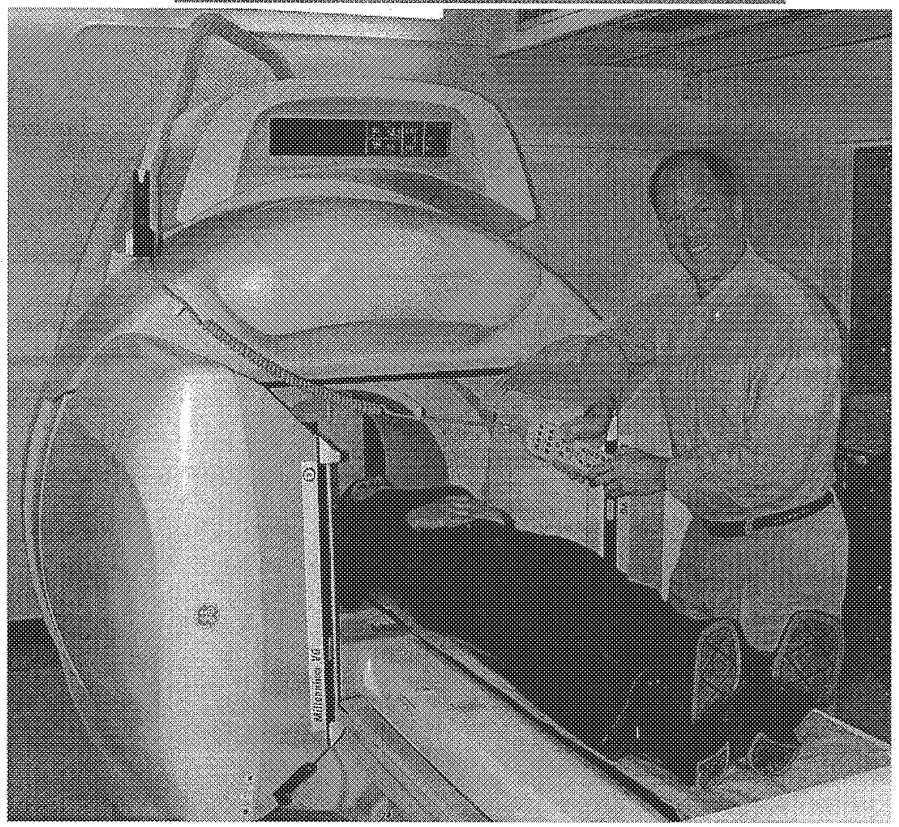
**10% fwhm**

## Position Measured by PMT Analog Signal Ratio

SAMSUNG EX. 1002 - 1686/4148

SIONYX1403000019.0071

# SPECT Camera



- Cost ~$0.5 – $1 million.
- Spatial resolution ~1 cm.

SIONYX14030000019.0072

SAMSUNG EX. 1002 - 1687/4148

# Common Positron-Emitting Tracer Isotopes

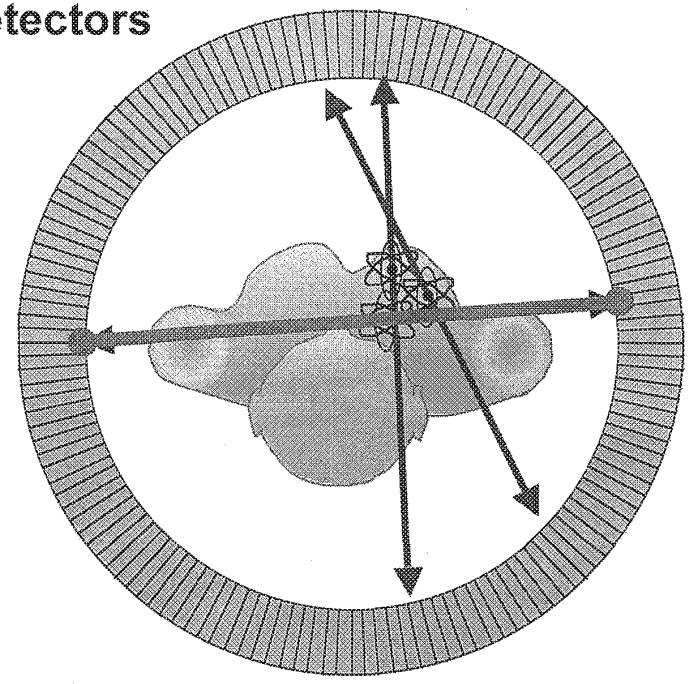
| | |
|---|---|
| | + 2 hour half-life. |
| $^{18}F$ | ± Chemically very good (replaces H). |
| | – Cyclotron produced. |
| | + Chemically excellent. |
| $^{15}O$, $^{11}C$, $^{13}N$ | – 2 to 20 minute half-life. |
| | – Cyclotron produced. |
| | + Generator produced. |
| $^{82}Rb$ | – 2 minute half-life. |
| | – Chemically OK (acts like Na and K). |

SIONYX14030000019.0073

SAMSUNG EX. 1002 - 1688/4148

# Positron Emission Tomography (PET)

Ring of Photon Detectors

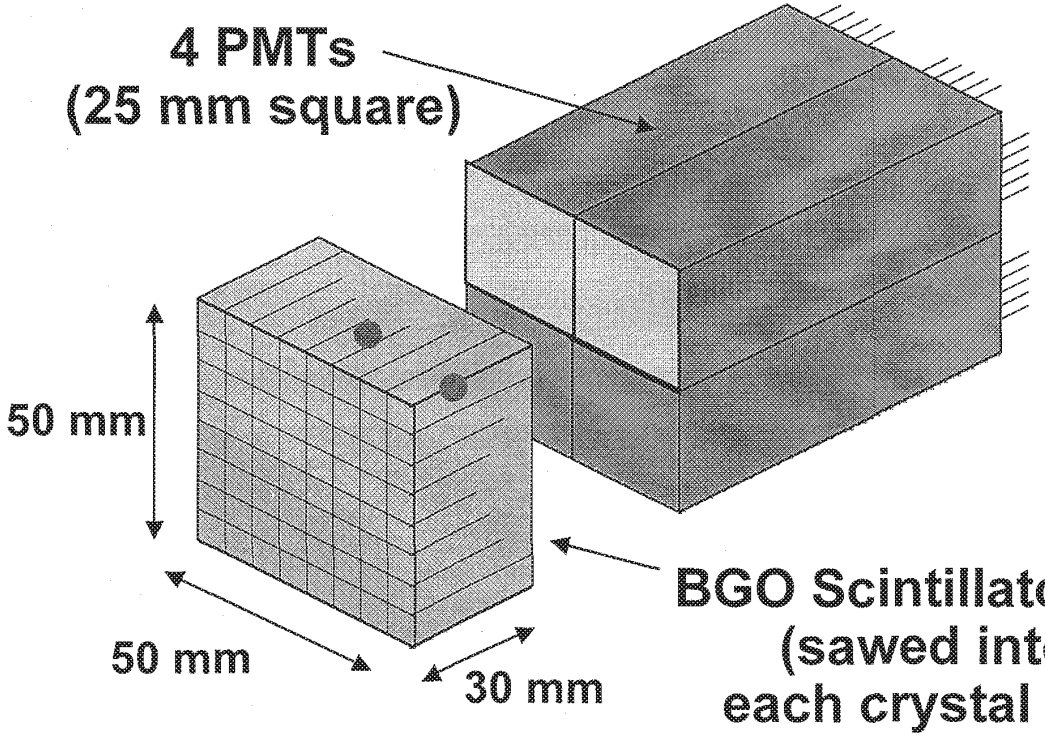


- Radionuclide decays by emitting a positron ($\beta^+$).
- $\beta^+$ annihilates with $e^-$ from tissue, forming back-to-back 511 keV photon pair.
- 511 keV photon pairs detected via time coincidence.
- Positron lies on line defined by detector pair.

- **Detects Pairs of Back-to-Back 511 keV Photons**
- **No Collimator Needed ⇒ High Efficiency**

SAMSUNG EX. 1002 - 1689/4148
SIONYX1403000019.0074

# PET "Block Detector" Design

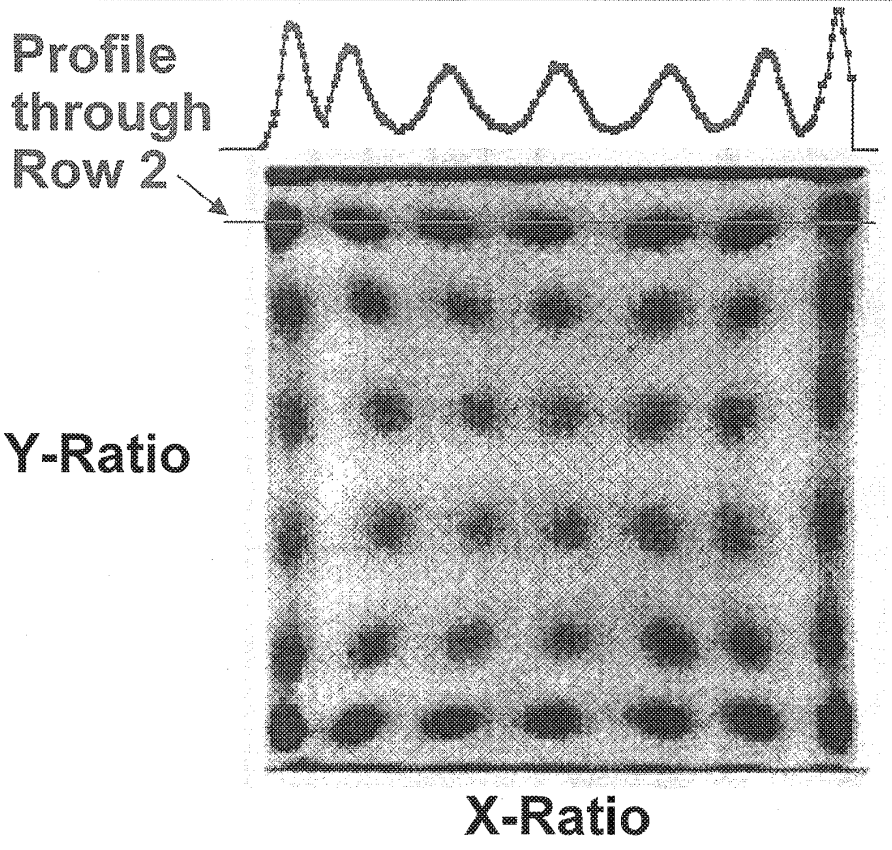



- Saw cuts direct light toward PMTs.
- Depth of cut determines light spread at PMTs.
- Crystal of interaction found with Anger logic (i.e. PMT light ratio).

## Good Performance, Inexpensive, Easy to Pack

SAMSUNG EX. 1002 - 1690/4148
SIONYX1403000019.0075

# Crystal Identification with Anger Logic

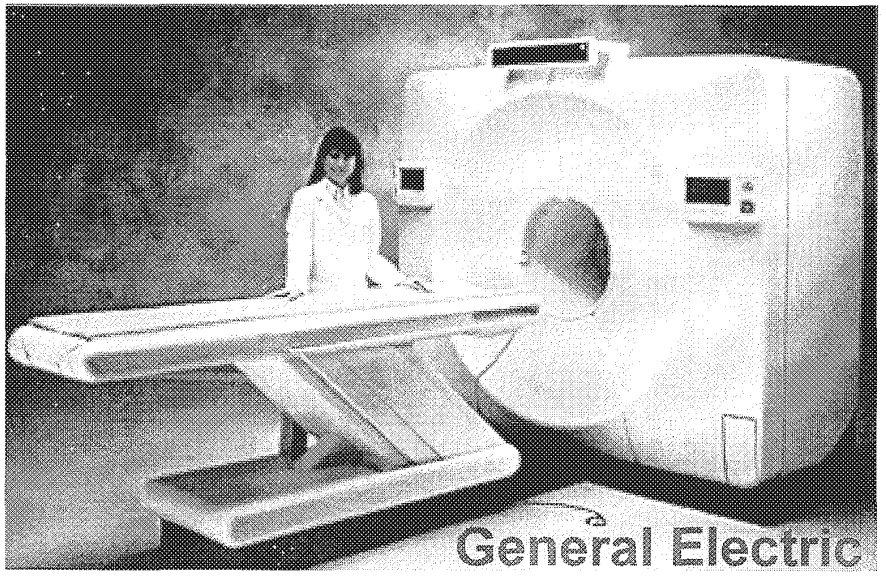


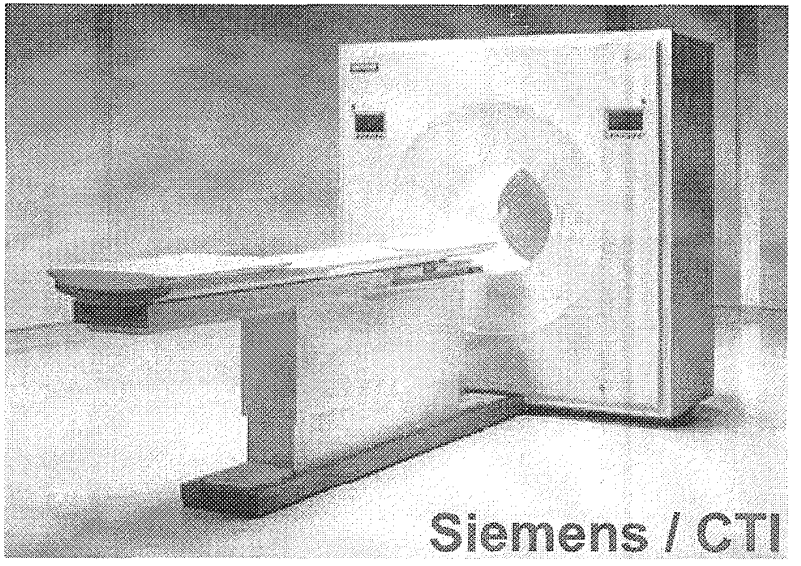

- Uniformly illuminate block.
- For each event, compute X-Ratio and Y-Ratio, then plot 2-D position.
- Individual crystals show up as dark regions.
- Profile shows overlap (i.e. identification not perfect).

# Can Decode Up To 64 Crystals with BGO

SAMSUNG EX. 1002 - 1691/4148
SIONYX1403000019.0076

# PET Cameras




- Cost ~$1 – $2 million.
- ~5 mm spatial resolution.
- Often sold with x-ray CT attached.

SAMSUNG EX. 1002 - 1692/4148
SIONYX1403000019.0077

# Common Clinical Uses of Nuclear Medicine

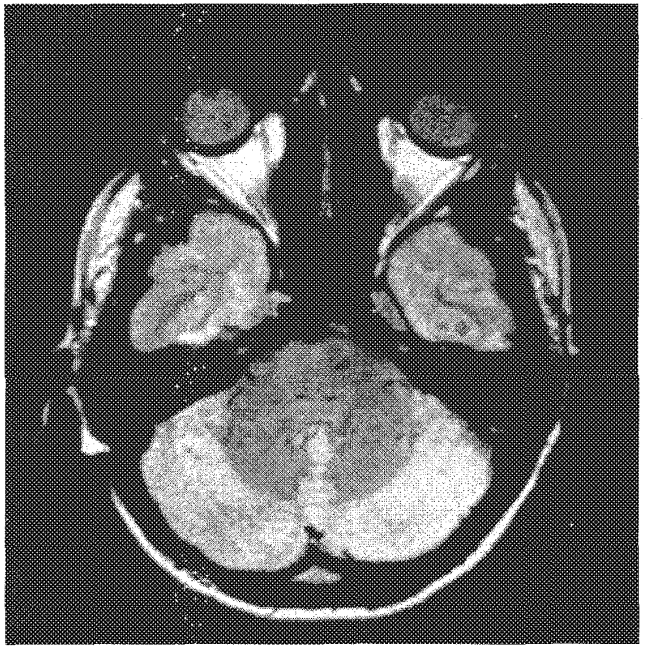
- Cancer / Oncology
- Heart Tissue Viability
- Brain Dysfunction
  - Stroke
  - Epilepsy
  - Alzheimer's Disease

**Images Function, Not Structure!**

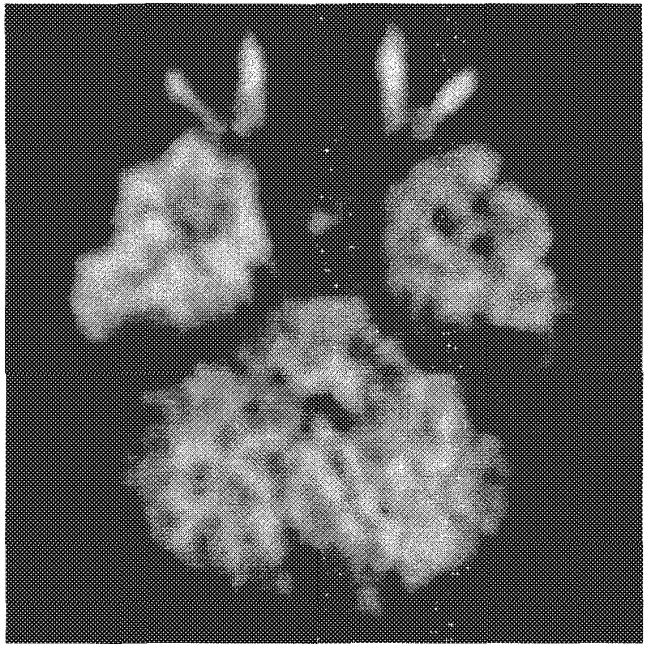
SIONYX1403000019.0078

SAMSUNG EX. 1002 - 1693/4148

# MRI & Nuclear Medicine Images of Epilepsy



MRI



Nuclear Medicine

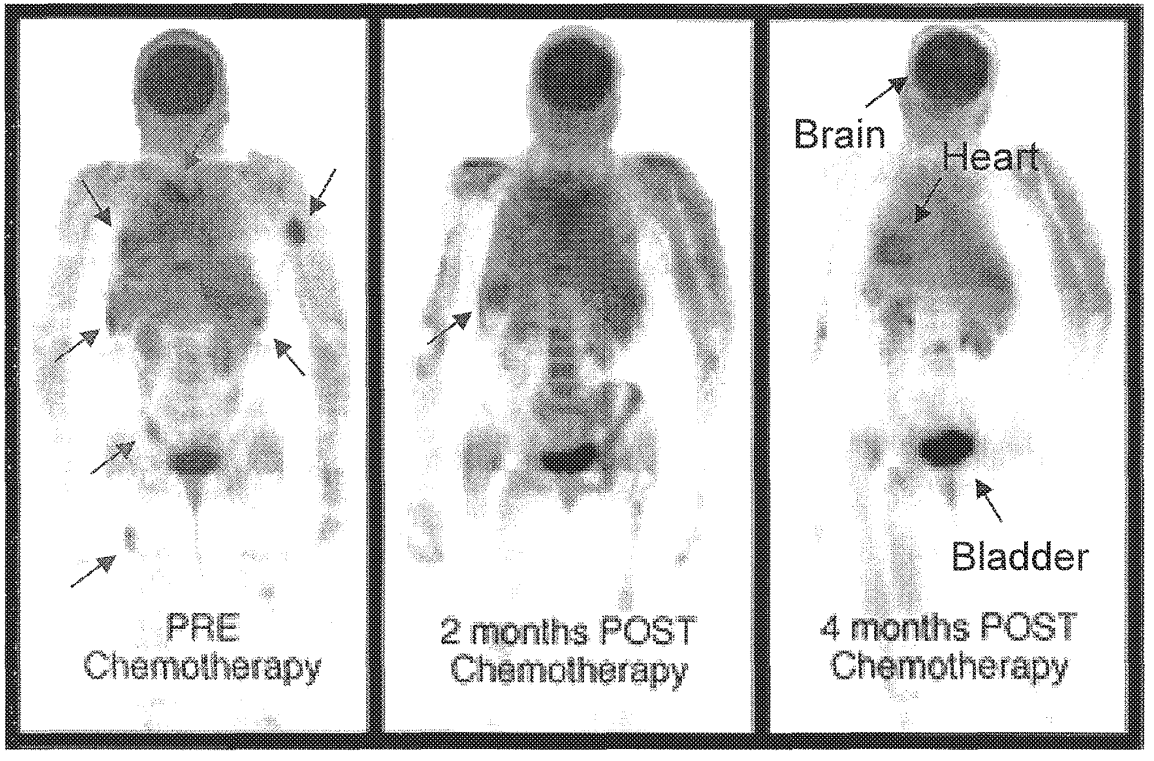
- MRI "Sees" Structure with 0.5 mm Resolution
- Nuclear Medicine "Sees" Metabolism with 5.0 mm Resolution

SAMSUNG EX. 1002 - 1694/4148

SIONYX14030000019.0079

# Breast Cancer

Metastases Shown with Red Arrows



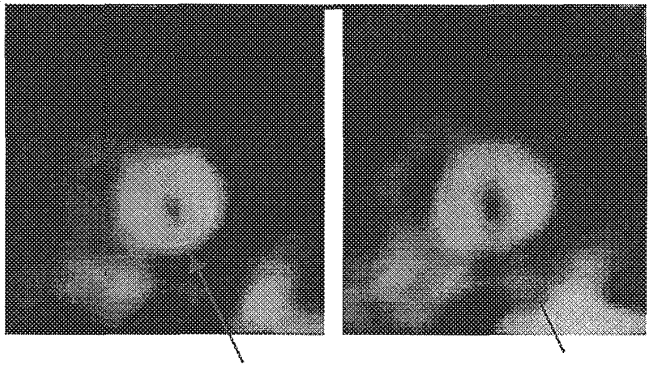

Normal Uptake in Other Organs Shown in Blue

- Determine Disease Extent / Plan Treatment
- Measure Effectiveness of Therapy

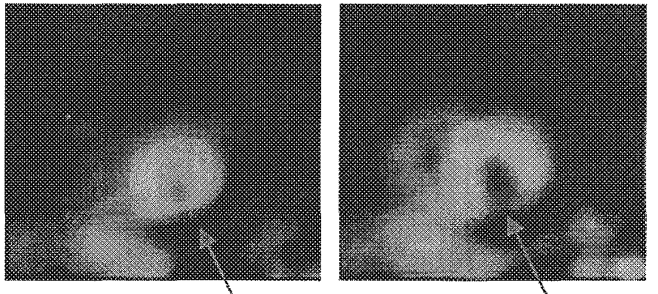
SIONYX1403000019.0080

SAMSUNG EX. 1002 - 1695/4148

# Cardiac Disease



Rest



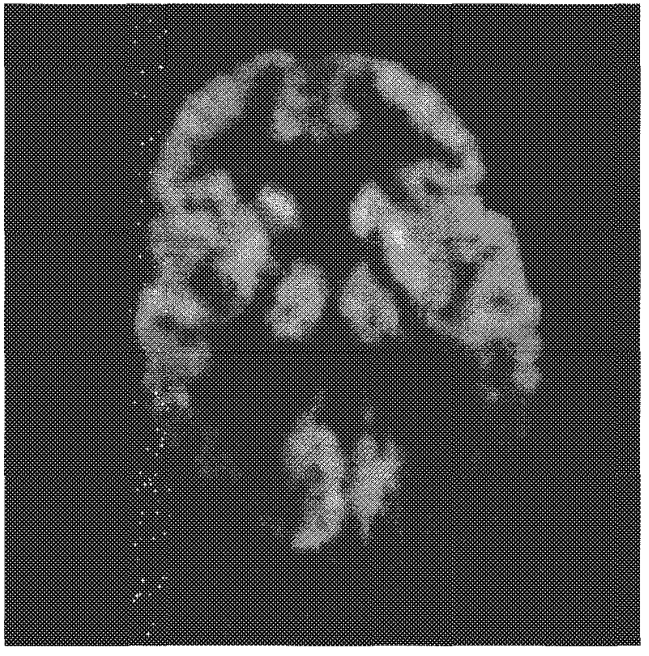
Stress

**Cardiac Stress Can Reduce Blood Flow to Regions in the Heart**

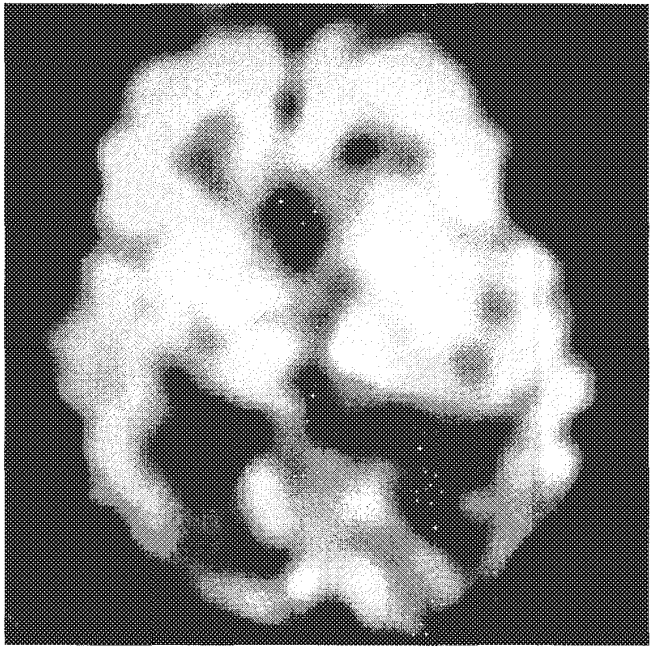
SIONYX1403000019.0081

SAMSUNG EX. 1002 - 1696/4148

# Comparison of PET & SPECT Images (Alzheimer's Disease Patient)



PET



SPECT

- PET has Higher Resolution, Higher Efficiency
- SPECT is Cheaper and Better Established Clinically

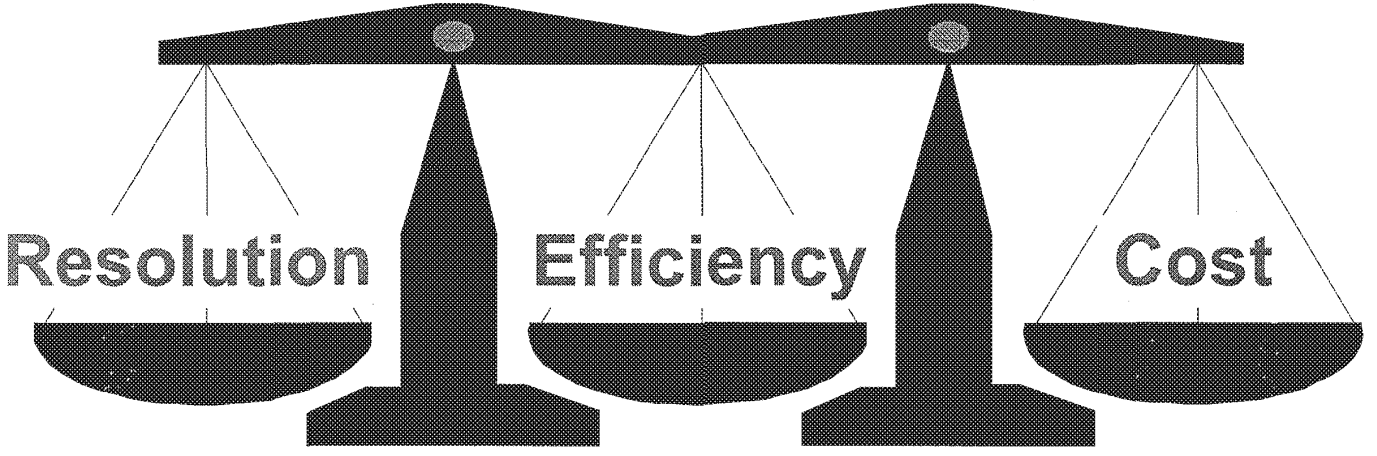
SIONYX14030000019.0082

SAMSUNG EX. 1002 - 1697/4148

# What Does Nuclear Medicine Need?

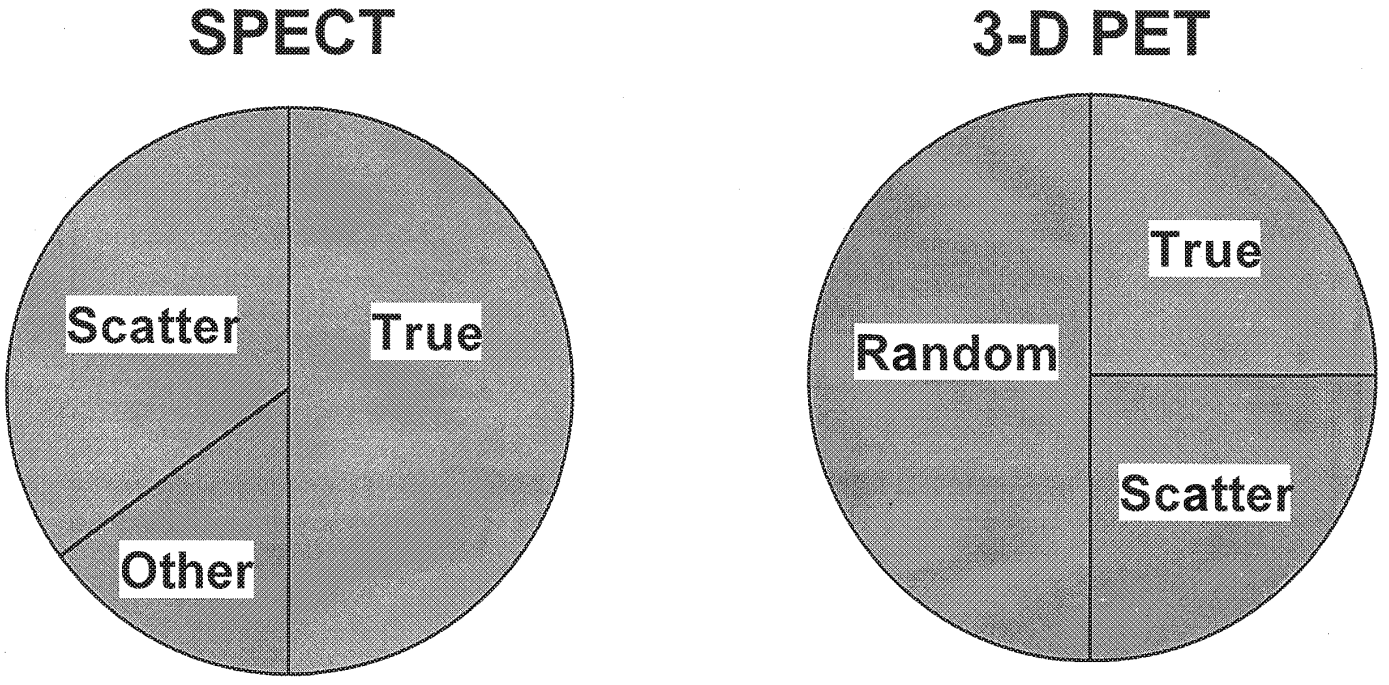
## Improved Signal-to-Noise Ratio

**(without sacrificing other properties)**




SAMSUNG EX. 1002 - 1698/4148
SIONYX1403000019.0083

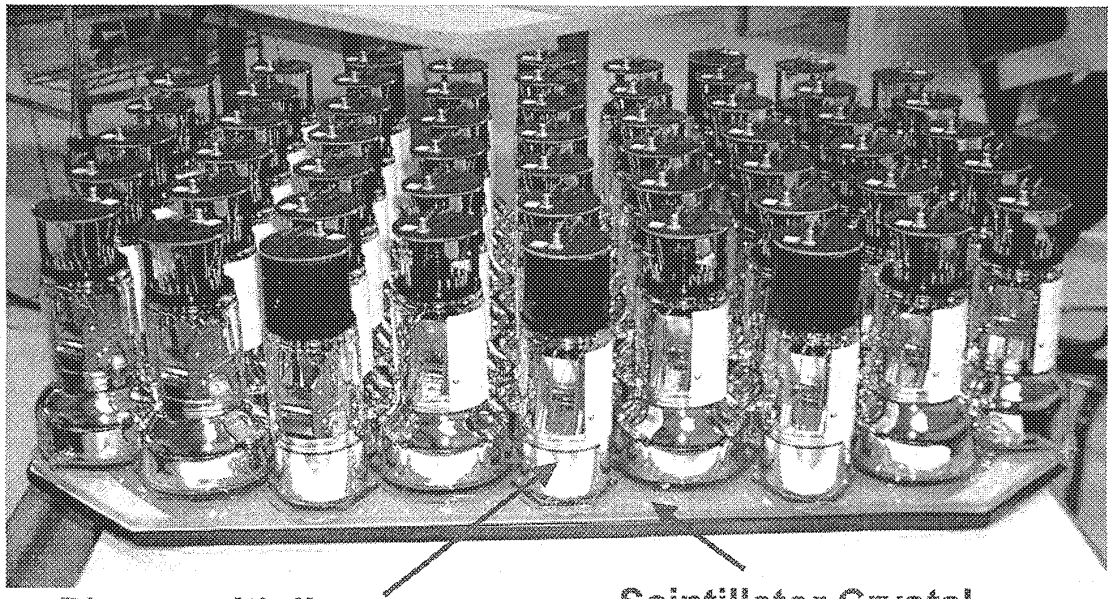
# Is This Reasonable?




- Spatial Resolution is Near Theoretical Limit
- Can Increase SNR by Reducing Backgrounds

SIONYX1403000019.0084
SAMSUNG EX. 1002 - 1699/4148

# SPECT Detector Requirements



Photomultiplier Tubes (~50 / head)

Scintillator Crystal (NaI:Tl, 50 cm square x 1 cm thick)

**At 140 keV:**

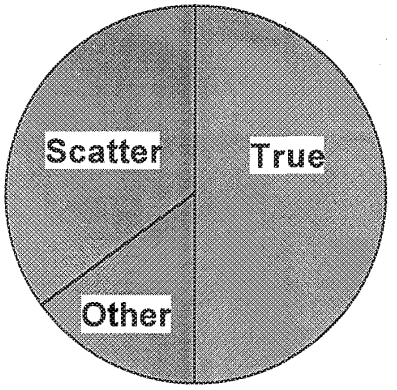
- High Efficiency (>85%)
- Good Energy Resol. (<15 keV fwhm)
- High Spatial Resol. (<4 mm)
- Low Cost (<$15/cm$^2$)
- "Short" Dead Time (<2000 μs cm$^2$)

## Based on the "Anger Camera"

*Image courtesy of L. Shao, Philips Medical Systems

SAMSUNG EX. 1002 - 1700/4148
SIONYX1403000019.0085

# Opportunities for SPECT

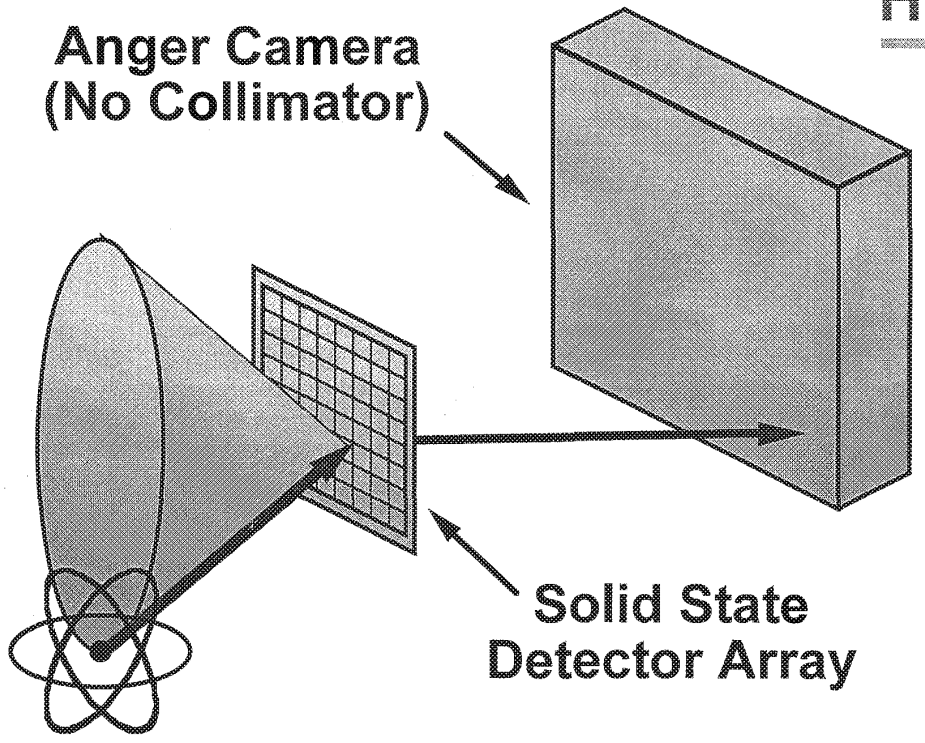



- Better Energy Resolution
  - Presently 9% fwhm for 140 keV
  - Over 35% of SPECT events are scatter
  - Scatter fraction linearly proportional to resolution
  - Other effects dominate if resolution <4% fwhm
- Lower Cost
  - Less expensive scintillator & photodetector
  - Fewer PMTs
- Better Resolution / Sensitivity Tradeoff
  - Compton Cameras?

**Collimators, NaI:Tl, & PMTs Used for >40 Years...**

SAMSUNG EX. 1002 - 1701/4148
SIONYX1403000019.0086

# Compton Cameras




## How They Work:

- Measure first interaction with good *Energy* resolution.
- Measure first and second interaction with moderate *Position* resolution.
- Compton kinematics determines scatter angle.
- Source constrained to lie on the surface of a cone.

- **No Collimator, but Reconstruction Difficult**
- **Progress, but the Jury is Still Out...**

SAMSUNG EX. 1002 - 1702/4148
SIONYX14030000019.0087

# PET Detector Requirements

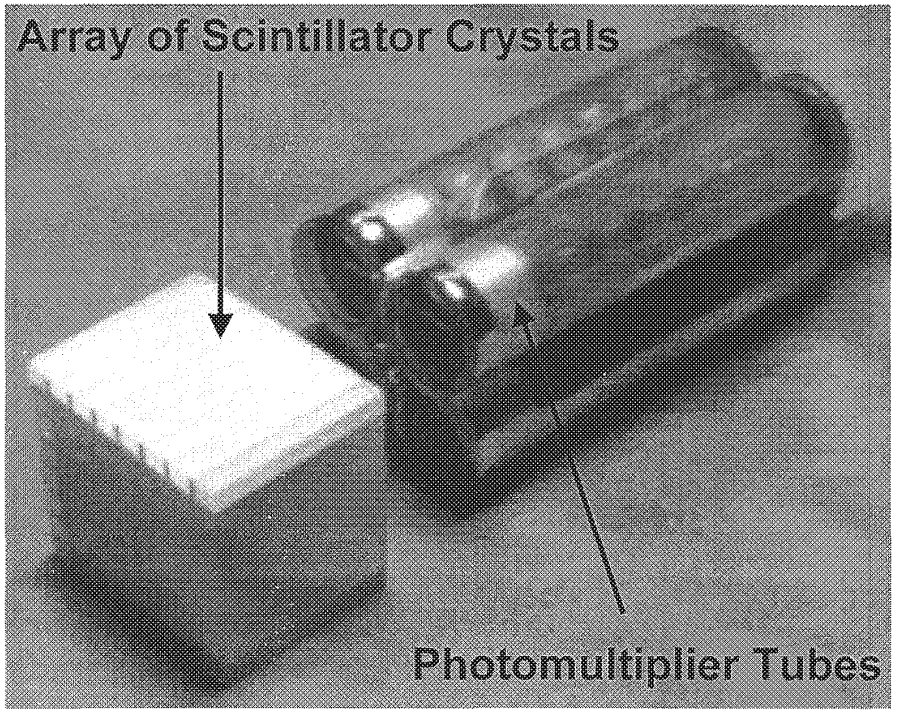



*Image courtesy of M. Casey, CPS Innovations

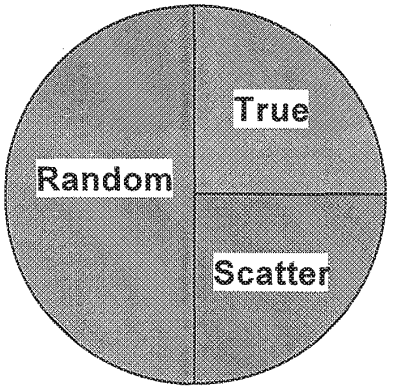
**At 511 keV:**

- High Efficiency (>85%)
- High Spatial Resolution (<5 mm)
- Low Cost (<$100/cm$^2$)
- Short Dead Time (<1 μs cm$^2$)
- Good Timing Resolution (<5 ns fwhm)
- Good Energy Resolution (<100 keV fwhm)

## Based on BGO or LSO "Block Detector"

SAMSUNG EX. 1002 - 1703/4148
SIONYX1403000019.0088

# Opportunities for PET

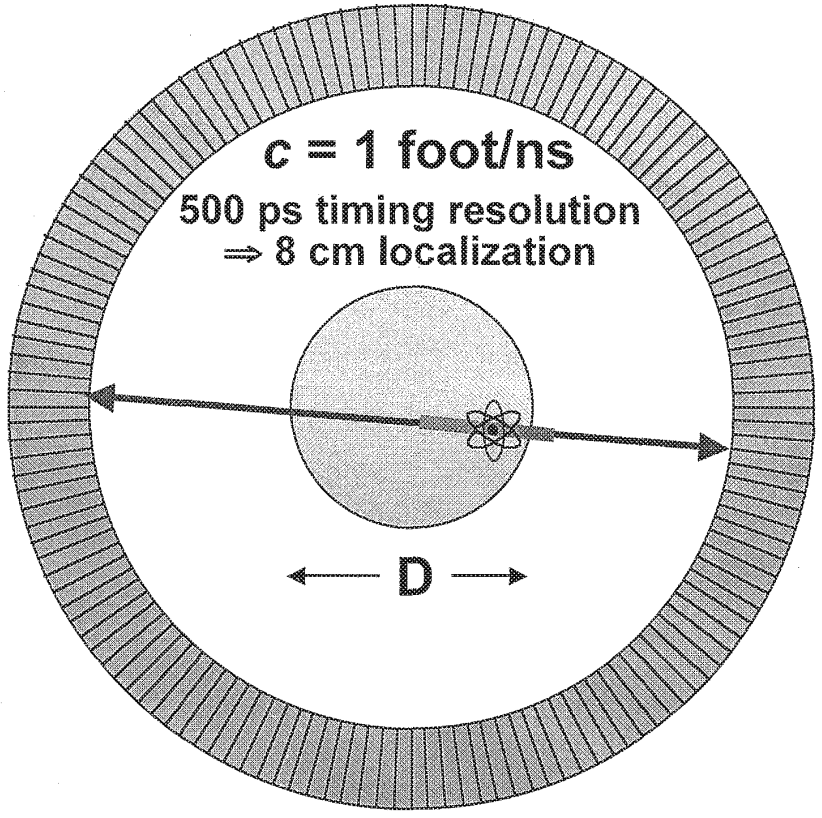



- **Uniform Spatial Resolution**
  - Measure depth of interaction
- **Better Energy Resolution**
  - Scattered events often outnumber true events
- **Lower Cost**
  - Less expensive scintillator & photodetector
  - Fewer PMTs
- **Better Timing Resolution**
  - Reduce random events (up to 50% of total events)
  - Time-of-flight PET to reduce noise variance (by ~5x)

**Significant Room for Improvement**

SAMSUNG EX. 1002 - 1704/4148
SIONYX1403000019.0089

# Time-of-Flight in PET

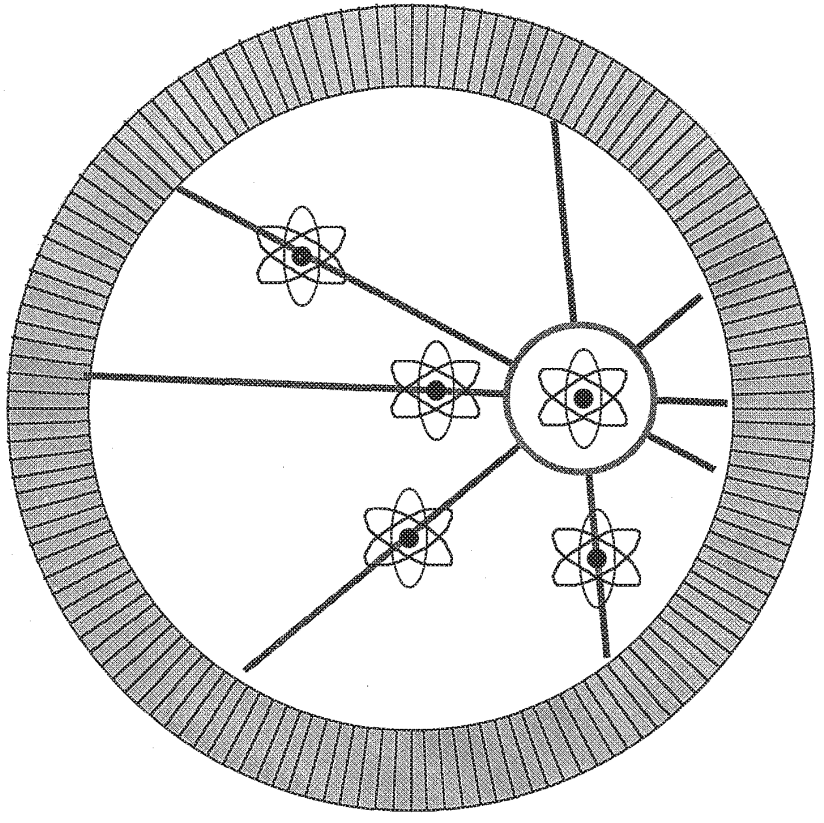



- Can localize source along line of flight.
- Time of flight information reduces noise in images.
- Time of flight cameras built in the 80's with $BaF_2$ and CsF.
- These scintillators forced compromises that prevented TOF from flourishing.
- TOF not dead, just dormant?

- Variance Reduction Given by $2D/c\Delta t$
- 500 ps Timing Resolution ⇒ 5x Reduction in Variance!

SAMSUNG EX. 1002 - 1705/4148
SIONYX1403000019.0090

# Statistical Noise in PET



If there are $N$ counts in the image,

$$\text{SNR} = \frac{N}{\sqrt{N}}$$

**Signals from Different Voxels are Coupled**
**$\Rightarrow$ Statistical Noise Does Not Obey Counting Statistics**

SIONYX140300019.0091

SAMSUNG EX. 1002 - 1706/4148

# New Scintillator Materials

- Ancient History
  - LSO, LuAP, LuYAP
- Last Few Years
  - $RbGd_2Br_7$, $LaCl_3$ , $LaBr_3$
- Very Recently
  - LPS , $LuI_3$
- The Future
  - Semiconductor Scintillators
  - Ceramic Scintillators

**Lots of New Scintillators Developed...**

SAMSUNG EX. 1002 - 1707/4148
SIONYX14030000019.0092

# $LaBr_3$ and $LaCl_3$ are Promising for SPECT...




1″ $LaCl_3$:Ce

Compared to NaI:Tl:

- **Excellent Energy Resolution (reduce scatter fraction from 35% to 25%)**
- **High Light Output (use larger diameter PMTs ⇒ cuts PMT cost by factor of 2)**
- **Short Decay Time (little value for SPECT)**
- **$LaBr_3$ also has Shorter Attenuation Length (reduce scintillator volume by 25%)**

**Economical Growth is *Absolutely* Necessary**

*Image courtesy of M. Balcerzyk, Soltan Institute

SAMSUNG EX. 1002 - 1708/4148
SIONYX14030000019.0093

# Promising PET Scintillators

| | BGO | LSO | LPS | LuYAP | $LaBr_3$ | $LuI_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luminosity (ph/MeV) | 8,200 | 25,000 | 26,000 | 12,500 | 60,000 | 47,000 |
| Energy Resol. | 12% | 10% | 10% | 8% | 3% | 8% |
| Decay Time (ns) | 300 | 40 | 38 | 25, 200 | 25 | 30 |
| Density (g/cc) | 7.1 | 7.4 | 6.2 | 7.4 | 5.3 | 5.6 |
| Atten. Length (mm) | 11 | 12 | 15 | 13 | 22 | 18 |
| Photofraction | 43% | 34% | 31% | 27% | 14% | 29% |
| Wavelength (nm) | 480 | 420 | 385 | 390 | 370 | 470 |
| Natural Radioactivity? | No | Yes | Yes | Yes | No | Yes |
| Hygroscopic? | No | No | No | No | Yes | Yes |

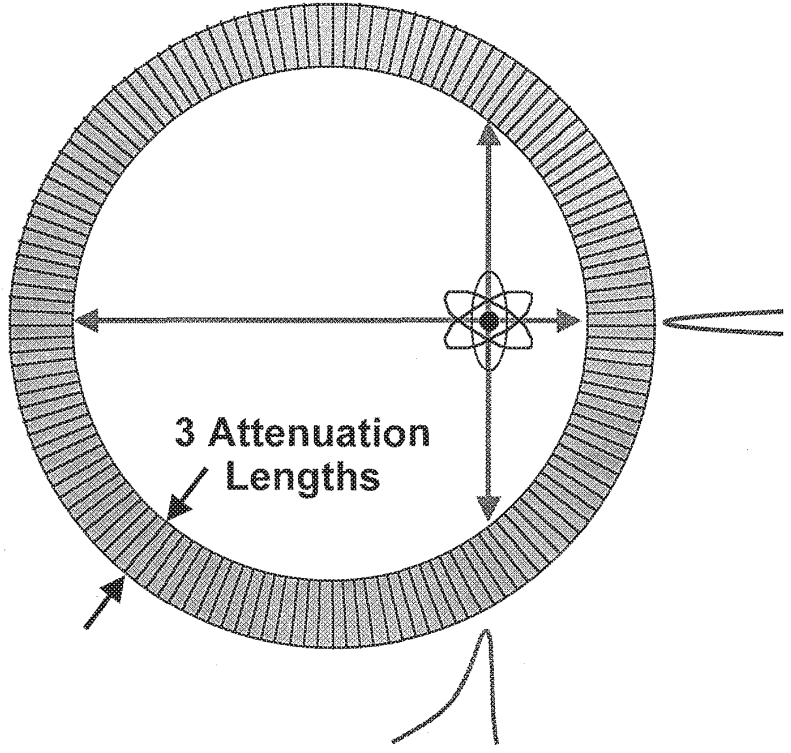
**No Scintillator with Superior Properties in *All* Aspects**

SIONYX1403000019.0094

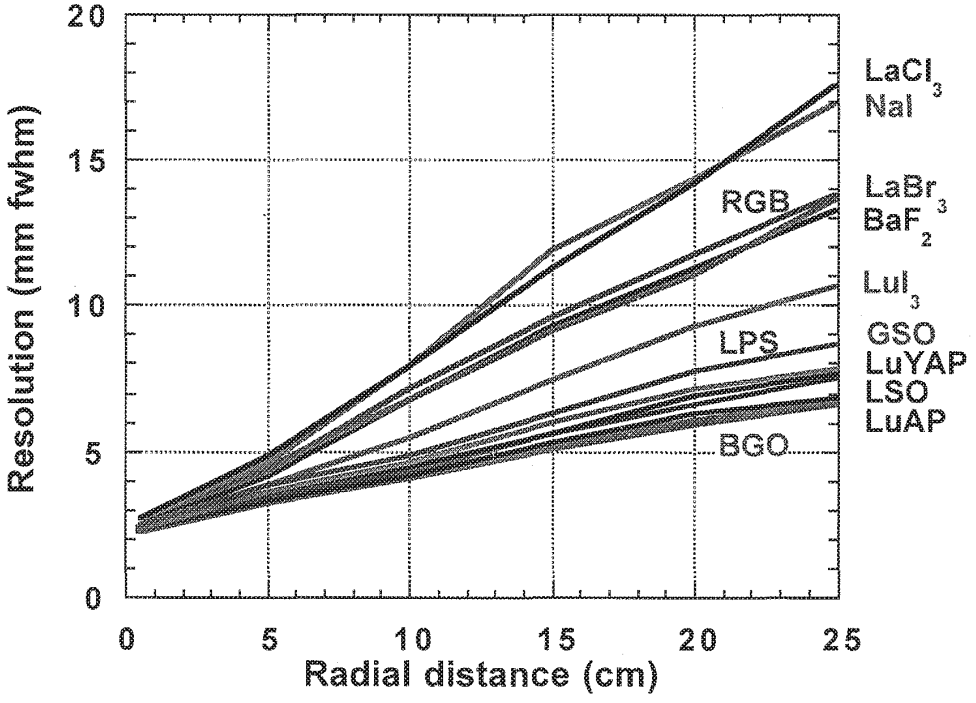
SAMSUNG EX. 1002 - 1709/4148

# Low Density ⇒ Radial Elongation

## Penetration Blurs Image



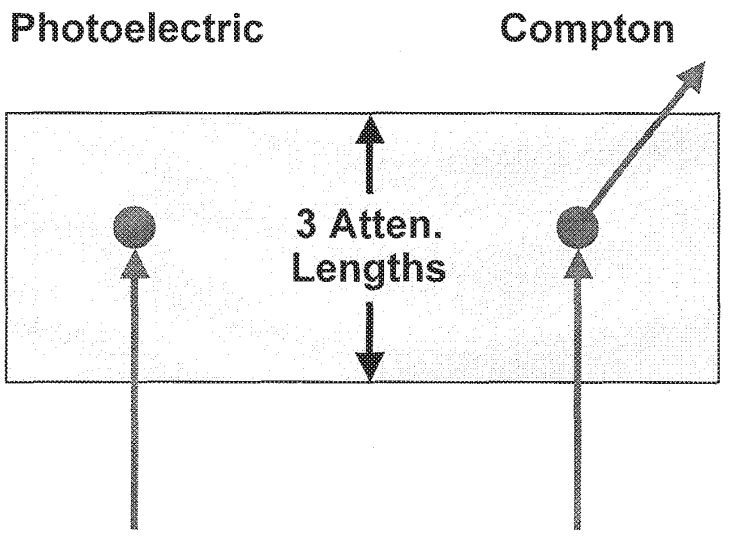

## Resolution vs. Position

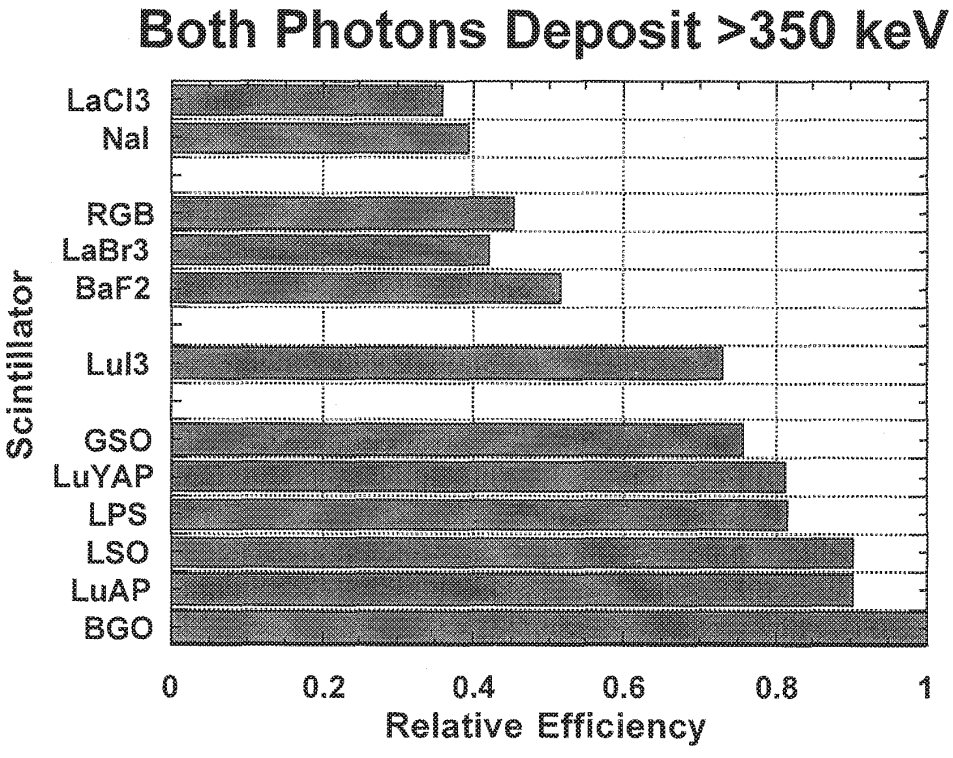



- Little Degradation with LPS, LuAP, or LuYAP
- Some Degradation with $LuI_3$, More with $LaBr_3$

SAMSUNG EX. 1002 - 1710/4148
SIONYX1403000019.0095

# Low Photoelectric Fraction
# ⇒ Low Coincidence Efficiency



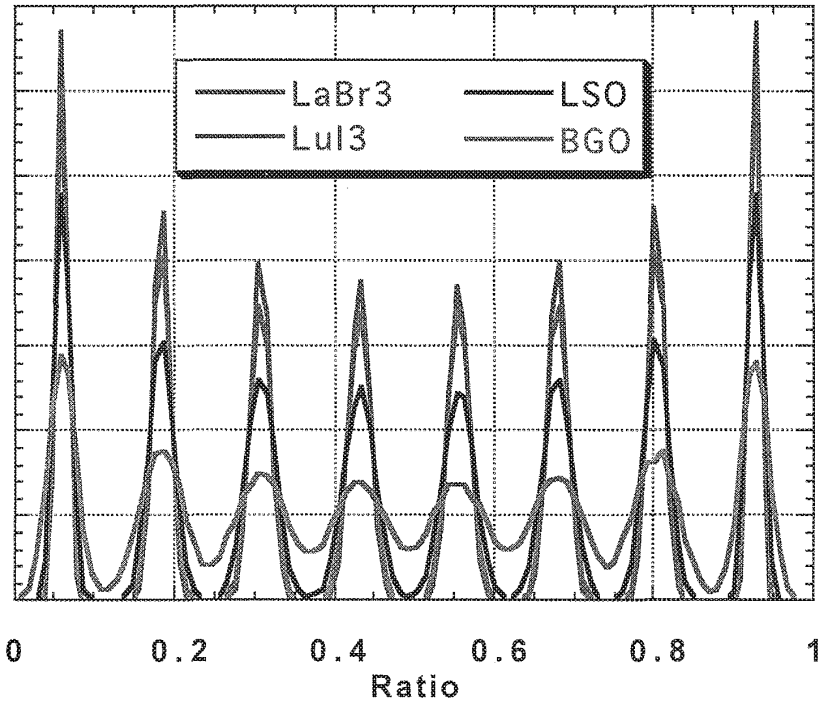




- Little Degradation with LuAP, LuYAP, LPS, or $LuI_3$
- Significant Degradation with RGB, $LaBr_3$, and $LaCl_3$

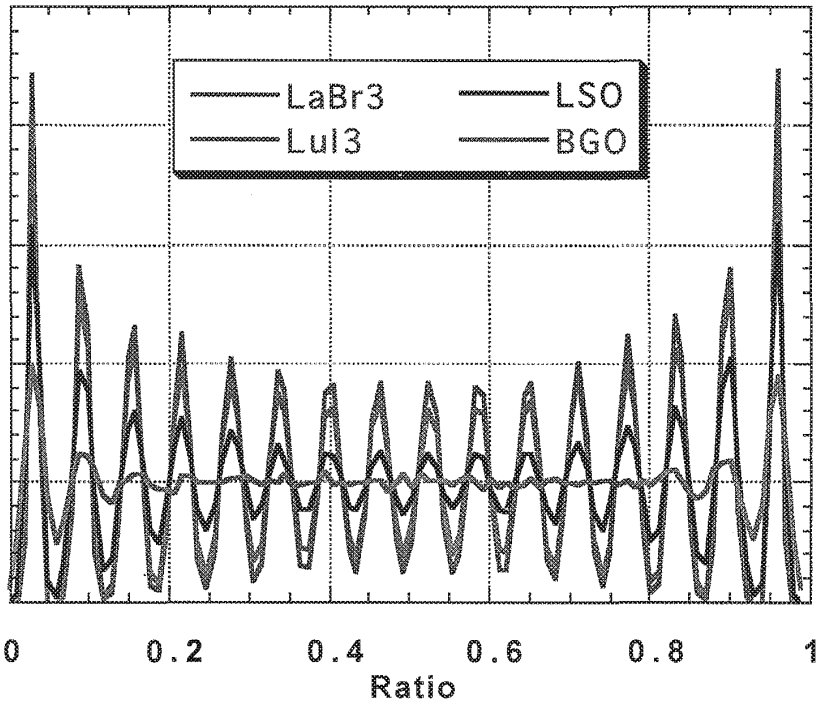
SAMSUNG EX. 1002 - 1711/4148
SIONYX14030000019.0096

# Crystal Decoding vs. Scintillator Type

## 8x8 Crystals



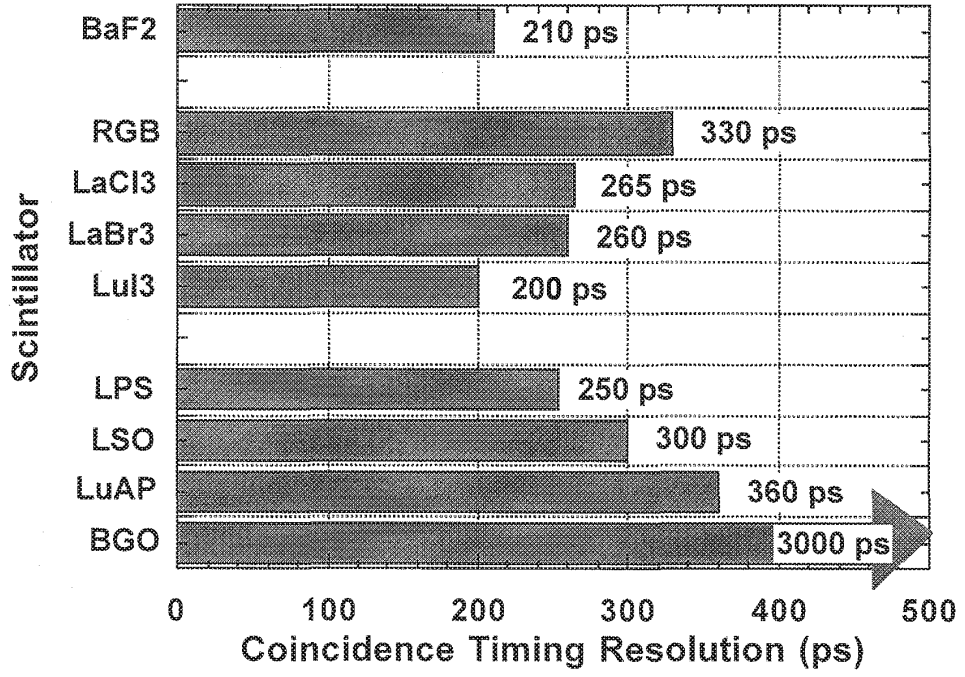

## 16x16 Crystals




## Can Decode 256 Crystals with $LaBr_3$ and $LuI_3$

SAMSUNG EX. 1002 - 1712/4148
SIONYX1403000020.0001

# Coincidence Timing Resolution




- All New Scintillators are Capable of Time-of-Flight
- 500 ps Resolution ⇒ 5x Reduction in Noise Variance

SAMSUNG EX. 1002 - 1713/4148
SIONYX14030000020.0002

# Several Promising Scintillators for PET...

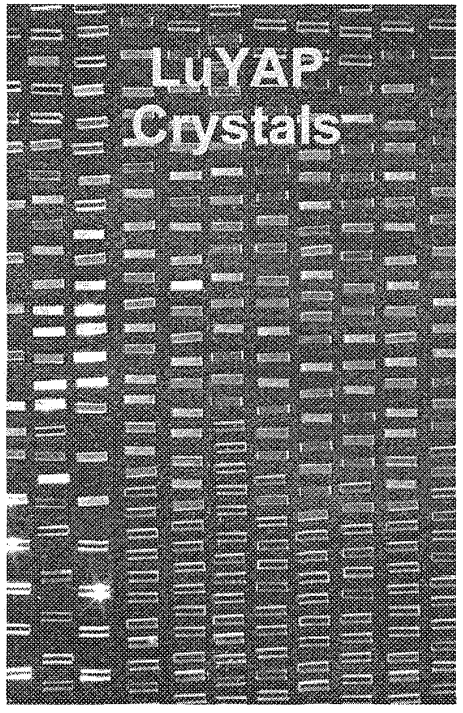



*Image courtesy of C. Kunter, CERN

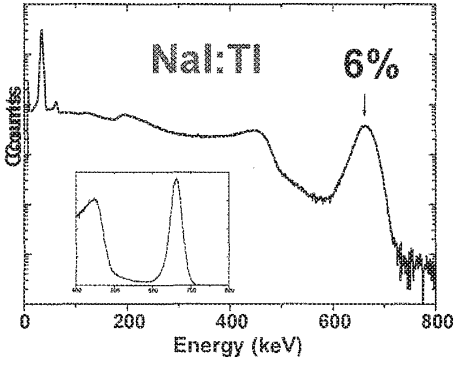
## Compared to LSO:

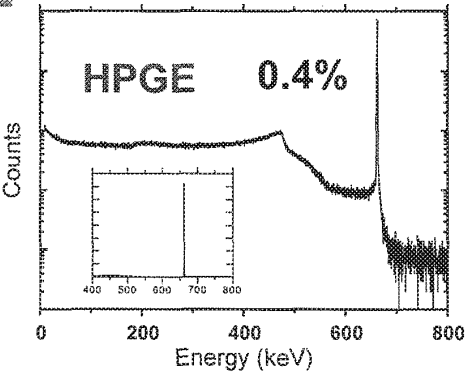
- **LuAP, LuYAP**
  *very similar, but lower light output*
- **LPS**
  *very similar*
- **$LaBr_3$**
  *better energy resolution & light output*
  *worse spatial resolution & efficiency*
- **$LuI_3$**
  *better energy resolution & light output*
  *slightly worse spatial resolution*

- **Some Advantages, Some Disadvantages**
- **Economical Growth Needed (5000 liters / year)**

SAMSUNG EX. 1002 - 1714/4148
SIONYX1403000020.0003

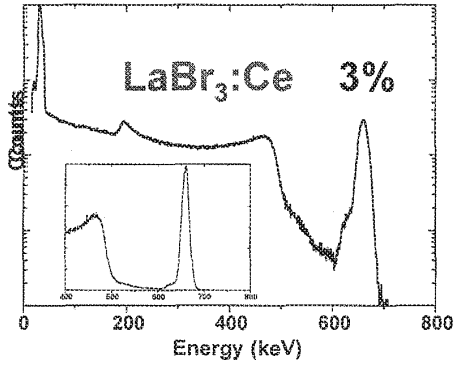
# Solid-State Detectors



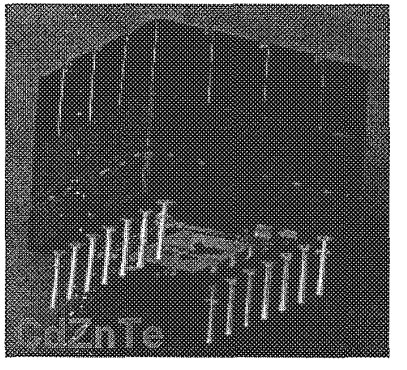

## Advantages

- *Much* Improved Energy Resolution
- Improved Stability




## Disadvantages

- *Much* Higher Cost
- Lower Photofraction?
- Worse Timing Resolution
- Difficult to make in the sizes / volumes necessary




**Best Theoretical Energy Resolution with Solid State**

SAMSUNG EX. 1002 - 1715/4148
SIONYX14030000020.0004

# Position-Sensitive PMTs and Scintillator

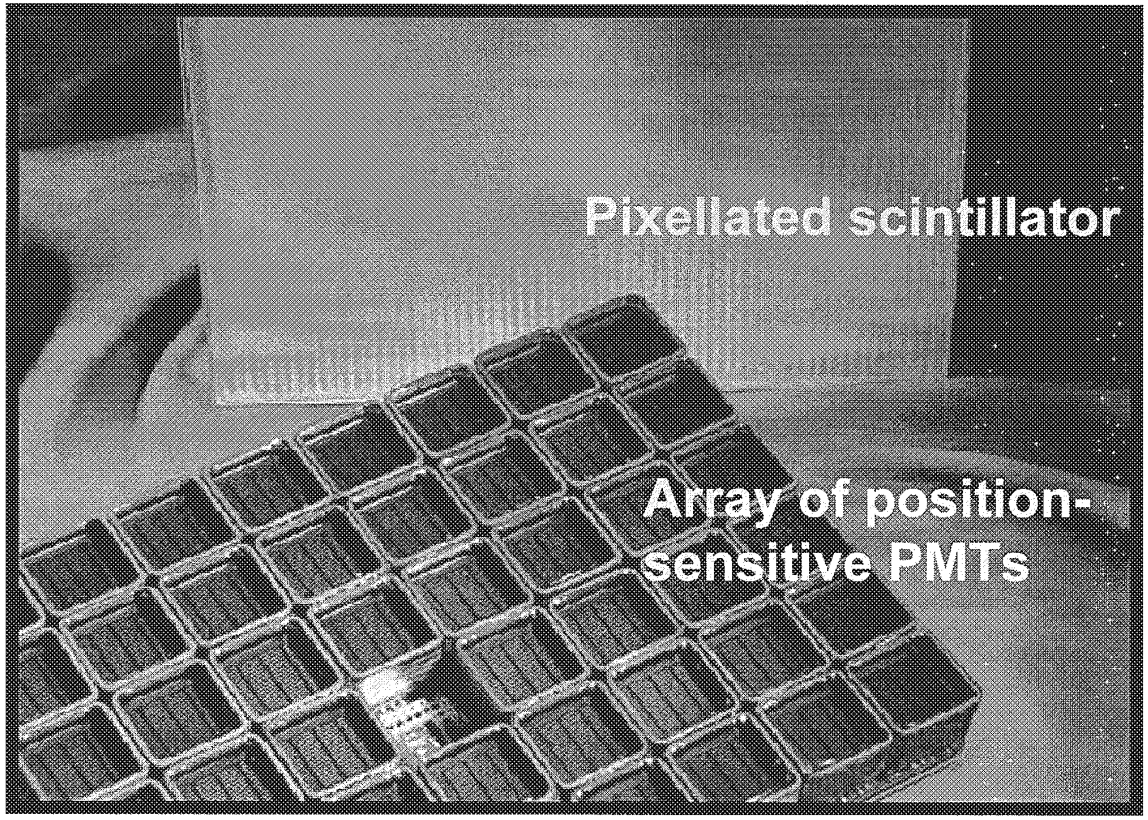
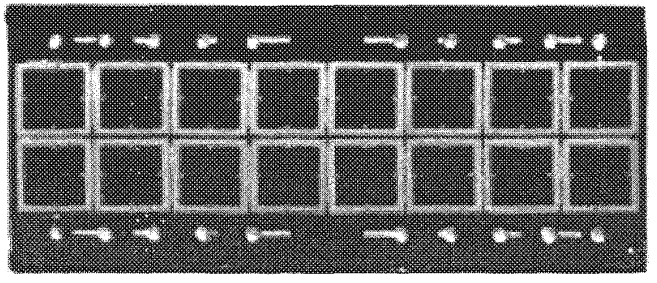



*Image courtesy of M. Smith, JLab.

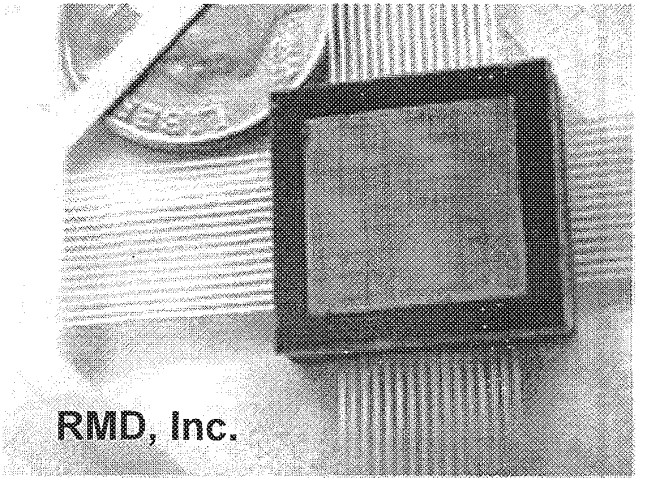
## Easier, But Higher Cost per Area

SAMSUNG EX. 1002 - 1716/4148
SIONYX14030000020.0005

# Avalanche Photodiode Arrays



Hamamatsu Photonics



RMD, Inc.

## Advantages:

- High Quantum Efficiency ⇒ Energy Resolution
- Smaller Pixels ⇒ Spatial Resolution
- Individual Coupling ⇒ Spatial Resolution

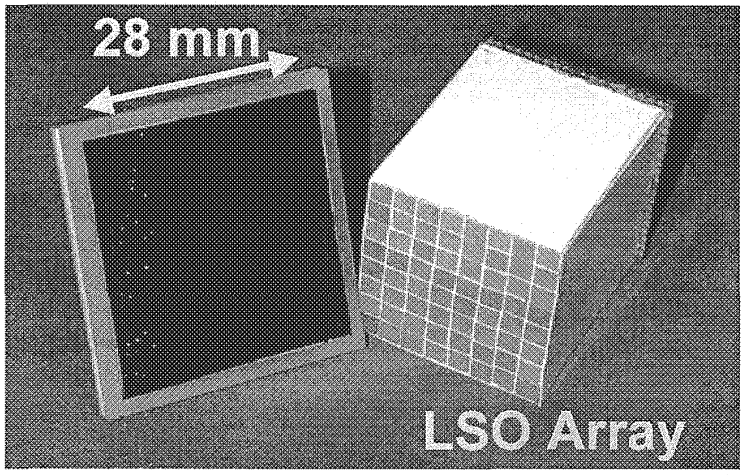
## Challenges:

- Dead Area Around Perimeter
- Signal to Noise Ratio
- Reliability and Cost
- # of Electronics Channels

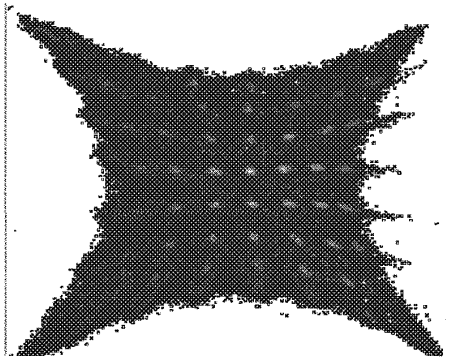
**Steady Progress Being Made**

SAMSUNG EX. 1002 - 1717/4148
SIONYX14030000020.0006

# Position-Sensitive APD (PSAPD)




Flood Map,
–20° C



- 15% fwhm Energy Resolution
- 3 ns fwhm Timing Resolution

## APD Analog of a Position-Sensitive PMT

*Data and image courtesy of K. Shah, RMD, Inc.

SAMSUNG EX. 1002 - 1718/4148
SIONYX14030000020.0007

# Electronics ⇒ Custom ICs

## Common:

- TDCs
- Charge-Sensitive Preamps
- Pixel Detector Readout
- Strip Detector Readout
- Higher Level HEP Readout

## Uncommon:

- CFDs
- PMT Amplifier
- APD Amplifier
- Nuclear Medicine ICs
- Multi-Anode PMT Readout

SIONYX1403000020.0008

SAMSUNG EX. 1002 - 1719/4148

# High-Density Packaging

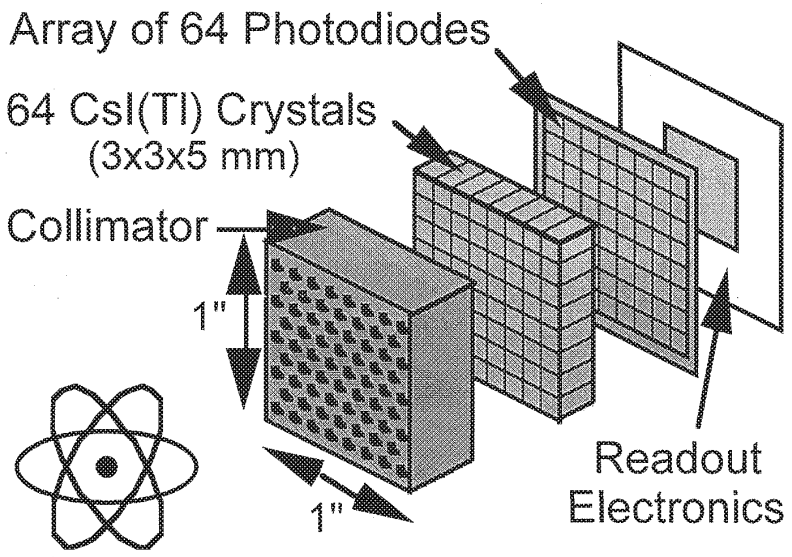
## How to Attach Detectors to ICs?

- Often as Difficult as Detectors and Electronics
- Large Numbers of Channels in Small Area
- Tiled Arrays with Minimal Dead Area
- Thermal Management

## Often Overlooked…

SAMSUNG EX. 1002 - 1720/4148
SIONYX1403000020.0009

# Single Photon Detector Module




**Collimator:**

**Only passes gammas that are perpendicular to imaging plane**

**CsI:Tl Array:**

**Convert gammas to visible light**

**Photodiode Array:**

**Convert light to electrical signal**

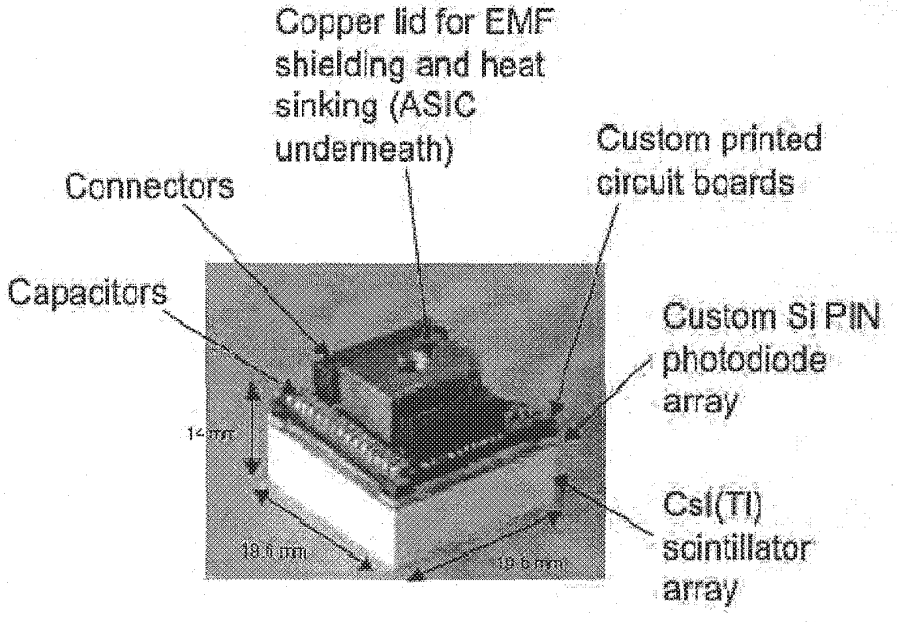
**Custom IC & Readout Electronics:**

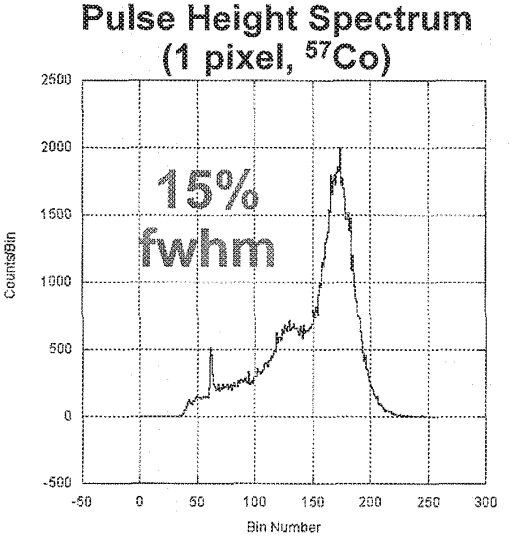
**Amplify electrical signal and interface to computer**

- **Much More Compact than Anger Camera**
- **Allows Small, Hand-Held Probes**

SAMSUNG EX. 1002 - 1721/4148
SIONYX1403000020.0010

# 64-Pixel Detector Module

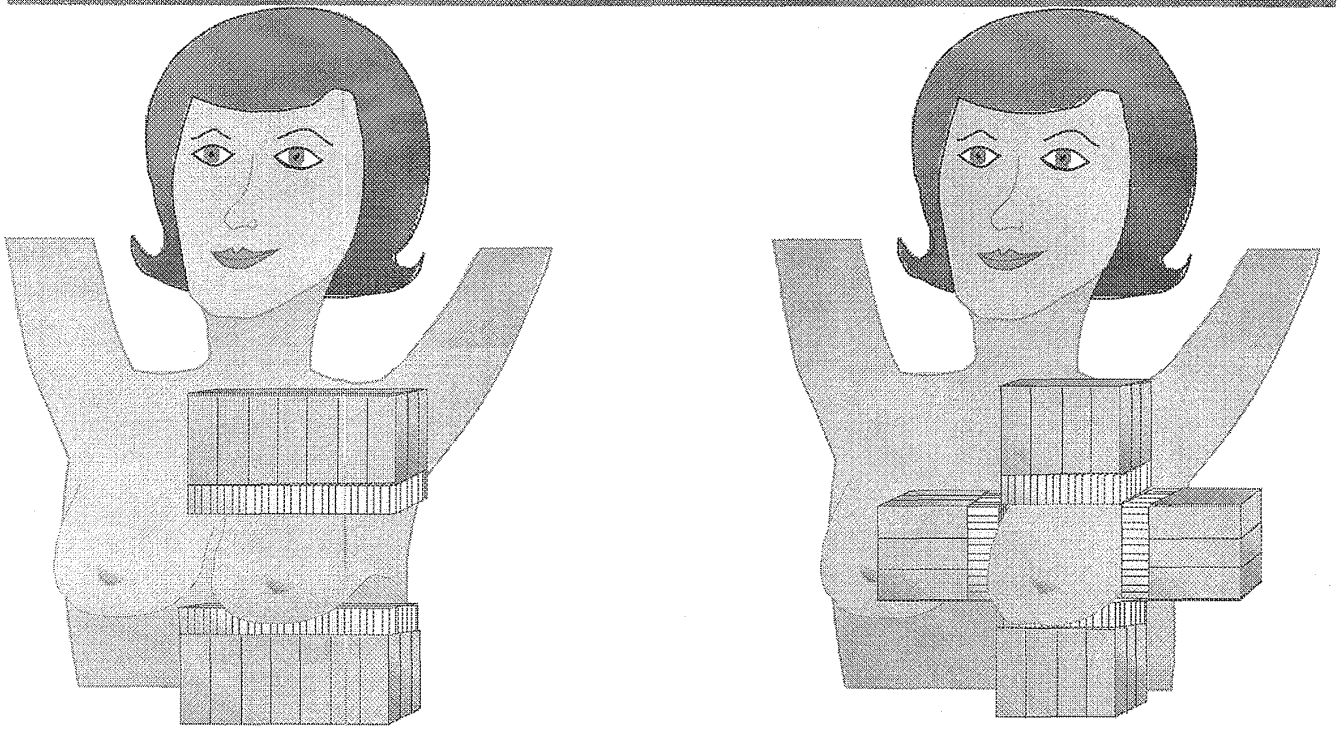



- Photodiode Array Developed by LBNL Microsystems Lab
- Custom ASIC Developed by LBNL IC Design Group
- Technology Licensed to Digirad and Capintec
- Similar Technology in SNAP CCD

SAMSUNG EX. 1002 - 1722/4148
SIONYX1403000020.0011

# Positron Emission Mammography

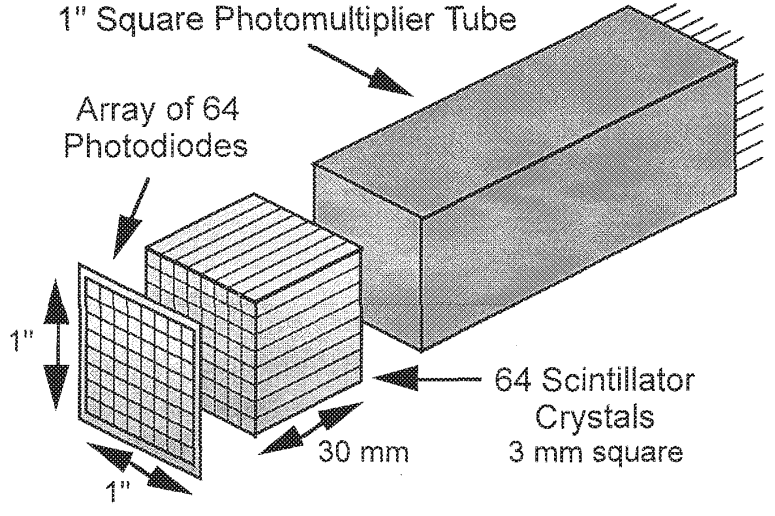


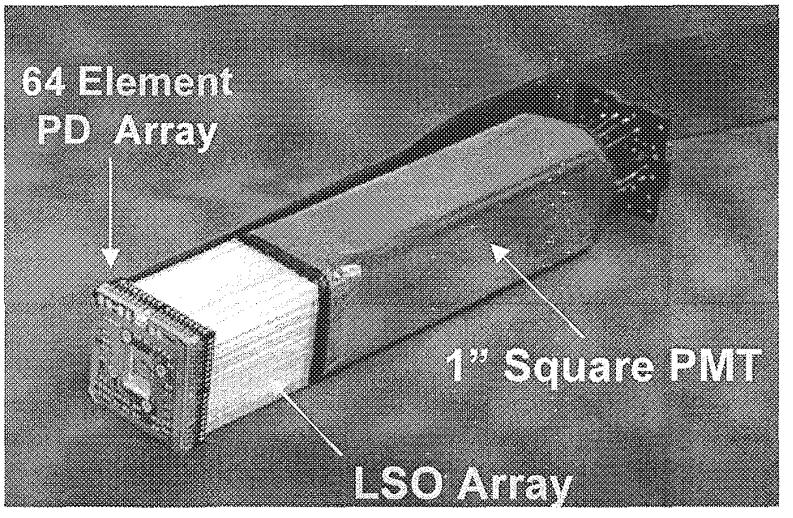
- PET Cameras Optimized to Image the Breast
- Reduced Field of View
  - ⇒ Lower Cost (10x)
  - ⇒ Higher Performance (2x – 30x)

SIONYX1403000020.0012

SAMSUNG EX. 1002 - 1723/4148

# LBNL PET Detector Module

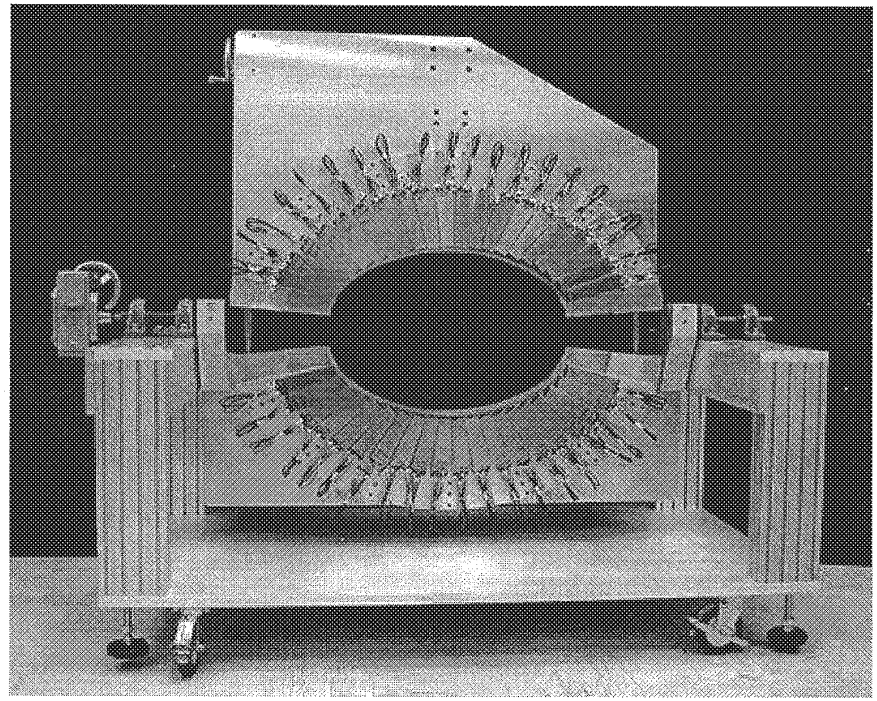



- PMT Provides Timing Pulse
- PD Array Identifies Crystal of Interaction
- PD+PMT Provides Energy Discrimination
- PD / (PD+PMT) Measures Depth of Interaction

SAMSUNG EX. 1002 - 1724/4148
SIONYX1403000020.0013

# Prostate PET Camera



- Uses Commercial Detector Modules & Electronics
- Compared to Conventional PET Cameras:
  - 1/4 the number of detector modules (*i.e.*, cost)
  - Greater than 2x the sensitivity

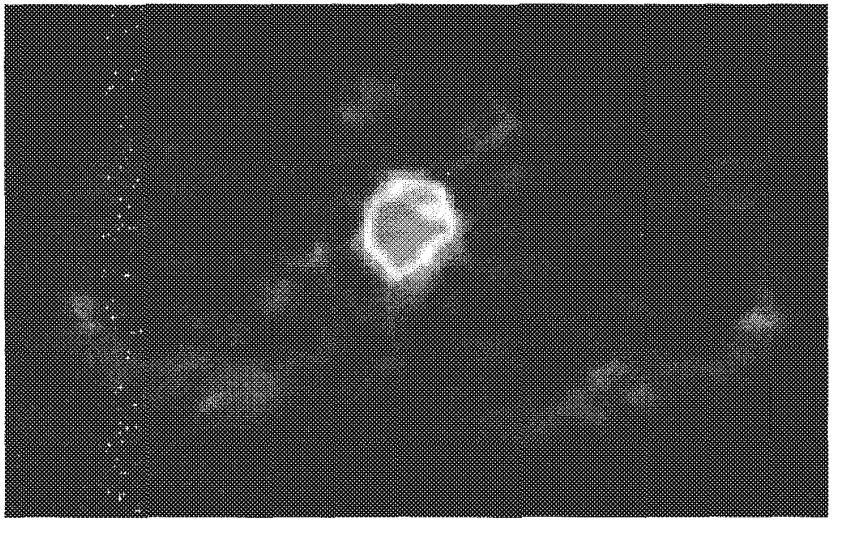
*Photo courtesy of J.S. Huber, LBNL

SAMSUNG EX. 1002 - 1725/4148
SIONYX1403000020.0014

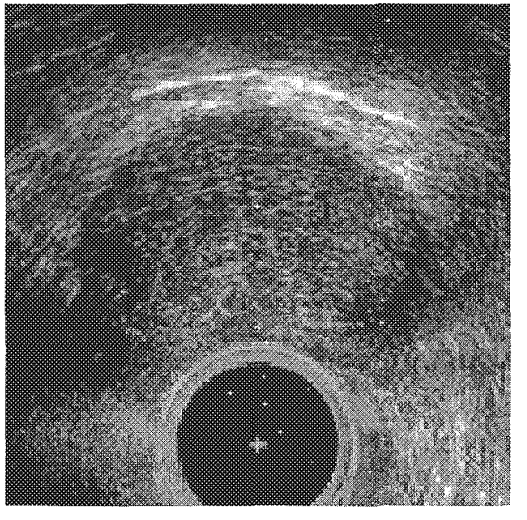
# Dual Modality Imaging: PET & Ultrasound



$^{11}$C-Choline PET Image



Transrectal US Image

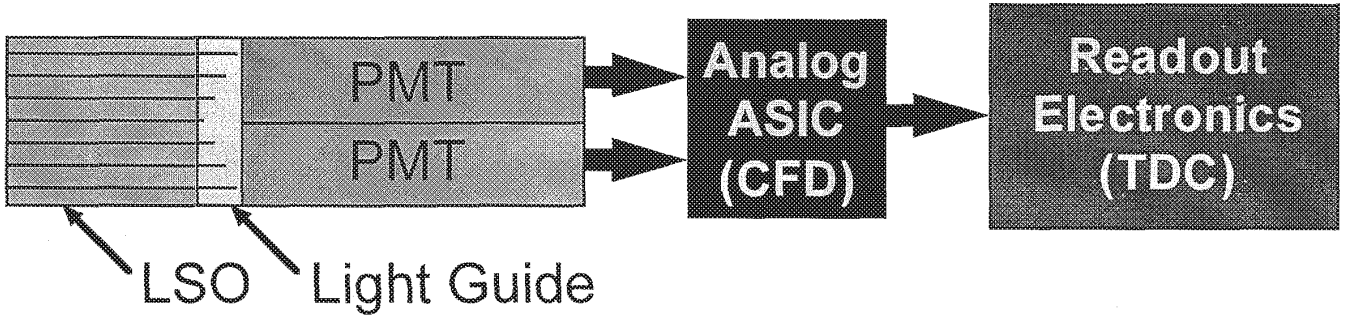


- Co-Register PET with Transrectal Ultrasound?
- Guide Biopsy?

SAMSUNG EX. 1002 - 1726/4148

SIONYX140300020.0015

# Time-of-Flight in Commercial PET Camera?

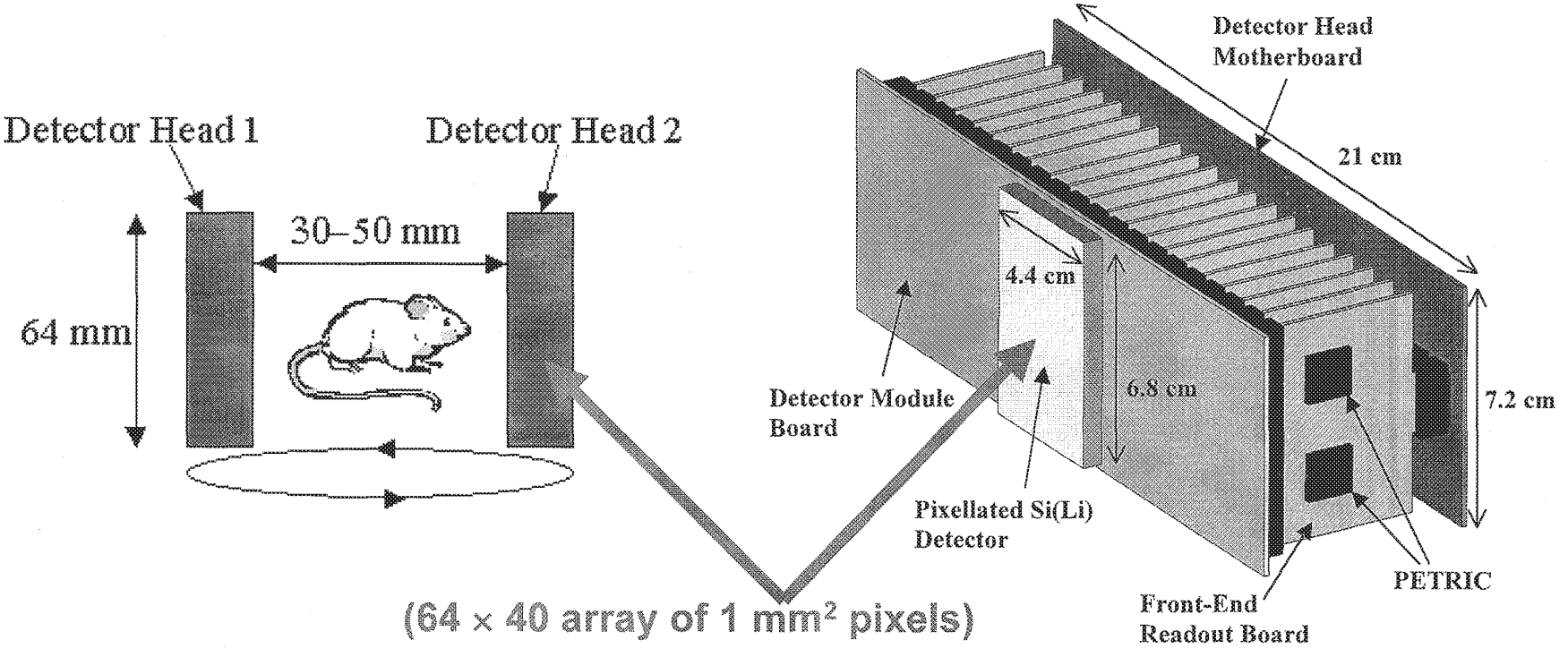



- Recently developed scintillator material (LSO) is capable of <300 ps timing resolution (in optimal conditions)
- TOF with 300 ps would give large performance gain
- First commercial PET camera has ~3 ns timing resolution
- Which components limit the timing resolution?
- How much can they be improved?

- Measure Timing Performance of Each Component
- Develop Modifications to Achieve TOF Capability

SAMSUNG EX. 1002 - 1727/4148
SIONYX1403000020.0016

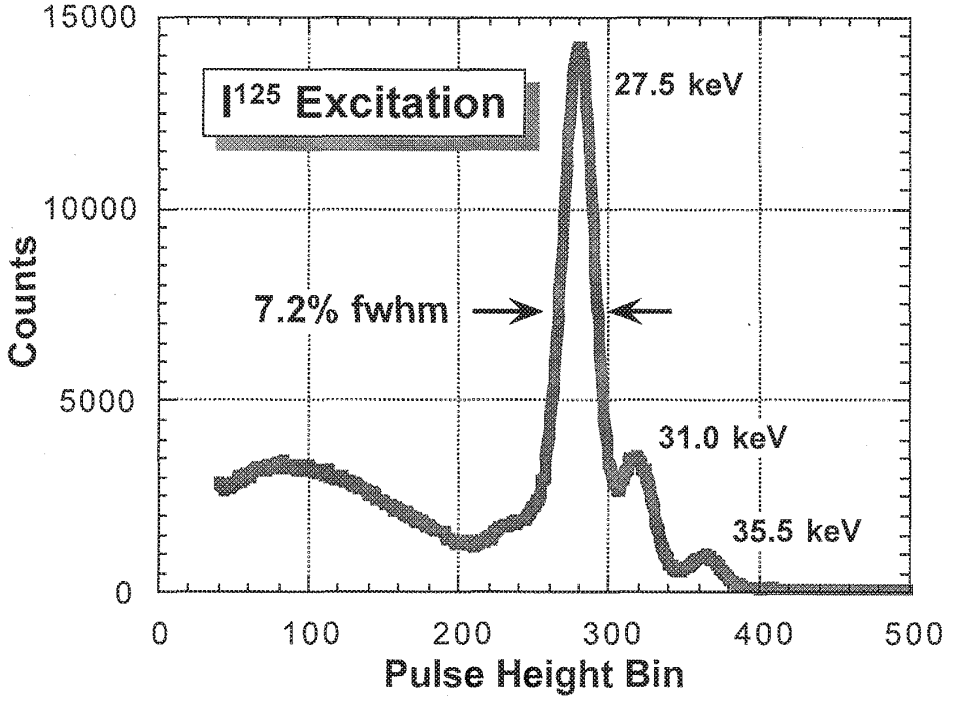
# Camera for $^{125}$I SPECT Imaging in Mice




- Mice Used *Extensively* in Disease and Genomic Studies
- Many $^{125}$I-Labeled Pharmaceuticals Available (30 keV)
- Use Lithium-Drifted Silicon (Si:Li) for Detector

SAMSUNG EX. 1002 - 1728/4148
SIONYX1403000020.0017

# Si(Li) for $I^{125}$ Animal SPECT?

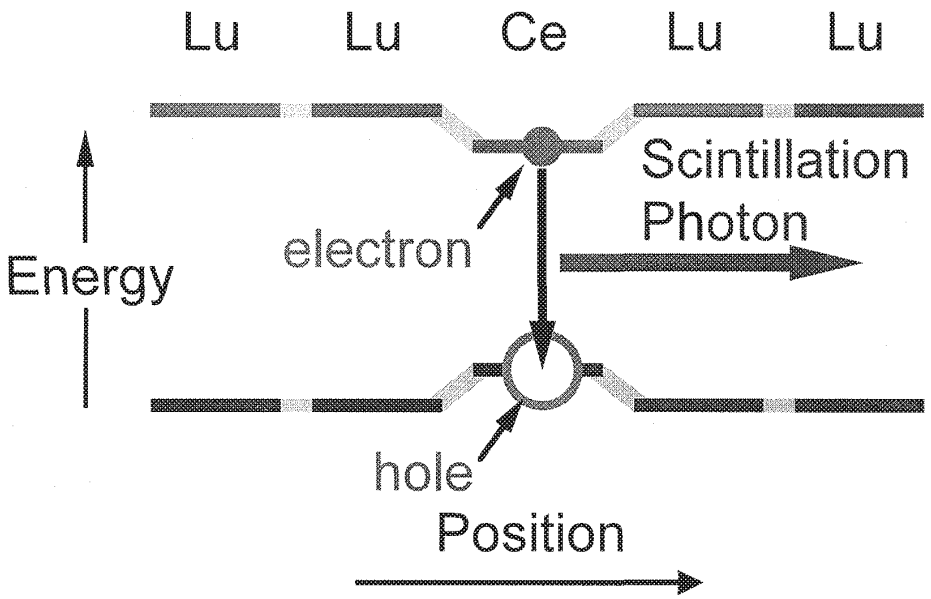



- Well-Matched to ~30 keV Gamma Imaging
- New Use for an Old Material?

*Data courtesy of W.-S. Choong, LBNL

SIONYX1403000020.0018
SAMSUNG EX. 1002 - 1729/4148

# "Classical" Scintillation Mechanism



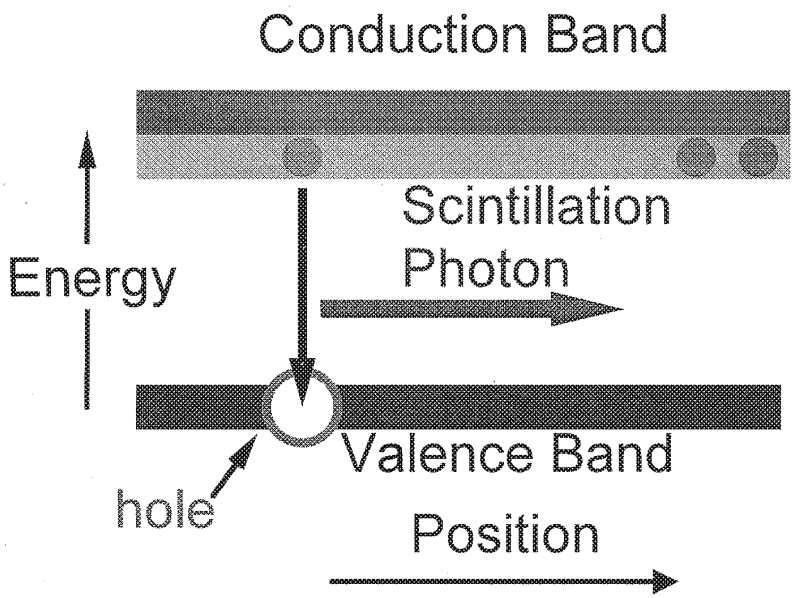

**Why $Ce^{3+}$?**

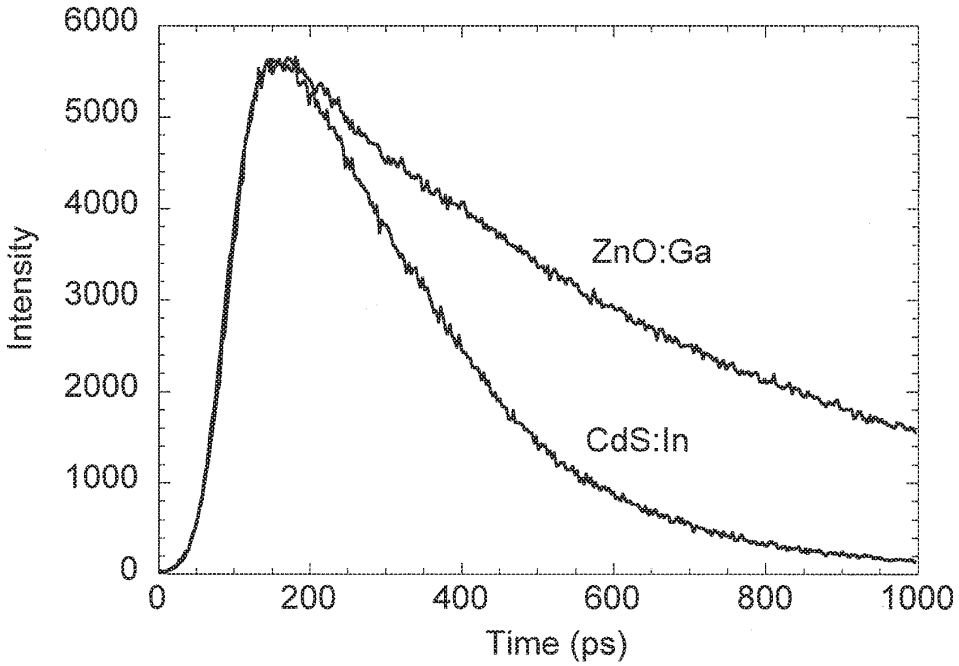
- **Spin / Parity Allowed**
- **Single Optical Electron**
- **Good Size Match**

# Ionic Bonding / Transitions Dominate

SAMSUNG EX. 1002 - 1730/4148
SIONYX1403000020.0019

# "Semiconductor" Scintillator Mechanism




*Data courtesy of S. Derenzo, LBNL

- **Covalent Bonding / Transitions Dominate**
- **Allows *Many* More Hosts & Dopants**

SAMSUNG EX. 1002 - 1731/4148
SIONYX1403000020.0020

# Thanks To:

## Dept. of Functional Imaging:

Steve Derenzo
Tom Budinger
Ron Huesman
Jenny Huber
Seng Choong
Jinyi Qi
Jimmy Wang

## Engineering:

Emanuele Mandelli
Steve Holland
Eric Beuville
Nadine Wang
Jean-Francois Beche
Paul Luke
Marzio Pedrali-Noy
Brad Krieger
Gerrit Meddeler

## Collaborators:

Kanai Shah, *RMD, Inc.*
Chuck Melcher, *CPS Innovations*
Mike Casey, *CPS Innovations*
Jim Colsher, *GE Medical Systems*
Simon Cherry, *UC Davis*
John Young, *CPS Innovations*
Neal Clinthorne, *Univ. of Michigan*
Jim LeBlanc, *GE Medical Systems*
Ling Shao, *Philips Medical Systems*
Ron Nutt, *CPS Innovations*
Ron Keyser, *EG&G Ortec*
Daniel Gagnon, *Picker Imaging*

SAMSUNG EX. 1002 - 1732/4148
SIONYX1403000020.0021

NANO LETTERS

pubs.acs.org/NanoLett

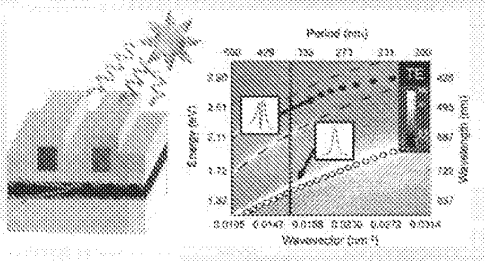
# Large Integrated Absorption Enhancement in Plasmonic Solar Cells by Combining Metallic Gratings and Antireflection Coatings

Jeremy N. Munday* and Harry A. Atwater

Thomas J. Watson Laboratories of Applied Physics, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, United States

ABSTRACT: We describe an ultrathin solar cell architecture that combines the benefits of both plasmonic photovoltaics and traditional antireflection coatings. Spatially resolved electron generation rates are used to determine the total integrated current improvement under AM1.5G solar illumination, which can reach a factor of 1.8. The frequency-dependent absorption is found to strongly correlate with the occupation of optical modes within the structure, and the improved absorption is mainly attributed to improved coupling to guided modes rather than localized resonant modes.

KEYWORDS: Solar cells, photovoltaics, plasmonics, absorption enhancement, grating



The incorporation of plasmonic scattering structures with photovoltaics has been shown to increase solar cell photocurrent and may lead to new opportunities for inexpensive, high efficiency solar cell designs.[1−3] Experimentally, improved current generation has been found for scattering structures placed on top of,[4−10] within,[11] or on the bottom of[12−14] photovoltaic devices. The earliest experiments with plasmonic particles on top of a photovoltaic device showed photocurrent enhancements of up to 20× over a narrow frequency range,[5] and more recent experiments have shown integrated photocurrent enhancements of ∼7−12% for quantum well structures,[9] c-Si,[8] and GaAs solar cells[10] and ∼33% for silicon-on-insulator devices.[6] Experiments with grating structures have also shown significant enhancements.[15−17] Similarly, results using a variety of full-field electromagnetic simulations and/or semianalytic methods have demonstrated that plasmonic particles can improve incoupling into a semiconducting substrate[3,18] or increase absorption within an absorbing layer with either front[19,20] or back[21,22] textured surfaces or gratings. Photonic and dielectric grating structures have also been shown to improve light absorption.[23−25] Further, once light has been coupled into a waveguide mode, the absorption can exceed the ergodic limit[26] for wavelengths near the band-edge of the semiconductor.[27]

Despite these advances, the question of how plasmonic scatterers compare to traditional dielectric antireflection (AR) coatings is not resolved. Traditional dielectric AR coatings are well suited to reduce reflection at the top interface of a solar cell; however, because there is refraction but not scattering, the incident light cannot be efficiently coupled into waveguide modes, which may be useful for ultrathin film solar cells. Likewise, macroscopic surface texturing that is often used for optically thick solar cells[28] cannot be used on the nanoscale because the films are significantly thinner than the peak-to-valley amplitude of the textured layer.

Here we present a detailed comparison between traditional AR coatings, plasmonic gratings, and structures that combine AR coatings and gratings on ultrathin Si absorbing layers. Plasmonic gratings lead to large, narrow band absorption enhancements, while traditional AR coatings lead to more modest, broad band absorption enhancements. For thicker films, the traditional AR coatings result in more absorption than the gratings alone; however, a combination of gratings and traditional AR coatings surpass the enhancements of either of these structures individually. It is found that the improvement comes mainly from increased absorption within the propagating periodic (Bloch) modes rather than the localized resonances for the structures under consideration.

The reference structure consists of an ultrathin (50−300 nm) Si absorbing layer below a 10 nm thick front surface $SiO_2$ passivation layer and above an infinitely thick back support substrate of either $SiO_2$ or Ag. The effect of adding an AR coating or a grating can be determined by comparing the absorption in each structure to the reference structure that has neither an AR coating nor a grating. For structures with an Ag back support, the support can function as an electrical back contact and acts as an optical reflector of the incident light. Because we are interested in the effect of the AR coating or the grating rather than the effect of the back reflector alone, we only compare structures with gratings and AR coatings to reference structures that have similar back support substrates.

Two-dimensional finite difference time domain (FDTD) simulations are used to calculate the absorption within the ultrathin Si slab. Broad band illumination is simulated and the electromagnetic fields are recorded at 100 equally spaced frequencies in the wavelength range of 400−1100 nm

Received: May 27, 2010
Revised: August 21, 2010

 © XXXX American Chemical Society  dx.doi.org/10.1021/nl101875t | Nano Lett. XXXX, XXX, 000–000

SIONYX1403000020.0022

SAMSUNG EX. 1002 - 1733/4148

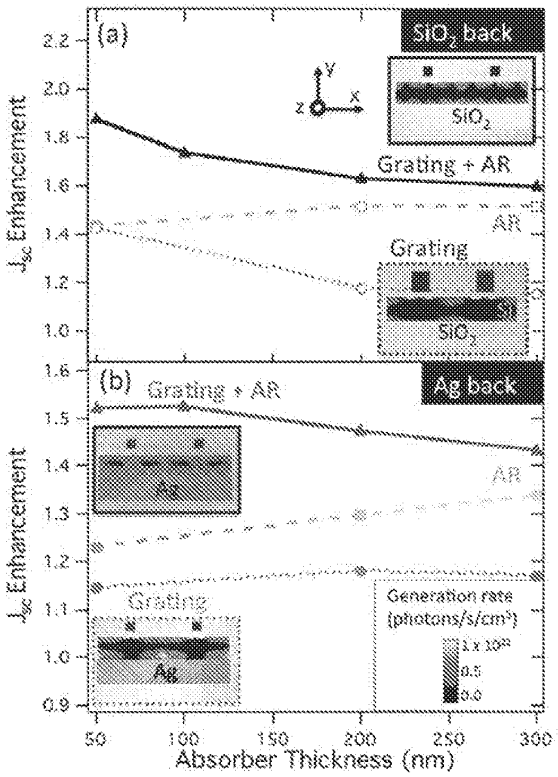



Figure 1. Short circuit current enhancement as a function of absorber thickness for all structures under consideration with either $SiO_2$ (a) or Ag (b) back support substrates. Structures that combine gratings with conformal AR coatings have current enhancements that surpass the enhancements of either gratings or AR coatings individually. Insets: schematics of structures under investigation and calculated spatially varying electron generation rates.

corresponding to above band gap absorption in Si. The results are then weighted by the AM 1.5G solar spectrum. The absorption per unit volume is obtained from the divergence of the Poynting vector as $-(1/2)\mathrm{Re}\{\nabla \cdot P\}$. With the assumption that each photon absorbed within the semiconductor creates one electron−hole pair, the field profiles can be used to calculate the electron generation rate per unit volume

$$GR = \int_{\text{solar spectrum}} \left( \frac{\varepsilon'' |\vec{E}(\omega)|^2}{2\hbar} \right) d\omega$$

where $|\vec{E}(\omega)|^2$ is the magnitude of the electric field squared within the structure resulting from solar illumination and $\varepsilon''$ is the imaginary part of the dielectric function of the semiconductor, which is obtained by a fit to the experimental data of Palik.[29] Note that only absorption that occurs in the Si layer contributes to the generation rate. To isolate the absorption in the Si layer from absorption within the other layers, an index monitor is used and overlaid with the field monitors, as was done in ref 1, 13, and 30. In this way, absorption within the semiconductor, which leads to generation, is separated from absorption within the metal, which leads to Ohmic loss.

The electron generation rates vary spatially throughout the absorbing layer as shown in the insets of Figure 1 for a 50 nm

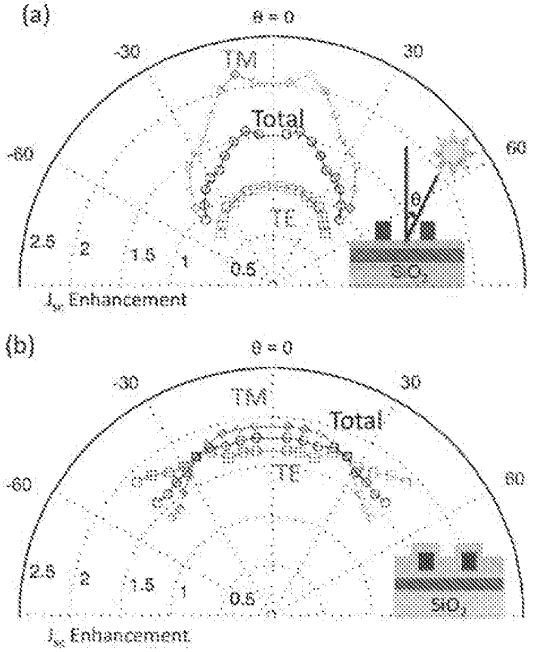



Figure 2. Angular dependence of the integrated current enhancement for (a) a grating structure and (b) a grating structure with a conformal AR coating. Both structures show enhancements for all angles considered, and the grating structure with conformal AR coating gives the largest enhancements with the least angle dependence.

thick Si layer. The reference structures and the structures with AR coatings both have similar generation profiles (not shown); however, the overall rates are higher for the structures with AR coatings and the Fabry−Perot absorption peaks are slightly shifted, as expected. Similarly, the addition of an Ag back reflector results in increased generation at the back of the cell. Structures with gratings show complex generation profiles that vary throughout the simulated region. Here we assume that all generated electrons are collected (i.e., unity internal photocarrier collection efficiency); however, for cases where this is not true, knowledge of the spatially dependent generation rate could also lead to improved designs.

The maximum current is determined under solar illumination for Si layer thicknesses ranging from 50 to 300 nm for structures with gratings, AR coatings, and both gratings and AR coatings as illustrated in Figure 1. We find that the AR coatings generally perform better than the optimized gratings for thicker Si layers; however, for the thinnest absorbing layers, the AR coatings and the gratings become comparable. By conformally coating a grating structure with an AR coating, current enhancements are found that far surpass the enhancements achieved with either gratings or AR coatings individually as seen in Figure 1. For these structures, a conformal AR coating of 45 nm is chosen and the width, height, and period of the gratings are again optimized for maximum current under AM1.5G solar illumination. For all Si absorber thicknesses under consideration, the combined AR-grating structure outperforms the structures with either AR coatings or gratings alone. For the case of a 50 nm Si layer on a $SiO_2$ support substrate, the AR-grating structure has an enhancement of over 80% when compared to the reference


dx.doi.org/10.1021/nl101875t |Nano Lett. XXXX, XXX, 000–000

SIONYX1403000020.0023

SAMSUNG EX. 1002 - 1734/4148

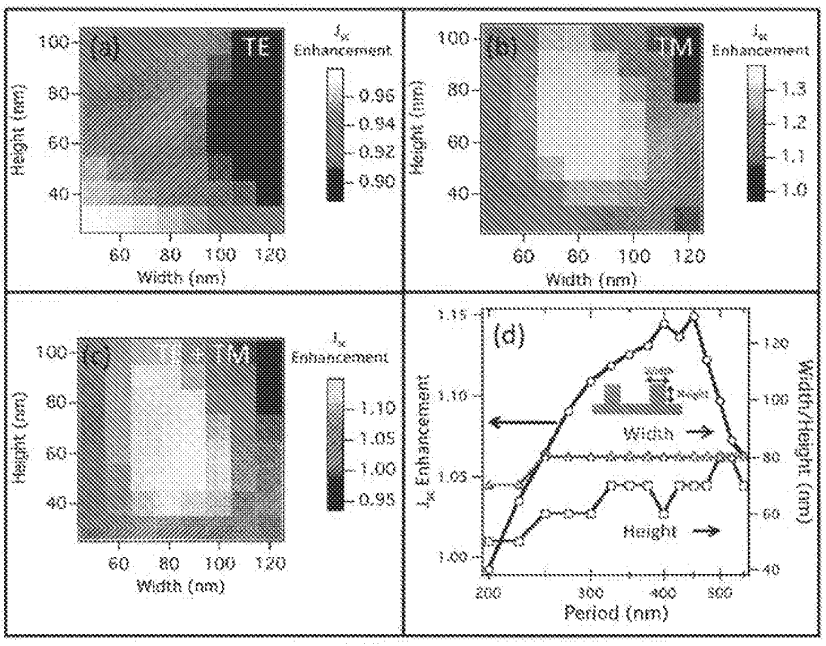



Figure 3. Grating optimization for a 50 nm Si absorbing layer with an Ag back support substrate. Current enhancement as a function of grating height and width for a periodicity of 450 nm is shown for TE (a), TM (b), and TE + TM (c) incident illumination. (d) The widths and heights are varied independently for grating periods ranging from 200 to 550 nm, and the optimal widths and heights are shown for each period.

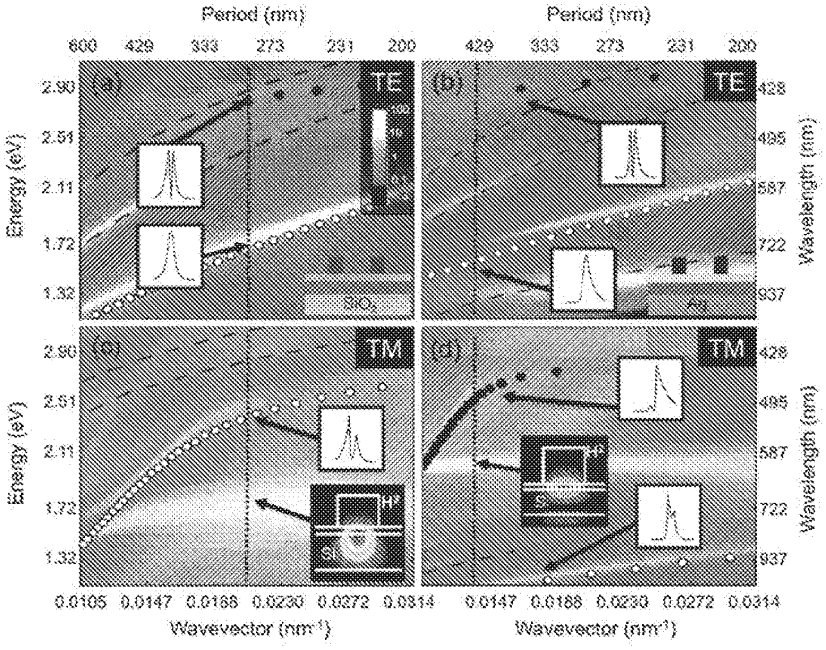



Figure 4. Absorption enhancement (contour plots) and dispersion characteristics (circles and dashed lines) of solar cells with plasmonic gratings. White (black) circles correspond to the lowest order (higher order) propagating waveguide modes, and dashed lines represent repetitions of the lowest order mode with higher periods. The vertical dotted lines denote the periods corresponding to the largest integrated absorption weighted over the solar spectrum. Panels (a) and (c) are for a structure with a $SiO_2$ back support substrate and a 100 nm (width) by 60 nm (height) grating with periodicity of 300 nm. Panels (b) and (d) are for a structure with an Ag back support substrate and a 80 nm (width) by 70 nm (height) grating with a periodicity of 450 nm. Insets show the 1D mode profiles for propagating modes and the 2D magnetic field intensities for localized resonances found for TM incident light (c and d).


dx.doi.org/10.1021/nl101875t |Nano Lett. XXXX, XXX, 000–000

SIONYX1403000020.0024

SAMSUNG EX. 1002 - 1735/4148

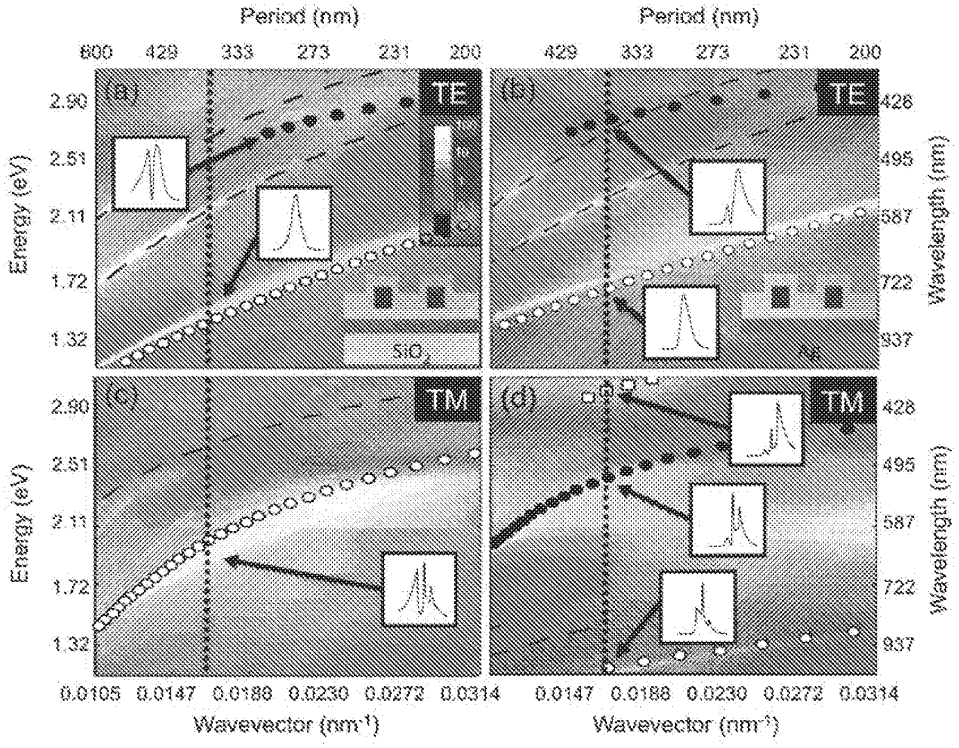



Figure 5. Absorption enhancement (contour plots) and dispersion characteristics (circles, squares, and dashed lines) of solar cells with plasmonic gratings and conformal AR coatings. Mode profiles and dispersion characteristics are slightly modified from Figure 4 due to the AR coating. The grating optimization results in heights and widths significantly smaller than those obtained for structures without AR coatings, which lead to a broadening and blue shifting of the localized resonances (see also Figure 6).

structure and an approximately 30% enhancement over either the AR coating or grating structures individually. Similarly, the AR-grating structure with the Ag support substrate leads to current enhancements of over 50% compared to the reference structure. The angular dependence of the enhancement is also interesting to consider if one wishes to avoid the need for mechanical tracking elements to align the surface normal of the solar cell with the incident light of the sun. Figure 2a shows that the grating alone allows for total current enhancements for angles up to 45°, and Figure 2b shows that the grating structure with a conformal AR coating leads to even larger enhancements, which persist for both polarizations and are less sensitive to the incident angle of illumination.

The optimization procedure is performed by varying the width, height, and period of the grating to determine the maximum possible absorption within the semiconductor. To this end, we calculate the short circuit current per unit area, $J_{sc}$, for each structure

$$J_{sc} = \frac{q}{A}\int GR\, dV$$

where $q$ is the charge of an electron, $A$ is the illuminated area, and the integration is over the volume which contains generation. Figure 3 shows the result of the grating optimization procedure for a 50 nm thick Si layer with an Ag support substrate normalized to the same structure without the grating. The maximum $J_{sc}$ is found by summing the $J_{sc}$ contributions from both the TE ($\vec{E}$ parallel to the grating) and TM ($\vec{H}$ parallel to the grating) polarizations, because the incident sunlight is unpolarized and thus consists of equal contributions from each polarization. Figure 3d shows the maximum current enhancement as a function of grating period as well as the width and height at which the maximum current enhancement is obtained for each period. The resulting optimized grating structure has a period of 450 nm, width of 80 nm, and height of 70 nm. For the structures with only an AR coating, a thickness of 45−55 nm of $Si_3N_4$ was found to be optimal above the 10 nm $SiO_2$ passivation layer using the data of ref 29, which corresponds to an AR dielectric function of ~2.0 + 0.0$i$ over the visible spectrum.

Contour plots of the absorption enhancement as a function of $2\pi$/period of the grating strongly resemble waveguide dispersion relations as illustrated in Figures 4 and 5. To confirm this behavior, the modes of a similar waveguide without a grating are solved numerically for each frequency, and the effective mode indices are used to calculate the corresponding wavevectors. Figures 4 and 5 indicate close agreement between the energy and wavevector of calculated dispersion relations and the absorption enhancements for structures with a 50 nm Si absorbing layer. Minor differences are expected to arise because the finite size of the grating perturbs the propagation of the modes. Filled circles correspond to the lowest (white) and higher (black) order propagating modes of the structure. The dashed lines represent repetitions of the lowest order mode with different grating periods, and the vertical dotted lines correspond to the period where the maximum current is found from the optimization


dx.doi.org/10.1021/nl101875t |Nano Lett. XXXX, XXX, 000–000

SIONYX1403000020.0025

SAMSUNG EX. 1002 - 1736/4148

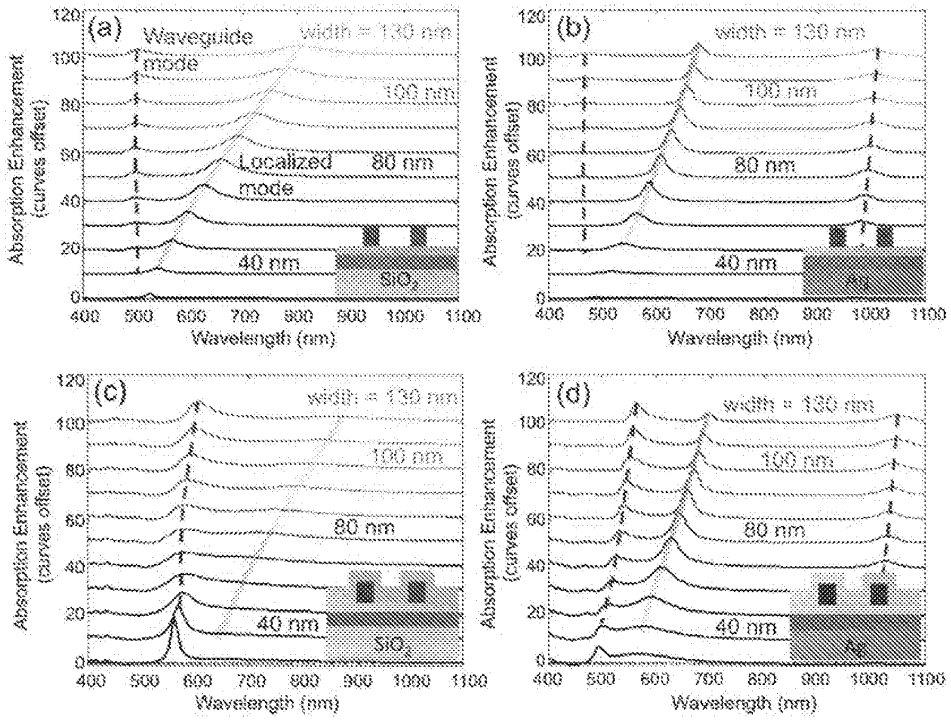



Figure 6. TM absorption enhancement for a grating structure with periodicity of 300 nm and widths ranging from 30 to 140 nm (each curve is offset vertically by 10 for clarity). Dashed (solid) lines are a guide to the eye for the peaks of the waveguide (localized) modes. The addition of an AR coating (c and d) improves the absorption enhancement of the guided mode, while either weakening the localized resonance (c) or leaving it relatively unaffected (d).

procedure. The excited TE modes shown in Figures 4a,b and 5a,b and TM modes shown in Figures 4c,d and 5c,d both lead to coupling of the incident light into waveguide modes (see insets for mode profiles, i.e., E-field intensities within the structure). Differences in the mode profiles between the structure with the $SiO_2$ back support shown in Figures 4a,c and 5a,c and the Ag back support shown in Figures 4b,d and 5b,d can be seen in the insets as a result of the different boundary conditions at the back interfaces. For the TM case seen in panels c and d of Figure 4, there are two absorption enhancement features that are not explained by the calculated dispersion relations, which do not vary significantly with the grating period. These correspond to the localized surface plasmon resonances of the individual strips that exist at the metal dielectric boundary, as shown by the magnetic field intensities in the insets. For the case of a metallic grating with a $SiO_2$ support substrate, these results are in agreement with the recently reported work of Pala et al.[19]

The addition of a conformal AR coating to the grating structure only slightly modifies the dispersion relation as shown in Figure 5. However, it causes a dramatic change in the grating optimization and leads to significantly larger current enhancements. As expected, the absorption enhancement is slightly larger for nearly all frequencies as a result of decreased reflection at the top interface. Perhaps what is more surprising is the lack of a strong, isolated surface plasmon resonance under TM illumination. The reason for this is that the optimized structure has a much smaller grating size (40 nm width by 40 nm height for the Ag back support structure and 50 nm width by 40 nm height for the $SiO_2$ back support structure) and the new dielectric environment changes the localization of the resonance.

To better understand this transition and the relative roles of the localized and guided modes, we consider the frequency-dependent absorption enhancement for the TM polarization with a fixed grating period of 300 nm and height of 40 nm while changing the width of the grating strip from 40 to 140 nm, as in Figure 6. The dashed and solid lines in Figure 6 are a guide to the eye depicting the peak value of the enhancement for the propagating waveguide and localized modes, respectively. The addition of the AR coating in panels c and d of Figure 6 greatly enhances the absorption in the propagating mode for all strip widths; however, the localized resonance is greatly suppressed when the conformal AR coating is applied to the structure with a $SiO_2$ back support. We believe that this is due to the significantly weaker confinement of the resonance in the Si, as depicted in the insets of panels c and d of Figure 4 which becomes even smaller within the Si when the metallic strip is coated with a dielectric. For the $SiO_2$ back support structure with a given strip width, the maximum absorption enhancement shifts from being caused by the localized resonance to being caused by the waveguide mode with the addition of the AR coating. It should also be noted that as the grating strip width is reduced, the localized resonance blue shifts and approaches the frequency of the waveguide mode within the structure. This overlap can lead to increased absorption as seen in Figure 6c. For the structure with the Ag back support, the addition of an AR coating does not appear to significantly reduce the absorption caused by the localized surface resonance.

Our analysis can be extended to three dimensions using gratings that have periodicity in two directions, where even


dx.doi.org/10.1021/nl101875t |Nano Lett. XXXX, XXX, 000–000

SIONYX1403000020.0026

SAMSUNG EX. 1002 - 1737/4148

SAMSUNG EX. 1002 - 1738/4148



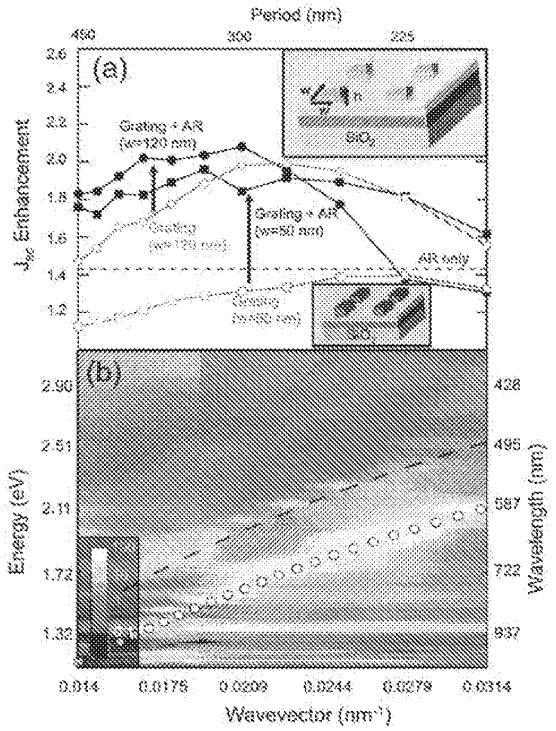



Figure 7. Simulations of AR-coated grating structures with periodicity in two directions show significant absorption enhancements. (a) Current enhancement compared to a reference cell with neither an AR coating nor a grating for four configurations: (i) grating width of 50 nm, (ii) grating width of 120 nm, (iii) grating width of 50 nm with a conformal AR coating, (iv) grating width of 120 nm with a conformal AR coating. (b) Contour plots of absorption enhancements of (iii) with the overlaid dispersion relation (circles) for the lowest order mode of the slab waveguide. The dashed line represents repetitions of the lowest order mode corresponding to periods along the diagonal of the two grating directions. Localized resonances are also visible as bright spots on the contour plot.

larger enhancements can be achieved. As a proof of principle, we have considered two structures: a square array of $50 \times 50 \times 50$ nm$^3$ Ag scattering objects and an array of $120 \times 120 \times 50$ nm$^3$ scattering objects (note that these parameters correspond to the previously optimized 2D structures). While a full 3D parameter variation is beyond the scope of this Letter, two main effects can be noted. First, the enhancement cause by a 3D grating structure can surpass the enhancement of a 2D structure (a similar result for a back structured grating coupler was found in ref 31), and second, the addition of a conformal AR coating improves the enhancement cause by the grating alone (see Figure 7). For these 3D structures, the total current enhancement is larger than a factor of 2 and is less dependent on the width of the structure than in the 2D case.

In conclusion, we have performed a detailed analysis of various gratings structures on ultrathin film plasmonic solar cells and found that combining plasmonic gratings with traditional AR coatings can result in large photocurrent enhancements. The addition of an AR coating modifies the optimized grating structure; thus both optimizations should be performed simultaneously. Furthermore, the relative importance of the localized and waveguide modes can change with the addition of an antireflection coating. The dispersion relations for similar waveguides closely resemble the absorption enhancement within the structure; however, the dispersion relations alone do not describe the occupation and useful absorption within the modes. Further optimizations of the dielectric spacer layer, multilayer antireflection coatings or more advanced structures such as "moth-eye" AR coatings,[32] and the consideration of additional three-dimensional scattering structures could lead to even larger enhancements. Alternatively, the ability to spatially predict and modify the generation profiles may be useful in materials where collection of excited carriers is difficult.

## AUTHOR INFORMATION


### Corresponding Author

*E-mail: jmmunday@caltech.edu.


## ACKNOWLEDGMENT

We thank D. Callahan, S. Burgos, E. Feigenbaum, and V. Ferry for helpful discussions. This work was supported by the Department of Energy under Contract DE-FG02- 07ER46405 and the Global Climate and Energy Project (GCEP).

## REFERENCES


(1) Ferry, V. E.; Munday, J. N.; Atwater, H. A. *Adv. Mater.* in press; doi: 10.1002/adma.201000488.

(2) Atwater, H. A.; Polman, A. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (3), 205–213.

(3) Catchpole, K. R.; Polman, A. *Opt. Express* **2009**, *16* (26), 21793–21800.

(4) Stuart, H. R.; Hall, D. G. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69* (16), 2327–2329.

(5) Stuart, H. R.; Hall, D. G. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73* (26), 3815–3817.

(6) Pillai, S.; Catchpole, K. R.; Trupke, T.; Green, M. A. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101* (9), No. 093105.

(7) Schaadt, D. M.; Feng, B.; Yu, E. T. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (6), No. 063106.

(8) Matheu, P.; Lim, S. H.; Derkacs, D.; McPheeters, C.; Yu, E. T. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (11), 113108.

(9) Derkacs, D.; Chen, W. V.; Matheu, P. M.; Lim, S. H.; Yu, P. K. L.; Yu, E. T. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (9), No. 091107.

(10) Nakayama, K.; Tanabe, K.; Atwater, H. A. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (12), 121904.

(11) Rand, B. P.; Peumans, P.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96* (12), 7519–7526.

(12) Haug, F. J.; Söderström, T.; Cubero, O.; Terrazzoni-Daudrix, V.; Ballif, C. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, No. 064509.

(13) Ferry, V. E.; Verschuuren, M. A.; Li, H. B. T.; Schropp, R. E. I.; Atwater, H. A.; Polman, A. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (18), 183503.

(14) Wang, W.; Wu, S.; Reinhardt, K.; Lu, Y.; Chen, S. *Nano Lett.* **2010**, *10* (6), 2012–2018.

(15) Stiebig, H.; Senoussaoui, N.; Brammer, T.; Müller, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90* (18–19), 3031–3040.

(16) Haase, C.; Stiebig, H. *Prog. Photovoltaics* **2006**, *14* (7), 629–641.

(17) Isabella, O.; Campa, A.; Heijna, M.; Soppe, W. J.; Erven, R. v.; Franken, R. H.; Borg, H.; Zeman, M. *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference Proceedings*, 2008

(18) Catchpole, K. R.; Polman, A. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (19), 191113.

(19) Kagip, A. Pala; White, Justin; Barnard, Edward; Liu, John; Brongersma, Mark L. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1–6.

(20) Akimov, Y. A.; Koh, W. S.; Ostrikov, K. *Opt. Express* **2009**, *17* (12), 10195–10205.




dx.doi.org/10.1021/nl101875t |Nano Lett. XXXX, XXX, 000–000

SIONYX1403000020.0027

(21) Ferry, V. E.; Sweatlock, L. A.; Pacifici, D.; Atwater, H. A. *Nano Lett.* **2008**, *8* (12), 4391–4397.
(22) Sha, W. E. I.; Choy, W. C. H.; Chew, W. C. *Opt. Express* **2010**, *18* (6), 5993–6007.
(23) Zeng, L.; Bermel, P.; Yi, Y.; Alamariu, B. A.; Broderick, K. A.; Liu, J.; Hong, C.; Duan, X.; Joannopoulos, J.; Kimerling, L. C. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (22), 221105.
(24) Han, S. E.; Chen, G. *Nano Lett.* **2010**, *10* (3), 1012–1015.
(25) Zanotto, S.; Liscidini, M.; Andreani, L. C. *Opt. Express* **2010**, *18* (5), 4260–4274.
(26) Yablonovitch, E.; Cody, G. D. *IEEE Trans. Electron Devices* **1982**, *29*, 300–305.
(27) Saeta, P. N.; Ferry, V. E.; Pacifici, D.; Munday, J. N.; Atwater, H. A. *Opt. Express* **2009**, *17*, 20975–20990.
(28) Green, M. A. *Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications*; University of New South Wales, 1998.
(29) Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*; Academic: New York, 1998.
(30) Kelzenberg, M. D.; Putnam, M. C.; Turner-Evans, D. B.; Lewis, N. S.; Atwater, H. A. *Proc. IEEE PVSC, 34th*, 2009
(31) Bermel, P.; Luo, C.; Zeng, L.; Kimerling, L. C.; Joannopoulos, J. D. *Opt. Express* **2007**, *15*, 16986–17000.
(32) Wilson, S. J.; Hutley, M. C. *Opt. Acta* **1982**, *29* (7), 993–1009.


dx.doi.org/10.1021/nl101879t |Nano Lett. XXXX, XXX, 000–000

SIONYX1403000020.0028

SAMSUNG EX. 1002 - 1739/4148

# Electronic Acknowledgement Receipt

| | |
|---|---|
| **EFS ID:** | 26311972 |
| **Application Number:** | 14747875 |
| **International Application Number:** | |
| **Confirmation Number:** | 1722 |
| **Title of Invention:** | Pixel Isolation Elements, Devices and Associated Methods |
| **First Named Inventor/Applicant Name:** | Martin U. Pralle |
| **Customer Number:** | 136549 |
| **Filer:** | Andrew W. Schultz |
| **Filer Authorized By:** | |
| **Attorney Docket Number:** | 143705.05211 |
| **Receipt Date:** | 11-JUL-2016 |
| **Filing Date:** | 23-JUN-2015 |
| **Time Stamp:** | 16:25:47 |
| **Application Type:** | Utility under 35 USC 111(a) |

## Payment information:

| | |
|---|---|
| Submitted with Payment | no |

## File Listing:

| Document Number | Document Description | File Name | File Size(Bytes)/ Message Digest | Multi Part /.zip | Pages (if appl.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Non Patent Literature | CMOSIS_2010.pdf | 6453565<br>f6de46b82d75ff2fb3127e791052f0d9505939b7 | no | 21 |
| **Warnings:** | | | | | |



SAMSUNG EX. 1002 - 1740/4148

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Information:** | | | | | |
| 2 | Non Patent Literature | Cotter_1998.pdf | 2021204<br>e82dd4ad1a8bad84220f5147dc205ffee1188277 | no | 7 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 3 | Non Patent Literature | Crouch_2004_ComparisonOfStructure.pdf | 392877<br>03c129ef81bf720a3cba2d2a950661649eb66076 | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 4 | Non Patent Literature | Crouch_2004_IRAbsorption.pdf | 1010762<br>9c112a99e3d85a4f0b059485873e6ba902b1d23a | no | 7 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 5 | Non Patent Literature | Despeisse_2004.pdf | 490655<br>d0ea6e754572ea31c606ae9915301c2f9de96c49 | no | 2 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 6 | Non Patent Literature | DetectionOfXRay_2000.pdf | 13111856<br>9fcb0ead3a6f11c2f902edff8b040057f3c3fc16 | no | 11 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 7 | Non Patent Literature | Dewan_2009.pdf | 514992<br>556384d3b3c685ca2ed4c40a6fac7d8f05f49a62 | no | 8 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 8 | Non Patent Literature | Deych_2008.pdf | 13313136<br>b18cc07f2426f7acf51a97341d8bbf10a9b8cf58 | no | 60 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |



SAMSUNG EX. 1002 - 1741/4148

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 9 | Non Patent Literature | Dobie_2009.pdf | 359911<br>4fb1b28251086e78a0b54af2a113c99485122e94 | no | 2 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 10 | Non Patent Literature | Dobrzanski_2007.pdf | 838128<br>ec9ddb0ed1e375ab359c3883a81660d2788936e2 | no | 6 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 11 | Non Patent Literature | Dolgaev_2001.pdf | 6377924<br>73cb75215b8c20e901a189974344437c13ebc1bf | no | 5 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 12 | Non Patent Literature | Duerinckx_2006.pdf | 876781<br>87485fbc4cef6e2641fc4e96479f5076708e5412 | no | 4 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 13 | Non Patent Literature | Dulinski_2005.pdf | 9282702<br>df65eeb4ff5d66b545877c45a23a6b4d0d76fb96 | no | 7 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 14 | Non Patent Literature | Forbes_2012_TexturingReflectivity.pdf | 696945<br>2d051a6b663f518d45f890b52fb322c1059922d6 | no | 14 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 15 | Non Patent Literature | Forbes_2010_BacksideNanoscale.pdf | 5539706<br>5a8e9e26f6d2b38c34c06e59158295cc57a37983 | no | 4 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |



SAMSUNG EX. 1002 - 1742/4148

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 16 | Non Patent Literature | Fowlkes_2002.pdf | 4610640<br>186227e3364aa749b45f3e0cac375ea627e85e52 | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 17 | Non Patent Literature | Gjessing_2010_2DBackside.pdf | 18873499<br>89bf6c4afdb39620026de6537a23a0a5d6632b64 | no | 15 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 18 | Non Patent Literature | Gjessing_2010_2DBlazed.pdf | 4770966<br>168e1e1a539c636c67db50b8c52308775d3b901b | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 19 | Non Patent Literature | Gloeckler_2005.pdf | 348618<br>84c4aec28168fa5858df887d1a28ef95d0bbb70a | no | 4 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 20 | Non Patent Literature | Goetzberger_2008.pdf | 1766572<br>a52f56e0c2305b650370037e4a6db0437c2ab36d | no | 9 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 21 | Non Patent Literature | Han_2007.pdf | 248491<br>ebb1638514e81921960927a6a9edffcd7d66b22f | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 22 | Non Patent Literature | Haug_2009.pdf | 946365<br>ef9efec4073107670bd7325b846a2e0906d30c95 | no | 12 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 23 | Non Patent Literature | Her_1998_CLEO.pdf | 227767<br>f5ec8578c5b3f9fe1675b815759596c3145aceb5 | no | 2 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 24 | Non Patent Literature | Her_2000_AppliedPhysicsA.pdf | 236692<br>971c84259df2663b742304919dacbef58f90eabc | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 25 | Non Patent Literature | Her1998_AppliedPhysicsLetters.pdf | 395345<br>c1ff7c329a436ca36ce43590171389940c6e0d16 | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 26 | Non Patent Literature | Hermann_2010.pdf | 1055207<br>16e7044a9884b5aa8171eee8c5e6b8dc62f4aef4 | no | 8 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 27 | Non Patent Literature | HighPerformanceTech2004.pdf | 7188181<br>db7e23468df8f71bc0e63250adfd2aa993c29d7e | no | 48 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 28 | Non Patent Literature | Holland_1989.pdf | 10305217<br>8df7202b0341469d9cdb27d1e0e8307172cf5713 | no | 5 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 29 | Non Patent Literature | Hong_1999.pdf | 905676<br>71685c173cac6207aff24d5226f7f8e91f762529 | no | 8 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 | Non Patent Literature | Hsieh_1997.pdf | 177624<br>160878c6785f5d714339d31592d5f1b793cf99db | no | 12 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 31 | Non Patent Literature | Hu_1983.pdf | 130357<br>9a609cfb8af92f6b70887f63781aa7065f8d65fa | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 32 | Non Patent Literature | Huang_2006.pdf | 331588<br>17fab353cb7032c76ede422bf2c87a6b815ac622 | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 33 | Non Patent Literature | Hupkes_2009.pdf | 258939<br>df000706ba3f700c64d515dc3c05a730212231b6 | no | 4 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 34 | Non Patent Literature | Igalson_2005.pdf | 454732<br>60348665c7d64b6e3be729f757b218d6a505219e | no | 5 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 35 | Non Patent Literature | InfararedAbsorption_2004.pdf | 987704<br>7374ea11e585f50999a54c56b64aff3a80c21ea2 | no | 4 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 36 | Non Patent Literature | Job_2002.pdf | 978329<br>7181e2c0137971a156bb85586b6dc2f4bd9a1aa1 | no | 6 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 37 | Non Patent Literature | Joy_2007.pdf | 6317763<br>1e7fa577eb7813813dd20ac793a934719d123ac8 | no | 4 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 38 | Non Patent Literature | Juntunen_2007.pdf | 9773521<br>de7318755b5d29034fa84be6b58ed07541bb4438 | no | 6 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 39 | Non Patent Literature | Kim_2006.pdf | 309524<br>b2f5e92604cd3d7ab9c86a71dbc6915f93339126 | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 40 | Non Patent Literature | Kolasinski_2006.pdf | 599215<br>14b051f510c9591135864256be2085792324a6a9 | no | 6 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 41 | Non Patent Literature | Konstantatos_2007.pdf | 5064896<br>089c56f166c6ded95a6c4ea02b9774408b2ae9b9 | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 42 | Non Patent Literature | Konstantatos_2008.pdf | 7191562<br>1174b321ac1b5c485ff945ab3465e2019c34183f | no | 6 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 43 | Non Patent Literature | Kray_2002.pdf | 6209085<br>7fe08c61bb8bf24035e867582b46f5b423adcd9e | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 44 | Non Patent Literature | Kronig_2002.pdf | 1880263<br>0cee57349c1a478e84bbe87006c55cb9145df52b | no | 18 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 45 | Non Patent Literature | Kryski_2007.pdf | 379300<br>4bca5ba09585c079ee5ed333f5ac09a3c30b1db1 | no | 4 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 46 | Non Patent Literature | Li_1989_Gettering.pdf | 633129<br>eec32c765ea3aa062447210edfe709749e1f12ed | no | 5 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 47 | Non Patent Literature | Li_2004.pdf | 12927795<br>68b1b842efaeb59066509ae730d7a167fe7a0e66 | no | 9 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 48 | Non Patent Literature | Li_2005_AnExperimentalStudy.pdf | 20169482<br>1d2d0f1a4bb8927ac9c6ec7fbffcf010294857b9 | no | 15 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 49 | Non Patent Literature | Lin_2007.pdf | 1065030<br>318cde9f42751ff8ebf6a1dacd225ec8c87505ae | no | 1 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 50 | Non Patent Literature | LowDose.pdf | 1913567<br>fa28a8485537411290a64b1f4e88003e199901ea | no | 10 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |



SAMSUNG EX. 1002 - 1747/4148

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 51 | Non Patent Literature | Madzharov_2010.pdf | 124805<br>cf6133128dda5c1dded3952b9812e13c95576cb3 | no | 1 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 52 | Non Patent Literature | Masimo_2010.pdf | 142698<br>0b583b9918a91bd1dab2e26c6d92d006df80e709 | no | 5 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 53 | Non Patent Literature | Mateus_2004.pdf | 5419087<br>43e0b4661bcb99f1ce93950cb1719ec9116bd910 | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 54 | Non Patent Literature | Matsuno_2008.pdf | 437839<br>e69a4a6a3b9d330d70f45faa9838c7064cec8543 | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 55 | Non Patent Literature | Meynants_2011.pdf | 401996<br>9ce92ec0452b3934c7bd019ec40ba04d382a6655 | no | 4 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 56 | Non Patent Literature | Moloney_2006.pdf | 310163<br>aa15f4f7677abac1182c8a43d8d39c65c76c4463 | no | 8 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 57 | Non Patent Literature | Moon_2009.pdf | 8430884<br>7bc7b0ad9b0c35c25b3aa23cbec108d700c87b16 | no | 5 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 58 | Non Patent Literature | Moses_2005.pdf | 9702736<br>fd65f5f8c2628935e705afd680a02ea149a54ca0 | no | 55 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 59 | Non Patent Literature | Munday_2010.pdf | 2118855<br>3788b7d7d393271847cd2a6942ef6282cd7cf8df | no | 7 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| | | | **Total Files Size (in bytes):** | 218002848 | |

**This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.**

**New Applications Under 35 U.S.C. 111**
**If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.**

**National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371**
**If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.**

**New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office**
**If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.**

Espacenet

## Bibliographic data: JP2003163360 (A) — 2003-06-06

### PHOTOELECTRIC CONVERTER DEVICE

**Inventor(s):** FUJIMORI YUJI; MIYAMOTO TSUTOMU ± (FUJIMORI YUJI, ; MIYAMOTO TSUTOMU)

**Applicant(s):** SEIKO EPSON CORP ± (SEIKO EPSON CORP)

**Classification:** - international: ***H01L31/04; H01M14/00;*** (IPC1-7): H01L31/04; H01M14/00
- cooperative: **H01L51/4253**; Y02E10/542; Y02E10/549; Y02P70/521

**Application number:** JP20010346709 20011112

**Priority number (s):** JP20010346709 20011112 ; JP20000373590 20001207 ; JP20010163412 20010530 ; JP20010278808 20010913

**Also published as:** JP4461657 (B2)

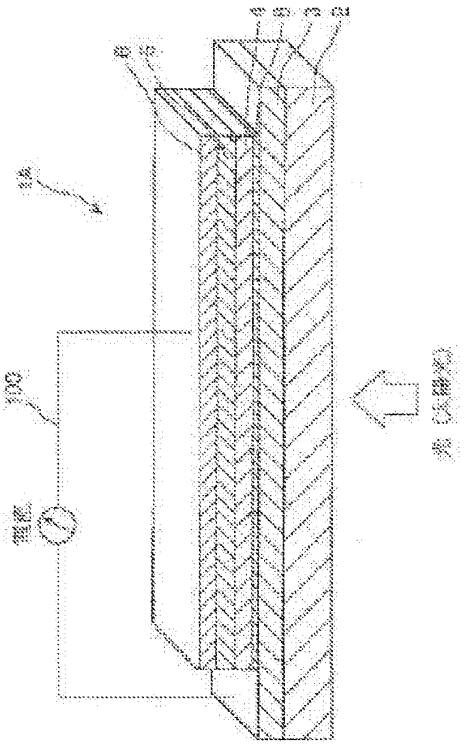
### Abstract of JP2003163360 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid pigment sensitized photoelectric converter device which can be manufactured at a low cost and has a superior photoelectric conversion efficiency. ;SOLUTION: A solar battery 1A shown in Fig. 1 is a so-called dry solar battery that does not need an electrolytic solution, and it comprises a substrate 2, a first electrode 3 formed on the top face of the substrate 2, a barrier layer 8 formed on the top face of the first electrode 3, a photo detecting layer 4 disposed on the top face of the barrier layer 8, a hole carrier layer 5 formed on the top face of the photo detecting layer 4, and a second electrode 6 formed on the top face of the hole carrier layer 5. The barrier layer 8 constitutes a short-circuit preventing means for preventing or suppressing a short circuit (leakage) between the first electrode 3 and the hole carrier layer 5, and is so formed that the porosity is smaller than that of the photo detecting layer 4. ;COPYRIGHT: (C)2003,JPO



SIONYX1403000020.0039

SAMSUNG EX. 1002 - 1750/4148





SIONYX1403000020.0040

SAMSUNG EX. 1002 - 1751/4148

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報（Ａ）**　(11)特許出願公開番号
特開2003－163360
（P2003－163360A）
(43)公開日　平成15年６月６日(2003.6.6)

| (51)Int.Cl.[7] | 識別記号 | ＦＩ | | ﾃｰﾏｺｰﾄﾞ(参考) |
|---|---|---|---|---|
| Ｈ０１Ｌ　31/04 | | Ｈ０１Ｍ　14/00 | Ｐ | ５Ｆ０５１ |
| Ｈ０１Ｍ　14/00 | | Ｈ０１Ｌ　31/04 | Ｚ | ５Ｈ０３２ |

審査請求　未請求　請求項の数45　ＯＬ　（全 23 頁）

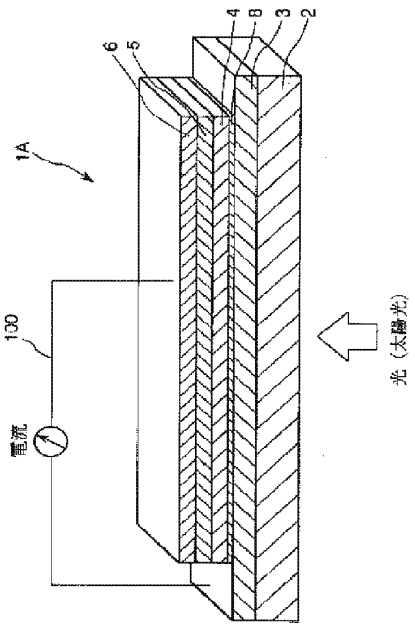
(21)出願番号　特願2001－346709(P2001－346709)
(22)出願日　平成13年11月12日(2001.11.12)
(31)優先権主張番号　特願2000－373590(P2000－373590)
(32)優先日　平成12年12月７日(2000.12.7)
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）
(31)優先権主張番号　特願2001－163412(P2001－163412)
(32)優先日　平成13年５月30日(2001.5.30)
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）
(31)優先権主張番号　特願2001－278808(P2001－278808)
(32)優先日　平成13年９月13日(2001.9.13)
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(71)出願人　000002369
セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目４番１号
(72)発明者　藤森　裕司
長野県諏訪市大和３丁目３番５号　セイコーエプソン株式会社内
(72)発明者　宮本　勉
長野県諏訪市大和３丁目３番５号　セイコーエプソン株式会社内
(74)代理人　100091292
弁理士　増田　達哉　（外１名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　光電変換素子

(57)【要約】
【課題】安価に製造ができ、光電変換効率に優れる固体型色素増感型光電変換素子を提供すること。
【解決手段】図１に示す太陽電池１Ａは、電解質溶液を必要としない、いわゆる乾式太陽電池と呼ばれるものであり、基板２と、基板２の上面に設置された第１の電極３と、第１の電極３の上面に設置されたバリヤ層８と、バリヤ層８の上面に設置された受光層４と、受光層４の上面に設置された正孔輸送層５と、正孔輸送層５の上面に設置された第２の電極６とを有している。バリヤ層８は、第１の電極３と正孔輸送層５との間での短絡（リーク）を防止または抑制する短絡防止手段を構成するものであり、受光層４の空孔率より、その空孔率が小さくなるよう形成されたものである。




SIONYX1403000020.0041

SAMSUNG EX. 1002 - 1752/4148

【特許請求の範囲】
【請求項１】　第１の電極と、該第１の電極と対向して設置された第２の電極と、
前記第１の電極と前記第２の電極との間に位置し、その少なくとも一部が多孔質な受光層と、
該受光層と前記第２の電極との間に位置する正孔輸送層とを有し、
前記受光層と前記正孔輸送層との界面に整流障壁が形成されている光電変換素子であって、
前記第１の電極と前記正孔輸送層との間での短絡を防止または抑制する短絡防止手段を有することを特徴とする光電変換素子。
【請求項２】　前記短絡防止手段は、前記受光層の空孔率より、その空孔率が小さくなるよう形成されたバリヤ層である請求項１に記載の光電変換素子。
【請求項３】　前記バリヤ層の空孔率をＡ［％］とし、前記受光層の空孔率をＢ［％］としたとき、Ｂ／Ａが１．１以上である請求項２に記載の光電変換素子。
【請求項４】　前記バリヤ層の空孔率は、２０％以下である請求項２または３に記載の光電変換素子。
【請求項５】　前記バリヤ層と前記受光層との厚さの比率は、１：９９～６０：４０である請求項２ないし４のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項６】　前記バリヤ層は、平均厚さが０．０１～１０μｍである請求項２ないし５のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項７】　前記バリヤ層は、前記受光層と同等の電気伝導性を有する請求項２ないし６のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項８】　前記バリヤ層は、主として酸化チタンで構成される請求項２ないし７のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項９】　前記バリヤ層は、ＭＯＤ（Metal Organic DepositionまたはMetal Organic Decomposition）法により形成されたものである請求項２ないし８のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項１０】　前記ＭＯＤ法により前記バリヤ層を形成する際に用いられるバリヤ層材料は、金属アルコキシドと、該金属アルコキシドを安定化させる機能を有する添加物とを含むものである請求項９に記載の光電変換素子。
【請求項１１】　前記添加物は、前記金属アルコキシドのアルコキシル基に置換し、前記金属アルコキシドの金属原子に配位することにより、前記金属アルコキシドの加水分解を抑止する加水分解抑止剤である請求項１０に記載の光電変換素子。
【請求項１２】　前記バリヤ層と前記受光層との全体における厚さ方向の抵抗値が１００Ω／ｃｍ$^2$以上である請求項２ないし１１のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項１３】　前記バリヤ層は、前記第１の電極と前記受光層との間に位置する請求項２ないし１２のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項１４】　前記バリヤ層と前記受光層との界面は、不明確である請求項１３に記載の光電変換素子。
【請求項１５】　前記バリヤ層と前記受光層とは、一体的に形成される請求項１３または１４に記載の光電変換素子。
【請求項１６】　前記受光層の一部が、前記バリヤ層として機能する請求項２ないし１２のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項１７】　前記短絡防止手段は、前記第１の電極と前記正孔輸送層との間隔を規定するスペーサである請求項１に記載の光電変換素子。
【請求項１８】　前記スペーサの平均厚さをＨ［μｍ］とし、前記正孔輸送層の最大厚さをｈ１［μｍ］とし、前記受光層の最大厚さをｈ２［μｍ］としたとき、ｈ１＋ｈ２＞Ｈ≧ｈ１なる関係を満足する請求項１７に記載の光電変換素子。
【請求項１９】　前記受光層は、可視光領域の波長の光の吸収を可能とする可視化処理が施されている請求項１ないし１８のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項２０】　前記受光層は、膜状をなしている請求項１ないし１９のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項２１】　前記受光層は、平均厚さが０．１～３００μｍである請求項１ないし２０のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項２２】　前記受光層の空孔率は、５～９０％である請求項１ないし２１のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項２３】　前記受光層の少なくとも一部は、平均粒径が１ｎｍ～１μｍの受光層材料の粉末を用いて形成されたものである請求項１ないし２２のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項２４】　前記受光層の少なくとも一部は、平均粒径が１ｎｍ～１μｍの受光層材料の粉末を含有するゾル液を用いるゾル・ゲル法により形成されたものである請求項１ないし２３のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項２５】　前記受光層材料の粉末の前記ゾル液中の含有量は、０．１～１０重量％である請求項２４に記載の光電変換素子。
【請求項２６】　前記受光層は、主として二酸化チタンで構成される請求項１ないし２５のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項２７】　前記正孔輸送層は、主としてイオン伝導特性を有する物質で構成される請求項１ないし２６のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項２８】　前記イオン伝導特性を有する物質は、ハロゲン化金属化合物である請求項２７に記載の光電変換素子。
【請求項２９】　前記ハロゲン化金属化合物は、ヨウ化



SAMSUNG EX. 1002 - 1753/4148

金属化合物である請求項２８に記載の光電変換素子。
【請求項３０】　前記正孔輸送層は、前記イオン伝導特性を有する物質を含む正孔輸送層材料を塗布法により、前記受光層上に塗布して形成されたものである請求項２７ないし２９のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項３１】　前記正孔輸送層は、前記受光層を加熱しつつ、前記正孔輸送層材料を前記受光層上に塗布して形成されたものである請求項３０に記載の光電変換素子。
【請求項３２】　前記正孔輸送層材料は、前記イオン伝導特性を有する物質が結晶化する際に、結晶サイズが増大するのを抑制する機能を有する結晶サイズ粗大化抑制物質を含有する請求項３０または３１に記載の光電変換素子。
【請求項３３】　前記結晶サイズ粗大化抑制物質の前記正孔輸送層材料中の含有量は、１×１０－６～１０重量％である請求項３２に記載の光電変換素子。
【請求項３４】　前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、チオシアン酸塩である請求項３２または３３に記載の光電変換素子。
【請求項３５】　前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、ハロゲン化アンモニウムである請求項３２または３３に記載の光電変換素子。
【請求項３６】　前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、シアノエチル化物である請求項３２または３３に記載の光電変換素子。
【請求項３７】　前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、前記ヨウ化金属化合物の金属原子に結合することにより、前記ヨウ化金属化合物が結晶化する際に、結晶サイズが増大するのを抑制する請求項３２ないし３６のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項３８】　前記正孔輸送層材料は、正孔の輸送効率を向上させる機能を有する正孔輸送効率向上物質を含有する請求項３０ないし３７のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項３９】　前記正孔輸送効率向上物質の前記正孔輸送層材料中の含有量は、１×１０－４～１×１０－１重量％である請求項３８に記載の光電変換素子。
【請求項４０】　前記輸送効率向上物質は、ハロゲン化物である請求項３８または３９に記載の光電変換素子。
【請求項４１】　前記ハロゲン化物は、ハロゲン化アンモニウムである請求項４０に記載の光電変換素子。
【請求項４２】　前記第１の電極を支持する基板を有する請求項１ないし４１のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項４３】　前記第１の電極が正、前記第２の電極が負となるようにして、０．５Ｖの電圧を印加したとき、抵抗値が１００Ω／ｃｍ$^2$以上となる特性を有する請求項１ないし４２のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項４４】　前記受光層への光の入射角が９０°での光電変換効率を$R_{90}$とし、光の入射角が５２°での光電変換効率を$R_{52}$としたとき、$R_{52}/R_{90}$が０．８以上である請求項１ないし４３のいずれかに記載の光電変換素子。
【請求項４５】　太陽電池である請求項１ないし４４のいずれかに記載の光電変換素子。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、光電変換素子に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】従来から、環境にやさしい電源として、シリコンを用いた太陽電池（光電変換素子）が注目を集めている。シリコンを用いた太陽電池の中には、人工衛星等に用いられる単結晶シリコン型の太陽電池もあるが、実用的なものとしては、特に多結晶シリコンを用いた太陽電池や、アモルファスシリコンを用いた太陽電池が、産業用や家庭用として実用化が始まっている。
【０００３】しかしながら、これらのシリコンを用いた太陽電池は、いずれも、製造コストが高く、また、製造に多大なエネルギーを必要とし、必ずしも省エネルギーな電源とは言えなかった。
【０００４】また、特開平０１－２２０３８０号公報、特開平０５－５０４０２３号公報や特開平０６－５１１１１３号公報に示されるような色素増感型湿式太陽電池は、蒸気圧の高い電解液を用いているため、電解液が揮発するという問題があった。
【０００５】また、このような欠点を補うものとして、完全固体型色素増感型太陽電池の発表（K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, K.G.U. Wijiayantha,and V.P.S. Perera: J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998)1492）がされている。この太陽電池は、$TiO_2$層が積層された電極と、$TiO_2$層上に設けられたｐ型半導体層とを有する構成とされている。しかしながら、このような太陽電池は、ｐ型半導体層が、$TiO_2$層を突き抜けて前記電極とショートしてしまうという欠点があった。
【０００６】また、この発表では、ｐ型半導体層の構成材料としてＣｕＩが用いられている。このＣｕＩを用いた太陽電池は、ＣｕＩの結晶粒の増大等を理由とする劣化により発生電流が低下するという問題があった。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安価に製造ができ、光電変換効率に優れる固体型色素増感型光電変換素子を提供することにある。
【０００８】
【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（１）～（４５）の本発明により達成される。
【０００９】（１）　第１の電極と、該第１の電極と対向して設置された第２の電極と、前記第１の電極と前記



SAMSUNG EX. 1002 - 1754/4148

第２の電極との間に位置し、その少なくとも一部が多孔質な受光層と、該受光層と前記第２の電極との間に位置する正孔輸送層とを有し、前記受光層と前記正孔輸送層との界面に整流障壁が形成されている光電変換素子であって、前記第１の電極と前記正孔輸送層との間での短絡を防止または抑制する短絡防止手段を有することを特徴とする光電変換素子。

【００１０】（２） 前記短絡防止手段は、前記受光層の空孔率より、その空孔率が小さくなるよう形成されたバリヤ層である上記（１）に記載の光電変換素子。

【００１１】（３） 前記バリヤ層の空孔率をＡ［％］とし、前記受光層の空孔率をＢ［％］としたとき、Ｂ／Ａが１．１以上である上記（２）に記載の光電変換素子。

【００１２】（４） 前記バリヤ層の空孔率は、２０％以下である上記（２）または（３）に記載の光電変換素子。

【００１３】（５） 前記バリヤ層と前記受光層との厚さの比率は、１：９９～６０：４０である上記（２）ないし（４）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００１４】（６） 前記バリヤ層は、平均厚さが０．０１～１０μｍである上記（２）ないし（５）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００１５】（７） 前記バリヤ層は、前記受光層と同等の電気伝導性を有する上記（２）ないし（６）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００１６】（８） 前記バリヤ層は、主として酸化チタンで構成される上記（２）ないし（７）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００１７】（９） 前記バリヤ層は、ＭＯＤ（Metal Organic DepositionまたはMetal Organic Decomposition）法により形成されたものである上記（２）ないし（８）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００１８】（１０） 前記ＭＯＤ法により前記バリヤ層を形成する際に用いられるバリヤ層材料は、金属アルコキシドと、該金属アルコキシドを安定化させる機能を有する添加物とを含むものである上記（９）に記載の光電変換素子。

【００１９】（１１） 前記添加物は、前記金属アルコキシドのアルコキシル基に置換し、前記金属アルコキシドの金属原子に配位することにより、前記金属アルコキシドの加水分解を抑止する加水分解抑止剤である上記（１０）に記載の光電変換素子。

【００２０】（１２） 前記バリヤ層と前記受光層との全体における厚さ方向の抵抗値が１００Ω／ｃｍ$^2$以上である上記（２）ないし（１１）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００２１】（１３） 前記バリヤ層は、前記第１の電極と前記受光層との間に位置する上記（２）ないし（１２）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００２２】（１４） 前記バリヤ層と前記受光層との界面は、不明確である上記（１３）に記載の光電変換素子。

【００２３】（１５） 前記バリヤ層と前記受光層とは、一体的に形成される上記（１３）または（１４）に記載の光電変換素子。

【００２４】（１６） 前記受光層の一部が、前記バリヤ層として機能する上記（２）ないし（１２）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００２５】（１７） 前記短絡防止手段は、前記第１の電極と前記正孔輸送層との間隔を規定するスペーサである上記（１）に記載の光電変換素子。

【００２６】（１８） 前記スペーサの平均厚さをＨ［μｍ］とし、前記正孔輸送層の最大厚さをｈ１［μｍ］とし、前記受光層の最大厚さをｈ２［μｍ］としたとき、ｈ１＋ｈ２＞Ｈ≧ｈ１なる関係を満足する上記（１７）に記載の光電変換素子。

【００２７】（１９） 前記受光層は、可視光領域の波長の光の吸収を可能とする可視化処理が施されている上記（１）ないし（１８）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００２８】（２０） 前記受光層は、膜状をなしている上記（１）ないし（１９）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００２９】（２１） 前記受光層は、平均厚さが０．１～３００μｍである上記（１）ないし（２０）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００３０】（２２） 前記受光層の空孔率は、５～９０％である上記（１）ないし（２１）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００３１】（２３） 前記受光層の少なくとも一部は、平均粒径が１ｎｍ～１μｍの受光層材料の粉末を用いて形成されたものである上記（１）ないし（２２）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００３２】（２４） 前記受光層の少なくとも一部は、平均粒径が１ｎｍ～１μｍの受光層材料の粉末を含有するゾル液を用いるゾル・ゲル法により形成されたものである上記（１）ないし（２３）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００３３】（２５） 前記受光層材料の粉末の前記ゾル液中の含有量は、０．１～１０重量％である上記（２４）に記載の光電変換素子。

【００３４】（２６） 前記受光層は、主として二酸化チタンで構成される上記（１）ないし（２５）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００３５】（２７） 前記正孔輸送層は、主としてイオン伝導特性を有する物質で構成される上記（１）ないし（２６）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００３６】（２８） 前記イオン伝導特性を有する物質は、ハロゲン化金属化合物である上記（２７）に記載



SAMSUNG EX. 1002 - 1755/4148

の光電変換素子。

【００３７】（２９）　前記ハロゲン化金属化合物は、ヨウ化金属化合物である上記（２８）に記載の光電変換素子。

【００３８】（３０）　前記正孔輸送層は、前記イオン伝導特性を有する物質を含む正孔輸送層材料を塗布法により、前記受光層上に塗布して形成されたものである上記（２７）ないし（２９）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００３９】（３１）　前記正孔輸送層は、前記受光層を加熱しつつ、前記正孔輸送層材料を前記受光層上に塗布して形成されたものである上記（３０）に記載の光電変換素子。

【００４０】（３２）　前記正孔輸送層材料は、前記イオン伝導特性を有する物質が結晶化する際に、結晶サイズが増大するのを抑制する機能を有する結晶サイズ粗大化抑制物質を含有する上記（３０）または（３１）に記載の光電変換素子。

【００４１】（３３）　前記結晶サイズ粗大化抑制物質の前記正孔輸送層材料中の含有量は、$1\times10^{-6}$～１０重量%である上記（３２）に記載の光電変換素子。

【００４２】（３４）　前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、チオシアン酸塩である上記（３２）または（３３）に記載の光電変換素子。

【００４３】（３５）　前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、ハロゲン化アンモニウムである上記（３２）または（３３）に記載の光電変換素子。

【００４４】（３６）　前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、シアノエチル化物である上記（３２）または（３３）に記載の光電変換素子。

【００４５】（３７）　前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、前記ヨウ化金属化合物の金属原子に結合することにより、前記ヨウ化金属化合物が結晶化する際に、結晶サイズが増大するのを抑制する上記（３２）ないし（３６）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００４６】（３８）　前記正孔輸送層材料は、正孔の輸送効率を向上させる機能を有する正孔輸送効率向上物質を含有する上記（３０）ないし（３７）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００４７】（３９）　前記正孔輸送効率向上物質の前記正孔輸送層材料中の含有量は、$1\times10^{-4}$～$1\times10^{-1}$重量%である上記（３８）に記載の光電変換素子。

【００４８】（４０）　前記輸送効率向上物質は、ハロゲン化物である上記（３８）または（３９）に記載の光電変換素子。

【００４９】（４１）　前記ハロゲン化物は、ハロゲン化アンモニウムである上記（４０）に記載の光電変換素子。

【００５０】（４２）　前記第１の電極を支持する基板を有する上記（１）ないし（４１）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００５１】（４３）　前記第１の電極が正、前記第２の電極が負となるようにして、０．５Ｖの電圧を印加したとき、抵抗値が１００Ω／ｃｍ$^2$以上となる特性を有する上記（１）ないし（４２）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００５２】（４４）　前記受光層への光の入射角が９０°での光電変換効率を$R_{90}$とし、光の入射角が５２°での光電変換効率を$R_{52}$としたとき、$R_{52}/R_{90}$が０．８以上である上記（１）ないし（４３）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００５３】（４５）　太陽電池である上記（１）ないし（４４）のいずれかに記載の光電変換素子。

【００５４】

【発明の実施の形態】以下、本発明の光電変換素子を添付図面に示す好適な実施形態について詳細に説明する。

【００５５】＜第１実施形態＞図１は、本発明の光電変換素子を太陽電池に適用した場合の第１実施形態を示す部分断面図、図２は、第１実施形態の太陽電池の厚さ方向の中央部付近の断面を示す拡大図である。

【００５６】図１に示す太陽電池１Ａは、電解質溶液を必要としない、いわゆる乾式太陽電池と呼ばれるものであり、基板２と、基板２の上面に設置された第１の電極３と、第１の電極３の上面に設置されたバリヤ層８と、バリヤ層８の上面に設置された受光層４と、受光層４の上面に設置された正孔輸送層５と、正孔輸送層５の上面に設置された第２の電極６とを有している。

【００５７】以下、各構成要素について説明する。なお、以下の説明では、図１および図２中、各層（各部材）の上側の面を「上面」、下側の面を「下面」と言う。

【００５８】基板２は、第１の電極３、バリヤ層８、受光層４、正孔輸送層５および第２の電極６を支持するためのものであり、平板状の部材で構成されている。

【００５９】本実施形態の太陽電池１Ａでは、図１に示すように、基板２および後述する第１の電極３側から、例えば、太陽光等の光（以下、単に「光」と言う。）を入射させて（照射して）使用するものである。このため、基板２および第１の電極３は、それぞれ、好ましくは実質的に透明（無色透明、着色透明または半透明）とされる。これにより、光を受光層４の受光面に効率よく到達させることができる。

【００６０】この基板２の構成材料としては、例えば、各種ガラス材料、各種セラミックス材料、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）のような各種樹脂材料、または、アルミニウムのような各種金属材料等が挙げられる。

【００６１】基板２の平均厚さとしては、材料、用途等により適宜設定され、特に限定されないが、例えば、次



SAMSUNG EX. 1002 - 1756/4148

のようにすることができる。

【００６２】基板２を、例えばガラス材料のような硬質材料で構成する場合、その平均厚さとしては、０．１～１．５mm程度であるのが好ましく、０．８～１．２mm程度であるのがより好ましい。

【００６３】また、基板２を、例えばポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）のようなフレキシブル素材（可撓性材料）で構成する場合、その平均厚さとしては、０．５～１５０μm程度であるのが好ましく、１０～７５μm程度であるのがより好ましい。なお、基板２は、必要に応じて、省略することもできる。

【００６４】基板２の上面には、層状（平板状）の第１の電極３が設置されている。換言すれば、第１の電極３は、後述する受光層４の受光面側に、この受光面を覆うようにして設置されている。この第１の電極３は、受光層４で発生した電子を、バリヤ層８を介して受け取り、これに接続された外部回路１００へ伝達する。

【００６５】第１の電極３の構成材料としては、例えば、インジウムティンオキサイド（ＩＴＯ）、フッ素ドープした酸化錫（ＦＴＯ）、酸化インジウム（ＩＯ）、酸化錫（$SnO_2$）のような金属酸化物、アルミニウム、ニッケル、コバルト、白金、銀、金、銅、モリブデン、チタン、タンタルのような金属またはこれらを含む合金、あるいは、黒鉛のような各種炭素材料等が挙げられ、これらのうちの１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００６６】第１の電極３の平均厚さとしては、材料、用途等により適宜設定され、特に限定されないが、例えば、次のようにすることができる。

【００６７】第１の電極３を前記の金属酸化物（透明導電性金属酸化物）で構成する場合、その平均厚さとしては、０．０５～５μm程度であるのが好ましく、０．１～１．５μm程度であるのがより好ましい。

【００６８】また、第１の電極３を前記の金属またはこれらを含む合金、あるいは、各種炭素材料で構成する場合、その平均厚さとしては、０．０１～１μm程度であるのが好ましく、０．０３～０．１μm程度であるのがより好ましい。

【００６９】なお、第１の電極３は、図示の構成のようなものに限定されず、例えば、複数の櫛歯を有する形状のもの等であってもよい。この場合、光は、複数の櫛歯同士の間を通過して、受光層４の受光面に到達するので、第１の電極３は、実質的に透明でなくてもよい。これにより、第１の電極３の構成材料や形成方法（製造方法）等の選択の幅を拡大することができる。また、この場合、第１の電極３の平均厚さとしては、特に限定されないが、例えば、１～５μm程度とするのが好ましい。

【００７０】また、第１の電極３としては、このような櫛歯状の電極と、ＩＴＯ、ＦＴＯ等からなる透明な電極とを組み合わせて（例えば、積層等して）用いることもできる。

【００７１】第１の電極３の上面には、膜状（層状）のバリヤ層（短絡防止手段）８が設置されている。なお、このバリヤ層の詳細については、後述する。

【００７２】バリヤ層８の上面には、好ましくは膜状（層状）をなす受光層４が設置されている。すなわち、受光層４は、第１の電極３と後述する第２の電極６との間に位置している。受光層４は、受光により電子と正孔とを発生する。

【００７３】受光層４の構成材料としては、例えば、二酸化チタン（$TiO_2$）、一酸化チタン（ＴｉＯ）、三酸化二チタン（$Ti_2O_3$）等の酸化チタン、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化錫（$SnO_2$）のようなｎ型酸化物半導体材料や、その他のｎ型半導体材料等が挙げられ、これらのうちの１種または２種以上を組み合わせて用いることができるが、この中でも、酸化チタン、特に、二酸化チタンを用いるのが好ましい。すなわち、受光層４は、主として二酸化チタンで構成されているのが好ましい。

【００７４】二酸化チタンは、光に対する感受性が高いので、酸化チタンとして、主として二酸化チタンを用いた受光層４では、光の利用効率がより向上する。

【００７５】また、二酸化チタンは、その結晶構造が安定しているので、二酸化チタンを主とする受光層４では、過酷な環境下に曝された場合でも、経年変化（劣化）が少なく、安定した性能が長期間継続して得られるという利点を有する。

【００７６】さらに、二酸化チタンとしては、結晶構造がアナターゼ型の二酸化チタンを主とするもの、ルチル型の二酸化チタンを主とするもの、アナターゼ型の二酸化チタンとルチル型の二酸化チタンとの混合物を主とするもののいずれであってもよい。

【００７７】結晶構造がアナターゼ型の二酸化チタンは、比較的不安定であることに起因して、アナターゼ型の二酸化チタンを主とする受光層４では、電子を発生し易いという利点を有する。

【００７８】なお、ルチル型の二酸化チタンとアナターゼ型の二酸化チタンとを混合する場合、ルチル型の二酸化チタンとアナターゼ型の二酸化チタンとの混合比は、特に限定されないが、例えば、重量比で９５：５～５：９５程度であるのが好ましく、８０：２０～２０：８０程度であるのがより好ましい。

【００７９】受光層４は、多孔質なものであり、複数の孔（細孔）４１を有している。図３は、受光層４に、光が入射している状態を模式的に示している。図３に示すように、バリヤ層８を通過した光（図３中の矢印）は、受光層４の内部まで侵入し、受光層４内を透過、または、孔４１内で任意の方向に反射（乱反射、拡散等）する。これにより、光は、高い頻度で電子を発生させることができる。



SAMSUNG EX. 1002 - 1757/4148

【００８０】この受光層４の空孔率としては、特に限定されないが、例えば、５～９０％程度であるのが好ましく、１５～５０％程度であるのがより好ましく、２０～４０％程度であるのがさらに好ましい。

【００８１】また、受光層４は、比較的厚さの大きなものであってもよいが、前述したように、膜状（層状）をなすものが好ましい。これにより、太陽電池１Ａの薄型化（小型化）、製造コストの削減を図ることができ有利である。

【００８２】この場合、受光層４の平均厚さ（膜厚）としては、特に限定されないが、例えば、０．１～３００μｍ程度であるのが好ましく、０．５～１００μｍ程度であるのがより好ましく、１～２５μｍ程度であるのがさらに好ましい。

【００８３】さらに、このような受光層４には、可視化処理が施され、可視光領域（通常、４００～７５０ｎｍ程度）の広い範囲の波長の光の吸収が可能とされているのが好ましい。これにより、受光層４は、光の利用効率がより向上し、より確実に電子を発生することができる。

【００８４】このような可視化処理の方法としては、例えば、①酸素欠陥を形成する酸素欠陥形成法、②チタン原子の一部をチタン原子と異なる金属原子で置換する原子置換法等が挙げられ、これらの１種または２種を併用することができる。以下、これら①および②の方法について、それぞれ、詳述する。

【００８５】①　酸素欠陥形成法

酸素欠陥形成法としては、特に限定されないが、例えば、酸化チタン粉末、あるいは、後述する受光層材料（ゾル液、塗布液）を膜状に成形した膜状体（以下、単に「膜状体（塗膜）」と言う。）を、水素雰囲気（還元雰囲気）中で熱処理する方法、真空（例えば$1\times10^{-5}$～$1\times10^{-6}$Ｔｏｒｒ）下で熱処理する方法、低温プラズマ処理する方法等が挙げられる。この中でも、酸素欠陥形成法としては、酸化チタン粉末あるいは膜状体を、水素雰囲気中で熱処理する方法が好ましい。

【００８６】②　原子置換法

原子置換法としては、例えば、前記の金属原子あるいはその酸化物からなる無機増感剤が添加された受光層材料の膜状体を焼成（焼結）する方法、膜状体に対して前記の金属原子をイオン化したものを注入する（打ち込む）方法等が挙げられる。この中でも、原子置換法としては、無機増感剤が添加された受光層材料の膜状体を焼成する方法がより好ましい。なお、このような原子置換法は、酸化チタン粉末に施すこともできる。

【００８７】また、可視化処理としては、前記①および②の方法に限定されず、受光層４の可視化が可能な方法であれば、如何なる方法を用いてもよく、例えば、色素を用いる方法が挙げられる。

【００８８】かかる方法としては、例えば、色素（例えば、ルテニウム錯体系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物等）を、受光層４の外面および孔４１の内面に沿って層状に形成する方法や、受光層４中に分散する方法等が挙げられる。なお、かかる方法は、前記①および／または②の方法と併用してもよい。

【００８９】受光層４の上面には、層状（平板状）の正孔輸送層５が設置されている。すなわち、正孔輸送層５は、受光層４と後述する第２の電極６との間に位置している。この正孔輸送層５は、受光層４で発生した正孔を捕捉し、輸送する機能を有する。換言すれば、この正孔輸送層５は、後述する第２の電極６を介して、または、正孔輸送層５自体が電極となり外部回路１００へ正孔を輸送する機能を有する。

【００９０】正孔輸送層５の平均厚さとしては、特に限定されないが、例えば、１～５００μｍ程度であるのが好ましく、１０～３００μｍ程度であるのがより好ましく、１０～３０μｍ程度であるのがさらに好ましい。

【００９１】正孔輸送層５の構成材料としては、例えば、各種イオン伝導特性を有する物質、トリフェニルジアミン（モノマー、ポリマー等）、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、フタロシアニン化合物（例えば、銅フタロシアニン）またはこれらの誘導体のような各種ｐ型半導体材料、または、アルミニウム、ニッケル、コバルト、白金、銀、金、銅、モリブデン、チタン、タンタルのような金属またはこれらを含む合金等が挙げられ、これらのうちの１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００９２】正孔輸送層５の上面には、層状（平板状）の第２の電極６が設置されている。第２の電極６の平均厚さとしては、材料、用途等により適宜設定され、特に限定されない。

【００９３】また、第２の電極６の構成材料としては、例えば、アルミニウム、ニッケル、コバルト、白金、銀、金、銅、モリブデン、チタン、タンタルのような金属またはこれらを含む合金、あるいは、黒鉛のような各種炭素材料等が挙げられ、これらのうちの１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。なお、この第２の電極６は、必要に応じて、省略することもできる。

【００９４】太陽電池１Ａでは、正孔輸送層５と受光層４との界面にダイオード特性を有する整流障壁が形成され、整流作用が生じている。

【００９５】太陽電池１Ａでは、受光層４に、光が入射すると、この受光層４において、電子が励起され、電子と正孔とが発生する。また、整流障壁には、界面電位により電場が存在している。このため、これらの電子と正孔とは、界面の電場により引き分けられ、第１の電極３と第２の電極６との間に、電位差（光起電力）が生じて、外部回路１００に、電流（光励起電流）が流れる。

【００９６】この様子を等価回路で表すと、図４に示す



SAMSUNG EX. 1002 - 1758/4148

ようなダイオード２００を有する電流の循環回路が形成されているものとなる。

【００９７】このような整流障壁を得る場合には、正孔輸送層５の構成材料としては、前述した材料の中でも、特に、イオン伝導特性を有する物質が好ましく用いられる。すなわち、正孔輸送層５は、主としてイオン伝導特性を有する物質で構成されているのが好ましい。これにより、正孔輸送層５は、受光層４で発生した正孔（ホール）をより効率よく輸送することができる。

【００９８】また、このイオン伝導特性を有する物質としては、例えば、ＣｕＩ、ＡｇＩのようなヨウ化金属化合物、ＡｇＢｒのような臭化金属化合物等のハロゲン化金属化合物、ＣｕＳＣＮのようなチオシアン酸金属塩（ロダン化金属化合物）等が挙げられ、これらのうちの１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００９９】これらの中でも、イオン伝導特性を有する物質としては、ヨウ化金属化合物、臭化金属化合物等のハロゲン化金属化合物が好ましい。ハロゲン化金属化合物は、イオン伝導特性に特に優れている。

【０１００】さらに、イオン伝導特性を有する物質としては、ＣｕＩ、ＡｇＩのようなヨウ化金属化合物のうちの１種または２種以上を組み合わせて用いるのが、特に好ましい。ヨウ化金属化合物は、イオン伝導特性に極めて優れている。このため、正孔輸送層５の主材料として、ヨウ化金属化合物を用いることにより、太陽電池１Ａの光電変換効率（エネルギー変換効率）をより向上することができる。

【０１０１】また、正孔輸送層５は、図２に示すように、受光層４の孔４１内に入り込んで形成されている。これにより、整流障壁の形成領域を増大させることができ、受光層４で発生した正孔（ホール）を、より効率よく正孔輸送層５へ伝達することができる。その結果、太陽電池１Ａは、発電効率をさらに向上することができる。

【０１０２】なお、整流障壁は、受光層４と第１の電極３との界面にも形成されていてもよい。

【０１０３】なお、光の照射（受光）により、受光層４では、電子および正孔が同時に発生するが、以下の説明では、便宜上、「電子が発生する」と記載する。

【０１０４】さて、本発明では、第１の電極３と正孔輸送層５との間での短絡（リーク）を防止または抑制する短絡防止手段を設けたことに特徴を有している。

【０１０５】以下、この短絡防止手段について、詳述する。本実施形態では、短絡防止手段として、膜状（層状）をなし、第１の電極３と受光層４との間に位置するバリヤ層８が設けられている。このバリヤ層８は、受光層４の空孔率より、その空孔率が小さくなるよう形成されたものである。

【０１０６】太陽電池１Ａを製造する際には、後述するように、例えば、正孔輸送層材料を塗布法により、受光層４の上面に塗布することが行われる。

【０１０７】この場合、仮に、バリヤ層８が設けられない太陽電池では、受光層４の空孔率を大きくすると、正孔輸送層材料が受光層４の孔４１内を浸透していき、第１の電極３に到達してしまうことがある。すなわち、バリヤ層８を有さない太陽電池では、第１の電極３と正孔輸送層５との間で接触（短絡）が生じることにより、漏れ電流が多くなり、発電効率（光電変換効率）の低下を招く場合がある。

【０１０８】これに対し、バリヤ層８が設けられた太陽電池１Ａでは、前述のような不都合が防止され、発電効率の低下が好適に防止または抑制される。

【０１０９】また、バリヤ層８の空孔率をＡ［％］とし、受光層４の空孔率をＢ［％］としたとき、Ｂ／Ａが、例えば、１．１以上程度であるのが好ましく、５以上程度であるのがより好ましく、１０以上程度であるのがさらに好ましい。これにより、バリヤ層８と受光層４とは、それぞれ、それらの機能をより好適に発揮することができる。

【０１１０】より具体的には、バリヤ層８の空孔率Ａとしては、例えば、２０％以下程度であるのが好ましく、５％以下程度であるのがより好ましく、２％以下程度であるのがさらに好ましい。すなわち、バリヤ層８は、緻密層であるのが好ましい。これにより、前記効果をより向上することができる。

【０１１１】さらに、バリヤ層８と受光層４との厚さの比率は、特に限定されないが、例えば、１：９９～６０：４０程度であるのが好ましく、１０：９０～４０：６０程度であるのがより好ましい。換言すれば、バリヤ層８と受光層４との全体におけるバリヤ層８の占める厚さの割合は、１～６０％程度であるのが好ましく、１０～４０％程度であるのがより好ましい。これにより、バリヤ層８は、第１の電極３と正孔輸送層５との接触等による短絡を、より確実に防止または抑制することができるとともに、受光層４への光の到達率が低下するのを好適に防止することができる。また、受光層４は、好適に電子を発生することができる。

【０１１２】より具体的には、バリヤ層８の平均厚さ（膜厚）としては、例えば、０．０１～１０μｍ程度であるのが好ましく、０．１～５μｍ程度であるのがより好ましく、０．５～２μｍ程度であるのがさらに好ましい。これにより、前記効果をより向上することができる。

【０１１３】このバリヤ層８の構成材料としては、特に限定されないが、例えば、受光層４の主たる構成材料である酸化チタンの他、例えば、$SrTiO_3$、ＺｎＯ、$SiO_2$、$Al_2O_3$、$SnO_2$のような各種金属酸化物、ＣｄＳ、ＣｄＳｅ、ＴｉＣ、$Si_3N_4$、ＳｉＣ、$B_4N$、ＢＮのような各種金属化合物等の１種または２

種以上を組み合わせて用いることができるが、この中でも、受光層４と同等の電気伝導性を有するものであるのが好ましく、特に、酸化チタンを主とするものがより好ましい。バリヤ層８をこのような材料で構成することにより、受光層４で発生した電子をより効率よく、バリヤ層８へ伝達することができ、その結果、太陽電池１Ａの発電効率をより向上することができる。

【０１１４】このバリヤ層８および電子輸送層４の厚さ方向の抵抗値は、それぞれ、特に限定されないが、バリヤ層８と電子輸送層４との全体における厚さ方向の抵抗値、すなわち、バリヤ層８と電子輸送層４との積層体の厚さ方向の抵抗値は、１００Ω／ｃｍ$^2$以上程度であるのが好ましく、１ｋΩ／ｃｍ$^2$以上程度であるのがより好ましい。これにより、第１の電極３と正孔輸送層５との間でのリーク（短絡）をより確実に防止または抑制することができ、太陽電池１Ａの発電効率の低下を防ぐことができるという利点がある。

【０１１５】また、バリヤ層８と受光層４との界面は、明確でなくても、明確であってもよいが、明確でない（不明確である）のが好ましい。すなわち、バリヤ層８と受光層４とは、一体的に形成され、互いに部分的に重なっているのが好ましい。これにより、バリヤ層８と受光層４との間での電子の伝達を、より確実に（効率よく）行うことができる。

【０１１６】さらに、バリヤ層８と受光層４とは、同一の組成の材料（例えば、二酸化チタンを主とする材料）を用いて作成し、それらの空孔率のみが異なる構成、すなわち、受光層４の一部が、前記バリヤ層８として機能するような構成であってもよい。

【０１１７】この場合、受光層４は、その厚さ方向に、密な部分と粗な部分とを有し、このうち、密な部分がバリヤ層８として機能する。

【０１１８】また、この場合、密な部分は、受光層４の第１の電極３側に形成されているのが好ましいが、厚さ方向の任意の位置に形成することもできる。

【０１１９】また、この場合、受光層４は、密な部分で粗な部分を挟んだ部分を有する構成のものや、粗な部分で密な部分を挟んだ部分を有する構成のもの等であってもよい。

【０１２０】このような太陽電池１Ａでは、受光層４への光の入射角が９０°での光電変換効率を$R_{90}$とし、光の入射角が５２°での光電変換効率を$R_{52}$としたとき、$R_{52}/R_{90}$が０．８以上程度となるような特性を有しているのが好ましく、０．８５以上程度であるのがより好ましい。このような条件を満たすということは、受光層４が光に対する指向性が低い、すなわち、等方性を有するということである。したがって、このような太陽電池１Ａは、太陽の日照時間のほぼ全域に渡って、より効率良く発電することができる。

【０１２１】さらに、太陽電池１Ａでは、第１の電極３が正、第２の電極６（正孔輸送層５）が負となるようにして、０．５Ｖの電圧を印加したとき、その抵抗値が、例えば、１００Ω／ｃｍ$^2$以上程度となる特性を有するのが好ましく、１ｋΩ／ｃｍ$^2$以上程度となる特性を有するのがより好ましい。このような特性を有するということは、太陽電池１Ａでは、第１の電極３と正孔輸送層５との間での接触等による短絡（リーク）が好適に防止または抑制されていることを示すものである。よって、このような太陽電池１Ａでは、発電効率（光電変換効率）をより向上することができる。

【０１２２】このような太陽電池１Ａは、例えば、次のようにして製造することができる。まず、例えばソーダガラス等で構成された基板２を用意する。この基板２には、厚さが均一で、たわみのないものが好適に用いられる。

【０１２３】＜１＞　まず、第１の電極３を基板２の上面に形成する。第１の電極３は、例えばＦＴＯ等で構成される第１の電極３の材料を、例えば、蒸着法、スパッタリング法、印刷法等を用いることにより、形成することができる。

【０１２４】＜２＞　次に、バリヤ層８を第１の電極３の上面に形成する。バリヤ層８は、例えば、ゾル・ゲル法、蒸着（真空蒸着）法、スパッタリング法（高周波スパッタリング、ＤＣスパッタリング）、スプレー熱分解法、ジェットモールド（プラズマ溶射）法、ＣＶＤ法等により形成することができるが、この中でも、ゾル・ゲル法により形成するのが好ましい。

【０１２５】このゾル・ゲル法は、その操作が極めて簡単であり、例えば、ディッピング、滴下、ドクターブレード、スピンコート、刷毛塗り、スプレー塗装、ロールコーター等の各種塗布法と組み合わせて用いることにより、大掛かりな装置も必要とせず、好適にバリヤ層８を膜状（厚膜および薄膜）に形成することができる。

【０１２６】また、塗布法によれば、例えばマスク等を用いて、マスキングを行うことにより、所望のパターン形状のバリヤ層８を容易に得ることができる。

【０１２７】このゾル・ゲル法としては、バリヤ層材料中での後述するチタン化合物（有機または無機）の反応（例えば、加水分解、重縮合等）を許容しない（防止する）方法（以下、「ＭＯＤ（Metal Organic DepositionまたはMetal Organic Decomposition）法」と言う。）、あるいは、これを許容する方法が挙げられるが、特に、ＭＯＤ法を用いるのが好ましい。

【０１２８】このＭＯＤ法によれば、バリヤ層材料中でのチタン化合物（有機または無機）の安定性が維持され、また、バリヤ層８をより容易かつ確実に（再現性よく）、緻密なもの（前記範囲内の空孔率）とすることができる。

【０１２９】特に、チタンテトライソプロポキシド（ＴＰＴ）、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキ



SAMSUNG EX. 1002 - 1760/4148

シド、チタンテトラブトキシドのような化学的に非常に不安定な（分解しやすい）チタンアルコキシド（金属アルコキシド）等の有機チタン化合物を用いて、緻密な$TiO_2$層（本発明のバリヤ層８）を形成する場合には、このＭＯＤ法は最適である。

【０１３０】以下、バリヤ層８のＭＯＤ法による形成方法について説明する。

［バリヤ層材料の調製］例えば、チタンテトライソプロポキシド（ＴＰＴ）、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラブトキシドのようなチタンアルコキシド（金属アルコキシド）等の有機チタン化合物のうちの１種または２種以上組み合わせたものを用いる場合には、まず、この有機チタン化合物（またはこの溶液）を、例えば、無水エタノール、２－ブタノール、２－プロパノール、２－ｎ－ブトキシエタノール等の有機溶媒（またはこれらの混合溶媒）に溶解する。

【０１３１】これにより、有機チタン化合物の前記溶液中の濃度（含有量）を調製（例えば０．１～１０ｍｏｌ／Ｌ程度）して、得られるバリヤ層材料の粘度を調製する。このバリヤ層材料の粘度としては、前記塗布法の種類等により、適宜設定され、特に限定されないが、スピンコートを用いる場合には、好ましくは高粘度（例えば０．５～２０ｃＰ（常温）程度）とされ、スプレーコートを用いる場合には、好ましくは低粘度（例えば０．１～２ｃＰ（常温）程度）とされる。

【０１３２】次に、この溶液に、例えば、四塩化チタン、酢酸、アセチルアセトン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等の前記チタンアルコキシド（金属アルコキシド）を安定化する機能を有する添加物を添加する。

【０１３３】これらの添加物を加えることにより、これらの添加物がチタンアルコキシド中のチタン原子に配位するアルコキシド（アルコキシル基）と置換して、チタン原子に配位する。これにより、チタンアルコキシドの加水分解を抑止して、安定化させる。すなわち、これらの添加物は、チタンアルコキシドの加水分解を抑止する加水分解抑止剤として機能するものである。この場合、この添加物とチタンアルコキシドとの配合比は、特に限定されないが、例えば、モル比で１：２～８：１程度とするのが好ましい。

【０１３４】より具体的には、チタンアルコキシドにジエタノールアミンを配位させた場合、チタンアルコキシドのアルコキシド（アルコキシル基）に換わり（置換して）、チタン原子にジエタノールアミンが２分子配位する。このジエタノールアミンにより置換された化合物は、チタンアルコキシドよりも二酸化チタンを生成する上で安定化した化合物となる。他の場合の組み合わせでも同様である。

【０１３５】これにより、バリヤ層材料（バリヤ層形成用のゾル液：ＭＯＤ用ゾル液）を得る。

【０１３６】また、四塩化チタン（ＴＴＣ）等の無機チタン化合物を用いる場合には、この無機チタン化合物（またはこの溶液）を、無水エタノール、２－ブタノール、２－プロパノール、２－ｎ－ブトキシエタノール等の有機溶媒（またはこれらの混合溶媒）に溶解することにより、有機溶媒がチタンに配位し、添加物を加えないで安定した化合物となる。

【０１３７】さらに、チタンオキシアセチルアセトナート（ＴＯＡ）等の有機チタン化合物を用いる場合には、この有機チタン化合物（またはこの溶液）が単独で安定なものであるので、前記有機溶媒に溶解することで安定したバリヤ層材料を得ることができる。

【０１３８】なお、本発明において、ＭＯＤ法でバリヤ層８を形成する場合には、上述した３つの溶液のうち、次の方法により調整された溶液を用いるのが最適である。すなわち、チタンテトライソプロポキシド（ＴＰＴ）、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラブトキシドのようなチタンアルコキシド等の有機チタン化合物（またはこの溶液）を溶媒で溶解（または希釈）し、この溶液に、四塩化チタン、酢酸、アセチルアセトン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等の添加物を添加する方法により調整された溶液を用いるのが最適である。この方法によれば、チタンアルコキシドのチタン原子に、前記添加物を配位させ、二酸化チタンを生成する上で安定化した化合物を得ることができる。

【０１３９】これによって、化学的に不安定なチタンアルコキシドを、化学的に安定な化合物にすることができる。かかる化合物は、本実施形態のバリヤ層８、すなわち、二酸化チタンを主材料とする緻密なバリヤ層８を形成する場合において、極めて有用である。

【０１４０】［バリヤ層８の形成］第１の電極３の上面に、塗布法（例えば、スピンコート等）により、バリヤ層材料を塗布して膜状に形成する。塗布法としてスピンコートを用いる場合、回転数を５００～４０００ｒｐｍ程度で行うのが好ましい。

【０１４１】次いで、かかる塗膜に対して、熱処理を施す。これにより、有機溶媒を揮発、除去する。この熱処理条件としては、好ましくは５０～２５０℃程度で１～６０分間程度、より好ましくは１００～２００℃程度で５～３０分間程度とされる。

【０１４２】かかる熱処理は、例えば、大気中、窒素ガス中で行うことができる他、例えば、各種不活性ガス、真空、減圧状態（例えば、$1\times10^{-1}$～$1\times10^{-6}$Ｔｏｒｒ）のような非酸化性雰囲気中で行うようにしてもよい。

【０１４３】なお、バリヤ層材料の第１の電極３の上面への塗布は、第１の電極３を加熱しつつ行うようにしてもよい。

【０１４４】さらに、塗膜に対して、前記熱処理より高



SAMSUNG EX. 1002 - 1761/4148

温で熱処理を施す。これにより、塗膜中に残存する有機成分を除去するとともに、二酸化チタン（$TiO_2$）を焼結させ、アモルファスまたはアナターゼ型の結晶構造の二酸化チタンからなるバリヤ層８を形成する。この熱処理条件としては、好ましくは３００～７００℃程度で１～７０分間程度、より好ましくは４００～５５０℃程度で５～４５分間程度とされる。

【０１４５】なお、かかる熱処理の雰囲気は、前記熱処理と同様の雰囲気とすることができる。

【０１４６】以上のような操作を、好ましくは１～２０回程度、より好ましくは１～１０回程度行って、前述したような平均厚さのバリヤ層８を形成する。

【０１４７】この場合、１回の前記操作により得られる塗膜の厚さ（膜厚）は、１００ｎｍ以下程度とするのが好ましく、５０ｎｍ以下程度とするのがより好ましい。このような薄膜を積層してバリヤ層８を形成することにより、バリヤ層８をより均一で密度の高いものとすることができる。また、１回の前記操作により得られる膜厚の調整は、バリヤ層材料の粘度を調製することで、容易に行うことができる。

【０１４８】なお、バリヤ層８の形成に先立って、第１の電極３の上面には、例えば、$O_2$プラズマ処理、ＥＢ処理、有機溶剤（例えばエタノール、アセトン等）での洗浄処理等を行うことにより、第１の電極３の上面に付着した有機物を除去するようにしてもよい。この場合、バリヤ層８を形成する部分を残し、第１の電極３の上面にマスク層を形成し、マスキングしておく。また、このマスク層は、バリヤ層８の形成後に除去するようにしてもよく、太陽電池１Ａの完成後に除去するようにしてもよい。

【０１４９】＜３＞　次に、バリヤ層８の上面に、受光層４を形成する。受光層４は、例えば、ゾル・ゲル法、蒸着法、スパッタリング法等により形成することができるが、この中でも、ゾル・ゲル法により形成するのが好ましい。

【０１５０】このゾル・ゲル法は、その操作が極めて簡単であり、例えば、ディッピング、滴下、ドクターブレード、スピンコート、刷毛塗り、スプレー塗装、ロールコーター等の各種塗布法と組み合わせて用いることにより、大掛かりな装置も必要とせず、好適に受光層４を膜状（厚膜および薄膜）に形成することができる。

【０１５１】また、塗布法によれば、例えばマスク等を用いて、マスキングを行うことにより、所望のパターン形状の受光層４を容易に得ることができる。

【０１５２】この受光層４の形成には、受光層材料の粉末を含有するゾル液を用いるのが好ましい。これにより、受光層４をより容易かつ確実に多孔質とすることができる。

【０１５３】受光層材料の粉末の平均粒径としては、特に限定されないが、例えば、１ｎｍ～１μｍ程度であるのが好ましく、５～５０ｎｍ程度であるのがより好ましい。受光層材料の粉末の平均粒径を前記の範囲内とすることにより、受光層材料の粉末のゾル液中での均一性を向上することができる。また、このように受光層材料の粉末の平均粒径を小さくすることにより、得られる受光層４の表面積（比表面積）をより大きくすることができ、太陽電池１Ａの発電効率の向上に寄与する。

【０１５４】以下に、受光層４の成形方法の一例について説明する。なお、以下の説明では、可視化処理の方法（＜３Ａ＞、＜３Ｂ＞酸素欠陥形成法、＜３Ｃ＞原子置換法）の相違により区別して説明するが、同様の事項については、後に説明するものでは省略する。さらに、酸素欠陥形成法については、＜３Ａ＞酸化チタン粉末に施す場合と、＜３Ｂ＞膜状体に施す場合とに分けて説明する。

【０１５５】＜３Ａ＞：酸素欠陥形成法（酸化チタン粉末に施す場合）

［酸化チタン粉末（受光層材料の粉末）の調製］

＜Ａ０＞　ルチル型の二酸化チタン粉末とアナターゼ型の二酸化チタン粉末とを所定の配合比（ルチル型の二酸化チタン粉末のみの場合も含む）にて、配合し混合しておく。

【０１５６】これらのルチル型の二酸化チタン粉末の平均粒径と、アナターゼ型の二酸化チタン粉末の平均粒径とは、それぞれ異なっていてもよいし、同じであってもよいが、異なっている方が好ましい。なお、酸化チタン粉末全体としての平均粒径は、前述の範囲とする。

【０１５７】また、後述する酸素欠陥形成法による熱処理で、二酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ転移（変化）することを想定している場合には、アナターゼ型の二酸化チタン粉末のみを用いてもよい。

【０１５８】次に、前記配合された酸化チタン粉末に、酸素欠陥形成法による熱処理を施す。このときの熱処理条件としては、水素雰囲気中で、好ましくは温度８００～１２００℃程度で、０．２～３時間程度、より好ましくは温度９００～１２００℃程度で、０．５～１時間程度とされる。

【０１５９】このとき、酸化チタン粉末がアナターゼ型の二酸化チタン粉末を含有している場合、前記の熱処理温度、熱処理時間によっては、アナターゼ型の二酸化チタンは、その結晶構造の一部または全部がルチル型へ転移することがある。

【０１６０】なお、酸素欠陥形成法は、本工程＜Ａ０＞前に、ルチル型の二酸化チタン粉末および／またはアナターゼ型の二酸化チタン粉末に施し、かかる二酸化チタン粉末を配合して、酸化チタン粉末を調製するようにしてもよい。

【０１６１】［ゾル液（受光層材料）の調製］

＜Ａ１＞　まず、例えば、チタンテトライソプロポキシド（ＴＰＴ）、チタンテトラメトキシド、チタンテトラ



SAMSUNG EX. 1002 - 1762/4148

エトキシド、チタンテトラブトキシドのようなチタンアルコキシド、チタンオキシアセチルアセトナート（ＴＯＡ）等の有機チタン化合物や、四塩化チタン（ＴＴＣ）等の無機チタン化合物のうちの１種または２種以上組み合わせたものを、例えば、無水エタノール、２－ブタノール、２－プロパノール、２－ｎ－ブトキシエタノール等の有機溶媒（またはこれらの混合溶媒）に溶解する。

【０１６２】このとき、チタン化合物（有機または無機）の溶液中の濃度（含有量）としては、特に限定されないが、例えば、０．１～３ｍｏｌ／Ｌ程度とするのが好ましい。

【０１６３】次に、必要に応じて、この溶液中に各種添加物を添加する。有機チタン化合物として、例えばチタンアルコキシドを用いる場合には、チタンアルコキシドは、化学的安定性が低いので、例えば、酢酸、アセチルアセトン、硝酸等の添加物を添加するようにする。これにより、チタンアルコキシドを化学的に安定な化合物とすることができる。この場合、この添加物とチタンアルコキシドとの配合比は、特に限定されないが、例えば、モル比で１：２～８：１程度とするのが好ましい。

【０１６４】＜Ａ２＞　次に、この溶液に、例えば、蒸留水、超純水、イオン交換水、ＲＯ水等の水を混合する。この水とチタン化合物（有機または無機）との配合比は、モル比で１：４～４：１程度とするのが好ましい。

【０１６５】＜Ａ３＞　次いで、かかる溶液に、前記工程＜Ａ０＞で調製した酸化チタン粉末を混合して懸濁（分散）液を得る。

【０１６６】＜Ａ４＞　さらに、この懸濁液を前記の有機溶媒（または、混合溶媒）で希釈する。これにより、ゾル液を調製する。この希釈倍率としては、例えば、１．２～３．５倍程度が好ましい。

【０１６７】また、酸化チタン粉末（受光層材料の粉末）のゾル液中の含有量としては、特に限定されないが、例えば、０．１～１０ｗｔ％（重量％）程度であるのが好ましく、０．５～５ｗｔ％程度であるのがより好ましい。これにより、受光層４の空孔率を好適に前記範囲内とすることができる。

【０１６８】［受光層４の形成］

＜Ａ５＞　バリヤ層８を好ましくは加熱しつつ、バリヤ層８の上面に、塗布法（例えば、滴下等）により、ゾル液を塗布して膜状体を得る。この加熱温度としては、特に限定されないが、例えば、８０～１８０℃程度であるのが好ましく、１００～１６０℃程度であるのがより好ましい。

【０１６９】以上のような操作を、好ましくは１～１０回程度、より好ましくは５～７回程度行って、前述したような平均厚さの受光層４を形成する。

【０１７０】次いで、この受光層４に、必要に応じて、例えば、温度２５０～５００℃程度で０．５～３時間程度、熱処理（例えば、焼成等）を施してもよい。

【０１７１】＜Ａ６＞　前記工程＜Ａ５＞で得られた受光層４には、必要に応じて、後処理を行うことができる。

【０１７２】この後処理としては、例えば、形状を整えるための、研削、研磨等のような機械加工（後加工）や、その他、洗浄、化学処理のような後処理等が挙げられる。

【０１７３】＜３Ｂ＞：酸素欠陥形成法（膜状体に施す場合）

［酸化チタン粉末（受光層材料の粉末）の調製］

＜Ｂ０＞　ルチル型の二酸化チタン粉末とアナターゼ型の二酸化チタン粉末とを所定の配合比（ルチル型の二酸化チタン粉末のみの場合も含む）にて、配合し混合しておく。なお、後述する酸素欠陥形成法による熱処理で、二酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ転移（変化）することを想定している場合には、アナターゼ型の二酸化チタン粉末のみを用いてもよい。

【０１７４】［ゾル液（受光層材料）の調製］

＜Ｂ１＞～＜Ｂ４＞　前記工程＜Ａ１＞～＜Ａ４＞と同様の工程を行う。

【０１７５】［受光層４の形成］

＜Ｂ５＞　前記工程＜Ａ５＞と同様の工程を行った後、膜状体に酸素欠陥形成法による熱処理を施して受光層４を得る。この熱処理条件としては、水素雰囲気中で、好ましくは温度８００～１２００℃程度で、０．２～３時間程度、より好ましくは温度９００～１２００℃程度で、０．５～１時間程度とされる。

【０１７６】なお、この場合、前記工程＜Ａ５＞における熱処理（例えば、焼成等）は、この酸素欠陥形成法による熱処理で兼用することもできる。

【０１７７】＜Ｂ６＞　必要に応じて、前記工程＜Ａ６＞と同様の工程を行う。

【０１７８】＜３Ｃ＞：原子置換法

［酸化チタン粉末（受光層材料の粉末）の調製］

＜Ｃ０＞　ルチル型の二酸化チタン粉末とアナターゼ型の二酸化チタン粉末とを所定の配合比（ルチル型の二酸化チタン粉末のみの場合も含む）にて、配合し混合しておく。なお、後述する原子置換法による焼成で、二酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ転移（変化）することを想定している場合には、アナターゼ型の二酸化チタン粉末のみを用いてもよい。

【０１７９】［ゾル液（受光層材料）の調製］

＜Ｃ１＞～＜Ｃ２＞　前記工程＜Ａ１＞～＜Ａ２＞と同様の工程を行う。

【０１８０】＜Ｃ３＞　前記工程＜Ａ３＞と同様の工程において、懸濁液中に、無機増感剤を添加する。

【０１８１】この無機増感剤としては、特に限定されないが、例えば、クロム、バナジウム、ニッケル、鉄、マンガン、銅、亜鉛、ニオブ、またはこれらの酸化物等が



SAMSUNG EX. 1002 - 1763/4148

挙げられ、これらのうちの１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。

【０１８２】また、無機増感剤の含有量としては、特に限定されないが、例えば、酸化チタン粉末（受光層材料の粉末）１ｇに対して、０．１～２．５μｍｏｌ程度であるのが好ましく、０．５～２．０μｍｏｌ程度であるのがより好ましい。

【０１８３】なお、酸化チタン粉末がアナターゼ型の二酸化チタン粉末を含有し、アナターゼ型の二酸化チタンの結晶構造がルチル型へ転移するのを防止したい場合には、焼結助剤を添加するようにする。

【０１８４】焼結助剤としては、融点が９００℃以下の金属酸化物であるのが好ましい。この金属酸化物としては、特に限定されないが、例えば、三酸化モリブデン、三酸化二ビスマス、酸化鉛、酸化パラジウム、三酸化二アンチモン、二酸化テルル、三酸化二タリウム等が挙げられ、これらのうちの１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。

【０１８５】この場合、焼結助剤と酸化チタン粉末（受光層材料の粉末）との配合比としては、特に限定されないが、例えば、体積比で１：９９～４０：６０程度であるのが好ましく、５：９５～２０：８０程度であるのがより好ましい。

【０１８６】これにより、膜状体を、９００℃以下の温度で焼成（焼結）できるので、二酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ転移するのをより確実に防止（抑制）することができる。

【０１８７】＜Ｃ４＞　前記工程＜Ａ４＞と同様の工程を行う。これにより、ゾル液（受光層材料）を調製する。

【０１８８】［受光層４の形成］

＜Ｃ５＞　前記工程＜Ａ５＞と同様の工程を行った後、膜状体を、例えば、大気、窒素ガス、または各種不活性ガス、真空、減圧状態（例えば、$1\times10^{-1}$～$1\times10^{-6}$Ｔｏｒｒ）のような非酸化性雰囲気中で焼成（焼結）する。このときの焼成条件としては、例えば、次のようにすることができる。

【０１８９】①　酸化チタン粉末がアナターゼ型の二酸化チタン粉末を含有しない場合、もしくは、二酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ転移することを想定している場合、好ましくは温度１０００～１２００℃程度で０．５～１０時間程度とされる。

【０１９０】②　二酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ転移することを想定していない（防止したい）場合、好ましくは温度９００℃以下程度で１～２６時間程度とされる。

【０１９１】なお、この場合、前記工程＜Ａ５＞における熱処理（例えば、焼成等）は、この原子置換法による焼成で兼用することもできる。

【０１９２】また、このような原子置換法は、酸化チタン粉末（受光層材料の粉末）の調製前に、ルチル型の二酸化チタン粉末および／またはアナターゼ型の二酸化チタン粉末に施すようにしてもよいし、酸化チタン粉末の調製後に、かかる酸化チタン粉末に施すようにしてもよい。なお、これらの場合、本工程＜Ｃ５＞における原子置換法による焼成は、省略することができる。

【０１９３】＜Ｃ６＞　必要に応じて、前記工程＜Ａ６＞と同様の工程を行う。

【０１９４】また、受光層４は、例えば、次のようにして形成することもできる。以下、受光層４の他の形成方法について説明する。なお、以下の説明では、前記の形成方法との相違点を中心に説明し、同様の事項については、その説明を省略する。また、以下の説明でも、可視化処理の方法（＜３Ａ’＞、＜３Ｂ’＞酸素欠陥形成法、＜３Ｃ’＞原子置換法）の相違により区別して説明するが、同様の事項については、後に説明するものでは省略する。さらに、酸素欠陥形成法については、＜３Ａ’＞酸化チタン粉末に施す場合と、＜３Ｂ’＞膜状体に施す場合とに分けて説明する。

【０１９５】＜３Ａ’＞：酸素欠陥形成法（酸化チタン粉末に施す場合）

［酸化チタン粉末（受光層材料の粉末）の調製］

＜Ａ’０＞　前記工程＜Ａ０＞と同様の工程を行う。

【０１９６】［塗布液（受光層材料）の調製］

＜Ａ’１＞　まず、前記工程で調製した酸化チタン粉末を適当量の水（例えば、蒸留水、超純水、イオン交換水、ＲＯ水等）に懸濁する。

【０１９７】＜Ａ’２＞　次に、かかる懸濁液に、例えば硝酸等の安定化剤を添加し、メノウ製（またはアルミナ製）の乳鉢内で十分に混練する。

【０１９８】＜Ａ’３＞　次いで、かかる懸濁液に、前記の水を加えてさらに混練する。このとき、前記安定化剤と水との配合比は、体積比で好ましくは１０：９０～４０：６０程度、より好ましくは１５：８５～３０：７０程度とし、かかる懸濁液の粘度を、例えば０．２～３０ｃＰ（常温）程度とする。

【０１９９】＜Ａ’４＞　その後、かかる懸濁液に、例えば、最終濃度が０．０１～５ｗｔ％程度となるように界面活性剤を添加して混練する。これにより、塗布液（受光層材料）を調製する。

【０２００】なお、界面活性剤としては、カチオン性、アニオン性、両イオン性、非イオン性のいずれであってもよいが、好ましくは非イオン性のものが用いられる。

【０２０１】また、安定化剤としては、硝酸に代わり、酢酸やアセチルアセトンのような酸化チタンの表面修飾試薬を用いることもできる。

【０２０２】また、塗布液（受光層材料）中には、必要に応じて、例えばポリエチレングリコールのようなバインダー、可塑剤、酸化防止剤等の各種添加物を添加してもよい。



SAMSUNG EX. 1002 - 1764/4148

【０２０３】［受光層４の形成］
＜Ａ’５＞　第１の電極３の上面に、塗布法（例えば、ディッピング等）により、塗布液を塗布・乾燥して膜状体（塗膜）を形成する。また、塗布・乾燥の操作を複数回行って積層するようにしてもよい。これにより、受光層４を得る。
【０２０４】次いで、この受光層４に、必要に応じて、例えば、温度２５０～５００℃程度で０．５～３時間程度、熱処理（例えば、焼成等）を施してもよい。これにより、単に接触するのに止まっていた酸化チタン粉末（受光層材料の粉末）同士は、その接触部位に拡散が生じ、酸化チタン粉末同士がある程度固着（固定）するようになる。
【０２０５】＜Ａ’６＞　前記工程＜Ａ６＞と同様の工程を行う。
【０２０６】＜３Ｂ＞：酸素欠陥形成法（膜状体に施す場合）
［酸化チタン粉末（受光層材料の粉末）の調製］
＜Ｂ’０＞　前記工程＜Ｂ０＞と同様の工程を行う。
【０２０７】［塗布液（受光層材料）の調製］
＜Ｂ’１＞～＜Ｂ’４＞　前記工程＜Ａ’１＞～＜Ａ’４＞と同様の工程を行う。
【０２０８】［受光層４の形成］
＜Ｂ’５＞　前記工程＜Ａ’５＞と同様の工程を行った後、前記工程＜Ｂ５＞と同様にして熱処理を行う。
【０２０９】＜Ｂ’６＞　必要に応じて、前記工程＜Ａ’６＞と同様の工程を行う。
【０２１０】＜３Ｃ’＞：原子置換法
［酸化チタン粉末（受光層材料の粉末）の調製］
＜Ｃ’０＞　前記工程＜Ｃ０＞と同様の工程を行う。
【０２１１】［塗布液（受光層材料）の調製］
＜Ｃ’１＞～＜Ｃ’３＞　前記工程＜Ａ’１＞～＜Ａ’３＞と同様の工程を行う。
【０２１２】＜Ｃ’４＞　前記工程＜Ａ’４＞と同様の工程において、懸濁液中に、前記工程＜Ｃ３＞と同様にして、前記無機増感剤、および、必要に応じて、前記焼結助剤を添加して混練する。これにより、塗布液（受光層材料）を調製する。
【０２１３】［受光層４の形成］
＜Ｃ’５＞　前記工程＜Ａ’５＞と同様の工程を行った後、前記工程＜Ｃ５＞で記載した操作と同様にして焼成を行う。以上のような工程を経て、受光層４が得られる。
【０２１４】＜４＞　次に、受光層４の上面に、正孔輸送層５を形成する。正孔輸送層５は、例えばＣｕＩ等のイオン伝導特性を有する物質を含む正孔輸送層材料（電極材料）を、受光層４の上面に、例えば、ディッピング、滴下、ドクターブレード、スピンコート、刷毛塗り、スプレー塗装、ロールコーター等の各種塗布法により、塗布して形成するのが好ましい。
【０２１５】このような塗布法によれば、正孔輸送層５を受光層４の孔４１内により確実に浸透するようにして形成することができる。
【０２１６】また、塗膜形成後に、かかる塗膜に熱処理を施すようにしてもよいが、正孔輸送層材料の受光層４の上面への塗布は、受光層４を加熱しつつ行うのが好ましい。これにより、より迅速に正孔輸送層５を形成すること、すなわち、太陽電池１Ａの製造時間の短縮に有利である。
【０２１７】この加熱温度としては、好ましくは温度５０～１５０℃程度とされる。なお、塗膜形成後、熱処理を行う場合には、かかる熱処理の前に、塗膜の乾燥を行ってもよい。また、以上のような操作は、複数回繰り返して行うようにしてもよい。
【０２１８】より具体的には、８０℃程度に加熱したホットプレート上に、基板２、第１の電極３、バリヤ層８および受光層４の積層体を設置し、正孔輸送層材料を、受光層４の上面に滴下して、乾燥する。この操作を複数回行って、前述したような平均厚さの正孔輸送層５を形成する。
【０２１９】正孔輸送層材料に用いる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、アセトニトリル、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等の有機溶剤、あるいは、各種水等の１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。
【０２２０】なお、イオン伝導特性を有する物質を溶解する溶媒としては、アセトニトリルが好適に使用される。また、イオン伝導特性を有する物質のアセトニトリル溶液中には、バインダーとして、例えばシアノレジン等のシアノエチル化物を添加するとよい。この場合、イオン伝導特性を有する物質に対しシアノエチル化物を、質量比（重量比）で、５～０．５ｗｔ％で混合（配合）するのが好ましい。
【０２２１】また、正孔輸送層材料は、正孔の輸送効率を向上させる機能を有する正孔輸送効率向上物質を含有しているのが好ましい。正孔輸送層材料がこの正孔輸送効率向上物質を含有していると、正孔輸送層５は、イオン伝導特性の向上により、キャリア移動度がより大きくなる。その結果、正孔輸送層５は、その電気伝導性が向上する。
【０２２２】正孔輸送効率向上物質としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン化アンモニウム等のハロゲン化物が挙げられ、特に、テトラプロピルアンモニウムヨーダイド（ＴＰＡＩ）等のハロゲン化アンモニウムを用いるのが好ましい。正孔輸送効率向上物質として、ハロゲン化アンモニウム、特に、テトラプロピルアンモニウムヨーダイドを用いることにより、正孔輸送層５は、イオン伝導特性がより向上することにより、キャリア移動度がさらに大きくなる。その結果、正孔輸送層５は、その電気伝導性がさらに向上する。



SAMSUNG EX. 1002 - 1765/4148

【０２２３】この正孔輸送効率向上物質の正孔輸送層材料中の含有量は、特に限定されないが、１×１０$^{-4}$～１×１０$^{-1}$ｗｔ％（重量％）程度であるのが好ましく、１×１０$^{-4}$～１×１０$^{-2}$ｗｔ％程度であるのがより好ましい。このような数値範囲内において、前記の効果がさらに顕著となる。

【０２２４】また、正孔輸送層５を、イオン伝導特性を有する物質を主材料として構成する場合には、正孔輸送層材料は、イオン伝導特性を有する物質が結晶化する際に、その結晶サイズが増大するのを抑制する結晶サイズ粗大化抑制物質を含有しているのが好ましい。

【０２２５】この結晶サイズ粗大化抑制物質としては、特に限定されないが、例えば、前述したシアノエチル化物、正孔輸送効率向上物質の他、チオシアン酸塩（ロダン化物）等が挙げられる。また、結晶サイズ粗大化抑制物質は、これらのうちの１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。

【０２２６】なお、チオシアン酸塩としては、例えば、チオシアン酸ナトリウム（ＮａＳＣＮ）、チオシアン酸カリウム（ＫＳＣＮ）、チオシアン酸銅（ＣｕＳＣＮ）、チオシアン酸アンモニウム（$NH_4SCN$）等が挙げられる。

【０２２７】また、結晶サイズ粗大化抑制物質として、正孔輸送効率向上物質を用いる場合には、ハロゲン化アンモニウムが好適である。正孔輸送効率向上物質の中でも、ハロゲン化アンモニウムは、イオン伝導特性を有する物質の結晶サイズが増大するのを抑制する機能が、特に優れている。

【０２２８】ここで、正孔輸送層材料が、この結晶サイズ粗大化抑制物質を含有していないと、イオン伝導特性を有する物質の種類、前述した加熱温度等によっては、イオン伝導特性を有する物質が結晶化する際に、その結晶サイズが大きくなり過ぎ、結晶の体積膨張が過度に進む場合がある。特に、かかる結晶化がバリヤ層８の孔（微少孔）内で生じると、バリヤ層８にクラックが発生し、その結果、正孔輸送層５と第１の電極３との間で、部分的に接触等による短絡が生じる場合がある。

【０２２９】また、イオン伝導特性を有する物質の結晶サイズが大きくなると、イオン伝導特性を有する物質の種類等によっては、受光層４との接触性が低下してしまう場合がある。その結果、受光層４から、イオン伝導特性を有する物質、すなわち、正孔輸送層５が剥離してしまう場合ある。

【０２３０】よって、このような太陽電池は、光電変換効率等のデバイスとしての特性が低下してしまうことがある。

【０２３１】これに対し、正孔輸送層材料が、この結晶サイズ粗大化抑制物質を含有していると、イオン伝導特性を有する物質は、結晶サイズの増大が抑制され、結晶サイズが極小または比較的小さいものとなる。

【０２３２】例えば、ＣｕＩのアセトニトリル溶液中に、チオシアン酸塩を添加すると、飽和状態で溶解しているＣｕＩのうちのＣｕ原子のまわりにチオシアン酸イオン（ＳＣＮ$^-$）が吸着し、Ｃｕ－Ｓ（硫黄、Sulfor）結合が生じる。これにより、飽和状態で溶解しているＣｕＩ分子同士の結合が著しく阻害され、結果として、ＣｕＩの結晶成長を防止することができるので、微細に成長したＣｕＩ結晶を得ることができる。

【０２３３】このようなことから、太陽電池１Ａは、前述したようなイオン伝導特性を有する物質の結晶サイズの粗大化による不都合を好適に抑制することができる。

【０２３４】また、この結晶サイズ粗大化抑制物質の正孔輸送層材料中の含有量としては、特に限定されないが、１×１０$^{-6}$～１０ｗｔ％（重量％）程度であるのが好ましく、１×１０$^{-4}$～１×１０$^{-2}$ｗｔ％程度であるのがより好ましい。このような数値範囲内において、前記の効果がさらに顕著となる。

【０２３５】また、正孔輸送層５を、前述したようなｐ型半導体材料で構成する場合には、このｐ型半導体材料を、例えば、アセトン、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）、エタノール等の各種有機溶媒（またはこれらを含む混合溶媒）に溶解（または懸濁）して、正孔輸送層材料を調製するようにする。この正孔輸送層材料を用いて、前記と同様にして、正孔輸送層５を成膜（形成）する。

【０２３６】＜５＞　次に、第２の電極６を、正孔輸送層５の上面に形成する。第２の電極６は、例えば白金等で構成される第２の電極６の材料を、例えば、蒸着法、スパッタリング法、印刷法等を用いることにより、形成することができる。以上のような工程を経て、太陽電池１Ａが製造される。

【０２３７】次に、太陽電池１Ａの他の製造方法について説明する。図５は、第１実施形態の太陽電池の他の製造方法を説明するための図（受光層と正孔輸送層とを接合する前の状態を示す拡大断面図）である。なお、以下の説明では、図５中、各層（各部材）の上側の面を「上面」、下側の面を「下面」と言う。

【０２３８】以下、太陽電池１Ａの他の製造方法について、前記の製造方法との相違点を中心に説明し、同様の事項については、その説明を省略する。

【０２３９】この方法では、図５に示すように、第２の電極６の下面（一方の面）に正孔輸送層材料を塗付した塗膜の積層体１２Ａと、基板２、第１の電極３および受光層４の積層体１１Ａとを、受光層４と正孔輸送層５とを接触するように接合して、太陽電池１Ａを製造する。

【０２４０】＜１’＞～＜３’＞　前記工程＜１＞～＜３＞と同様の工程を行う。これにより、積層体１１Ａが得られる。

【０２４１】＜４’＞　一方、例えば白金等からなる第２の電極６の一方の面に、正孔輸送層材料を塗付する。



SAMSUNG EX. 1002 - 1766/4148

【０２４２】これは、前記工程＜４＞と同様にして行うことができる。なお、この場合、塗膜への熱処理は省略され、正孔輸送層材料の塗膜は、固化していない状態となっている。これにより、積層体１２Ａが得られる。

【０２４３】以下、この固化してない状態の正孔輸送層材料の塗膜を、正孔輸送層５と言う。

【０２４４】なお、このとき、正孔輸送層５の下面（図５中下側の面）には、複数の凸部５１が形成され、凸凹状態となっている。

【０２４５】＜５’＞　次に、前記積層体１１Ａと、前記積層体１２Ａとを、受光層４と正孔輸送層５とを接触するようにして接合する。

【０２４６】ここで、仮にバリヤ層８が設置されない太陽電池では、特に、受光層４の空孔率（多孔質の度合い）を大きくすると、正孔輸送層５は、各凸部５１から受光層４の孔４１内にめり込み（浸透し）、さらには、受光層４を突き抜けて、各凸部５１のほぼ全て（正孔輸送層５の一部）が第１の電極３と接触してしまうことがある。これにより、このような太陽電池では、漏れ電流が多くなり、発電効率が低下する。

【０２４７】これに対し、太陽電池１Ａでは、バリヤ層（短絡防止手段）８が設けられているので、図５に示す状態から、積層体１２Ａを積層体１１Ａに接近させると、正孔輸送層５は、各凸部５１から、受光層４の孔４１内にめり込む（浸透する）ように進入していく。しかし、正孔輸送層５は、バリヤ層８に到達すると、バリヤ層８により、それ以上、第１の電極３への接近が阻止される。

【０２４８】また、正孔輸送層５が、受光層４の孔４１内に浸透する（埋入する）ようにして、これらを接合することにより、前述したような整流障壁の表面積（形成領域）を増大させることができる。このため、受光層４で発生した正孔の正孔輸送層５への伝達をより効率よく行うことができる。

【０２４９】よって、このような太陽電池１Ａでは、漏れ電流の発生が防止または抑制され、発電効率（光電変換効率）が向上する。

【０２５０】＜第２実施形態＞次に、第２実施形態の太陽電池について説明する。

【０２５１】図６は、第２実施形態の太陽電池の構成を示す断面図、図７は、第２実施形態の太陽電池の製造方法を説明するための図（受光層と正孔輸送層とを接合する前の状態を示す拡大断面図）である。なお、以下の説明では、図６および図７中、各層（各部材）の上側の面を「上面」、下側の面を「下面」と言う。

【０２５２】以下、図６に示す太陽電池１Ｂについて、前記第１実施形態との相違点を中心に説明し、同様の事項については、その説明を省略する。

【０２５３】第２実施形態の太陽電池１Ｂでは、短絡防止手段として、バリヤ層に代わり、スペーサが設けられ、それ以外は、前記第１実施形態の太陽電池１Ａと同様である。

【０２５４】すなわち、第１の電極３と第２の電極６との間には、受光層４と正孔輸送層５とを囲むようにスペーサ７が設置されている。

【０２５５】このスペーサ７は、第１の電極３と正孔輸送層５との間隔を規定する（一定に保持する）ものである。

【０２５６】このようなスペーサ７は、絶縁材料で構成されている。この絶縁材料としては、例えば、紫外線硬化性樹脂のような光硬化性樹脂、エポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂等のうちの１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。

【０２５７】なお、スペーサ７は、第１の電極３と正孔輸送層５との間隔を規定できるものであれば、受光層４および正孔輸送層５の全周を覆うような構成でなくてもよく、例えば、球体、棒状体（例えば、断面形状が円形、楕円形、あるいは、三角形、四角形のような多角形等）等を、これらの周囲に配設するような構成のものであってもよい。

【０２５８】この太陽電池１Ｂは、前記第１実施形態の太陽電池１Ａとほぼ同様の製造工程（第１実施形態の他の製造方法を参照）を経て製造することができ、この場合、最終工程において、基板２、第１の電極３、受光層４およびスペーサ７からなる積層体１１Ｂと、正孔輸送層材料の塗膜（正孔輸送層５）および第２の電極６からなる積層体１２Ｂとを、受光層４と正孔輸送層材料の塗膜とを接触するようにして接合する。

【０２５９】ここで、仮にスペーサ７が設置されない太陽電池では、特に、受光層４の空孔率（多孔質の度合い）を大きくすると、正孔輸送層５は、各凸部５１から受光層４の孔４１内にめり込み（浸透し）、さらには、受光層４を突き抜けて、各凸部５１のほぼ全て（正孔輸送層５の一部）が第１の電極３と接触してしまうことがある。これにより、このような太陽電池では、漏れ電流が多くなり、発電効率が低下する。

【０２６０】これに対し、太陽電池１Ｂでは、スペーサ（短絡防止手段）７が設けられているので、図７に示す状態から、積層体１２Ｂを積層体１１Ｂに接近させると、正孔輸送層５は、各凸部５１から、受光層４の孔４１内にめり込む（浸透する）ように進入していく。しかし、スペーサ７の上面と第２の電極６の下面とが当接すると、それ以上、積層体１２Ｂと積層体１１Ｂとが接近するのが阻止される。このとき、正孔輸送層５は、受光層４の孔４１内に、十分に浸透した状態となる。

【０２６１】また、スペーサ７の平均厚さ（図７中長さＨ）は、正孔輸送層５（凸部５１）が第１の電極３へ接触しない程度の大きさに設定されている。

【０２６２】このようなことから、太陽電池１Ｂでは、正孔輸送層５の第１の電極３への接触が防止または抑制



SAMSUNG EX. 1002 - 1767/4148

SAMSUNG EX. 1002 - 1768/4148



される。よって、このような太陽電池１Ｂでは、漏れ電流の発生が防止または抑制され、発電効率（光電変換効率）が向上する。

【０２６３】このような観点からは、スペーサ７の平均厚さＨと、正孔輸送層５の最大厚さ（図７中長さｈ１）および受光層４の最大厚さ（図７中長さｈ２）とは、例えば、ｈ１＋ｈ２＞Ｈ≧ｈ１なる関係を満たすのが好ましく、１．１ｈ１≧Ｈ≧ｈ１なる関係を満たすのがより好ましい。スペーサ７の平均厚さＨを前記範囲内とすることにより、第１の電極３と正孔輸送層５との間での接触等による短絡を好適に防止または抑制しつつ、正孔輸送層５と受光層４との接触面積を十分に確保することができる。

【０２６４】なお、本実施形態においても、前記第１実施形態で記載したバリヤ層８と同様の構成のバリヤ層を、受光層４の下部（受光層４と第１の電極３との間）に設けることにより、前記効果をより向上することができる。

【０２６５】以上、本発明の光電変換素子を図示の各実施形態に基づいて説明したが、本発明は、これに限定されるものではない。光電変換素子を構成する各部は、同様の機能を発揮し得る任意の構成のものと置換することができる。

【０２６６】本発明の光電変換素子は、前記第１および第２実施形態のうちの、任意の２以上の構成を組み合わせたものであってもよい。

【０２６７】なお、本発明の光電変換素子は、太陽電池のみならず、例えば、光センサー、光スイッチのような、光を受光して電気エネルギーに変換する各種素子（受光素子）に適用することができるものである。

【０２６８】また、本発明の光電変換素子では、光の入射方向は、図示のものとは異なり、逆方向からであってもよい。すなわち、光の入射方向は、任意である。

【０２６９】

【実施例】次に、本発明の具体的実施例について説明する。

【０２７０】（実施例１）次のようにして、図１に示す太陽電池を製造した。

【０２７１】まず、寸法：縦３０ｍｍ×横３５ｍｍ×厚さ１．０ｍｍのソーダガラス基板を用意した。次に、このソーダガラス基板を８５℃の洗浄液（硫酸と過酸化水素水との混合液）に浸漬して洗浄を行い、その表面を清浄化した。

【０２７２】－１－　次に、ソーダガラス基板の上面に、蒸着法により、寸法：縦３０ｍｍ×横３５ｍｍ×厚さ１μｍのＦＴＯ電極（第１の電極）を形成した。

【０２７３】－２－　次に、形成したＦＴＯ電極の上面の縦３０ｍｍ×横３０ｍｍの領域に、バリヤ層を形成した。これは、次のようにして行った。

【０２７４】［バリヤ層材料の調製］まず、チタンテトライソプロポキシド（有機チタン化合物）を、２－ｎ－ブトキシエタノールに０．５ｍｏｌ／Ｌとなるように溶解した。

【０２７５】次いで、この溶液に、ジエタノールアミン（添加物）を添加した。なお、ジエタノールアミンとチタンテトライソプロポキシドとの配合比は、２：１（モル比）となるようにした。

【０２７６】これにより、バリヤ層材料を得た。なお、バリヤ層材料の粘度は、３．３ｃＰ（常温）であった。

【０２７７】［バリヤ層の形成］バリヤ層材料をスピンコート（塗布法）により塗布し、塗膜を得た。なお、このスピンコートは、回転数を１５００ｒｐｍで行った。

【０２７８】次いで、ソーダガラス基板、ＦＴＯ電極および塗膜の積層体を、ホットプレート上に設置して、１６０℃で１０分間、熱処理を施すことにより塗膜を乾燥した。

【０２７９】さらに、かかる積層体を、４８０℃で３０分間、オーブン内で熱処理を施すことにより、塗膜中に残存する有機成分を除去した。かかる操作を１０回繰り返して積層するようにした。

【０２８０】これにより、空孔率が１％未満のバリヤ層を得た。なお、このバリヤ層の平均厚さは、１．２μｍであった。

【０２８１】－３－　次に、バリヤ層の上面（全体）に受光層を形成した。これは、次のようにして行った。

【０２８２】［酸化チタン粉末の調製］水素雰囲気中で、１０００℃で０．５時間、熱処理を行うことにより酸素欠陥形成法を施したルチル型の二酸化チタン粉末と、アナターゼ型の二酸化チタン粉末との混合物からなる酸化チタン粉末を用意した。なお、酸化チタン粉末の平均粒径は、４０ｎｍであり、ルチル型の二酸化チタン粉末とアナターゼ型の二酸化チタン粉末との配合比は、重量比で６０：４０とした。

【０２８３】［ゾル液（受光層材料）の調製］まず、チタンテトライソプロポキシドを、２－プロパノールに１ｍｏｌ／Ｌとなるように溶解した。

【０２８４】次いで、この溶液に、酢酸（添加物）と、蒸留水とを混合した。なお、酢酸とチタンテトライソプロポキシドとの配合比は、１：１（モル比）となるように、また、蒸留水とチタンテトライソプロポキシドとの配合比は、１：１（モル比）となるようにした。

【０２８５】次いで、かかる溶液に、調製した酸化チタン粉末を混合した。さらに、この懸濁液を２－プロパノールで２倍に希釈した。これにより、ゾル液（受光層材料）を調製した。なお、酸化チタン粉末のゾル液中の含有量を、３ｗｔ％とした。

【０２８６】［受光層の形成］ソーダガラス基板、ＦＴＯ電極およびバリヤ層の積層体を、１４０℃に加熱したホットプレート上に設置し、バリヤ層の上面に、ゾル液（受光層材料）を滴下（塗布法）し、乾燥した。この操

作を７回繰り返し行って積層するようにした。
【０２８７】これにより、空孔率が３６％の受光層を得た。なお、この受光層の平均厚さは、８．５μｍであった。
【０２８８】なお、バリヤ層と受光層との全体における厚さ方向の抵抗値は、１ｋΩ／ｃｍ²以上であった。
【０２８９】－４－　次いで、ソーダガラス基板、ＦＴＯ電極および受光層の積層体を、８０℃に加熱したホットプレート上に設置し、受光層の上面に、ＣｕＩのアセトニトリル溶液（正孔輸送層材料）を滴下し、乾燥した。この操作を繰り返し行って積層するようにして、寸法：縦３０ｍｍ×横３０ｍｍ×厚さ３０μｍのＣｕＩ層（正孔輸送層）を形成した。
【０２９０】なお、アセトニトリル溶液中には、正孔輸送効率向上物質として、テトラプロピルアンモニウムヨーダイドを１×１０⁻³ｗｔ％となるように添加した。
【０２９１】また、アセトニトリル溶液中には、ＣｕＩのバインダーとして、シアノレジン（シアノエチル化物）を添加した。なお、ＣｕＩとシアノレジンとが、質量比（重量比）で、９７：３となるように配合した。
【０２９２】さらに、アセトニトリル溶液中には、結晶サイズ粗大化抑制物質として、チオシアン酸ナトリウム（ＮａＳＣＮ）を１×１０⁻³ｗｔ％となるように添加した。
【０２９３】－５－　次いで、ＣｕＩ層の上面に、蒸着法により、寸法：縦３０ｍｍ×横３０ｍｍ×厚さ０．１ｍｍの白金電極（第２の電極）を形成した。
【０２９４】（実施例２）以下に示すバリヤ層材料を用いて、バリヤ層の形成における操作を２回繰り返したこと、および、以下に示す酸化チタン粉末を用いたこと以外は、前記実施例１と同様にして太陽電池を製造した。
【０２９５】－２－　バリヤ層の形成
［バリヤ層材料の調製］まず、四塩化チタン（無機チタン化合物）を、無水エタノールに１．０ｍｏｌ／Ｌとなるように溶解した。
【０２９６】これにより、バリヤ層材料を得た。なお、バリヤ層材料の粘度は、１．２ｃＰ（常温）であった。
【０２９７】また、得られたバリヤ層は、空孔率が１％未満であり、平均厚さが２．０μｍであった。
【０２９８】－３－　受光層の形成
［酸化チタン粉末の調製］ルチル型の二酸化チタン粉末と、アナターゼ型の二酸化チタン粉末との混合物からなる酸化チタン粉末を用意した。なお、酸化チタン粉末の平均粒径は、４０ｎｍであり、ルチル型の二酸化チタン粉末とアナターゼ型の二酸化チタン粉末との配合比は、重量比で６０：４０とした。
【０２９９】次いで、酸化チタン粉末に、水素雰囲気中で、１０００℃で０．５時間、熱処理を行うことにより酸素欠陥形成法を施した。
【０３００】なお、得られた受光層は、空孔率が３４％であり、平均厚さが７．５μｍであった。
【０３０１】また、得られた受光層には、ルチル型の二酸化チタンとアナターゼ型の二酸化チタンとが、７０：３０で存在した。
【０３０２】また、バリヤ層と受光層との全体における厚さ方向の抵抗値は、１ｋΩ／ｃｍ²以上であった。
【０３０３】（実施例３）以下に示すバリヤ層材料を用いて、バリヤ層の形成における操作を３回繰り返したこと、および、酸化チタン粉末に代わり、膜状体（塗膜）に酸素欠陥形成法を施したこと以外は、前記実施例１と同様にして太陽電池を製造した。
【０３０４】－２－　バリヤ層の形成
［バリヤ層材料の調製］まず、チタンオキシアセチルアセトナート（有機チタン化合物）を、２－ブタノールに１．５ｍｏｌ／Ｌとなるように溶解した。
【０３０５】これにより、バリヤ層材料を得た。なお、バリヤ層材料の粘度は、１．５ｃＰ（常温）であった。
【０３０６】なお、得られたバリヤ層は、空孔率が１％未満であり、平均厚さが３．４μｍであった。
【０３０７】－３－　受光層の形成
［ゾル液（受光層材料）の調製］前記実施例１と同様にしてゾル液（受光層材料）を調製した。
【０３０８】なお、膜状体（塗膜）に対して酸素欠陥形成法を施すため、酸化チタン粉末への酸素欠陥形成法による熱処理は、省略した。
【０３０９】［受光層の形成］前記実施例１と同様にして膜状体（塗膜）を形成し、次いで、膜状体に、水素雰囲気中で、１０００℃で０．５時間、熱処理（酸素欠陥形成法）を行うことにより受光層を得た。
【０３１０】なお、得られた受光層は、空孔率が３２％であり、平均厚さが６．７μｍであった。
【０３１１】また、得られた受光層には、ルチル型の二酸化チタンとアナターゼ型の二酸化チタンとが、７５：２５で存在した。
【０３１２】また、バリヤ層と受光層との全体における厚さ方向の抵抗値は、１ｋΩ／ｃｍ²以上であった。
【０３１３】（実施例４）以下に示すバリヤ層材料を用いて、バリヤ層の形成における操作を５回繰り返したこと、および、酸素欠陥形成法に代わり、原子置換法を用いたこと以外は、前記実施例３と同様にして太陽電池を製造した。
【０３１４】　２　　バリヤ層の形成
［バリヤ層材料の調製］まず、チタンテトライソプロポキシド（有機チタン化合物）を、２－プロパノールに２．０ｍｏｌ／Ｌとなるように溶解した。
【０３１５】次いで、この溶液に、酢酸（添加物）を添加した。なお、酢酸とチタンテトライソプロポキシドとの配合比は、１：１（モル比）となるようにした。
【０３１６】これにより、バリヤ層材料を得た。なお、バリヤ層材料の粘度は、１．７ｃＰ（常温）であった。



SAMSUNG EX. 1002 - 1769/4148

【０３１７】なお、得られたバリヤ層は、空孔率が１％未満であり、平均厚さが４．５μｍであった。

【０３１８】－３－　受光層の形成

［ゾル液（受光層材料）の調製］前記実施例１と同様にして調製した希釈前の懸濁液に、三酸化二クロム（無機増感剤）および三酸化モリブデン（焼結助剤）とを混合し、かかる懸濁液を希釈することによりゾル液（受光層材料）を調製した。なお、三酸化二クロムおよび三酸化モリブデンの配合比は、以下の通りである。

【０３１９】＜三酸化二クロム＞　酸化チタン粉末１ｇに対して、０．９μｍｏｌ

＜三酸化モリブデン＞　酸化チタン粉末：三酸化モリブデン＝９０：１０（体積比）

【０３２０】［受光層の形成］前記実施例３と同様にして膜状体（塗膜）を形成し、次いで、膜状体を、大気中で、８００℃で３時間焼成することにより、受光層を得た。

【０３２１】なお、得られた受光層は、空孔率が３３％であり、平均厚さが６．９μｍであった。

【０３２２】また、バリヤ層と受光層との全体における厚さ方向の抵抗値は、１ｋΩ／ｃｍ$^2$以上であった。

【０３２３】（実施例５）バリヤ層に代わり、スペーサを有する図６に示す太陽電池（光電変換素子）を、前記実施例１と同様にして製造した。

【０３２４】－０’－、－１’－　前記実施例１の工程－０－および－１－と同様にして行った。

【０３２５】－２’－　次に、形成したＦＴＯ電極の上面の縦３０ｍｍ×横３０ｍｍの領域に、受光層を形成した。これは、前記実施例１の工程－３－と同様にして行った。

【０３２６】これにより、空孔率が３４％の受光層を得た。なお、この受光層の最大厚さは、１０．５μｍであった。また、受光層の厚さ方向の抵抗値は、２０Ω／ｃｍ$^2$であった。

【０３２７】－３’－　次に、受光層の外縁部を、エポキシ樹脂（スペーサの材料）で囲んだ後、固化させた。

【０３２８】これにより、ソーダガラス基板、ＦＴＯ電極、受光層およびスペーサの積層体を得た。なお、このスペーサの平均厚さは、３１．０μｍであった。

【０３２９】－４’－　次に、白金電極（第２の電極）の一方の面の縦３０ｍｍ×横３０ｍｍの領域に、ＣｕＩのアセトニトリル溶液（正孔輸送層材料）を塗付した。これは、前記実施例１の工程－５－と同様にして行ったが、熱処理を省略した。

【０３３０】これにより、白金電極とＣｕＩ塗膜（ＣｕＩ層）の積層体を得た。なお、このＣｕＩ層の最大厚さは、３０．１μｍであった。

【０３３１】－５’－　次に、前記積層体同士を、受光層とＣｕＩ層とを接触するようにして接合した。

【０３３２】（比較例）バリヤ層（短絡防止手段）を省略したこと以外は、前記実施例１と同様にして太陽電池を製造した。

【０３３３】なお、得られた受光層は、空孔率が３４％であり、平均厚さが１０．２μｍであった。また、受光層の厚さ方向の抵抗値は、２０Ω／ｃｍ$^2$であった。

【０３３４】（評価１）実施例１～５および比較例において製造した太陽電池において、ＦＴＯ電極が正、白金電極が負となるようにして、０．５Ｖの電圧を印加したときの、抵抗値を、それぞれ測定した。

【０３３５】（評価２）実施例１～５および比較例において製造した太陽電池に、それぞれ、人工太陽灯の光を照射し、このときの光電変換効率を測定した。なお、受光層への光の入射角度は、９０°と５２°に設定し、光の入射角度が９０°のときの光電変換効率を$R_{90}$とし、５２°のときの光電変換効率を$R_{52}$とした。これらの評価１および評価２の結果を表１に示す。

【０３３６】

【表１】

表1

| | バリヤ層 | | 受光層 | | 評価1（抵抗値）の結果［Ω／ｃｍ$^2$］ | 評価2（光電変換効率）の結果 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 平均厚さ［μｍ］ | 空孔率［％］ | 平均厚さ［μｍ］ | 空孔率［％］ | | $R_{90}$［％］ | $R_{52}$［％］ | $R_{52}/R_{90}$ |
| 実施例１ | １．２ | １未満 | ８．５ | ３６ | １０００以上 | ４．３ | ３．８ | ０．８８ |
| 実施例２ | ２．０ | １未満 | ７．５ | ３４ | １０００以上 | ４．０ | ３．５ | ０．８８ |
| 実施例３ | ３．４ | １未満 | ６．７ | ３２ | １０００以上 | ３．６ | ３．１ | ０．８６ |
| 実施例４ | ４．５ | １未満 | ６．９ | ３３ | １０００以上 | ３．９ | ３．３ | ０．８５ |
| 実施例５ | バリヤ層に代わり、スペーサを有する | | １０．５* | ３４ | １０００以上 | ３．８ | ３．３ | ０．８７ |
| 比較例 | — | | １０．２ | ３４ | ２０ | ０ | ０ | — |

＊：受光層の最大厚さを示す。



SAMSUNG EX. 1002 - 1770/4148

【０３３７】表１に示す結果から、短絡防止手段（バリヤ層またはスペーサ）を有する太陽電池（実施例１～５）では、ＦＴＯ電極とＣｕ１層との間での接触等による短絡が好適に防止または抑制され、光電変換効率に優れるものであった。

【０３３８】これに対し、バリヤ層（短絡防止手段）を省略した比較例の太陽電池では、光電変換効率に劣るものであった。

【０３３９】比較例において光電変換効率が劣るのは、評価１の結果からも明らかなように、ＦＴＯ電極とＣｕＩ層との間での短絡（接触）による漏れ電流の発生が原因であると考えられる。

【０３４０】また、実施例１～５の太陽電池は、いずれも、$R_{52}/R_{90}$が０．８５以上であり、このことは、実施例１～５の太陽電池が、光に対する指向性がより低いことを示すものであった。

【０３４１】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、短絡防止手段を設けたことにより、第１の電極と正孔輸送層との間での接触等による短絡を好適に防止または抑制しつつ、効率よく電子を発生することができ、その結果、極めて優れた光電変換効率が得られる。

【０３４２】受光層材料の粉末を含有するゾル液を用いるゾル・ゲル法を用いることにより、受光層をより容易かつ確実に形成することができる。

【０３４３】また、短絡防止手段としてバリヤ層を設ける場合には、ＭＯＤ法を用いることにより、バリヤ層をより容易かつ確実に形成することができる。また、本発明の光電変換素子は、製造が容易であり、安価に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明の光電変換素子を太陽電池に適用した場合の第１実施形態を示す部分断面図である。

【図２】　第１実施形態の太陽電池の厚さ方向の中央部付近の断面を示す拡大図である。

【図３】　受光層の断面を示す部分拡大図である。

【図４】　図１に示す太陽電池回路の等価回路を示す図である。

【図５】　第１実施形態の太陽電池の他の製造方法を説明するための図（受光層と正孔輸送層とを接合する前の状態を示す拡大断面図）である。

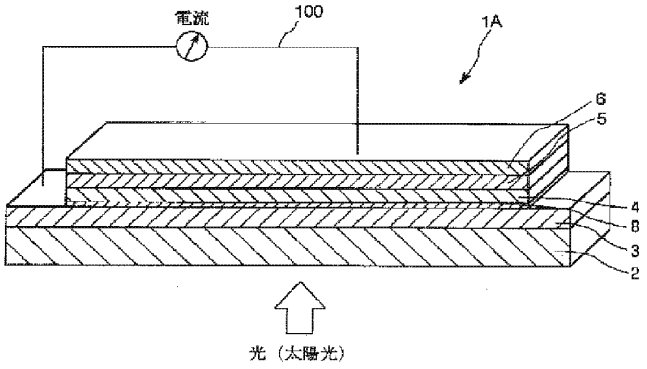
【図６】　第２実施形態の太陽電池の構成を示す断面図である。

【図７】　第２実施形態の太陽電池の製造方法を説明するための図（受光層と正孔輸送層とを接合する前の状態を示す拡大断面図）である。

【符号の説明】

１Ａ、１Ｂ……太陽電池　２……基板　３……第１の電極　４……受光層　４１……孔　５……正孔輸送層　５１……凸部　６……第２の電極　７……スペーサ　８……バリヤ層　１１Ａ……積層体　１２Ａ……積層体　１１Ｂ……積層体１２Ｂ……積層体　１００……外部回路　２００……ダイオード

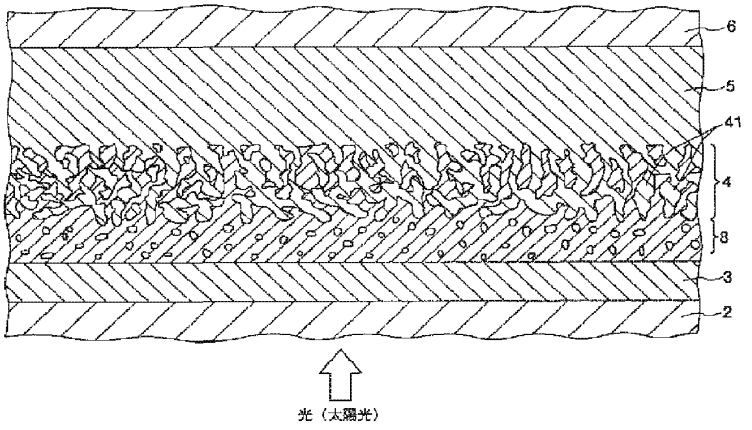
【図１】



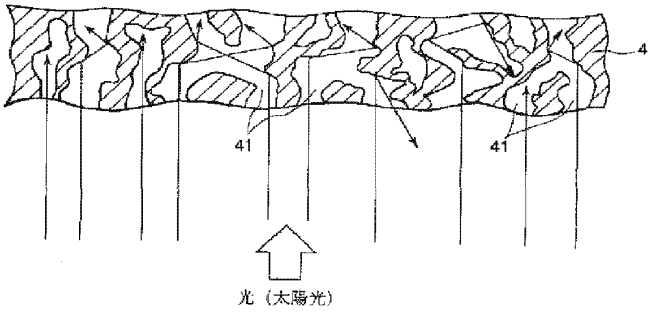



SAMSUNG EX. 1002 - 1771/4148

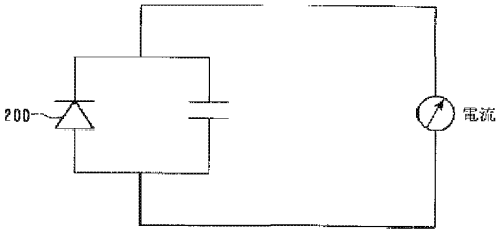
【図2】




【図3】



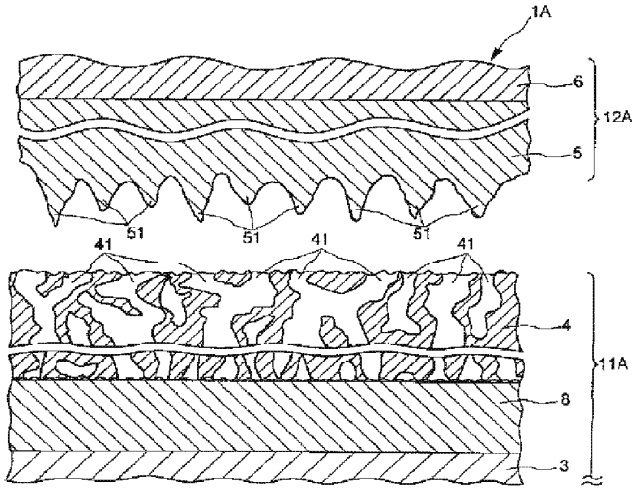

【図4】



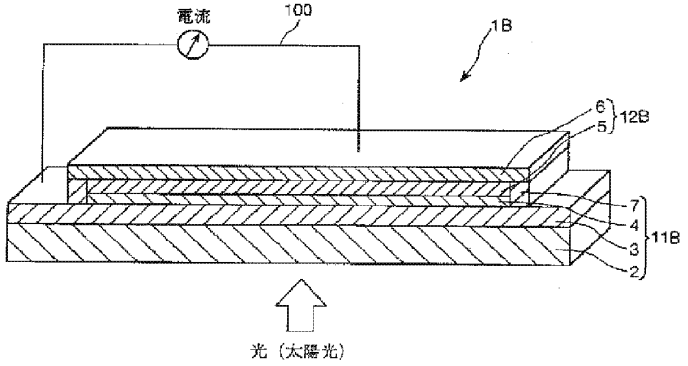



SAMSUNG EX. 1002 - 1772/4148

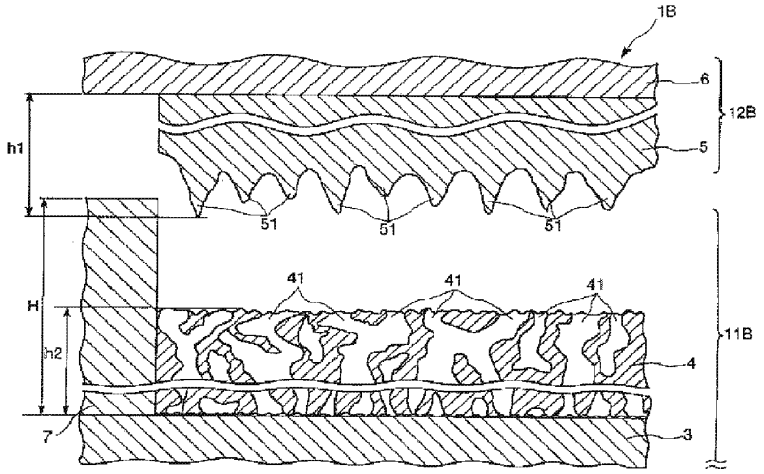
【図5】




【図6】



【図7】




---

フロントページの続き

Ｆターム(参考)　5F051 AA14
5H032 AA06 AS06 AS07 AS09 AS16
BB00 BB05 CC16 EE03 EE06
HH01 HH04 HH08

Espacenet

## Bibliographic data: JP2004273886 (A) — 2004-09-30

# CRYSTALLINE THIN FILM SEMICONDUCTOR DEVICE AND PHOTOVOLTAIC DEVICE

**Inventor(s):** OKA FUMITO; MURAMATSU SHINICHI; SASAKI TADASHI ± (OKA FUMITO, ; MURAMATSU SHINICHI, ; SASAKI TADASHI)

**Applicant(s):** HITACHI CABLE ± (HITACHI CABLE LTD)

**Classification:** **- international:** ***H01L21/20; H01L31/04;*** (IPC1-7): H01L21/20; H01L31/04
**- cooperative:** Y02E10/50

**Application number:** JP20030064570 20030311

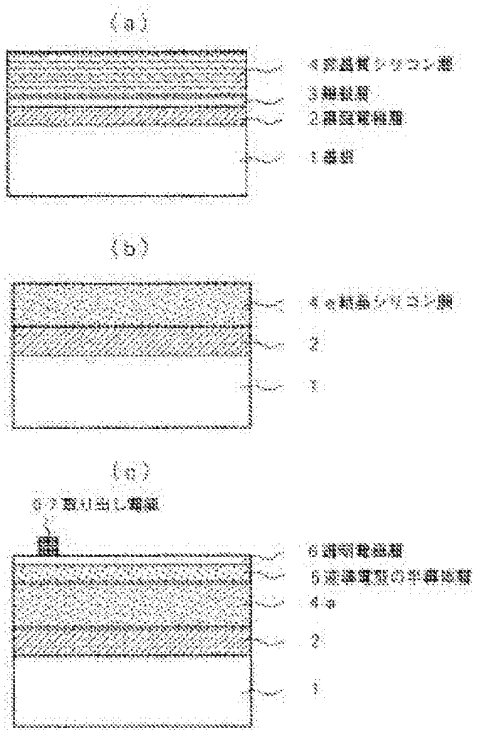
**Priority number (s):** JP20030064570 20030311

## Abstract of JP2004273886 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a large-area crystalline thin film semiconductor device, such as the solar cell etc., that can achieve conversion efficiency of >10%. ;SOLUTION: The crystalline thin film semiconductor device is constituted by forming a conductive electrode layer 02 on the partial or whole surface of a substrate 1, a barrier layer 3 on the electrode layer 2 to restrict the diffusion of the substance constituting the electrode layer 2, and a non-single-crystal layer 4 on the barrier layer 3. The non-single-crystal layer 4 is changed to a crystalline layer by annealing the layer 4 with a laser beam or lamp or the semiconductor layer 4a is formed in a crystalline layer. ;COPYRIGHT: (C)2004,JPO&NCIPI


SIONYX1403000020.0064

SAMSUNG EX. 1002 - 1775/4148





SIONYX1403000020.0065

SAMSUNG EX. 1002 - 1776/4148

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-273886
(P2004-273886A)
(43)公開日　平成16年9月30日(2004.9.30)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|
| H01L 21/20 | H01L 21/20 | | 5F051 |
| H01L 31/04 | H01L 31/04 | X | 5F052 |

審査請求 未請求　請求項の数 12　OL　（全 11 頁）

(21)出願番号　特願2003-64570 (P2003-64570)
(22)出願日　平成15年3月11日 (2003.3.11)

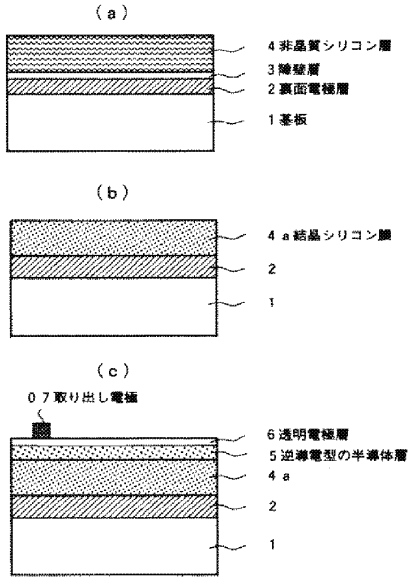
（出願人による申告）国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成１４年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電技術研究開発（革新的次世代太陽光発電システム技術研究開発ラテラル結晶化薄膜シリコン太陽電池の研究開発）」委託研究、産業活力再生特別措置法第３０条の適用を受けるもの）

(71)出願人　000005120
日立電線株式会社
東京都千代田区大手町一丁目６番１号
(74)代理人　100116171
弁理士　川澄　茂
(72)発明者　岡　史人
東京都千代田区大手町一丁目６番１号　日立電線株式会社内
(72)発明者　村松　信一
東京都千代田区大手町一丁目６番１号　日立電線株式会社内
(72)発明者　佐々木　唯
東京都千代田区大手町一丁目６番１号　日立電線株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】結晶薄膜半導体装置および光起電力装置

(57)【要約】
【課題】変換効率１０％を超える変換効率を達成できる太陽電池等の大面積結晶薄膜半導体装置を作製可能とする。
【解決手段】基板１上の一部もしくは全部に導電性をもつ電極層０２が形成され、その上部に電極層２を構成する物質の拡散を制限することを目的として形成された障壁層３が形成され、その上部に非単結晶層４が形成され、該非単結晶層４をレーザーもしくはランプによってアニールすることで、該非単結晶層が結晶性に変化されるか、もしくは結晶性が変化されてなる半導体層４ａを有する構造とする。
【選択図】　図１




SIONYX1403000020.0066

SAMSUNG EX. 1002 - 1777/4148

【特許請求の範囲】
【請求項1】
基板上の一部もしくは全部に導電性をもつ電極層が形成され、その上部に電極層を構成する物質の拡散を制限することを目的として形成された障壁層が形成され、その上部に非単結晶層が形成され、該非単結晶層をレーザーもしくはランプによってアニールすることで、該非単結晶層が結晶性に変化されるか、もしくは結晶性が変化されてなる半導体層を有することを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項2】
請求項１記載の結晶薄膜半導体装置において、
上記半導体層の非単結晶層が、連続的な出力を持つレーザーもしくはランプによりアニールされていることを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項3】
請求項１又は２記載の結晶薄膜半導体装置において、
上記半導体層が、上記電極層と電気的に接触していることを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項4】
請求項１～３のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、
上記電極層の全部又は一部が、Ａｌもしくはその化合物によって構成されていることを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項5】
請求項１～４のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、
上記半導体層が多結晶であることを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項6】
請求項５記載の結晶薄膜半導体装置において、
上記半導体層は、基板の上部から見た場合、該半導体層の表面のある１点から半径がその膜厚以上の領域内において、結晶粒界が存在しない場所が存在し、且つその点における断面方向を横切る結晶粒界が存在しないことを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項7】
請求項５記載の結晶薄膜半導体装置において、
上記多結晶の半導体層は、結晶粒界の８０％以上が、上記レーザーもしくはランプを走査させた方向に並行かもしくは並行方向に対して４５度以内の方向をなしていることを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項8】
請求項１～７のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、
上記半導体層の上部の全部もしくは少なくとも一部に、該半導体層と異なる導電型を持つ単結晶又は非単結晶の第二の半導体層が形成されていることを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項9】
請求項８記載の結晶薄膜半導体装置において、
上記第二の半導体層の上部に、可視光に対して透明である導電性の反射防止層が形成されており、その反射防止層の上部の一部に電極が形成されていることを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項10】
請求項１～９のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、
上記電極層がＡｌ、Ａｇ、Ｓｂ、Ｎｉ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｐｔ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｃｕ、Ａｕ、Ｆｅ又はW、もしくは、これらの元素を含んだ化合物から成ることを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項11】
請求項１～１０のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、
上記障壁層が、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化窒化シリコン、ＩＴＯ、酸化亜鉛、酸

SIONYX1403000020.0067

SAMSUNG EX. 1002 - 1778/4148

化錫を主成分とする物質のいずれかから成ることを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項12】
請求項１～１１のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置を用いて構成したことを特徴とする光起電力装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、半導体素子基板、半導体素子等の結晶薄膜半導体装置および光起電力装置に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
近年、非導電性の異種基板上、例えばガラス基板上等にシリコン結晶薄膜を形成する研究が盛んに行なわれている。このガラス基板上に形成したシリコン結晶薄膜の用途は広く、液晶デバイス用ＴＦＴ、薄膜光電変換素子などに用いることができる。
【０００３】
薄膜太陽光発電素子は、安価な基板上に低温プロセスで良好な結晶性をもつ結晶シリコン薄膜を形成し、これを光電変換装置に用いて、低コスト化と高性能化を図るものである。この結晶シリコン薄膜を光電変換素子に用いることによって、非晶質シリコン光電変換素子で問題となっている光劣化が観測されず、さらに非晶質光電変換素子では感度のない、長波長光をも電気的エネルギーに変換することができる。この技術は光電変換素子のみではなく、光センサ等の光電変換装置への応用も可能であると期待されている。
【０００４】
このシリコン結晶光電変換素子は、一般的にプラズマＣＶＤによって直接結晶シリコン薄膜を堆積させる手法が用いられている。この手法によって、基板上に低温で結晶シリコンが形成され得ることが知られており、低コスト化に有効であるとされている。
【０００５】
この手法においては、プラズマＣＶＤ形成条件としては、水素でシラン系原料ガスを１５倍程度以上に希釈し、プラズマ反応室内圧力を１０ｍＴｏｒｒ－１０Ｔｏｒｒ、基板温度を１５０℃～５５０℃、望ましくは４００℃以下の範囲内に制御して成膜する。これによって結晶性のシリコン薄膜が基板上に形成される。しかし、この方法では結晶粒径の大きなポリシリコンを形成することは困難であった。また、発電機能の根幹を担うｉ層は、素子構造最適化のためにドーピングを行なうと品質が急激に低下する。これらのことから、低コスト化に有利なシングルセルで１０％を大きく上回る効率を達成することは困難であった。
【０００６】
一方、レーザーの走査によって結晶化する試みも種々検討されており、連続波を用いる方法も既に公報に開示されている（例えば、特許文献１参照。）。この方法は異種基板上に非晶質シリコンを形成し、帯状の連続波光源を走査することで多結晶シリコン層に熔融・結晶化するもので、走査方向に長い結晶粒を成長させることを可能としている。
【０００７】
【特許文献１】
特開平２００１－３５１８６３号公報（段落番号００２４、００３０、図１、図２）
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、高効率な太陽電池を形成しようとした場合、上記した連続波レーザーの走査によって結晶化する方法には、次のような課題がある。
【０００９】
すなわち、このレーザーの走査によって結晶化する方法は、ＴＦＴ（Ｔｈｉｎ　Ｆｉｌｍ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ）を目的に考案されているものである。つまり、横方向デバイスであり、結晶シリコン膜の上下に電極を形成する必要がない。一方、太陽電池等の縦方向



SAMSUNG EX. 1002 - 1779/4148

デバイスは上下に電極を形成する必要がある。

【００１０】

しかるに、非晶質シリコンを電極上に形成し、その後結晶化を行なうと、Ａｌ等の電極材は瞬時にシリコン中に拡散し、デバイスの特性を著しく低下させる。また、高融点材料を用いた場合においても、その融解熱による拡散は逃れられず、特性に悪影響を及ぼす。これは１０％を超える太陽電池を作製するにあたり、致命的であった。

【００１１】

上記の理由より、高効率な太陽電池を形成するにはこれまでの技術では不充分であった。

【００１２】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、変換効率１０％を超える変換効率を達成できる太陽電池等の大面積結晶薄膜半導体装置を容易に作製し得る手段を提供するものである。

【００１３】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明は、次のように構成したものである。

【００１４】

請求項１の発明に係る結晶薄膜半導体装置は、基板上の一部もしくは全部に導電性をもつ電極層が形成され、その上部に電極層を構成する物質の拡散を制限することを目的として形成された障壁層が形成され、その上部に非単結晶層が形成され、該非単結晶層をレーザーもしくはランプによってアニールすることで、該非単結晶層が結晶性に変化されるか、もしくは結晶性が変化されてなる半導体層を有することを特徴とする。

【００１５】

換言すれば、基板上の一部もしくは全部に導電性をもつ電極層（裏面電極層）が形成され、その上部に電極層を構成する物質の拡散を制限することを目的として形成された障壁層が形成され、その上部に半導体層が形成された構造であって、この半導体層が、上記障壁層上に形成された非単結晶層をレーザーもしくはランプによってアニールすることで、結晶性に変化された層であるか、もしくは結晶性が変化された層であることを特徴とする。

【００１６】

請求項２の発明は、請求項１記載の結晶薄膜半導体装置において、上記半導体層の非単結晶層が、連続的な出力を持つレーザーもしくはランプによりアニールされていることを特徴とする。

【００１７】

請求項３の発明は、請求項１又は２記載の結晶薄膜半導体装置において、上記半導体層が、上記電極層（裏面電極層）と電気的に接触していることを特徴とする。

【００１８】

請求項４の発明は、請求項１～３のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、上記電極層の全部又は一部が、Ａｌもしくはその化合物によって構成されていることを特徴とする。

【００１９】

請求項５の発明は、請求項１～４のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、上記半導体層が多結晶であることを特徴とする。

【００２０】

請求項６の発明は、請求項５記載の結晶薄膜半導体装置において、上記半導体層は、基板の上部から見た場合、該半導体層の表面のある１点から半径がその膜厚以上の領域内において、結晶粒界が存在しない場所が存在し、且つその点における断面方向を横切る結晶粒界が存在しないことを特徴とする。

【００２１】

請求項７の発明は、請求項５記載の結晶薄膜半導体装置において、上記多結晶の半導体層は、結晶粒界の８０％以上が、上記レーザーもしくはランプを走査させた方向に並行かもしくは並行方向に対して４５度以内の方向をなしていることを特徴とする。

SIONYX1403000020.0069

SAMSUNG EX. 1002 - 1780/4148

【００２２】
請求項８の発明は、請求項１～７のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、上記半導体層の上部の全部もしくは少なくとも一部に、該半導体層と異なる導電型を持つ単結晶又は非単結晶の第二の半導体層が形成されていることを特徴とする。
【００２３】
請求項９の発明は、請求項８記載の結晶薄膜半導体装置において、上記第二の半導体層の上部に、可視光に対して透明である導電性の反射防止層が形成されており、その反射防止層の上部の一部に電極（取り出し電極）が形成されていることを特徴とする。
【００２４】
請求項１０の発明は、請求項１～９のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、上記電極層（裏面電極層）がＡｌ、Ａｇ、Ｓｂ、Ｎｉ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｐｔ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｃｕ、Ａｕ、ＦｅまたはW、もしくは、これらの元素を含んだ化合物から成ることを特徴とする。
【００２５】
請求項１１の発明は、請求項１～１０のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、上記障壁層が、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化窒化シリコン、ＩＴＯ、酸化亜鉛、酸化錫を主成分とする物質のいずれかから成ることを特徴とする。
【００２６】
請求項１２の発明に係る光起電力装置は、請求項１～１１のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置を用いて構成したことを特徴とする。
【００２７】
＜発明の要点＞
本発明の結晶薄膜半導体装置では、基板上の一部もしくは全部に導電性をもつ電極層が形成され、その上部に電極層を構成する物質の拡散を制限することを目的として形成された障壁層が形成され、その上部に半導体層が形成された構造であって、この半導体層が、上記障壁層上に形成された非単結晶層をレーザーもしくはランプによってアニールすることで、結晶性に変化された層であるか、もしくは結晶性が変化された層である構造とされる。
【００２８】
本発明によれば、非単結晶層に光エネルギーを与え、これを結晶化させた又は結晶性を変化させた半導体層（例えば結晶シリコン膜）とする際に、電極層にもエネルギーが与えられ、これにより電極層を構成する元素が障壁層をつき抜けて結晶シリコン膜の裏面側に僅かに染み出し、電極層と結晶シリコン層が電気的に導通状態となる。そこで、このようにして下部電極を構成した結晶シリコン薄膜を用いることで、太陽電池等、縦型デバイスの高品質な半導体デバイスを形成することができる。
【００２９】
上記の電極層構成元素が、障壁層を突き破って非単結晶層中に侵入する程度つまり濃度は、障壁層の材質と膜厚によって制御される。従って、結晶シリコン層全体に高濃度に分布させることなく、結晶シリコン層の裏面電極近傍のみに拡散を行なうことが可能である。さらに、結晶シリコン層中に拡散した電極材をｐ型のドーパントとして使用することができる。この特徴は、太陽電池のＢＳＦ（Ｂａｃｋ　Ｓｕｒｆａｃｅ　Ｆｉｅｌｄ）に適用できるため、高効率なポリシリコン薄膜太陽電池を作製するには非常に有効である。
【００３０】
上記半導体層は、基板の上部から見た場合、該半導体層の表面のある１点から半径がその膜厚以上の領域内において、結晶粒界が存在しない場所が存在し、且つその点における断面方向を横切る結晶粒界が存在しない、という条件が満たされるエリアについては、下部電極を備えた高品質な薄膜半導体素子として利用することができる。
【００３１】
さらに、このデバイスを太陽電池として構成し光起電力装置を構築するには、上記半導体層の上部に、逆導電型の半導体層（第二の半導体層）を形成すればよく、これによって第



SAMSUNG EX. 1002 - 1781/4148

一の半導体層と逆導電型の第二の半導体層との間に、所望のｐｎ接合が形成される。

【００３２】

【発明の実施の形態】

本発明の結晶薄膜半導体装置は、図１（ａ）～（ｂ）に示すような基本的な構成からなる。まず、電極層（裏面電極層）２を形成された基板１上に、結晶シリコンもしくは非晶質シリコンとは組成が異なる物質によって構成された層（以後障壁層とする）３を形成する。その上部に非晶質シリコン層４のような非単結晶シリコン層（非単結晶層）を形成し、連続的な光線によってエネルギーを与え、非単結晶シリコンを融解し冷却することによって結晶化させ、結晶シリコン膜（半導体層）４ａとする。この結晶化の際、電極層２を構成する元素が障壁層３をつき抜けて結晶シリコン膜４ａの裏面側に僅かに染み出すことによって、電極層２と結晶シリコン層４ａは電気的に導通状態となる。このようにして下部電極を構成した結晶シリコン薄膜を用いて、太陽電池等、縦型デバイスの高品質な半導体デバイスを形成することができる。

【００３３】

まず初めに、導電性もしくは、非導電性の基板１を用意する。この基板上に電極層２を形成する。一例として、電極材にはＡｌ電極を主成分とした電極が適しているが、この他にも導電性を有する金属電極や$SnO_2$、ＩＴＯ等の酸化物透明導電膜、その他導電性を有する電極層であればなんでもよい。この後、障壁層３をこの電極層上に形成する。この障壁層３は、一例として酸化シリコンや窒化シリコンを用いることができる。

【００３４】

この上部に非単結晶層、一例として非晶質シリコン層４を形成する。このデバイスを太陽電池に用いる場合には活性層膜厚に必要となる膜厚分、必要に応じて堆積させる。

【００３５】

その後、レーザーもしくはランプを用いて融解・結晶化（再結晶化）させて、活性層を形成する。このとき、膜中にドーピングを行なう必要がある場合には、非晶質シリコン層４中に予めドーピングを行なう。しかし、必要となれば、結晶化を行なった後に、イオン注入によるドーピングを行なっても良い。

【００３６】

この結晶化に用いる熱源には、レーザーやランプを用いることができるが、より低コストなデバイスを形成するにはレーザーを用いることが望ましい。このレーザーにはさまざまな種類のレーザーを用いることができる。その一例としてＹＡＧレーザー（Ｎｄ：ＹＡＧ）の第二高調波（５３２ｎｍ）がある。ＹＡＧレーザーは、エキシマレーザー等の気体レーザーとは異なり扱いが容易である。また、連続発振が可能であることから、グレインサイズの大きなポリシリコンを形成することができる。

【００３７】

この結晶化の際には、非晶質シリコン層４には、非常に大きなエネルギーが与えられる。そのエネルギーによって障壁層３の下にある電極層２にもエネルギーが加えられる。このエネルギーによって、電極層構成元素が障壁層３を突き破って非晶質シリコン層４中に侵入する。しかしながら、その濃度は障壁層３の材質と膜厚によって制御されることから、結晶シリコン層４ａ全体に高濃度に分布させることなく、結晶シリコン層４ａの裏面極近傍のみに拡散を行なうことが可能である。さらに、結晶シリコン中においてドーパントとなる元素、例えばＡｌを用いることで、結晶シリコン層４ａ中に拡散した電極材をｐ型のドーパントとして使用することができる。この特徴は、太陽電池のＢＳＦ（（Ｂａｃｋ　Ｓｕｒｆａｃｅ　Ｆｉｅｌｄ）に適用できるため、高効率なポリシリコン薄膜太陽電池を作製するには非常に有効である。

【００３８】

以上の方法によって、下部電極を備えた高品質なポリシリコン薄膜半導体素子（図１（ｂ））を形成することができる。

【００３９】

さらに、このデバイスを太陽電池として用いるには、図１（ｃ）に示すように、この結晶



SAMSUNG EX. 1002 - 1782/4148

シリコン薄膜の上部に、逆導電型の半導体層（第二の半導体層）５を形成する必要がある。これによって結晶シリコン膜（第一の半導体層）４ａと逆導電型の半導体層（第二の半導体層）５との間にｐｎ接合が形成されることとなる。

【００４０】

この逆導電型の半導体層５は、ＬＰ－ＣＶＤ（減圧ＣＶＤ）法を用いて、エピタキシャル成長によって形成してもよい。また、Ｐ－ＣＶＤ（プラズマＣＶＤ）法を用いて微結晶シリコンもしくは非晶質シリコンを形成してもよい。さらに、半導体層は必ずしも結晶シリコン半導体である必要はない。良く知られている様に、この部分を微結晶シリコンや非晶質のシリコン系合金（ＳｉＣ、ＳｉＯ、ＳｉＮ）などにしてヘテロ接合とすることもできる。この場合には、ヘテロ接合部でのキャリヤ追返しの効果により、実効的に表面再結合が低減されることが確かめられた。

【００４１】

この上部に透明電極層６と取り出し電極７となる電極層を形成することで、太陽電池構造とすることができる。この透明電極層６は透明性と導電性を有するものであればなんでもよく、例えばＩＴＯ、ＺｎＯ、$SnO_2$ 等を用いることができる。取り出し電極７となる電極層にはＡｌ等の金属を用いると良い。また、場合によっては、直接取り出し電極７を逆導電型の半導体層５上に形成し、取り出し電極部以外の半導体層表面には$SiO_2$ やＳｉｘＮｙ等のパッシベーション膜を形成することも効果的である。

【００４２】

この様にして形成した結晶シリコン薄膜は、太陽電池素子として用いるに適していることはもちろんのことであるが、ＴＦＴ用基板やＭＥＭＳ、ＳＯＩ基板の形成等、結晶シリコン薄膜を用いた半導体装置全般で用いることができる。

【００４３】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。なお、以下の実施例は本発明の一例を示すものであり、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００４４】

［実施例１］

本実施例では、ガラス基板上にＹＡＧレーザーで結晶化した結晶シリコン薄膜を活性層として用いた結晶シリコン薄膜太陽電池の作製を試みた。

【００４５】

まず、ガラス基板上１に電極層２としてＡｌ薄膜を形成し、その上部に障壁０３を形成する。この障壁層３は、本実施例では１０ｎｍの$SiO_2$ を用いた。その上部にＬＰ－ＣＶＤ法を用いて非晶質シリコン層４を１μｍ形成した。この非晶質シリコン層４にはシリコン中ではｐ型のドーパントとなるボロンをドーピングしておく。

【００４６】

本実施例ではドーパントの混入にはＬＰ－ＣＶＤ形成中にドーピングガスであるジボラン（$B_2H_6$）を用いた。この非晶質シリコン層４の形成には、ＬＰ－ＣＶＤのみならず、非晶質シリコンを形成できる方法であればどのような方法を用いてもよい。例えば、ｃａｔ－ＣＶＤ（触媒気相化学堆積法）、Ｐ－ＣＶＤ、ＭＢＥ（Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　Ｂｅａｍ　Ｅｐｉｔａｘｙ：分子線エピタキシー）、スパッタリング等の方法が挙げられる。また、ドーピングの方法としては、ドーピングを施さない状態で形成し、その後イオン打ち込みによってドーピングを行なうことも有効である。

【００４７】

この試料に対してＹＡＧレーザー（Ｎｄ：ＹＡＧ）の第二高調波（５３２ｎｍ）を用いて、非晶質シリコン層４の結晶化を行なった。このＹＡＧレーザーを用いた融解・結晶化は、レーザー光を一方方向に操作させることによって結晶化させる周知の方法を用いて結晶化させた。

【００４８】

この結晶化によって、結晶化された薄膜シリコン層４ａは、おおよそ８０％の結晶粒界が

SIONYX1403000020.0072

SAMSUNG EX. 1002 - 1783/4148

レーザーを走査させた方向に対して４５度以内を示す、特徴的な多結晶であった。また、ＳＥＭ観察及びＴＥＭ観察によって、結晶粒内において、膜厚方向には結晶粒界が存在しない薄膜が形成されていること、つまり基板から薄膜表面までが１つのグレインで構成されていることが明らかとなった。これは縦方向デバイスである太陽電池にとっては大きな利点となる。なぜなら、活性層中で発生したキャリアは膜厚方向に走行し、ｐｎ接合まで辿り着くことで電気的エネルギーに変換される。この縦方向に再結合サイトが非常に多く存在する結晶粒界が存在することで、その特性は大幅に低下する。したがって、この縦方向を横切る結晶粒界が存在しない薄膜を形成することは太陽電池の特性上非常に大きな意味がある。

【００４９】

このようにして形成した薄膜上に、さらに図１（ｃ）に示すように、ＬＰ－ＣＶＤを用いてエピタキシャル成長させてｎ型の結晶シリコン層（逆導電型の半導体層：第二の半導体層）５を形成した。この膜厚は５０ｎｍとした。さらに反射防止膜としてＩＴＯ透明導電膜（透明電極層）６を形成し、さらに取り出し用Ａｌ電極（取り出し電極）７を形成して、太陽電池とした。

【００５０】

上記の方法で形成した太陽電池の特性を評価したところ、開放電圧は６２２ｍＶであり、単結晶バルク型シリコン太陽電池に匹敵する開放電圧値が得られた。また、擬似太陽光を照射しない環境下にて得られたＩ－Ｖ特性から、直列抵抗を見積もったところ８００ｍＶ以上の領域において直線的な特性を示し、直列抵抗は０．３Ωｃｍ$^2$と十分に低い値であった。このことから、裏面側の電極層と活性層の間において低い接触抵抗が得られており、レーザーによって結晶化させた結晶シリコン薄膜を太陽電池構造に適用させることができた。

【００５１】

また、ＳＩＭＳ分析（二次イオン分析）により、障壁層３中にはＡｌ元素が多量に混入されていることが分かった。接触抵抗の低下はＡｌが障壁層をファイアースルーしていることによるものである。

【００５２】

また、この実験と平行してガラス基板１の代わりに石英基板を用い、ランプ加熱による結晶化も行なった。その結果、同様に裏面側において十分に低い接触抵抗を得ることが可能であることが確認できた。

【００５３】

［実施例２］

本実施例では、裏面電極層２にＡｇ、障壁層３に$SnO^2$を用いた。実験は実施例１の構造を用い障壁層３の膜厚は２０ｎｍとした。その結果、実施例１と同様に直列抵抗は０．５Ωｃｍ$^2$と十分に低い値であることが分かった。

【００５４】

これと同様に障壁層０３にＩＴＯ、ＺｎＯ、ＳｉＮ、ＳｉＯＮ、$SnO_2$を用いた場合にも、１Ωｃｍ$^2$以下の十分に低い抵抗であることが確認できた。

【００５５】

また、裏面電極層にはＡｌ、Ａｇの他にも、Ｓｂ、Ｎｉ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｐｔ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｃｕ、Ａｕ、Ｆｅ、Ｗを用いた場合にも同様の効果があった。

【００５６】

［実施例３］

第三の実施例を図２に基づいて説明する。

【００５７】

本実施例では裏面電極層にＡｌを用いた。図２（ａ）において、まず、ガラス基板０８上にＡｌ裏面電極層０９を形成し、障壁層１０を$SiO_2$で形成した。その上部にスパッタリングによってノンドープの非晶質シリコン層１１を１μｍ形成した。

【００５８】



SAMSUNG EX. 1002 - 1784/4148

これに実施例１と同様にレーザーを照射して結晶化を行ない、図２（ｂ）に示すノンドープの結晶シリコン層１１ａとした。

【００５９】

その後、この結晶化したｉ層のポリシリコン層１１ａ上に、逆導電型の第二の半導体層であるｎ型の微結晶シリコン層１２を形成し、その上部にＡｌ電極層１３を形成してＩ－Ｖ測定を行ったところ、ｐｎ接合と同様に整流性が認められた。このことから、裏面側のポリシリコン層はＡｌが拡散してｐ型の結晶シリコン層となっていることが確認できた。

【００６０】

また、燐を$1\times10^{17}$（ａｔｏｍ／ｃｍ$^{3}$）の濃度でドーピングした非晶質シリコン層１１を結晶化した場合も同様に整流性を示し、裏面側は高濃度のｐ型にドーピングされていることが分かった。

【００６１】

このことから結晶化させるポリシリコンをｐ型の導電型とした場合には、裏面での再結合を低減するＢＳＦ構造を作製することができ、品質の高い太陽電池素子を作製することが可能であることが分かった。

【００６２】

当然のことであるが、上記の薄膜を用いて縦型デバイスであるバイポーラトランジスタに用いることも有効である。

【００６３】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、次のような優れた効果が得られる。

【００６４】

本発明の結晶薄膜半導体装置は、基板上に電極層、障壁層、半導体層が形成され、この半導体層が、上記障壁層上に形成された非単結晶層をレーザーもしくはランプによってアニールすることで、結晶性に変化された層であるか、もしくは結晶性が変化された層である構造を有する。

【００６５】

この構造によれば、非単結晶層に光線でエネルギーを与え、これを結晶化させ又は結晶性を変化させて半導体層（例えば結晶シリコン膜）とする際に、電極層を構成する元素が障壁層をつき抜けて結晶シリコン膜の裏面側に僅かに染み出し、電極層と結晶シリコン層が電気的に導通状態となる。しかも、電極層構成元素が、障壁層を突き破って非単結晶層中に侵入する程度、つまり濃度は、障壁層の材質と膜厚によって制御されるため、結晶シリコン層全体に高濃度に分布させることなく、結晶シリコン層の裏面極近傍のみに拡散を行なうことが可能である。さらに、結晶シリコン層中に拡散した電極材をドーパントとして使用することができる。

【００６６】

従って、本発明によれば、上記下部電極を構成した結晶シリコン薄膜を用いて、太陽電池等の縦型デバイスにおける高品質な結晶シリコン層を低コストに製造することができ、これにより、変換効率１０％を超える変換効率を達成できる太陽電池等の大面積結晶薄膜半導体装置を容易に作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の実施例１、２に係る結晶シリコン半導体装置の作製過程を示したもので、（ａ）は非晶質シリコンまでを形成した段階を示す模式図、（ｂ）は光エネルギーを与えて結晶シリコンとした段階を示す図、（ｃ）は完成図である。

【図２】本発明の実施例３に係る結晶シリコン半導体装置の作製過程を示したもので、（ａ）は非晶質シリコンまでを形成した段階を示す模式図、（ｂ）は完成図である。

【符号の説明】

１　基板

２　電極層（裏面電極層）

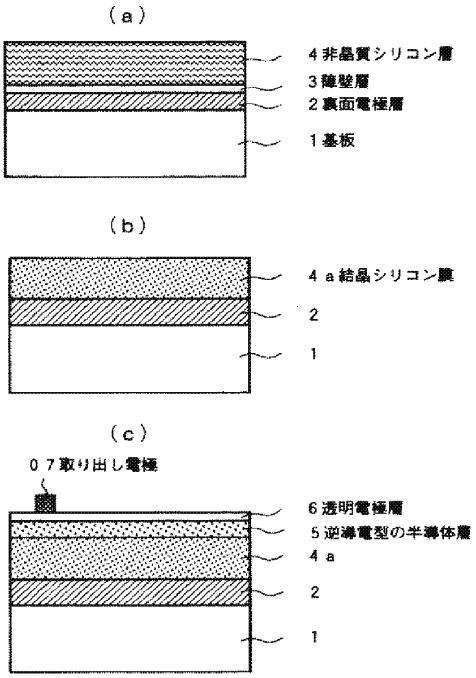
３　障壁層



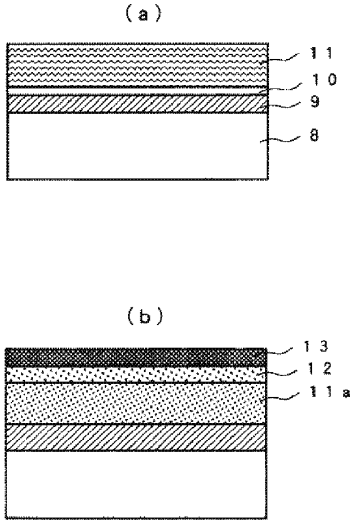
SAMSUNG EX. 1002 - 1785/4148

４　非晶質シリコン層（非単結晶層）
４ａ　結晶シリコン膜（半導体層）
５　逆導電型の半導体層（第二の半導体層）
６　透明電極層
７　取り出し電極

【図1】




【図2】






SAMSUNG EX. 1002 - 1786/4148

Ｆターム(参考) 5F051 AA03 BA12 CB12 CB25 DA03 FA04 FA06 FA22 GA03 HA03
5F052 AA02 BB02 BB04 CA02 CA09 DA01 DA02 DB01 DB02 DB03
DB06 EA13 FA01 JA09

SIONYX1403000020.0076

SAMSUNG EX. 1002 - 1787/4148

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-273887
(43)Date of publication of application : 30.09.2004

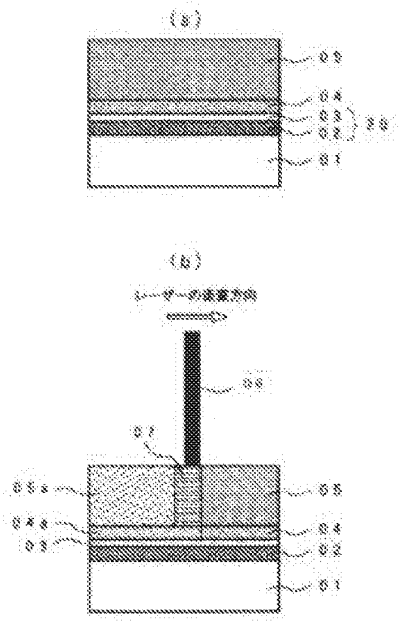
(51)Int.Cl. H01L 21/20
H01L 31/04

(21)Application number : 2003-064571
(22)Date of filing : 11.03.2003

(71)Applicant : HITACHI CABLE LTD
(72)Inventor : OKA FUMITO
MURAMATSU SHINICHI
SASAKI TADASHI

## (54) CRYSTALLINE THIN FILM SEMICONDUCTOR DEVICE AND SOLAR CELL ELEMENT

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a large-area crystalline thin film semiconductor device that can achieve photoelectric conversion efficiency of >10%, and to obtain a solar cell element.
SOLUTION: In the crystalline thin film semiconductor device, a conductive electrode layer 20 is formed on the partial or whole surface of a substrate 01 and first and second silicon layers 04a and 05a are successively formed on the electrode layer 20 in this order and annealed with a laser beam 06. The first silicon layer 04a is annealed with the laser beam 06 after the layer 04a is formed to have a smaller absorption coefficient than the second silicon layer 05a has in the wavelength region of the laser beam 6 used for annealing.




SIONYX1403000020.0077

SAMSUNG EX. 1002 - 1788/4148

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-273887
(P2004-273887A)
(43)公開日　平成16年9月30日(2004.9.30)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|
| H01L 21/20 | H01L 21/20 | | 5F051 |
| H01L 31/04 | H01L 31/04 | H | 5F052 |

審査請求 未請求　請求項の数 8　OL　（全 11 頁）

(21)出願番号　特願2003-64571(P2003-64571)
(22)出願日　平成15年3月11日(2003.3.11)

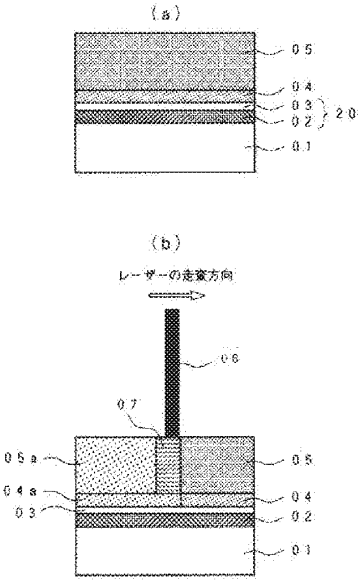
（出願人による申告）国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成１４年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電技術研究開発（革新的次世代太陽光発電システム技術研究開発ラテラル結晶化薄膜シリコン太陽電池の研究開発）」委託研究、産業活力再生特別措置法第３０条の適用を受けるもの）

(71)出願人　000005120
日立電線株式会社
東京都千代田区大手町一丁目６番１号
(74)代理人　100116171
弁理士　川澄　茂
(72)発明者　岡　史人
東京都千代田区大手町一丁目６番１号　日立電線株式会社内
(72)発明者　村松　倍一
東京都千代田区大手町一丁目６番１号　日立電線株式会社内
(72)発明者　佐々木　唯
東京都千代田区大手町一丁目６番１号　日立電線株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】結晶薄膜半導体装置及び太陽電池素子

(57)【要約】
【課題】１０％を超える光電変換効率を達成できる大面積の結晶薄膜半導体装置及び太陽電池素子を得ること。
【解決手段】基板０１上の一部もしくは全部に導電性をもつ電極層２０が形成され、その上部に第一のシリコン層０４ａ、該第一のシリコン層の上部に第二のシリコン層０５ａが形成されている半導体装置において、上記第一のシリコン層０４ａ及び第二のシリコン層０５ａがレーザー光０６によってアニールを施されることにより成り、且つ第一のシリコン層０４ａが、第二のシリコン層０５ａよりも上記アニールを行なうレーザー光の光の波長域において吸収係数が小さい状態で形成された後、上記レーザー光０６によるアニールを施されることによって成る、構成とする。
【選択図】　図１




SIONYX1403000020.0078

SAMSUNG EX. 1002 - 1789/4148

【特許請求の範囲】
【請求項1】
基板上の一部もしくは全部に導電性をもつ電極層が形成され、その上部に第一のシリコン層、該第一のシリコン層の上部に第二のシリコン層が形成されている半導体装置において、
前記第一のシリコン層及び第二のシリコン層はレーザー光によってアニールを施されることにより成り、且つ第一のシリコン層は、第二のシリコン層よりも前記アニールを行なうレーザー光の光の波長域において吸収係数が小さい状態で形成された後、前記レーザーによるアニールを施されることによって成ることを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項2】
請求項１に記載の結晶薄膜半導体装置において、
前記第一のシリコン層は、結晶成分を含む、もしくはすべてが結晶成分であるシリコン層として形成されレーザーアニールを施されることにより成り、また
前記第二のシリコン層は、非晶質シリコンとして形成されレーザーアニールを施されることにより成ること特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項3】
請求項１又は２に記載の結晶薄膜半導体装置において、
前記電極層が、基板側から金属電極、その上部に透明導電膜の順に設けた複数の電極層によって構成されており、前記透明導電膜が酸化亜鉛、酸化錫、ＩＴＯのいずれかから成ることを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項4】
請求項１～３のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、
前記第一のシリコン層及び第二のシリコン層は半導体に導電性を付与する働きを持つ不純物を有しており、その第一のシリコン層の不純物濃度は第二のシリコン層の不純物濃度よりも高濃度であることを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項5】
請求項１～４のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、
前記第二のシリコン層の上部の一部もしくは全面に、非単結晶の第三のシリコン層が形成されており、該第三のシリコン層は第一のシリコン層とは逆の導電型を付与する働きを持つ不純物を有していることを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項6】
請求項５に記載の結晶薄膜半導体装置において、
前記第三のシリコン層上の一部もしくは全面に、導電性を有する透明導電膜として酸化亜鉛、酸化錫、ＩＴＯのいずれかから成る反射防止膜を有しており、
この透明導電膜上の一部に取り出し用金属電極が形成されていることを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項7】
請求項１～６のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、
前記レーザーは波長９００ｎｍ以下の光を連続的に発振することを特徴とする結晶薄膜半導体装置。
【請求項8】
請求項１～７のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置の一部もしくは全部を用いて構成したことを特徴とする太陽電池素子。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、半導体素子基板、半導体素子等の結晶薄膜半導体装置及び太陽電池素子に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】



SAMSUNG EX. 1002 - 1790/4148

近年、非導電性の異種基板上、例えばガラス基板上等にシリコン結晶薄膜を形成する研究が盛んに行なわれている。このガラス基板上に形成したシリコン結晶薄膜の用途は広く、液晶デバイス用ＴＦＴ、薄膜光電変換素子などに用いることができる。

【０００３】

薄膜太陽光発電素子は、安価な基板上に低温プロセスで良好な結晶性をもつ結晶シリコン薄膜を形成し、これを光電変換装置に用いて、低コスト化と高性能化を図るものである。この結晶シリコン薄膜を光電変換素子に用いることによって、非晶質シリコン光電変換素子で問題となっている光劣化が観測されず、さらに非晶質光電変換素子では感度のない、長波長光をも電気的エネルギーに変換することができる。この技術は光電変換素子のみではなく、光センサ等の光電変換装置への応用も可能であると期待されている。

【０００４】

このシリコン結晶光電変換素子は、一般的にプラズマＣＶＤによって直接結晶シリコン薄膜を堆積させる手法が用いられている。この手法によって、基板上に低温で結晶シリコンが形成され得ることが知られており、低コスト化に有効であるとされている。

【０００５】

この手法においては、プラズマＣＶＤ形成条件としては、水素でシラン系原料ガスを１５倍程度以上に希釈し、プラズマ反応室内圧力を１０ｍＴｏｒｒ～１０Ｔｏｒｒ、基板温度を１５０℃～５５０℃、望ましくは４００℃以下の範囲内に制御して成膜する。これによって結晶性のシリコン薄膜が基板上に形成される。しかし、この方法では結晶粒径の大きなポリシリコンを形成することは困難であった。また、発電機能の根幹を担うｉ層は、素子構造最適化のためにドーピングを行なうと品質が急激に低下する。これらのことから、低コスト化に有利なシングルセルで１０％を大きく上回る光電変換効率を達成することは困難であった。

【０００６】

一方、レーザーの走査によって結晶化する試みも種々検討されており、連続波を用いる方法も既に公報に開示されている（例えば、特許文献１参照。）。この方法は異種基板上に非晶質シリコンを形成し、帯状の連続光源を走査することで多結晶シリコン層に熔融・結晶化するもので、走査方向に長い結晶粒を成長させることを可能としている。

【０００７】

【特許文献１】

特開平２００１－３５１８６３号公報

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、高効率な太陽電池を形成しようとした場合、上記した連続波レーザーの走査によって結晶化する方法には、次のような課題がある。

【０００９】

すなわち、上記特許文献１の方法は、ＴＦＴ（Ｔｈｉｎ　Ｆｉｌｍ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ）を目的に考案されているものである。つまり、横方向デバイスであり、結晶シリコン膜の上下に電極を形成する必要がない。一方、太陽電池等の縦方向デバイスは上下に電極を形成する必要がある。

【００１０】

しかるに、非晶質シリコンを電極上に直接形成し、その後結晶化を行なうと、Ａｌ等の電極材は瞬時にシリコン中に拡散し、デバイスの特性を著しく低下させる。また、高融点材料を用いた場合においても、その融解熱による拡散は逃れられず、特性に悪影響を及ぼす。これは１０％を超える太陽電池を作製するにあたり、致命的であった。

【００１１】

上記の理由より、高効率な太陽電池を形成するにはこれまでの技術では不充分であった。

【００１２】

そこで、本発明は、上記課題を解決し、１０％を超える光電変換効率を達成できる太陽電池等の大面積の結晶薄膜半導体装置の作製手段を提供するものである。

SIONYX1403000020.0080

SAMSUNG EX. 1002 - 1791/4148

【００１３】
【課題を解決するための手段】
上記目的を達成するため、本発明は、次のように構成したものである。
【００１４】
請求項１の発明に係る結晶薄膜半導体装置は、基板上の一部もしくは全部に導電性をもつ電極層が形成され、その上部に第一のシリコン層、該第一のシリコン層の上部に第二のシリコン層が形成されている半導体装置において、前記第一のシリコン層及び第二のシリコン層はレーザー光によってアニールを施されることにより成り、且つ第一のシリコン層は、第二のシリコン層よりも前記アニールを行なうレーザー光の光の波長域において吸収係数が小さい状態で形成された後、前記レーザーによるアニールを施されることによって成ることを特徴とする。
【００１５】
請求項２の発明は、請求項１に記載の結晶薄膜半導体装置において、前記第一のシリコン層は、結晶成分を含む、もしくはすべてが結晶成分であるシリコン層として形成されレーザーアニールを施されることにより成り、また前記第二のシリコン層は、非晶質シリコンとして形成されレーザーアニールを施されることにより成ることを特徴とする。
【００１６】
請求項３の発明は、請求項１又は２に記載の結晶薄膜半導体装置において、前記電極層が、基板側から金属電極、その上部に透明導電膜の順に設けた複数の電極層によって構成されており、前記透明導電膜が酸化亜鉛、酸化錫、ＩＴＯ（Ｉｎｄｉｕｍ　Ｔｉｎ　Ｏｘｉｄｅ）のいずれかから成ることを特徴とする。
【００１７】
請求項４の発明は、請求項１～３のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、前記第一のシリコン層及び第二のシリコン層は半導体に導電性を付与する働きを持つ不純物を有しており、その第一のシリコン層の不純物濃度は第二のシリコン層の不純物濃度よりも高濃度であることを特徴とする。
【００１８】
請求項５の発明は、請求項１～４のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、前記第二のシリコン層の上部の一部もしくは全面に、非単結晶の第三のシリコン層が形成されており、該第三のシリコン層は第一のシリコン層とは逆の導電型を付与する働きを持つ不純物を有していることを特徴とする。
【００１９】
請求項６の発明は、請求項５に記載の結晶薄膜半導体装置において、前記第三のシリコン層上の一部もしくは全面に、導電性を有する透明導電膜として酸化亜鉛、酸化錫、ＩＴＯのいずれかから成る反射防止膜を有しており、この透明導電膜上の一部に取り出し用金属電極が形成されていることを特徴とする。
【００２０】
請求項７の発明は、請求項１～６のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置において、前記レーザーは波長９００ｎｍ以下の光を連続的に発振することを特徴とする。
【００２１】
請求項８の発明に係る太陽電池素子は、請求項１～７のいずれかに記載の結晶薄膜半導体装置の一部もしくは全部を用いて構成したことを特徴とする。
【００２２】
＜発明の要点＞
本発明の結晶薄膜半導体装置は、まず、電極層（裏面電極層）が形成された基板上に、微結晶シリコン層もしくはポリシリコン層等から成る結晶性のシリコン層（レーザーアニールする前の第一のシリコン層）を形成する。その上部に非晶質シリコン層（レーザーアニールにより結晶化する前の第二のシリコン層）を形成し、レーザー光によってエネルギーを与え、非晶質シリコンを融解し冷却されることによって結晶化させ、結晶シリコン層（第一のシリコン層及び第二のシリコン層）とする。本発明においては、この結晶化の際、

SIONYX1403000020.0081

SAMSUNG EX. 1002 - 1792/4148

結晶性のシリコン層の吸収係数よりも非晶質シリコン層の吸収係数の方が大きいため、非晶質シリコン層によりレーザー光の殆どが吸収され、非晶質シリコン層は融解するが結晶性のシリコン層は融解しない。

【００２３】

このことから、融解した非晶質シリコン層が冷却され第二のシリコン層となった際、基板上の金属層を構成する元素が第二の結晶シリコン層中に多量に拡散された状態になることを防ぐことができる。従って、第二の結晶シリコン層の品質を低下させることなく裏面側に電極を形成することが可能となる。この技術によってレーザー光によってエネルギーを与え、結晶化した膜を縦型デバイス、特に太陽電池に適用させ、高品質なデバイスを作製することが可能となる。

【００２４】

【発明の実施の形態】

本発明による結晶薄膜半導体装置は、以下の基本的な構成（図１（ａ）～図２（ｄ）に製造工程として示す）からなる。なお、レーザー光によって結晶化（アニール）される前の第一のシリコン層及び第二のシリコン層を、ＳｉＸ－１層、ＳｉＸ－２層と記す。

【００２５】

まず、電極層（裏面電極層）２０が形成された基板０１上に、微結晶シリコン層もしくはポリシリコン層等から成る、結晶性のＳｉＸ－１層（アニール前の第一のシリコン層０４）を形成する。

【００２６】

その上部にＳｉＸ－２層（アニール前の第二のシリコン層０５）として非晶質シリコン層を形成し、図１（ｂ）の如くレーザー光０６によってエネルギーを与え、非晶質シリコンを融解し冷却されることによって結晶化させ、結晶シリコン層（第一のシリコン層０４ａ）及び結晶シリコン層（第二のシリコン層０５ａ）とする。

【００２７】

この結晶化の際、ＳｉＸ－１層（結晶性のシリコン層）の吸収係数よりもＳｉＸ－２層（非晶質シリコン層）の吸収係数の方が大きい場合、ＳｉＸ－２層（非晶質シリコン層）によりレーザー光の殆どが吸収され、ＳｉＸ－２層（非晶質シリコン層）は融解するがＳｉＸ－１層（結晶性のシリコン層）は融解しない。

【００２８】

このことから、融解したＳｉＸ－２層（非晶質シリコン層）が冷却され第二のシリコン層０５ａとなった際、基板上の金属層を構成する元素が第二の結晶シリコン層中に多量に拡散された状態になることを防ぐことができる。従って、第二の結晶シリコン層の品質を低下させることなく裏面側に電極を形成することが可能となる。この技術によってレーザー光によってエネルギーを与え、結晶化した膜を縦型デバイス、特に太陽電池に適用させ、高品質なデバイスを作製することが可能となった。

【００２９】

まず初めに、導電性もしくは、非導電性の基板０１を用意する。この基板上に裏面電極層２０を形成する。一例として、電極材にはＡｌ、Ａｇ等の金属電極材料を主成分とした電極が適しているが、この他にも導電性を有する金属電極やＺｎＯ、$SnO_2$、ＩＴＯ等の酸化物透明導電膜、その他導電性を有する電極層であればなんでもよい。また、下地にＡｇ等の金属電極、その上部にＺｎＯ等の透明導電膜を構成した多層電極層としても良い。

【００３０】

この裏面電極層２０上に結晶性のＳｉＸ－１層（アニール前の第一のシリコン層０４）を形成する。このＳｉＸ－１層の形成方法としては、一例としてプラズマＣＶＤ法における結晶条件で形成する方法が挙げられる。その他、熱ＣＶＤやＣＶＤ、ＭＢＥ等、結晶性のシリコン層が形成できる方法であればなんでもよい。

【００３１】

そのＳｉＸ－１層の上部に、ＳｉＸ－２層（アニール前の第二のシリコン層０５）を形成する。このＳｉＸ－２層は非単結晶層として形成され、連続的な光線によって融解、結晶

SIONYX1403000020.0082

SAMSUNG EX. 1002 - 1793/4148

化を行なって形成する。

【００３２】

この非単結晶層の形成方法としては、プラズマＣＶＤ法の他、スパックリング、ｃａｔ－ＣＶＤ（触媒気相化学堆積法）、熱ＣＶＤ、ＭＢＥ（分子線エピタキシー）等、非単結晶層が形成できる方法であればなんでもよい。この非単結晶層はＳｉＸ－１層とは光学的に特性が異なっている必要がある。代表的にはＳｉＸ－２層を非晶質シリコン層、ＳｉＸ－１層を結晶性のシリコン層として形成する。これにレーザー光０６を照射することで、融解し結晶化させ、第一のシリコン層４ａ及び第二のシリコン層５ａを形成する。

【００３３】

このレーザー光０６は、ＳｉＸ－２層を非晶質シリコンで形成する場合は、波長８００ｎｍ以下であることが望ましい。このようなレーザー光にはさまざまな種類のレーザーを用いることができる。その一例としてＹＡＧレーザー（Ｎｄ：ＹＡＧ）の第二高調波（波長：５３２ｎｍ）がある。ＹＡＧレーザーは、エキシマレーザー等の気体レーザーとは異なり扱いが容易である。また、連続発振が可能であることから、グレインサイズの大きなポリシリコンを形成することができる。

【００３４】

この波長域の光線であると非晶質シリコン層（ＳｉＸ－２層）と結晶性のシリコン層（ＳｉＸ－１層）とでは、光の吸収係数が非晶質シリコン層（ＳｉＸ－２層）の方が大幅に大きい。そのため、非晶質シリコン層（ＳｉＸ－２層）が融解する光の強度であっても結晶性のシリコン層（ＳｉＸ－１層）は融解しない。そのため、その下の電極層２０を構成する物質が第二のシリコン層０５ａに不純物として拡散することを防ぐことができる。同時に第一のシリコン層０４ａと電極層２０は、連続光照射によって熱エネルギーが与えられるために、接触抵抗が大幅に低減され、裏面電極としては理想的な状態として形成できる。また、電極層２０を、Ａｌ、Ａｇなどの金属層０２と、その上に形成した、導電性を付与するドーピングを施したＺｎＯ、ＩＴＯ、$SnO_2$等の透明導電膜０３とで構成することもでき、かかる構成とした場合、太陽電池として用いた場合、裏面内部反射率を大幅に向上させることができ、太陽電池発電効率を向上させることが可能となる。

【００３５】

この様にして形成した第二のシリコン層０５ａを太陽電池の発電層として用いる場合、ＳｉＸ－１層には導電性を付与する不純物を高濃度にドーピングし、ＳｉＸ－２層にはＳｉＸ－１層よりも低濃度にドーピングしてあることが望ましい。導電性を付与する不純物としては代表的にはｎ型の場合、燐、アンチモン、ｐ型の場合ボロン等が挙げられるが、これに限るものではなく、実質的に導電性を付与することができる物質であればなんでもよい。ドーピングを行なう方法は、プラズマＣＶＤでこれら半導体層を形成する場合、ドーピングガスを用いてドーピングを行なうが、ノンドープで形成し、ドーピング材を熱による拡散で混入させる方法等もあり、実質的にドーピングが行なえる方法であればなんでもよい。この様にドーピングが施されたＳｉＸ－１層とＳｉＸ－２層にレーザー光を照射することで、所望の導電型及びドーピング濃度の第一のシリコン層、第二のシリコン層が形成できる。なお、この方法によるドーパントの活性化率は１００％に近く、太陽電池を設計するにあたって非常に有利である。

【００３６】

この結晶薄膜半導体装置を太陽電池に用いる場合は、図２（ｄ）に示すように、第二のシリコン層０５ａの上部に第三のシリコン層０８を形成する必要がある。この第三のシリコン層は第一のシリコン層４ａの導電型の逆型である必要がある。具体的には、第一のシリコン層４ａがｎ型であった場合は第三のシリコン層はｐ型、第一のシリコン層４ａがｐ型の場合にはｎ型とする必要がある。第二のシリコン層０５ａの導電型は、前記にもあるように、第一のシリコン層４ａの導電型と同じで且つ、第一のシリコン層４ａの濃度と比べて低濃度であることが望ましい。しかしながら、第二のシリコン層０５ａはノンドープとすることでもｐｉｎ型ダイオードとなり、太陽電池として作製することは可能である。

【００３７】

SIONYX1403000020.0083

SAMSUNG EX. 1002 - 1794/4148

この第三のシリコン層０８の上部に、反射防止膜０９を形成する。この反射防止膜０９には、ＩＴＯ、酸化錫、酸化亜鉛、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化窒化シリコン等を用いることができる。この反射防止膜０９を形成することによって半導体表面の表面内部反射率を向上させることができ、さらに太陽電池の発電効率を向上させることができる。また、この反射防止膜に導電性を付与するドーパントを混入させることで、透明導電膜とし、太陽電池における直列抵抗を低減することができる。反射防止膜０９を透明導電膜とした場合は、その上部にＡｌ等の金属取り出し電極１０を形成することで、ダイオードにおけるエミッタ側の直列抵抗を下げることができ、太陽電池構造とすることができる。また、反射防止膜に導電性を付与しない場合は、反射防止膜の一部をエッチングによって除去し、その反射防止膜を除去した部分にエミッタ側金属取り出し電極１０を形成する。

【００３８】

この様にして形成した積層体において、図２（ｄ）に示すように、半導体層及び反射防止膜の一部を裏面側の電極２０が露出するまで除去し、裏面電極取り出し部１１を形成する。この裏面側電極取り出し部１１は、薄膜太陽電池としては、一般的にはライン状に形成することが多い。しかし、結晶シリコン基板を用いた太陽電池の電極構造として知られている、バスバー、フィンガータイプの形状としてもよい。この電極構造は、裏面側の直列抵抗が低くなる方法を用いることが望ましい。

【００３９】

このように本発明によれば、連続的な光線によって融解、結晶化した高品質なシリコン薄膜を、縦方向デバイスである太陽電池に適用することができ、高効率、且つ低コストな太陽電池の作製が可能となる。当然のことであるが、本発明は太陽電池のみならず、バイポーラトランジスタ等、他の縦方向デバイスにも適用可能である。

【００４０】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。なお、以下の実施例は本発明の一例を示すものであり、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００４１】

［実施例１］

本実施例ではプラズマＣＶＤを用いてシリコン層を形成することを試みた。図１（ａ）において、まず始めに、石英基板０１を用意し、その上部に金属電極０２としてＡｇ電極を２００ｎｍ形成した。その上部にＭｇをドーピングしたＺｎＯ透明導電膜０３を形成した。このようにして裏面電極２０を形成した基板上に、プラズマＣＶＤを用いて結晶性のＳｉＸ－１層（アニール前の第一のシリコン層０４）を形成した。この形成条件は、$SiH_4$：２ｃｃｍ、$H_2$：５０ｃｃｍ、$PH_4$：４ｃｃｍの混合ガスを用い、基板温度２５０℃、プラズマ電源は１３．５６ｋＨｚのＲＦ周波数を用いた。この条件では微結晶シリコンが形成される。この第一のシリコン層０４の膜厚は１００ｎｍとした。

【００４２】

この第一のシリコン層０４の上部にＳｉＸ－２層（アニール前の第二のシリコン層０５）を形成した。ＳｉＸ－２層の形成にもプラズマＣＶＤを用いた。この形成条件は$SiH_4$：１０ｃｃｍ、$PH_4$：０．０１ｃｃｍの混合ガスを用い、基板温度５００℃、プラズマ電源はＲＦ周波数を用いた。この条件では、ｎ型のドーパントを含んだ非晶質シリコンが形成される。

【００４３】

この第二のシリコン層０５に、図１（ｂ）に示すように、連続的に発振するレーザー光０６を照射して、非晶質シリコンを融解、結晶化させる。この連続的な光には、ＹＡＧレーザー（Ｎｄ：ＹＡＧ）の第二高調波（波長：５３２ｎｍ）を用いた。０７は融解した半導体層を示す。このＹＡＧレーザー照射によってＳｉＸ－２層の非晶質シリコンは融解され、その後短時間で結晶化する。しかしながら、ＳｉＸ－１層を構成する微結晶シリコンは、光の吸収係数が小さいことから、融解しないことが分かった。

【００４４】

SIONYX1403000020.0084

SAMSUNG EX. 1002 - 1795/4148

この様にしてＳｉＸ－１層（結晶性のシリコン層０４）、ＳｉＸ－２層（非晶質シリコン層０５）を、図２（ｃ）に示すように、それぞれ第一のシリコン層０４ａ、第二のシリコン層０５ａに変化させる。

【００４５】

このレーザー光の照射によって基板上全面を結晶化した後、この結晶化された第二のシリコン層０５ａの上部に、図２（ｄ）に示すように、第三のシリコン層０８をプラズマＣＶＤの結晶条件で形成した。形成条件は$SiH_4$：１ｃｃｍ、$H_2$：５０ｃｃｍ、$B_2H_6$：１ｃｃｍとした。この条件ではｐ型の微結晶シリコンが形成され、第二のシリコン層０５ａと第三のシリコン層０８との間はＰＮ接合となる。この第三のシリコン層０８の上部に反射防止膜０９としてＩＴＯ透明導電膜を形成し、さらにその上部の一部にエミッタ側取り出し用電極１０としてＡｌ電極を形成し、さらに透明電極層０３に達する裏面電極取り出し部１１を形成して、太陽電池構造とした。

【００４６】

この太陽電池を２５℃、１ｓｕｎの模擬太陽光下においてＩ－Ｖ測定を行った結果、単結晶シリコン基板太陽電池に匹敵する０．６４５Ｖの開放電圧を示した。また、２５℃光照射なしにおけるＩ－Ｖ特性からは、直列抵抗の値が０．３Ω／$cm^2$となり、裏面におけるコンタクト抵抗が十分に低いことが分かった。

【００４７】

なお、比較の為に、第一のシリコン層を形成しなかった太陽電池も作成したが、２５℃光照射なしのＩ－Ｖ特性では整流性を示さず、レーザーで結晶化した層がｎ型の半導体層として機能していないことが分かった。また、ＳＩＭＳ分析の結果、Ａｇが膜中に$4\times10^{20}$ａｔｏｍｓ／$cm^3$の濃度で存在することが分かった。

【００４８】

以上の結果より、ＳｉＸ－１層（アニール前の第一のシリコン層０４）を結晶状態で形成することによって、裏面電極層２０を構成する元素の拡散を防ぐこと確認できた。なお、裏面の透明導電膜０３には、酸化亜鉛の他にも、酸化錫、ＩＴＯ、酸化シリコンで同様の効果があった。また、基板０１に安価なガラス基板を用いた場合にも同様の結果となった。

【００４９】

また、波長８４０ｎｍの半導体レーザーを用いて結晶化した場合についても、同様の結果となった。

【００５０】

［実施例２］

本実施例では、実施例１と同様の構造を用い、ＳｉＸ－１層、ＳｉＸ－２層の形成方法を実施例１とは異なった方法を用いて、太陽電池の作製を試みた。

【００５１】

まず、実施例１と同様の裏面電極２０（金属層０２及び透明電極層０３）付きの石英基板０１を用意し、その上部に熱ＣＶＤを用いてＳｉＸ－１層（アニール前の第一のシリコン層０４）として高濃度にドーピングしたｎ型の多結晶シリコン層を形成した。その上部にＳｉＸ－２層（アニール前の第二のシリコン層０５）として、スパッタリングを用いて、ｎ型のドーパントが低濃度に混入された非晶質シリコンを形成した。

【００５２】

これらＳｉＸ－１層、ＳｉＸ－２層を実施例１と同様にＹＡＧレーザーを用いて結晶化した。これによってＳｉＸ－１層とＳｉＸ－２層は、第一のシリコン層０４ａ、第二のシリコン層０５ａに変化した。その後、この第二のシリコン層の上部に、第三のシリコン層０８を実施例１と同様にプラズマＣＶＤを用いてｐ型の微結晶シリコン層として形成し、さらに反射防止膜０９、取り出し電極１０、裏面電極取り出し部１１を実施例１と同様の構造で作製し、太陽電池構造とした。

【００５３】

この様にして形成した太陽電池を２５℃１ｓｕｎの光照射下におけるＩ－Ｖ特性では、開



SAMSUNG EX. 1002 - 1796/4148

放電圧が０、６２Ｖの電圧を示した。また、ＳｉＸ－１層の形成方法としてスパッタリングによる形成で基板温度を上げて形成した場合にも同様の効果があった。ＳｉＸ－１層、ＳｉＸ－２層の形成方法として、この他にもｃａｔ－ＣＶＤ、ＭＢＥ等でも同様の効果があった。

【００５４】

また、第三のシリコン層０８の形成方法としては、熱ＣＶＤを用いて第二のシリコン層０５ａからエピタキシャル成長させた第二のシリコン層と逆導電型の半導体層で形成した太陽電池も作製した。この場合においても、２５℃１ｓｕｎ下でのＩ－Ｖ特性において、開放電圧０．６２２Ｖを示し、高品質な太陽電池が作製できた。

【００５５】

【発明の効果】

以上説明したように本発明に係る結晶薄膜半導体装置は、基板上の一部もしくは全部に導電性をもつ電極層を形成し、その上部に第一のシリコン層を、また該第一のシリコン層の上部に第二のシリコン層を形成した半導体装置であって、上記第一のシリコン層及び第二のシリコン層がレーザー光によってアニールを施されることにより成り、且つ第一のシリコン層が、第二のシリコン層よりも上記アニールを行なうレーザー光の光の波長域において吸収係数が小さい状態で形成された後、上記レーザーによるアニールを施されることによって成る、という構成のものである。具体的には、レーザーアニールを施される前の第一のシリコン層は、結晶成分を含むもしくはすべてが結晶成分であるシリコン層として形成され、またレーザーアニールを施される前の第二のシリコン層は非晶質シリコンとして形成される。

【００５６】

本発明においては、このレーザーアニールによる結晶化の際、結晶性のシリコン層の吸収係数よりも非晶質シリコン層の吸収係数の方が大きいため、非晶質シリコン層によりレーザー光の殆どが吸収され、非晶質シリコン層は融解するが結晶性のシリコン層は融解しない。このことから、融解した非晶質シリコン層が冷却され第二のシリコン層となった際、基板上の金属層を構成する元素が第二の結晶シリコン層中に多量に拡散された状態になることを防ぐことができる。従って、第二の結晶シリコン層の品質を低下させることなく裏面側に電極を形成することが可能となる。

【００５７】

よって、この技術によってレーザー光によってエネルギーを与え、結晶化した膜を縦型デバイス、特に太陽電池に適用させ、高品質なデバイスを作製することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の結晶シリコン半導体装置の作製過程の前半を示したもので、（ａ）はアニール前の第二のシリコン層までを形成した段階を示す模式図、（ｂ）はレーザーアニールを施して結晶シリコンとする段階を示す図である。

【図２】本発明の結晶シリコン半導体装置の作製過程の後半を示したもので、（ｃ）はレーザーアニールにより結晶シリコンとした段階を示す図、（ｄ）は取り出し電極を設けた段階を示す図である。

【符号の説明】

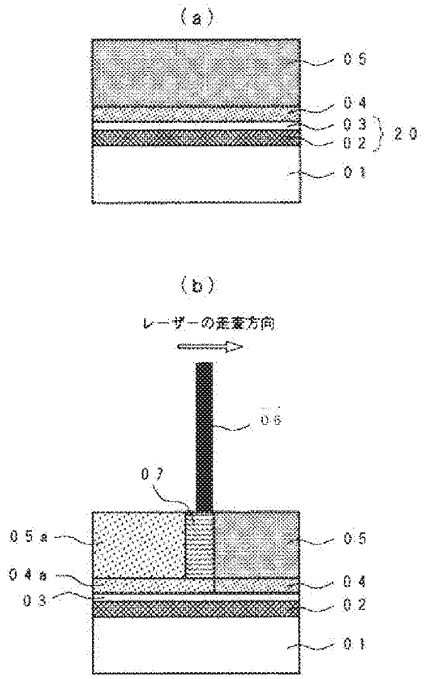
０１　基板
０２　金属層
０３　透明電極層
０４　アニール前の第一のシリコン層（ＳｉＸ－１層）
０４ａ　第一のシリコン層
０５　アニール前の第二のシリコン層（ＳｉＸ－２層）
０５ａ　第二のシリコン層
０６　レーザー光
０７　融解した半導体層
０８　第三のシリコン層

SIONYX1403000020.0086

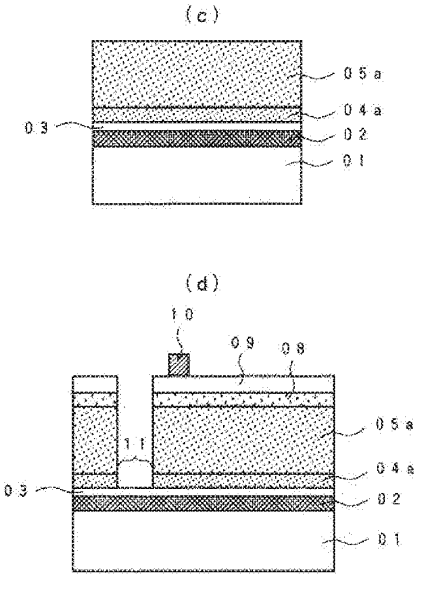
SAMSUNG EX. 1002 - 1797/4148

０９　反射防止膜
１０　エミッタ側取り出し電極
１１　裏面電極取り出し部
２０　裏面電極層

【図1】




【図2】



Ｆターム(参考) 5F051 AA04 BA05 CB12 CB25 CB27 FA04 FA06 FA22 GA03
5F052 AA02 BB02 BB04 CA02 CA09 DA02 DB01 DB03 DB06 EA13
JA09

SIONYX1403000020.0088

SAMSUNG EX. 1002 - 1799/4148

Espacenet

## Bibliographic data: JPH06267868 (A) — 1994-09-22

### FORMATION OF SILICON OXIDE SEMICONDUCTOR FILM

**Inventor(s):** POOPON SHITSUCHIYANURITSUTSU ± (POOPON SHITSUCHIYANURITSUTSU)

**Applicant(s):** FUJI ELECTRIC CO LTD ± (FUJI ELECTRIC CO LTD)

**Classification:** - international: ***H01L21/205; H01L31/0376; H01L31/04; H01L31/075; H01L31/20;*** (IPC1-7): H01L21/205; H01L31/04
- cooperative: **H01L31/0376**; **H01L31/075**; **H01L31/20**; Y02E10/548

**Application number:** JP19930054433 19930316

**Priority number (s):** JP19930054433 19930316

**Also published as:** JP3047666 (B2) DE4408791 (A1) DE4408791 (B4)

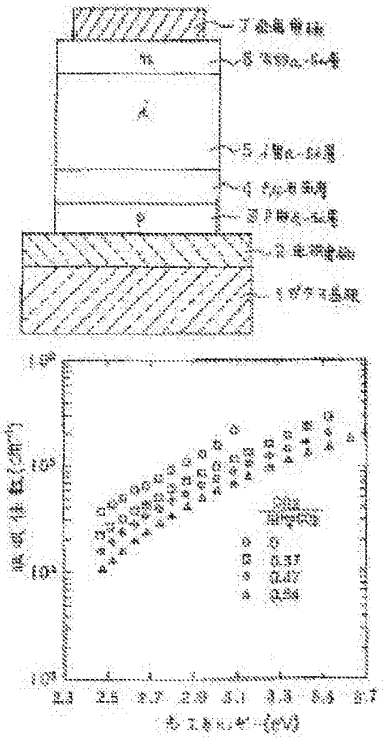
### Abstract of JPH06267868 (A)

PURPOSE:To industrially form a silicon oxide semiconductor film having a low light absorption coefficient and high photoconductivity by resolving a gaseous raw material which contains at least SiH4, CO2, and H2 in a state where CO2/(SiH4+CO2) becomes a specific value. CONSTITUTION:In the method which is used for forming an SiO semiconductor film composed of a-SiO2 containing a microcrystalline layer of Si, the SiO semiconductor film is formed by resolving a gaseous raw material which contains at least SiH4, CO2, and H2 in a state where CO2/(SiH4+CO2) becomes <=0.6. At the time of decomposing the mixed gas, it is effective to generate glow discharge in the gas at a high-frequency power density of >=40mW/cm<2>. The formed SiO semiconductor film has a absorption coefficient <=10<6>cm<-1> against light having a wavelength of >=340nm and photoconductivity of >=10<-6>S/cm.; In addition, it is effective, to use a p-type a-SiO layer 3 or n-type a-Si layer 6 obtained by mixing a doping gas with the gaseous raw material as the window layer of a solar battery.



SIONYX1403000020.0089

SAMSUNG EX. 1002 - 1800/4148





SIONYX1403000020.0090

SAMSUNG EX. 1002 - 1801/4148

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平6－267868

(43)公開日　平成６年(1994)９月22日

| (51)Int.Cl.[5] | 識別記号 | 庁内整理番号 | ＦＩ | 技術表示箇所 |
|---|---|---|---|---|
| Ｈ０１Ｌ　21/205 | | | | |
| 31/04 | | | | |
| | | 7376－4M | Ｈ０１Ｌ　31/ 04 | Ｂ |

審査請求　未請求　請求項の数５　ＯＬ　（全　５　頁）

(21)出願番号　特願平5－54433

(22)出願日　平成５年(1993)３月16日

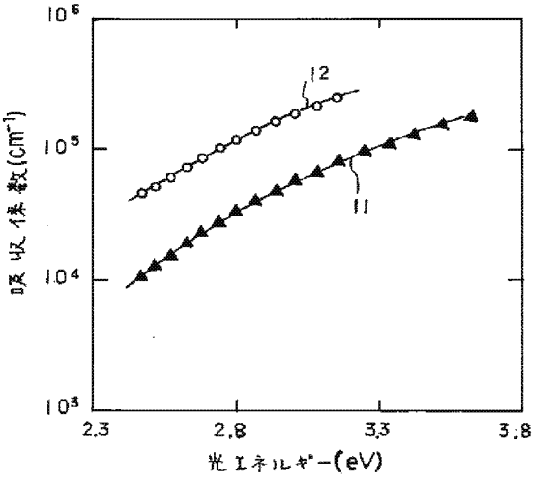
(71)出願人　000005234
富士電機株式会社
神奈川県川崎市川崎区田辺新田１番１号

(72)発明者　ボーボン　シッチャヌリッツ
神奈川県川崎市川崎区田辺新田１番１号
富士電機株式会社内

(74)代理人　弁理士　山口　巖

(54)【発明の名称】　シリコンオキサイド半導体膜の成膜方法

(57)【要約】
【目的】太陽電池の窓層として用いるために他の元素を添加してワイドギャップ化するときに低下するａ－Si系膜の光導電率を向上させるために微結晶化する。
【構成】$CO_2$ の（$SiH_4$ ＋$CO_2$ ）に対する流量比を0.６以下とした（$CO_2$ ＋$SiH_4$ ＋$H_4$ ）混合ガスを高周波パワー密度を高めてグロー放電分解すると、Siの微結晶相とａ－SiＯ相とが混在している半導体膜を得ることができる。この膜は、$10^{-6}$ Ｓ／cm以上の高光導電率で、吸収係数が$10^{6}$ $cm^{-1}$以下の低い値を示す。




SIONYX1403000020.0091

SAMSUNG EX. 1002 - 1802/4148

【特許請求の範囲】
【請求項１】少なくともSiH$_4$ 、CO$_2$ およびH$_2$ を含み、CO$_2$ ／（SiH$_4$ ＋CO$_2$ ）の値が0.６以下である原料ガスの分解によることを特徴とするシリコンの微結晶相を含む非晶質シリコンオキサイドよりなるシリコンオキサイド半導体膜の成膜方法。
【請求項２】混合ガスの分解のために40mW／cm以上の高周波パワー密度で原料ガス中にグロー放電を発生させる請求項１記載のシリコンオキサイド半導体膜の成膜方法。
【請求項３】得られた膜の340nm 以上の波長の光に対する吸収係数が$10^6$ cm$^{-1}$以下である請求項１あるいは２記載のシリコンオキサイド半導体膜の成膜方法。
【請求項４】得られた膜の光導電率が$10^{-6}$ S／cm以上である請求項１、２あるいは３記載のシリコンオキサイド半導体膜の成膜方法。
【請求項５】原料ガスにドーピングガスを混合して得られたｐ形あるいはｎ形の膜を太陽電池の窓層として用いる請求項１、２、３あるいは４記載のシリコンオキサイド半導体膜の成膜方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】本発明は、非晶質シリコン（以下ａ－Siと記す）系太陽電池の窓層として適しているシリコンオキサイド半導体膜の成膜方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】原料ガスのグロー放電分解や光ＣＶＤ法により形成されるａ－Siを主材料とした太陽電池は薄膜、大面積化が容易という特長をもち、低コスト太陽電池として期待されている。この種の太陽電池の構造としてはｐｉｎ接合を有するｐｉｎ型ａ－Si太陽電池が一般的である。図２はこのような太陽電池の構造を示し、ガラス基板１の上に、透明電極２、ｐ形ａ－Si層３、ｐ／ｉ界面層４、ｉ質ａ－Si層５、ｎ形ａ－Si層６、金属電極７を順次積層することにより作製される。この太陽電池は、ガラス基板１を通して入射する光により発電が起こる。
【０００３】ここで、発電に寄与するフォトキャリアは主にｉ層で発生し、ｐおよびｎ層はデッドレイヤーになっている。従って、図２のようにｐ層３から光が入射する太陽電池では、窓層にあたるｐ層の光吸収係数を低くし、できるだけ多くの光がｉ層５まで到達できるようにすることが出力を増加させる上で重要である。そのためには、ｐ層の光学ギャップＥｇ を増加させて光学吸収ロスを減少させることが有効である。このような目的からｐ形ａ－Si層に、例えば特開昭56－64476 号公報などで公知のように炭素原子を添加したり、特開昭57－181176号公報で公知のように窒素原子を添加したり、特開昭56－142680号公報で公知のように酸素原子を添加したり、または特開昭58－196064号公報あるいは特開昭61－242085号公報で公知のように酸素原子と炭素原子を添加したりすることが試みられている。
【０００４】また、最近では、特開昭64－51618 号公報に示すようにＥＣＲ－ＣＶＤ法により、あるいはTechnical Digest of the International PVSEC-3 (1987)p.49に記載されているようにプラズマＣＶＤ法により、炭素原子を添加した非晶質シリコンカーバイド（以下ａ－SiＣと記す）膜に微結晶相を含ませることに成功している。このような膜は、ａ－SiＣ相にSiの微結晶相を含むことにより、光導電率が高くなり、電気的特性が良好である。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】上記のようにａ－Si系膜にSiの微結晶相を含ませることは、ワイドギャップ化のために他元素原子を添加した場合に低下する光導電率を高めるので、太陽電池窓層としての特性を向上させるのに有望であるが、公知のａ－SiＣ膜の微結晶化する方法は、微結晶化のための成膜条件の範囲が狭く、付着率を高めるのが困難であるなど工業化には難点がある。
【０００６】本発明は、ａ－Si系膜のうち、酸素を含む非晶質シリコンオキサイド（以下ａ－SiＯと記す）膜を微結晶化した、低光吸収係数で高光導電率のシリコンオキサイド（以下SiＯと記す）半導体膜の工業化に適した成膜方法を提供することにある。
【０００７】
【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明のSiの微結晶層を含むａ－SiＯよりなるSiＯ半導体膜の成膜方法は、少なくともSiH$_4$ 、CO$_2$ およびH$_2$ を含み、CO$_2$ ／（SiH$_4$ ＋CO$_2$ ）の値が0.６以下である原料ガスの分解によるものとする。その場合、混合ガスの分解のために40mW／cm$^2$ 以上の高周波パワー密度でグロー放電を原料ガス中に発生させることが有効である。また、得られたSiＯ半導体膜の340nm 以上の波長の光の吸収係数が$10^6$ cm$^{-1}$以下であり、光導電率が$10^{-6}$ S／cm以上である。また、原料ガスにドーピングガスを混合して得られたｐ形あるいはｎ形の膜を太陽電池の窓層として用いることが有効である。
【０００８】
【作用】SiH$_4$ 、CO$_2$ 、H$_2$ を含む原料ガスを用いて太陽電池の窓層を形成することは、前掲の特開昭61－242085号公報で公知であるが、その場合のガス流量比ＣＯ$_2$ ／（SiH$_4$ ＋CO$_2$ ）の値は0.83であり、得られたａ－Si膜は、酸素原子および炭素原子を含む。これに対し、CO$_2$ ／（SiH$_4$ ＋CO$_2$ ）を0.６以下とした場合、特に高周波パワー密度40mW／cm$^2$ 以上でのグロー放電分解により得られる膜では、炭素量は検出限界以下であり、微結晶化したSi層とａ－SiＯ相とが混在しているSiＯ膜となって、$10^{-6}$ S／cm以上の高い光導電率で高い光吸収係数を示す。
【０００９】

SIONYX1403000020.0092

SAMSUNG EX. 1002 - 1803/4148

【実施例】$SiH_4$ 、$CO_2$ 、$H_2$ を混合し、ドーピングガスとして$B_2H_6$ あるいは$PH_3$ を添加し、各ガスの流量比を変化させて、次の成膜条件でｐ形およびｎ形のＳｉＯ膜を形成した。

$CO_2$ ／（$SiH_4$ ＋$CO_2$ ）　０～０．６
$H_2$ ／$SiH_4$　　160～320
$B_2H_6$ ／$SiH_4$ または$PH_3$ ／$SiH_4$　　0.08
基板温度　　150 ℃
圧　力　　0.5Torr
高周波パワー密度　　50 mW／$cm^2$

図３は、ドーピングガスとして$B_2H_6$ を添加して成膜したｐ形の膜における340nm ～500nm の波長の光に対する吸収係数のガス流量比$CO_2$ ／（$SiH_4$ ＋$CO_2$ ）依存性を表している。吸収係数は、短い波長の光に対しても$10^6$ $cm^{-1}$以下であり、波長が長くなると減少し、また$CO_2$ 流量比が多くなるにつれて減少してくることがわかった。図４は、ドーピングガスとして$PH_3$ を添加して成膜したｎ形の膜における吸収係数のガス流量比依存性を表しており、ｐ形膜と同様の傾向を示す。形成されたＰ形およびｎ形膜をＥＳＣＡで分析したところ、混合する$CO_2$ の流量比の増加に伴って酸素量が増えてくることが確認された。そして、酸素量は25～40原子％であるのに対し、炭素量は１％以下の検出限界外になっていた。

【００１０】図５は、光導電率のガス流量比依存性を示し、$CO_2$ 流量の増加と共に光導電率$\sigma_{ph}$が低くなり、線51で示すｎ形の方が線52で示すｐ形より光導電率が高いということがわかった。そして、光導電率を$10^{-6}$Ｓ／cm以上に抑えるには流量比$CO_2$ ／（$SiH_4$ ＋$CO_2$ ）を0.６以下とすることが必要である。このようにして得られたＳｉＯ膜についてラマン散乱を測定したところ、ラマンスペクトルにSi結晶の存在を示す530 $cm^{-1}$付近のピークが存在し、微結晶化したSi相とａ－ＳｉＯ相が混在していることが確認された。また、$CO_2$ 流量比の増加と共に、530 $cm^{-1}$付近のピークの強度が減少してくることが確認された。

【００１１】図１は、光導電率$\sigma_{ph}$が太陽電池の窓層として用いることのできる最低限である$10^{-6}$Ｓ／cm付近にある本発明の実施例によるＳｉＯ膜の吸収係数を従来のｐ形ａ－ＳｉＯ膜と比較したもので、線11に示す微結晶相を含むａ－ＳｉＯ膜の吸収係数は、広い波長域にわたって線12に示す微結晶相を含まないａ　ＳｉＯ膜の吸収係数の１／３になっており、同様な特性をもつｎ形膜と共に太陽電池の窓層の材料として有望であることがわかった。

【００１２】また、$CO_2$ の代わりに$C_2H_2$ を用い、原料ガス以外は上記の実施例と同一の条件で成膜したところ、得られた膜の炭素の量は20原子％と少ないにもかかわらず、ラマンスペクトルはSi結晶相の存在を示す530 $cm^{-1}$付近のピークが見られず、微結晶化していないことが確認された。このことから、酸素原子と比較して炭素原子の方がシリコンの微結晶化を妨げると考えられ、ワイドギャップ化で吸収係数の減少が見られても導電率の低下により、太陽電池の窓層の材料として不適当であることがわかった。

【００１３】

【発明の効果】本発明によれば、混合比を低くした$CO_2$ を酸素源として用い、$SiH_4$ 、$H_2$との混合ガスによりａ－ＳｉＯを成膜することにより、炭素を含まず、Si微結晶相を含んだａ－ＳｉＯ相からなるＳｉＯ膜を成膜することができた。この結果、酸素原子によりワイドギャップ化されて低吸収係数であり、かつ微結晶相の存在により導電率の高いａ－Si系膜を得ることができ、ｐ形あるいはｎ形の窓層としてａ－Si系太陽電池に極めて有効に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の一実施例により成膜されたｐ形ＳｉＯ膜と従来のｐ形ａ－ＳｉＯ膜との吸収係数と光エネルギーとの関係線図

【図２】本発明により成膜されるｐ形ＳｉＯ膜を用いることのできる太陽電池の断面図

【図３】本発明の一実施例により成膜されたｐ形ＳｉＯ膜の成膜時の$CO_2$ ガス流量比をパラメータとした吸収係数と光エネルギーとの関係線図

【図４】本発明の別の実施例により成膜されたｎ形ＳｉＯ膜の成膜時の$CO_2$ ガス流量比をパラメータとした吸収係数と光エネルギーとの関係線図

【図５】本発明の実施例により成膜されたｐ形およびｎ形ＳｉＯ膜の光導電率と$CO_2$ ガス流量比との関係線図

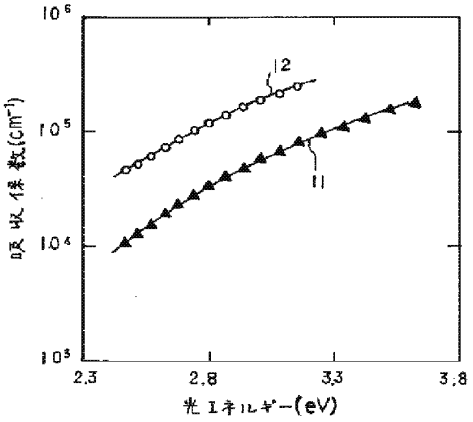
【符号の説明】

１　ガラス基板
２　透明電極
３　ｐ形ａ－Si層
４　ｐ／ｉ界面層
５　ｉ質ａ－Si層
６　ｎ形ａ　Si層
７　金属電極

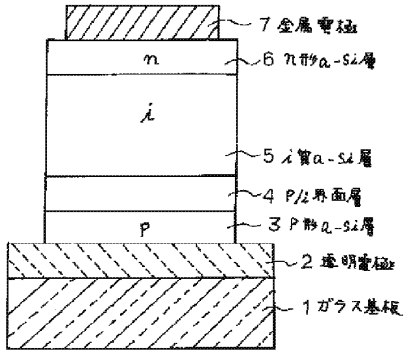
SIONYX1403000020.0093

SAMSUNG EX. 1002 - 1804/4148

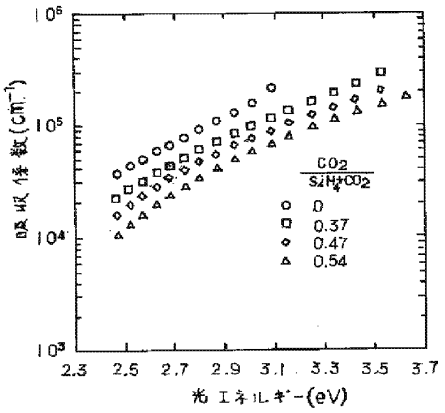
【図1】



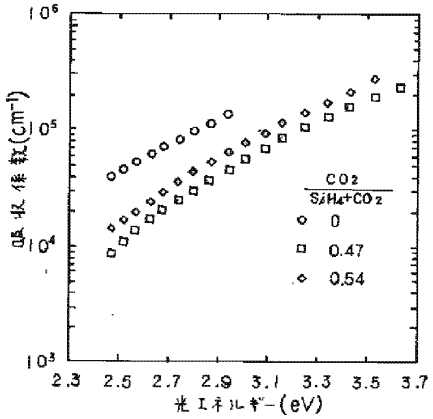

【図2】




【図3】



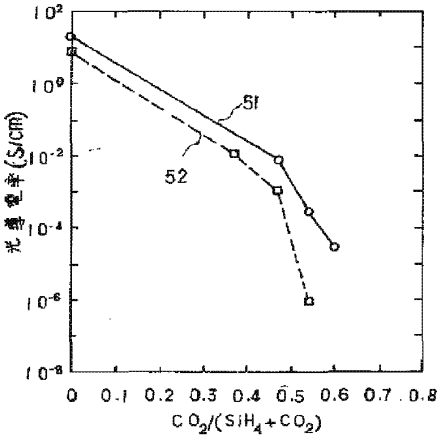

【図4】




SIONYX1403000020.0094

SAMSUNG EX. 1002 - 1805/4148

【図５】






SAMSUNG EX. 1002 - 1806/4148

Espacenet

## Bibliographic data: JP2007180642 (A) — 2007-07-12

### HIGH DEFINITION IMAGE SERIAL DATA TRANSMISSION APPARATUS

**Inventor(s):** MATSUMOTO HIDEKI ± (MATSUMOTO HIDEKI)

**Applicant(s):** SWCC SHOWA DEVICE TECH CO LTD ± (SWCC SHOWA DEVICE TECHNOLOGY CO LTD)

**Classification:** **- international:*H04B10/00; H04B10/112; H04N21/647; H04N7/22***
**- cooperative:**

**Application number:** JP20050373833 20051227

**Priority number (s):** JP20050373833 20051227

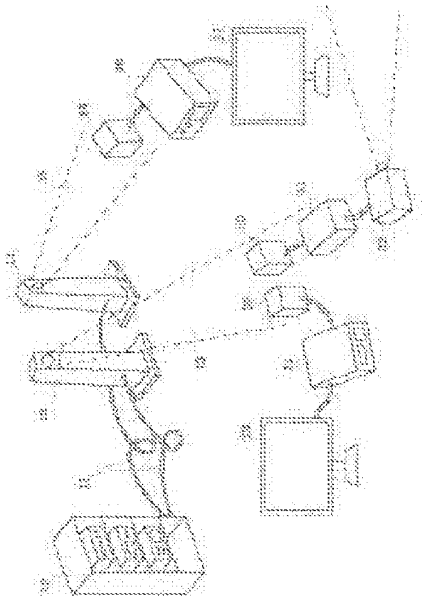
### Abstract of JP2007180642 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a technology of carrying out high definition image transmission for a presentation in a conference room or an auditorium, for information display, and for an event hall or the like. ;SOLUTION: Three kinds of R, G, B (red, green, blue) color signals and a control signal are converted into serial signals and transmitted up to a data transmission place by using one optical fiber cable 11. The signals are wirelessly transmitted from the data transmission place to a data receiving place by using a light beam 13. A receiver side converts and reproduces the serial signals. When many high definition display apparatuses 22 or the like are in particular located in the event hall or the like and a video signal is transmitted to them, the transmission place has been limited so far to a place very close to the display apparatuses 22 or the like. Since the transmission place is located on one place in the event hall in the technology disclosed herein and the video signal can be transmitted to each display apparatus wirelessly therefrom, constraints in the design of a facility can be eliminated. ;COPYRIGHT: (C)2007,JPO&INPIT



SIONYX1403000020.0096

SAMSUNG EX. 1002 - 1807/4148





SIONYX1403000020.0097

SAMSUNG EX. 1002 - 1808/4148

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2007-180642
(P2007-180642A)
(43)公開日　平成19年7月12日(2007.7.12)

| (51)Int.Cl. | | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|
| H04N 7/22 | (2006.01) | H04N 7/22 | | 5C164 |
| H04B 10/00 | (2006.01) | H04B 9/00 | C | 5K102 |

審査請求 未請求　請求項の数 4　OL　（全 7 頁）

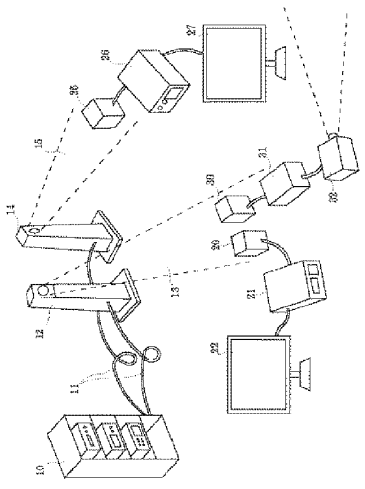
(21)出願番号　特願2005-373833 (P2005-373833)
(22)出願日　平成17年12月27日 (2005.12.27)

(71)出願人　306013119
昭和電線デバイステクノロジー株式会社
東京都港区虎ノ門１丁目１番１８号
(74)代理人　100102923
弁理士　加藤　雄二
(72)発明者　松本　秀樹
神奈川県川崎市川崎区小田栄２丁目１番１号　昭和電線電纜株式会社内

Ｆターム(参考)　5C164 TA02S TB42P
5K102 AB01 AL23

(54)【発明の名称】高精細画像シリアルデータ伝送装置

(57)【要約】
【課題】　会議室や講堂でのプレゼンテーション、インフォメーションディスプレイ、イベント会場等で、高精細画像伝送をする。
【解決手段】
Ｒ・Ｇ・Ｂ（赤・緑・青）の３種類の色信号と制御信号をシリアル信号に変換し、１本の光ファイバケーブル１１を用いて、データ送信場所まで伝送する。データ送信場所から受信場所までは、光ビーム１３を用いて無線伝送をする。受信側ではそのシリアル信号を変換してから再生する。特にイベント会場などに多数の高精細ディスプレイ２２等を配置し、これらに映像信号を送信する場合に、その送信場所がこれまでディスプレイ２２等に極めて近い場所に限定されていた。この発明では、イベント会場の１ヶ所に送信場所を設け、そこから無線で各ディスプレイに映像信号を送信できるので、設備の設計上の制約がなくなる。
【選択図】図１



SIONYX1403000020.0098

SAMSUNG EX. 1002 - 1809/4148

【特許請求の範囲】
【請求項1】
ディジタル画像データを高精細画像シリアルデータに変換するシリアライザと、
前記高精細画像シリアルデータを光信号に変換するドライバ回路と、
前記ドライバ回路の出力する光信号を伝送する光ファイバケーブルと、
この光ファイバケーブルの出力を光ビームに変換する光無線送信モジュールとを備えたことを特徴とする高精細画像シリアルデータ伝送装置。
【請求項2】
ディジタル画像データから得られた高精細画像シリアルデータを、光信号に変換してから送信された光ビームを受信して、前記光信号を得る光無線受信モジュールと、
この光無線受信モジュールの出力する光信号から前記高精細画像シリアルデータを復元する受信回路と、
前記高精細画像シリアルデータを、前記データソースの出力したディジタル画像データに逆変換する変換回路を備えたことを特徴とする高精細画像シリアルデータ伝送装置。
【請求項3】
ディジタル画像データを高精細画像シリアルデータに変換するシリアライザと、
前記高精細画像シリアルデータを光信号に変換するドライバ回路と、
前記ドライバ回路の出力する光信号を伝送する光ファイバケーブルと、
この光ファイバケーブルの出力を光ビームに変換する光無線送信モジュールと、
前記光ビームを受信して、前記光信号を得る光無線受信モジュールと、
この光無線受信モジュールの出力する光信号から前記高精細画像シリアルデータを復元する受信回路と、
前記高精細画像シリアルデータを、前記データソースの出力したディジタル画像データに逆変換する変換回路を備えたことを特徴とする高精細画像シリアルデータ伝送装置。
【請求項4】
請求項１乃至３のいずれかに記載の高精細画像シリアルデータ伝送装置において、
前記光ファイバケーブルを伝送される光信号の波長と前記光ビームの波長が同一であることを特徴とする高精細画像シリアルデータ伝送装置。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【0001】
本発明は、高精細ディジタル画像データを光ビームを用いて無線伝送する機能を持つ高精細画像シリアルデータ伝送装置に関する。
【背景技術】
【0002】
近年、モニターの高精細化により、XGA（eXtended Graphics Array）やWXGA（Wide eXtended Graphics Array）などの表示パネルが出現し、そのインターフェースとしてDVI（Digital Visual Interface）などが規格化されている。また、テレビにおいてもHDTV（高精細テレビ）が次第に浸透してきている（特許文献１）。
【特許文献1】特開２００５－１３０３５８号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【0003】
ところで、上記の技術には、次のような解決すべき課題があった。
ディジタル高精細画像信号をＤＶＩ規格のインターフェースを用いて伝送するには、Ｒ・Ｇ・Ｂ（赤・緑・青）の３種類の色信号と制御信号をパラレル伝送する。ところが、こうした信号を伝送する電気ケーブルは、最大でも１０メートル程度のものしか使用できない。それ以上になると、各信号間の伝送遅延が著しくなり、同期が取れなくなる。一方、(1)会議室や講堂でのプレゼンテーション、(2)インフォメーションディスプレイ、(3)イベント会場等では、数十メートルの伝送能力が要求される。これは、３種類の色信号と制



SAMSUNG EX. 1002 - 1810/4148

御信号をE/O変換して光ファイバーで伝送することで解決できる。しかし、一時的な利用に４本もの光ファイバケーブルの敷設工事を要求すると、設備費用が高額になり、配線設計に制約を受けて自由度も小さくなる。電波を利用した無線伝送では莫大な帯域を必要とする。

本発明は、以上の課題を解決するためになされたもので、光ファイバーケーブルと光無線送受信モジュールとを組み合わせて、敷設場所に応じて柔軟に対応することができる高精細画像シリアルデータ伝送装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の各実施例においては、それぞれ次のような構成により上記の課題を解決する。

〈構成１〉

ディジタル画像データを高精細画像シリアルデータに変換するシリアライザと、上記高精細画像シリアルデータを光信号に変換するドライバ回路と、上記ドライバ回路の出力する光信号を伝送する光ファイバケーブルと、この光ファイバケーブルの出力を光ビームに変換する光無線送信モジュールとを備えたことを特徴とする高精細画像シリアルデータ伝送装置。

【0005】

データソースから入力したディジタル画像データを高精細画像シリアルデータに変換して、光ファイバケーブルを使用して送信場所まで伝送するので、１本の光ファイバケーブルを使用して低価格で簡単に信号を伝送できる。しかも、１対Ｎの送信も自由にできる。また、送信場所からその信号を光ビームにより伝送するので、受信装置までの光ファイバケーブルの複雑な布設工事が不要になる。従って、イベント会場や講演会等で自由なレイアウトで受信装置とディスプレイを配置できる。

【0006】

〈構成２〉

ディジタル画像データから得られた高精細画像シリアルデータを、光信号に変換してから送信された光ビームを受信して、上記光信号を得る光無線受信モジュールと、この光無線受信モジュールの出力する光信号から上記高精細画像シリアルデータを復元する受信回路と、上記高精細画像シリアルデータを、上記データソースの出力したディジタル画像データに逆変換する変換回路を備えたことを特徴とする高精細画像シリアルデータ伝送装置。

【0007】

構成１は送信装置で構成２は受信装置である。高精細画像シリアルデータを、データソースの出力したディジタル画像データに逆変換することができる。

【0008】

〈構成３〉

ディジタル画像データを高精細画像シリアルデータに変換するシリアライザと、上記高精細画像シリアルデータを光信号に変換するドライバ回路と、上記ドライバ回路の出力する光信号を伝送する光ファイバケーブルと、この光ファイバケーブルの出力を光ビームに変換する光無線送信モジュールと、上記光ビームを受信して、上記光信号を得る光無線受信モジュールと、この光無線受信モジュールの出力する光信号から上記高精細画像シリアルデータを復元する受信回路と、上記高精細画像シリアルデータを、上記データソースの出力したディジタル画像データに逆変換する変換回路を備えたことを特徴とする高精細画像シリアルデータ伝送装置。

【0009】

構成３は送信装置と受信装置とを含む。

【0010】

〈構成４〉

構成１乃至３のいずれかに記載の高精細画像シリアルデータ伝送装置において、上記光ファイバケーブルを伝送される光信号の波長と上記光ビームの波長が同一であることを特



SAMSUNG EX. 1002 - 1811/4148

徴とする高精細画像シリアルデータ伝送装置。

【0011】

光ファイバケーブルを伝送される光信号の波長と前記光ビームの波長を同一にすると、受信側は簡単な光学部品を使うことができる。従って、システムのコストダウンが図れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明では、Ｒ・Ｇ・Ｂ（赤・緑・青）の３種類の色信号と制御信号をシリアル信号に変換し、１本の光ファイバ通信路を用いて、データ送信場所まで伝送する。データ送信場所から受信場所までは、光ビームを用いて無線伝送をする。受信側ではそのシリアル信号をディジタル画像データに変換してから再生する。特にイベント会場などに多数の高精細ディスプレイを配置し、これらに映像信号を送信する場合に、その送信場所がこれまでディスプレイに極めて近い場所に限定されていた。この発明では、イベント会場の１ヶ所に送信場所を設け、そこから無線で各ディスプレイに映像信号を送信できるので、設備の設計上の制約がなくなる。これは、会議室などでプロジェクタへパーソナルコンピュータを用いて画像信号を送信するようなケースにも利用できる。以下、本発明の実施の形態を実施例ごとに詳細に説明する。

【実施例】

【0013】

図１は、実施例１の高精細画像シリアルデータ伝送装置を示す概略図である。

送信ユニット１０には、データソースを供給するＤＶＤレコーダやコンピュータ等が搭載されている。さらに、これらの出力信号を高精細画像シリアルデータに変換して、光ファイバケーブル１１に供給する装置が搭載されている。この内部構造の詳細は後で図２を用いて説明する。この例では、２箇所の送信場所を設けて、それぞれ光無線送信モジュール１２と光無線送信モジュール１４とを配置した。両者は全く同一の機能を持つ。そして、それぞれ光ビーム１３と光ビーム１５を送信する。

【0014】

例えば、イベント会場の、会場内を広く見渡せる場所に送信場所を確保する。ここに、光無線送信モジュール１２や１４を配置する。そして、送信ユニット１０と光無線送信モジュール１２や１４を光ファイバケーブル１１で接続する。光無線受信モジュール２０や３０や２５は、会場内の任意の場所に配置する。そして、光無線送信モジュール１２と光無線受信モジュール２０や３０の光軸を合わせる。また、光無線送信モジュール１４と光無線受信モジュール２５の光軸を合わせる。これで送受信の準備ができる。

【0015】

光無線受信モジュール２０には、受信ユニット２１が接続されている。受信ユニット２１には、ディスプレイ２２が接続されている。光無線受信モジュール３０には、受信ユニット３１が接続されている。受信ユニット３１には液晶プロジェクタ３２が接続されている。光無線受信モジュール２５には受信ユニット２６が接続されている。受信ユニット２６にはディスプレイ２７が接続されている。ディスプレイ２２やディスプレイ２７は送信側で供給されたデータソースを再生表示する。液晶プロジェクタ３２はその画像を壁面やスクリーン等（図示しない）に投射する。こうして、例えば、イベント会場の各所に、高精細画像を表示できる。光ビーム１３や光ビーム１５の到達距離は数十メートルある。従って、広い会場のどこへでも、無線により高精細画像を送信することができる。

【0016】

図２は、送信ユニット１０の詳細を示すブロック図である。

送信ユニット１０は、ディジタル変換回路（以下、ディジタルビデオインタフェース回路）４１（DVI-I Receiver：TMDSレシーバー）と、シリアライザ４２（DVI to Serial）と、ドライバ回路（以下、レーザドライバ）４３を備える。

【0017】

ディジタルビデオインタフェース回路４１は、ディジタル画像データRGB、CLK信号、DD



SAMSUNG EX. 1002 - 1812/4148

C(Display Data Channel)信号及びその他の制御信号を受信して、パラレルのRGB信号とこれらをコントロールするCLK、DE、HSync、VSync、CTL0～3に変換する。ディジタルビデオインタフェース回路４１の出力信号はシリアライザ４２に入力する。

【0018】

シリアライザ４２は、入力信号をシリアルデータに変換する。レーザドライバ４３は、シリアライザ４２の出力するシリアル信号によりレーザ光を変調し、光ファイバーケーブル１１に導く。光ファイバケーブル１１は、光無線送信モジュール１２に接続されている。光無線送信モジュール１２は、光ファイバケーブル１１の出力光を、ある放射角で空間に送出するこの光ビーム１３が、受信ユニット２１に向けて送出される。

【0019】

なお、光ファイバケーブル１１は、マルチモードファイバー（MMF）が望ましい。MMFはシングルモードファイバー（SMF）に比べコア径が約5倍あり、光信号を導入したり取り出すための光結合器の光学的精度が低くて良いという利点がある。また、レーザドライバ４３の出力側に１対Ｎのスターカプラを配置すると、出力信号をＮ本の光ファイバケーブルに分配できる。従って、その先にＮ台の光無線送信モジュール１２や１４を接続することが可能である。

【0020】

図３は、受信ユニット２１の詳細を示すブロック図である。

受信ユニット２１は、光無線受信モジュール２０と、光ファイバケーブル５１を介して接続されている。受信ユニット２１は、光／電気変換素子５２（PD）と、変換回路（以下、デシリアライザ）５３（Serial to DVI）と、受信回路（以下、ディジタルビデオインタフェース回路）５４（DVI Xmitter）とを備える。光無線受信モジュール２０は、光無線送信モジュール１２（図２）により送出された光ビーム１３を、ある距離隔てた場所でレンズにて集光し、光ファイバケーブル５１に導く。

【0021】

光／電気変換素子５２は、光無線受信モジュール２０の出力する光信号を、光ファイバケーブル５１を通じて受け入れて、O/E変換する回路である。デシリアライザ５３は、光／電気変換素子５２の出力するシリアル画像データを受け入れて、パラレルのRGB信号とこれらをコントロールするCLK、DE、HSync、VSync、CTL0～3を出力する回路である。ディジタルビデオインタフェース回路５４は、デシリアライザ５３の出力を受け入れて、DVI-I規格で定められているTMDS信号に変換する回路である。この信号は、ディジタル画像データRGB、CLK信号、DDC信号及びその他の制御信号を含む。

【0022】

なお、レーザ光はIEC60825により安全基準が規定されている。Class１Mの許容光パワーは波長に依存する。1.5μm帯の光は、800nm帯または1.3μm帯の光に比べて、10倍のパワーでも安全とされている。従って、光ビームの波長を1.5μm帯に選定すると、光無線伝送する場合、10倍の光パワーで送出できる。これは、システムの設計上大変に有利である。ゆえに、光ビームの波長は、1.5μm帯が望ましい。また、光ファイバケーブル１１を伝送される光信号の波長と光ビーム１３の波長が同一であることが望ましい。

【0023】

これにより、図２において、光ファイバケーブル１１と光無線送信モジュール１２との間に光信号を光ビームに変換するための回路が不要になる。光学的な接続装置のみで足りる。また、図３において、光無線受信モジュール２０と光ファイバ５１の間に光ビームを光信号に変換するための回路が不要になる。光学的な接続装置のみで足りる。なお、図１に示すように、１本の光ビーム１３の照射範囲に複数台の光無線受信モジュール２０や３０を配置すると、同一の信号を複数で同時に受信できる。

【0024】

以上の構成により次のような効果が期待できる。

まず、これまでのメタル通信では不可能であった長距離通信を可能とする。また、シリアルデータ伝送のため、１心の光ファイバケーブルのみで信号の伝送が可能である。また



SAMSUNG EX. 1002 - 1813/4148

、パラレル伝送のような信号間のスキューが問題となることが無く、長距離伝送に優位である。さらに、これまで莫大な帯域が必要であるため不可能であった非圧縮のディジタル画像データの無線伝送を可能とする。従って、ケーブル布設工事が容易でない場所での伝送が可能となった。また、イベント会場での画像データ伝送を簡便に構築可能にした。１心の光ファイバケーブルを伝送媒体とするので、ファイバーカプラを利用することにより、これまで不可能であった１対ｎ伝送が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】実施例１の高精細画像シリアルデータ伝送装置を示す概略図である。

【図2】送信ユニット１０の詳細を示すブロック図である。

【図3】受信ユニットの詳細を示すブロック図である。

【符号の説明】

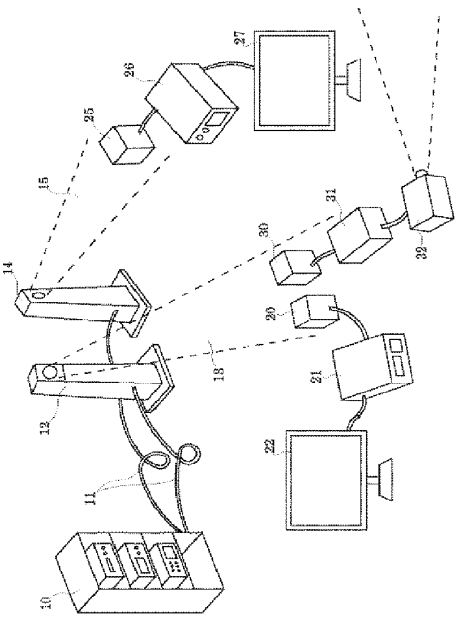
【0026】

１０　送信ユニット
１１　光ファイバケーブル
１２　光無線送信モジュール
１３　光ビーム
１４　光無線送信モジュール
１５　光ビーム
２０　光無線受信モジュール
２１　受信ユニット
２２　ディスプレイ
２５　光無線受信モジュール
２６　受信ユニット
２７　ディスプレイ
３０　光無線受信モジュール
３１　受信ユニット
３２　液晶プロジェクタ

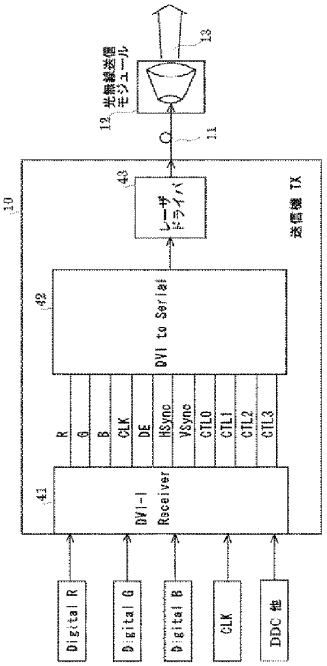


SAMSUNG EX. 1002 - 1814/4148

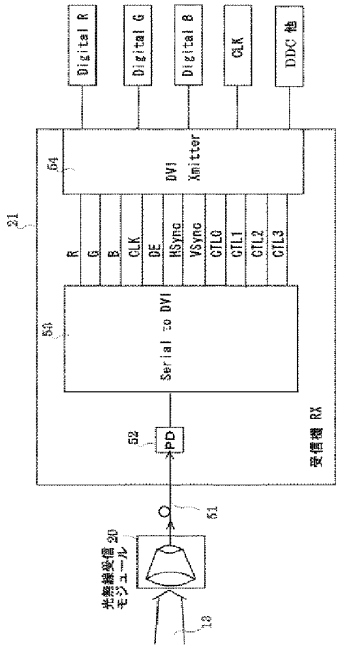
【図1】




【図2】




【図3】






SAMSUNG EX. 1002 - 1815/4148

SAMSUNG EX. 1002 - 1816/4148

# EUROPEAN PATENT OFFICE

**Patent Abstracts of Japan**


PUBLICATION NUMBER : 2007180643
PUBLICATION DATE : 12-07-07

APPLICATION DATE : 27-12-05
APPLICATION NUMBER : 2005373849



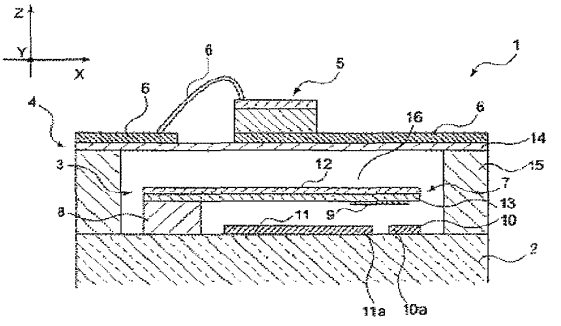
APPLICANT : SONY CORP;

INVENTOR : KATOU GOUSAKU;



INT.CL. : H03K 17/78 (2006.01), H01L 25/18 (2006.01), H01L 25/07 (2006.01), H01L 25/065 (2006.01), H01S 5/00 (2006.01), H01L 33/00 (2006.01)


TITLE : SWITCHING DEVICE, SIGNAL TRANSMISSION CIRCUIT DEVICE, AND SWITCHING METHOD





ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a switching device that has almost no loss in a signal transmission circuit, enables to easily take impedance matching while allowing isolation during cut-off to be sufficiently obtained, and is capable of reducing manufacturing costs; and to provide a signal transmission circuit device using the switch device, and a switching method for the signal transmission circuit device.

SOLUTION: The switching device is provided with a movable member 7 that allows a contact electrode 9 as a conductive member to be brought into contact with wiring sets 10, 11 or allows the contact electrode to be separated from the wiring sets while being deformed with thermal energy of light by receiving the light emitted from a light source 5. Accordingly, it is possible to switch in a state that a switch control circuit and the wiring sets or the like electrically connected to a signal line as a signal transmission circuit are completely, spatially, and electrically separated from each other. By this, it prevents a high-frequency signal component from leaking to the switch control circuit side while allowing isolation during switching to be sufficiently obtained.



COPYRIGHT: (C)2007,JPO&INPIT

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2007-180643
(P2007-180643A)
(43)公開日　平成19年7月12日(2007.7.12)

| (51)Int.Cl. | | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|
| H03K 17/78 | (2006.01) | H03K 17/78 | N | 5F041 |
| H01L 25/18 | (2006.01) | H01L 25/08 | B | 5F173 |
| H01L 25/07 | (2006.01) | H01S 5/00 | | 5J050 |
| H01L 25/065 | (2006.01) | H01L 33/00 | L | |
| H01S 5/00 | (2006.01) | | | |

審査請求 未請求　請求項の数 12　ＯＬ　（全 22 頁）　最終頁に続く

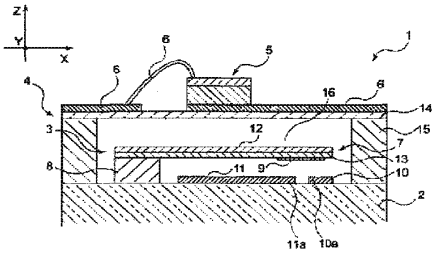
(21)出願番号　特願2005-373849 (P2005-373849)
(22)出願日　平成17年12月27日 (2005.12.27)

(71)出願人　000002185
ソニー株式会社
東京都港区港南１丁目７番１号
(74)代理人　100104215
弁理士　大森　純一
(72)発明者　加藤　泰作
東京都品川区北品川６丁目７番３５号　ソニー株式会社内

Ｆターム(参考)　5F041 DA07 DA20 FF16
5F173 MA10 MD04 MD59
5J050 AA07 BB18 DD03 DD18 EE16
FF04 FF06 FF13

(54)【発明の名称】スイッチ装置、信号伝送回路装置及びスイッチング方法

(57)【要約】
【課題】信号伝送回路での損失が少なく、かつ、カットオフ時のアイソレーションが十分に取れると共にインピーダンス整合がとり易く、製造コストを低減できるスイッチ装置、そのスイッチ装置を用いた信号伝送回路装置、そのスイッチング方法を提供すること。
【解決手段】光源５から出射された光を受け、その光の熱エネルギーにより変形することで、導電部材としての接触電極９を配線１０、１１に接触させ、または、離間させる可動部材７を具備することとした。従って、完全にスイッチ制御回路と信号伝送回路としての信号線路に電気的に接続された配線等とを空間的、電気的に分離した状態でスイッチングできる。これにより、スイッチング時のアイソレーションを十分とることが可能となると共に、高周波信号成分がスイッチ制御回路側へ漏れてしまうことがなくなる。
【選択図】　図３



【特許請求の範囲】
【請求項1】
機能素子をスイッチングするスイッチ装置において、
光源と、
前記機能素子に電気的に接続可能な配線と、
導電部材を有し、前記光源から出射された光を受け、その光の熱エネルギーにより変形することで、前記導電部材を前記配線に接触させ、または、離間させる可動部材と
を具備することを特徴とするスイッチ装置。
【請求項2】
請求項１に記載のスイッチ装置であって、
前記可動部材は、第１の熱膨張係数を有する第１の部材とその熱膨張係数と異なる第２の熱膨張係数を有する第２の部材とを有することを特徴とするスイッチ装置。
【請求項3】
請求項１に記載のスイッチ装置であって、
前記可動部材は、第１の熱膨張係数を有する第１の部材と、その熱膨張係数と異なる第２の熱膨張係数を有する第２の部材と、前記第１の熱膨張係数と異なる第３の熱膨張係数を有する第３の部材とを有し、前記第１の部材は、前記第２の部材と前記第３の部材との間に挟まれていることを特徴とするスイッチ装置。
【請求項4】
請求項３に記載のスイッチ装置であって、
前記第３の部材は、前記第２の部材と同じ材料で形成され、かつ、その大きさが異なることを特徴とするスイッチ装置。
【請求項5】
請求項１に記載のスイッチ装置であって、
前記光源は、半導体レーザ、発光ダイオードまたは、エレクトロルミネセンスパネルであることを特徴とするスイッチ装置。
【請求項6】
請求項１に記載のスイッチ装置であって、
前記可動部材は、第１の光吸収率を有する第１の領域と、前記第１の光吸収率より高い第２の光吸収率を有し、前記光を受ける第２の領域とを有することを特徴とするスイッチ装置。
【請求項7】
請求項１に記載のスイッチ装置であって、
前記配線が設けられた基板と、その基板上に固定され、前記可動部材を収容し、前記光源が外側に実装されると共に当該光源から出射される光が前記可動部材に到達するように、光透過性を有するカバー部材とを更に具備することを特徴とするスイッチ装置。
【請求項8】
請求項７に記載のスイッチ装置であって、
前記カバー部材は、
光透過性を有し、その外側に前記光源が実装される光透過性基板と、
前記光透過性基板と前記基板との間に設けられ、前記可動部材と前記配線の少なくとも一部とが収容される中空部を有する中間基板と
を有することを特徴とするスイッチ装置。
【請求項9】
基板と、
前記基板に設けられた機能素子と、
光源を有し、その光源から出射された光を受け、その光の熱エネルギーにより変形して、前記機能素子をスイッチングするスイッチ素子と
を具備することを特徴とする信号伝送回路装置。

BNSDOCID: <JP_____2007180643A__I_>



SAMSUNG EX. 1002 - 1819/4148

【請求項10】
請求項９に記載の信号伝送回路装置であって、
前記機能素子は、アンテナであることを特徴とする信号伝送回路装置。
【請求項11】
請求項９に記載の信号伝送回路装置であって、
前記機能素子は、高周波信号伝送回路であることを特徴とする信号伝送回路装置。
【請求項12】
機能素子をスイッチングするスイッチング方法において、
出射された光を可動部材に受けるステップと、
前記受けた光の熱エネルギーにより前記可動部材を変形させ、前記機能素子をスイッチングするステップと
を具備することを特徴とするスイッチング方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【0001】
本発明は、スイッチ装置、そのスイッチ装置が用いられた信号伝送回路装置及びスイッチング方法に関する。
【背景技術】
【0002】
従来、高周波伝送回路、とりわけ３０ＧＨｚを越えるようなミリ波体の周波数で電力、信号伝送する場合、通常のＦＥＴ(Field Effect Transistor)を用いるようなスイッチでは一般に損失が大きくなる。また、カットオフ時のアイソレーションが十分に取れない等の理由により実質半導体デバイスとしてディスクリートですら行なうことが困難という問題があった。
【0003】
その問題を改善するものとして、ＭＥＭＳ(Micro Electro Mechanical Systems)デバイスとしてのスイッチ装置（スイッチ素子）の開発が進められ、静電力を利用してスイッチングすることも提案されている。しかし、静電アクチュエーター式のスイッチでは、動作電圧が実質２０Ｖ以上になってしまい、既存の高周波回路に組み込むことが困難である等の問題があった。
【0004】
そこで、例えば発光素子を含み光を出射する発光回路と、その発光回路から出射された光を受け電圧を発生する受光素子が複数個直列に接続された直列回路を有する受光回路と、その受光回路によって発生された電圧によって駆動されるＲＦ(Radio Frequency)－ＭＥＭＳスイッチと、を備えたＭＥＭＳ装置が提案されている（例えば、特許文献１参照。）。
【特許文献1】特開２００４－１０３５５９号公報（段落〔０００９〕、〔００２１〕、図２、図１３）
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【0005】
しかしながら、上記特許文献１に記載の装置等では、入出力端子に電気的に接続された接点の近くに静電電極が配置されることから、スイッチ制御回路と信号伝送回路とが電気的に完全には分離できない。従って、高周波信号成分がスイッチ素子制御回路側へ漏れてしまい、回路系が複雑となりインピーダンス整合が取りにくい等の問題が考えられる。
【0006】
また、上記特許文献１に記載の装置等では、発光回路から出射された光を受け電圧を発生する受光素子が複数個直列に接続された直列回路を有する受光回路を必要とするため、部品点数が増え、製造コストを軽減できない等の問題もある。
【0007】
以上のような事情に鑑み、本発明の目的は、信号伝送回路での損失が少なく、かつ、カ

ットオフ時のアイソレーションが十分に取れると共にインピーダンス整合がとり易く、製造コストを低減できるスイッチ装置、そのスイッチ装置を用いた信号伝送回路装置、そのスイッチング方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明に係るスイッチ装置は、機能素子をスイッチングするスイッチ装置において、光源と、前記機能素子に電気的に接続可能な配線と、導電部材を有し、前記光源から出射された光を受け、その光の熱エネルギーにより変形することで、前記導電部材を前記配線に接触させ、または、離間させる可動部材とを具備することを特徴とする。ここで、「機能素子」とは、高周波回路のＣＰＷ(Coplanar Waveguide)やアンテナ、コイル等を含むものであり、「配線」とは、端部を有する導線等をいう。

【0009】

例えば従来の静電容量型では、高電圧（一般に２０Ｖ以上）を印加して結線に必要なスイッチ動作を行う点や、容量結合型のスイッチでは信号線路を交流的に設置する原理から、どうしてもカットオフのアイソレーションを取る際に静電ギャップを大きく取らなければならず、そうする事によってより高い電圧をスイッチ駆動に必要になる等の避けがたい問題が残っていた。

【0010】

本発明では、光源から出射された光を受け、その光の熱エネルギーにより変形することで、導電部材を配線に接触させ、または、離間させる可動部材を具備することとした。従って、完全にスイッチ制御回路と信号伝送回路としてのＣＰＷの信号線路やアンテナ等とを空間的、電気的に分離した状態でスイッチングできる。

【0011】

これにより、スイッチング時のアイソレーションを十分とることが可能となると共に、高周波信号成分がスイッチ制御回路側へ漏れてしまうことがなく、回路系を単純にでき、インピーダンス整合が取りやすくなる。

【0012】

更に、光の熱エネルギーにより変形し、スイッチングさせるので、光を受け電圧を発生する受光素子が複数個直列に接続された直列回路を有する受光回路を必要とせず、製造コストの低減を図れる。

【0013】

本発明の一の形態によれば、前記可動部材は、第１の熱膨張係数を有する第１の部材とその熱膨張係数と異なる第２の熱膨張係数を有する第２の部材とを有することを特徴とする。これにより、受けた光の熱エネルギーで可動部材が、熱膨張係数の小さい方に曲がるように変形し、きわめて容易に導電部材を配線に接触させ、または離間させることができる。

【0014】

本発明の一の形態によれば、前記可動部材は、第１の熱膨張係数を有する第１の部材と、その熱膨張係数と異なる第２の熱膨張係数を有する第２の部材と、前記第１の熱膨張係数と異なる第３の熱膨張係数を有する第３の部材とを有し、前記第１の部材は、前記第２の部材と前記第３の部材との間に挟まれていることを特徴とする。これにより、可動部材がその材質や薄さにより光を受ける前に変形してしまうことを、そのサンドイッチ構造によりその初期応力をキャンセルし、防ぐことができる。

【0015】

本発明の一の形態によれば、前記第３の部材は、前記第２の部材と同じ材料で形成され、かつ、その大きさが異なることを特徴とする。ここで「大きさ」とは、第３の部材の形状は勿論、例えば第３の部材が板材であるときに、その厚さ等も含むものとする。これにより、第３の部材による応力のキャンセル量を制御し、光照射時の可動部材の変形が必要以上抑制されることを防ぐことができる。例えば、第３の部材の厚さを第２の部材の厚さより薄くすることで、第１及び第２の部材による初期応力をキャンセルすると共に、光照

BNSDOCID: <JP_2007180643A_I_>

SIONYX1403000020.0110

SAMSUNG EX. 1002 - 1821/4148

射時の可動部材全体の変形としては、確実に配線に接触させ、または、離間させることができるようになる。

【0016】

本発明の一の形態によれば、前記光源は、半導体レーザ、発光ダイオードまたは、エレクトロルミネセンスパネルであることを特徴とする。これにより、光の熱効率を高くして、よりスイッチングを確実にさせることができる。また、半導体レーザ（例えば面発光レーザ）を用いることでより正確に光を可動部材に照射できる。

【0017】

本発明の一の形態によれば、前記可動部材は、第１の光吸収率を有する第１の領域と、前記第１の光吸収率より高い第２の光吸収率を有し、前記光を受ける第２の領域とを有することを特徴とする。これにより、可動部材の熱効率を高くできるので、低めの光エネルギーでも十分スイッチングさせることができるようになる。

【0018】

本発明の一の形態によれば、前記配線が設けられた基板と、その基板上に固定され、前記可動部材を収容し、前記光源が外側に実装されると共に当該光源から出射される光が前記可動部材に到達するように、光透過性を有するカバー部材とを更に具備することを特徴とする。ここで、「基板」とは、例えば低誘電率ガラス基板（石英、パイレックス（登録商標）、液晶用基板等）等であり、「光透過性」とは、１００％近く光を透過する場合に限られず、例えば５０％近く光を透過する半透過程度のものでも良い。また、「光透過性を有するカバー部材」とは、カバー部材の全体が光透過性を有する場合に限られず、部分的に光透過性を有している場合も含む。少なくとも光が進む領域が、光透過性を有していれば良い。

【0019】

これにより、光源をカバー部材の外側に配置でき、よりスイッチ制御回路と信号伝送回路としてのＣＰＷの信号線路やアンテナ等とを空間的、電気的に分離できる。

【0020】

本発明の一の形態によれば、前記カバー部材は、光透過性を有し、その外側に前記光源が実装される光透過性基板と、前記光透過性基板と前記基板との間に設けられ、前記可動部材と前記配線の少なくとも一部とが収容される中空部を有する中間基板とを有することを特徴とする。ここで、「中空部」とは、例えば中間基板を貫通するように空けられた部分をいうが、これに限られるものではなく例えば貫通しておらず、基板側の面に形成された凹部のようなものも含むものとする。

【0021】

これにより、例えばカバー部材の光源を実装する部分とそのほかの部分とを別基板としたので、光源を実装する部分をより薄く形成することが容易となり、スイッチ装置の製造コストの低減と光源から出射された光の減衰をより小さくさせることができる。

【0022】

本発明の他の形態に係る信号伝送回路装置は、基板と、前記基板に設けられた機能素子と、光源を有し、その光源から出射された光を受け、その光の熱エネルギーにより変形して、前記機能素子をスイッチングするスイッチ素子とを具備することを特徴とする。

【0023】

本発明では、光源から出射された光を受け、その光の熱エネルギーにより変形して、機能素子例えばアンテナをスイッチングするスイッチ素子を具備することとした。従って、完全にスイッチ制御回路と信号伝送回路としてのＣＰＷの信号線路やアンテナ等とを空間的、電気的に分離した状態でスイッチ素子を駆動できる。これにより、スイッチ素子のカットオフ時のアイソレーションを十分とることが可能となると共に、高周波信号成分がスイッチ制御回路側へ漏れてしまうことがなく、回路系を単純にでき、インピーダンス整合が取りやすくなる。

【0024】

更に、光の熱エネルギーにより変形し、スイッチ操作させるので、光を受け電圧を発生

BNSDOCID: <JP_____2007180643A__I_>

SIONYX1403000020.0111

SAMSUNG EX. 1002 - 1822/4148

する受光素子が複数個直列に接続された直列回路を有する受光回路を必要とせず、製造コストの低減を図れる。

【0025】

本発明の一の形態によれば、前記機能素子は、アンテナであることを特徴とする。これにより、例えば周波数帯の違う電波向けアンテナを低コストで、かつ、アイソレーションを十分とって適宜切り替えることができることとなる。

【0026】

本発明の一の形態によれば、前記機能素子は、高周波信号伝送回路であることを特徴とする。ここで、「高周波信号」とは、例えば３０ＧＨｚを超えるような周波数を持つ信号であって、所謂マイクロ波やミリ波も含む信号である。これにより、マイクロ波、ミリ波で例えばＣＰＷ中に信号を伝送する場合もその損失を少なくさせることができる。

【0027】

本発明の他の形態に係るスイッチング方法は、機能素子をスイッチングするスイッチング方法において、出射された光を可動部材に受けるステップと、前記受けた光の熱エネルギーにより前記可動部材を変形させ、前記機能素子をスイッチングするステップとを具備することを特徴とする。

【0028】

本発明では、光の熱エネルギーにより可動部材を変形させ、機能素子をスイッチングすることとしたので、完全にスイッチ制御回路と信号伝送回路としてのＣＰＷの信号線路やアンテナ等とを空間的、電気的に分離した状態でスイッチングできる。これにより、スイッチング時のアイソレーションを十分とることが可能となると共に、高周波信号成分がスイッチ制御回路側へ漏れてしまうことがなく、回路系を単純にでき、インピーダンス整合が取りやすくなる。

【発明の効果】

【0029】

以上のように、本発明によれば、信号伝送回路での損失が少なく、かつ、カットオフ時のアイソレーションが十分に取れると共に製造コストを低減できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づきスイッチ装置及びそのスイッチ装置を備えた信号伝送回路装置（以下単に「回路装置」という。）について説明する。

【0031】

図１は、本発明の第１の実施形態に係るスイッチ装置の斜視図及び図２は、図１の分解斜視図である。

【0032】

スイッチ装置１は、図１及び図２に示すように基板２、その基板上に設けられたカンチレバー型のスイッチ本体３、そのスイッチ本体をカバーするように当該基板上に設けられたカバー部材４、そのカバー部材上にスイッチ本体に光を供給する光源５及び光源用配線６等を有する。

【0033】

ここで、基板２は例えば略矩形の低誘電率ガラス基板であり、石英（比誘電率εｒ＝３．９ａｔ１ＭＨｚ）、パイレックス（登録商標）（比誘電率εｒ＝４．６ａｔ１ＭＨｚ）、液晶用基板（比誘電率εｒ＝５．７ａｔ１ＭＨｚ）等が用いられる。例えばその厚さ（図１中のＺ方向長さ）は、液晶用基板で約５００μｍである。

【0034】

スイッチ本体３は、図１のＡ－Ａ線断面図である図３に示すように光源５からの光を受ける可動部材７、その可動部材７を支えるアンカー８、当該可動部材７のアンカー８と反対側に設けられた導電部材としての接触電極９及びその接触電極９に接触または、離間する配線１０、１１を有する。

【0035】



SIONYX1403000020.0112

SAMSUNG EX. 1002 - 1823/4148

可動部材７は、図３に示すように略矩形状を有し、光源側（図３中のＺ軸方向）に第１の部材１２、その裏側に第２の部材１３となるように薄膜が積層されてバイメタルを形成している。第１の部材１２としては、第１の熱膨張係数、例えば熱膨張係数２５ｐｐｍ／℃のＡｌで２００ｎｍ程度の厚さに形成されている。勿論これに限られるものではなく一般的な金属、及びその合金でもよく、具体的にはＡｕ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ｇｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｐｄ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｃ等でもよい。

【0036】

また、第２の部材１３としては、第２の熱膨張係数、例えば熱膨張係数０．５ｐｐｍ／℃のＳｉＮｘで２００ｎｍ程度の厚さに形成されている。勿論これに限られるものではなく例えばＳｉＯ２またはＳｉＮｘやＳｉＯ２の組成比を含むＳｉＯｘＮｙで形成してもよい。その他、絶縁性の高いＡｉ２Ｏ３やＳｉＣ等のセラミック材に加え、例えば絶縁性の高い材料で形成することが性能を良好にできるが、一般的は金属、及びその合金でもよく、具体的にはＡｕ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｐｄ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｃ等でもよい。

【0037】

更に上述の第１及び第２の熱膨張係数も２５ｐｐｍ／℃や０．５ｐｐｍ／℃に限られるものではなく、それより小さくても良い。

【0038】

アンカー８は、図３に示すように略矩形状の可動部材７の一方端を基板２に固定しており、当該一方端の基板からの高さが例えば約７μｍとなるようにＡｌ等で形成されている。これにより、後述する接触電極９と配線１０、１１とは所定の間隔で離間することとなる。

【0039】

また、接触電極９は、可動部材７のアンカー８と反対側開放端の基板２に対向する面に、厚さが例えば５０ｎｍで略矩形状に設けられている。尚、厚さは５０ｎｍに限られるものではなく、少なくとも１ｎｍから配線１０、１１と同じ厚さ、好適には６０ＧＨｚでの表皮効果が４００ｎｍであるところから１０ｎｍ～４００ｎｍと予想される。

【0040】

更に接触電極９の材料は、例えばＡｕ－Ｇｅ合金により形成されるがこれに限られるものではなく、Ａｕの他、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｐｄ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｃ等の金属を組成比として持つ合金が良い。

【0041】

配線１０、１１は、例えば図１のＢ－Ｂ線断面図である図４に示すように丁度、可動部材７に平面的に重なるように基板２に設けられている。また、配線１０、１１は図３に示すように接触電極９の中央部付近で左右に分離して形成されており、接触電極９とその配線の一部が平面的に重なるように形成されている。これにより、後述するように可動部材７の変形により接触電極９が例えば下降すると、二つの配線の端部１０ａ、１１ａに接触し、電気的に絶縁されていた配線１０，１１は互いに接触電極９を介して電気的に接続されることとなる。すなわち、スイッチ装置１は、電気的にオンされることとなる。尚、当該配線１０、１１は、後述するように例えば基板２を貫通する導通部材により他の基板上に形成された信号伝送回路の信号線路等に電気的接続可能である。

【0042】

次に、カバー部材４は例えば図２及び図３に示すように光源５が設けられる平板状の光透過性基板１４及びその光透過性基板１４とスイッチ本体３が形成された基板２との間に配置された中間基板１５を有する。

【0043】

ここで、光透過性基板１４は厚さが例えば２００ｎｍのガラス基板である。また、中間基板１５は、例えば厚さが１００μｍのＳｉ基板により形成されており、図２に示すようにその中央部には、略矩形状に貫通された中空部１６が設けられている。この中空部１６にスイッチ本体３が収まっている。尚、当該基板２と中間基板１５、光透過性基板１４と

BNSDOCID: <JP____2007180643A__I_>

SIONYX1403000020.0113

SAMSUNG EX. 1002 - 1824/4148

は夫々陽極接合されている。

【0044】

また、光源５は、スイッチ本体（可動部材）に光を供給する、例えば半導体レーザである。半導体レーザは、例えば面発光レーザで図３及び図４に示すように丁度、可動部材である第１及び第２の部材１０、１１の真上に光透過性基板１４を介して配置されている。具体的には、出射された光の光軸が、第１の部材表面の略中央に来るように配置されている。これにより、半導体レーザから出射された光が光透過性基板１４を透過し、第１及び第２の部材１０、１１に照射され、その光の熱エネルギーにより夫々を加熱することとなる。

尚、半導体レーザの波長は、３２５ｎｍ～１５５０ｎｍ帯で第１及び第２の部材１０、１１の光吸収率の良好な範囲で選択できる。更に、光源は半導体レーザに限られるものではなく、例えばＬＥＤ(Light Emitting Diode)、ＥＬ(Electronic Luminescence)素子等が可能である。

【0045】

光源用配線６は、例えば図１に示すように光透過性基板上に半導体レーザの電極に電気的に接続されており、一部ワイヤーボンドとなっている。

【0046】

以上のように構成されたスイッチ装置１の動作について説明する。図５は、スイッチ装置の動作を説明する図である。

【0047】

まず、図示しないスイッチ制御回路により光源５である半導体レーザの電極に電流が供給されると、半導体レーザの光出射側から可動部材方向に、例えば６７０ｎｍの波長の光が出射される。そして、出射された光は光透過性基板１４に入射し、略直下に進み図５中の白抜き矢印Ｃに示すように光透過性基板１４の中間基板１５の中空部側から出射し、第１の部材表面に到達する。これにより、第２の部材１３に積層されている第１の部材１２は勿論、当該第２の部材１３も照射された光による熱エネルギーを受け、温度が上昇し、組成変形を起こす。

【0048】

すなわち、第１及び第２の部材はそれぞれの熱膨張係数に基づき例えば図５中の矢印Ｄ、Ｅ方向に膨張する。このとき、第１の部材１２は第２の部材１３より膨張係数が大きいので、可動部材７の基板２に遠い側である第１の部材１２がその裏側（基板２に近い側）の第２の部材１３より大きく伸びようとする。この結果、可動部材７は図５に示すようにアンカー８の反対側が基板２側に曲がるように変形し、その可動部材７の基板側に形成された接触電極９が、配線１０、１１に接触するまで下降することとなる。

【0049】

そして、接触電極９が配線１０、１１に接触すると図５に示すように電気的に切断された配線１０、１１が接触電極９を介して電気的に接続されることとなる。これにより、例えば配線１０、１１と電気的に接続された他の基板上の信号伝送回路等のスイッチングがなされる。

【0050】

次に、スイッチ装置の製造方法について説明する。図６は、スイッチ装置の製造方法を説明するフローチャート、図７は接触電極を形成するまでの製造工程を説明する説明図及び図８は第２の部材を形成するところからパッケージするまでの製造工程を説明する説明図である。尚、図７及び図８は図１のＡ－Ａ線断面図に基づき説明したものである。

【0051】

まず、液晶用基板例えば比誘電率εｒ＝５．７ａｔ１ＭＨｚのものを厚さ約５００μｍで略矩形状に形成したものの表面にＴｉ等をスパッタ等により成膜し、エッチング等によりパターニングして図７（ａ）に示すように配線１０、１１を形成する（ＳＴ６０１）。具体的には、配線１０と配線１１とは、接触電極９の幅（図３中のＸ軸方向）より狭い距離で離間して形成されている。勿論、スパッタに限られるものではなく、真空蒸着やメッ



SIONYX1403000020.0114

SAMSUNG EX. 1002 - 1825/4148

キ等でもよい。このとき、表皮効果を考慮して配線１０、１１の厚さが４００ｎｍ、より好ましくは４００ｎｍの２、３倍程度となるように形成する。また、配線１０、１１の材料もＡｌ，Ａｕ，Ｃｒ，Ｃｕ，Ｐｔ，Ａｇでもよく、Ａｌ－Ｓｉ－Ｃｕ等の合金でもよい。

【0052】

次に、例えば図７（ｂ）に示すように犠牲層１７としてのＳｉをスパッタ或いは真空蒸着により配線１０、１１を覆うように成膜する（ＳＴ６０２）。勿論、Ｓｉに限られるものでなく、有機レジスト、その他樹脂をスピンコートで形成してもよい。具体的には、犠牲層１７の配線側の端面１７ａが配線１０の端面と揃うように、また、当該犠牲層１７の反対側の端面１７ｂは、例えば図７（ｂ）に示すように配線１１の端面より外側に来るように形成される。これにより、犠牲層１７の一端は基板上に直接形成され、当該犠牲層を除去したときに配線１１とアンカー８とが離間することとなる。

【0053】

その後、例えば図７（ｃ）に示すようにＡｌをスパッタで成膜し、エッチング等によりパターニングして犠牲層１７の端面１７ｂに隣接するアンカー８を形成する（ＳＴ６０３）。そのアンカー８の厚さは、理想的には配線１０、１１の厚さに犠牲層１７の厚さを加えたものであるが、後で成膜する第１及び第２の部材に機械的ストレスが影響しなければそれ以下でもよい。また、アンカー８の材料としては、Ａｌに限られるものではなくＴｉ、Ａｕ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｐｔ、Ａｇの他、Ａｌ－Ｓｉ－Ｃｕ等の合金でもよく、更に成膜方法もスパッタに限られず、真空蒸着やメッキ等でもよい。

【0054】

そして、犠牲層１７に例えばＡｕ－Ｇｅ合金をスパッタにより成膜し、エッチング等により略矩形にパターニングして接触電極９を形成する（ＳＴ６０４）。この際、接触電極９が配線１０の端部１０ａと配線１１の端部１１ａとに丁度、平面的に重なるように形成する。接触電極９の材料としては、Ａｕの他、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｐｄ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｃ等の金属を組成比として持つ合金がよい。厚さは少なくとも１ｎｍ以上で配線１０、１１と同じ厚さ、６０ＧＨｚでの表皮効果が４００ｎｍであるところから好ましくは１０ｎｍ～４００ｎｍであると考えられる。成膜方法は、勿論スパッタに限られるものではなく、真空蒸着等でもよい。

【0055】

なお、図７（ｄ）のように予め犠牲層１７の表面に凹部を形成して、その凹部に接触電極９を形成するようにしてもよい。

【0056】

次に、例えば図８（ａ）に示すように犠牲層１７及び接触電極９、アンカー８の上にＳｉＮｘを厚さ約２００ｎｍとなるようにスパッタ等により成膜し、略矩形状でアンカー８にその端が重なるようにエッチングしてパターニングし、第２の部材１３を形成する（ＳＴ６０５）。第２の部材の材料はＳｉＮｘに限られるわけではなく、例えばＳｉＯ２またはそれらの組成比を含むＳｉＯｘＮｙで形成できる。また、その他絶縁性の高いＡｉ２Ｏ３やＳｉＣ等のセラミック材に加え、より好ましくは絶縁性の高い材料で形成することであるが、一般的な金属（例えばＡｕ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｐｄ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｃ等）、及びその合金でも構わない。

【0057】

その後、形成された第２の部材１３の上に例えば図８（ｂ）に示すようにＡｌを厚さ２００ｎｍとなるようにスパッタ等により成膜し、第２の部材１３と丁度重なるようにエッチングしてパターニングし、第１の部材１２を形成する（ＳＴ６０６）。第１の部材１２の材料としては、Ａｌに限られるものではなく例えば、Ａｕ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ｇｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｐｄ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｃ等でもよい。

【0058】

更に犠牲層１７をＸｅＦ２プラズマによるドライエッチングにより図８（ｃ）に示すように除去する（ＳＴ６０７）。また、犠牲層１７が有機レジストや樹脂であればＯ２プラ



SIONYX1403000020.0115

SAMSUNG EX. 1002 - 1826/4148

ズマの他、アセトン、ＩＰＡ、レジスト剥離液等のウエットエッチングとの組み合わせ等を用いて行う。

【0059】

また、例えばガラス基板を厚さ２００ｎｍで略基板２と同じ大きさに形成した光透過性基板１４に、その光透過性基板１４と略同じ大きさで厚さが１００μｍに形成されたＳｉ基板を陽極接合する（ＳＴ６０８）。

【0060】

そして、陽極接合されたＳｉ基板を例えば図８（ｄ）に示すように中央部分を略矩形状にプラズマエッチングして中空部１６を形成し（ＳＴ６０９）、中間基板１５を形成する。ここで中空部１６は、少なくともスイッチ本体３が収まる大きさに形成されている。尚、光透過性基板１４に陽極接合される中間基板１５の厚さは、１００μｍに限られるものではなく、当該中間基板１５の中空部１６にスイッチ本体３がスイッチング可能なように収容される厚さであればよく、スイッチ本体３の大きさ等により例えば１０～５００μｍであってもよい。

【0061】

更に例えば図８（ｅ）に示すように、スイッチ本体３が形成された基板２にそのスイッチ本体３を、中空部１６に収納するように中間基板１５を陽極接合する（ＳＴ６１０）。

【0062】

次に、中間基板１５に陽極接合された光透過性基板１４の外側表面に例えばＡｌ等によりパターン形成して光源用配線６を形成する（ＳＴ６１１）。そして光源５、例えば６７０ｎｍの波長の光線を出射する半導体レーザを図１のように光透過性基板１４等に実装し、光源用配線６にワイヤーボンディングやダイボンドで電気的に接続する（ＳＴ６１２）。

【0063】

ここで、図示しないスイッチ制御回路、例えば光源用制御回路を光源用配線６の形成と同時に光透過性基板１４に形成しても良いし、他の基板等に形成して電気的に接続しても良い。

【0064】

以上でスイッチ装置１が完成する（ＳＴ６１３）。

【0065】

尚、光透過性基板１４と中間基板１５との接合及び中空部の形成は、ＳＴ６０７の後の工程に限られるものではなく、予め製造しておいても良いし、スイッチ本体３の製造と同時に製造しても良い。

【0066】

このように本実施形態によれば、光源５から出射された光を受け、その光の熱エネルギーにより変形することで、導電部材としての接触電極９を配線１０、１１に接触させ、または、離間させる可動部材７を具備することとした。従って、完全にスイッチ制御回路と信号伝送回路としての信号線路に電気的に接続された配線等とを空間的、電気的に分離した状態でスイッチングできる。これにより、スイッチング時のアイソレーションを十分とることが可能となると共に、高周波信号成分がスイッチ制御回路側へ漏れてしまうことがなくなる。また、回路系を単純にでき、インピーダンス整合が取りやすくなる。

【0067】

更に、光の熱エネルギーにより変形し、スイッチングさせるので、光を受け電圧を発生する受光素子が複数個直列に接続された直列回路を有する受光回路を必要とせず、製造コストの低減を図れる。

【0068】

また、可動部材７は、第１の熱膨張係数を有する第１の部材１２とその熱膨張係数と異なる第２の熱膨張係数を有する第２の部材１３とを有するので、受けた光の熱エネルギーで可動部材７が、熱膨張係数の小さい方に曲がるように変形する。従って、きわめて容易に接触電極９を配線１０、１１に接触させ、または離間させることができ、配線１０、１





SAMSUNG EX. 1002 - 1827/4148

１相互を、接触電極９を介して電気的にカットオフが可能となる。

【0069】

更に光源５を半導体レーザとしたので、光の熱効率を高くして、よりスイッチングを確実にさせることができる。また、半導体レーザを用いることでより正確に光を可動部材７に照射できる。

【0070】

また、光源５が外側に実装されると共に当該光源５から出射される光が可動部材７に到達するように、光透過性を有するカバー部材４を具備することとしたので、よりスイッチ制御回路の信号と配線１０、１１に流れ込む信号とを空間的、電気的に分離できる。尚、光透過性基板１４は、１００％近く光を透過する場合に限られず、例えば５０％近く光を透過する半透過程度のものでも良い。

【0071】

尚、光透過性基板１４は、全体が光透過性を有する場合に限られず、部分的に光透過性を有している場合も含む。少なくとも光が進む領域が、光透過性を有していれば良い。

【0072】

図９は、本発明の第２の実施形態に係るスイッチ装置の図１のＡ－Ａ線断面図である。尚、これ以降の発明の説明では、上述した実施形態に係るスイッチ装置の部材や機能等について同様なものは説明を簡略または省略して、異なる点を中心に説明する。

【0073】

図９に示すようにスイッチ本体３は、可動部材１０７、アンカー８、接触電極９及び配線１０、１１を有する。可動部材１０７は、例えば第１及び第２の部材１１２、１１３を有し、当該第１及び第２の部材は、第１の光吸収率を有する第１の領域Ｆ（図９中のＦ）とその第１の光吸収率より高い光吸収率を有する第２の領域Ｇ（図９中のＧ）を有する。

【0074】

ここで、第２の領域Ｇは、光源５から出射される光（図９中の矢印Ｈ）を受ける部分でもあり、例えば黒色のシリコン薄膜１２１やカーボン等がその部分に配置されている。これにより、当該可動部材１０７は、光を受ける第２の領域Ｇが他の第１の領域Ｆより光吸収率が高くなることとなる。

【0075】

このように本実施形態によれば、可動部材１０７は、第１の光吸収率を有する第１の領域Ｆと、第１の光吸収率より高い光吸収率を有し、光源５からの光を受ける第２の領域Ｇとを有することとしたので、可動部材１０７の熱効率を高くすることができる。これにより、低めの光エネルギーでも十分スイッチングさせることができる他、同じ光エネルギーでもより確実なスイッチングが可能となる。

【0076】

図１０は、本発明の第３の実施形態に係るスイッチ装置の図１のＡ－Ａ線断面図である。

【0077】

図１０に示すようにスイッチ本体３は、可動部材７、アンカー２０８ａ、２０８ｂ、接触電極２０９及び配線２１０、２１１を有する。アンカー２０８ａ、２０８ｂは略矩形状の可動部材７の両端を基板２に固定しており、基板からの高さはアンカー２０８ａ、２０８ｂの両方とも例えば７μｍとなるようにＡｌ等により形成されている。

【0078】

具体的には、アンカー２０８ａ、２０８ｂは第２の部材１３の左右両端と基板２との間に略矩形状に形成されており、接触電極２０９は第２の部材１３の図１０中Ｘ軸方向略中央に形成されている。また、接触電極２０９は、配置場所を除けば第１の実施形態と同様であるのでその説明を省略する。

【0079】

更に配線２１０、２１１は、アンカー２０８ａ、２０８ｂの間に夫々離間して形成されており、配線２１０、２１１の離間した夫々の端部が接触電極２０９に平面的に重なって

BNSDOCID: <JP_____2007180643A__I_>



SAMSUNG EX. 1002 - 1828/4148

いる。配線２１０、２１１も厚さや材料は、第１の実施形態と同様である。

【0080】

このように本実施形態によれば、光の熱エネルギーによる可動部材７の変形は、接触電極２０９が略垂直に下降するようになるので、配線２１０、２１１の表面に接触電極２０９の表面がより平行に接触し、接触面積を大きくすることができる。これにより、スイッチ装置１のスイッチングをより確実にすることが可能となる。

【0081】

図１１は、本発明の第４の実施形態に係るスイッチ装置の図１のＡ－Ａ線断面図である。

【0082】

図１１に示すようにスイッチ本体３は、可動部材７、アンカー８、接触電極３０９ａ、３０９ｂ、及び配線３１０、３１１を有しており、例えば上述の実施形態と異なり配線３１０は光透過性基板１４に、配線３１１は基板２に形成されている。従って、スイッチ装置１は、配線３１０と配線３１１とを電気的に接続または、切り離すものではなく、接触電極、可動部材及びアンカーを介して図示しない配線に、配線３１０、３１１のいずれかを電気的に接続させるものである。例えば図１１では、接触電極は配線３１０に電気的に接続されており、配線３１１には電気的に接続されていない。

【0083】

具体的には、可動部材７に形成されている接触電極３０９ａ、３０９ｂは、例えば図１１に示すように接触電極３０９ａが第１の部材１２のアンカー側と反対側端部付近に、接触電極３０９ｂは第２の部材１３のアンカー側と反対側端部付近に夫々形成されている。その厚さや材料については接触電極９と同様である。

【0084】

また、配線３１０は、例えば一部が接触電極３０９ａに平面的に重なるように光透過性基板１４の内側面に形成されており、スイッチ装置１の外側のアンテナ等の機能素子に電気的に接続可能とされている。

【0085】

更に配線３１１は、一部が接触電極３０９ｂに平面的に重なるように基板２の光透過性基板側の面に形成されており、スイッチ装置１の外側のアンテナ等の機能素子に電気的に接続可能とされている。尚、配線３１０、３１１の厚さや材料については配線１０、１１と同様である。

【0086】

一方、第１及び第２の部材１１、１２の厚さや材料については第１の実施形態と同様であるが、両方とも導電性を有することが好ましい。夫々の接触電極３０９ａ、３０９ｂから図示しない配線まで電気的接続を図るための部品点数等が少なく済み、コスト的に有利である。

【0087】

このように本実施形態によれば、配線３１０、３１１を可動部材７の開放端付近を挟むように配置することとしたので、光の熱エネルギーにより可動部材７を変形させ、例えば配線３１０から配線３１１選択させることができる。勿論、その逆も可能であり、更には光を可動部材７が受ける前は、配線３１０、３１１のいずれにも電気的に接続していない状態から、光を受け、配線３１０、３１１のいずれかを選択させるようにもできる。これにより、スイッチ装置自体の数やそれらを電気的に接続する配線等の機能素子も少なくすることが可能となる。

【0088】

図１２は、本発明の第５の実施形態に係るスイッチ装置の図１のＡ－Ａ線断面図である。

【0089】

図１２に示すようにスイッチ本体３は、可動部材４０７、アンカー８、接触電極９及び配線１０、１１を有している。

BNSDOCID: <JP_____2007180643A__I_>



SAMSUNG EX. 1002 - 1829/4148

【0090】
ここで、可動部材４０７は、上述の実施形態と異なり第１の部材１２の配線側面に第２の部材１３が形成されている他、その第１の部材１２の光源側面には、第３の部材４２０が形成されている。これにより、第１の部材１２は、第２の部材１３と第３の部材４２０との間に挟まれることとなる。
【0091】
第３の部材４２０は、例えば２００ｎｍより薄い膜厚のＳｉＮｘであり、その熱膨張係数は０．５ｐｐｍ／℃である。これは、第１の部材１２の配線側面に積層される第２の部材１３とその材料が同様であるが、勿論これに限られるものではなく、例えば第２の部材と第３の部材とでその厚さを同じにしてその材料を変えてもよい。更には第２の部材１３と第３の部材とで形状を異ならしめてもよい。
【0092】
尚、第３の部材４２０の２００ｎｍより薄い膜厚は、光を受ける前に変形させる応力をキャンセルする程度の応力が生じる膜厚とするもので、光を照射しないときの応力を緩和しつつ、光照射時には確実に可動部材４０７を配線１０，１１に接触させることができるような厚さである。
【0093】
また、第３の部材４２０に第２の部材１３と異なる材料を用いる場合は、その厚さを同じにすることに限られるものではなく、その材料のヤング率やポアソン比等を含め膜設計を行い、光を照射しないときの応力を緩和しつつ、光照射時には確実に可動部材４０７を配線１０，１１に接触させることができるような形状、厚さ等とする。
【0094】
このように本実施形態によれば、可動部材４０７は、第１の熱膨張係数を有する第１の部材１２と、その熱膨張係数と異なる第２の熱膨張係数を有する第２の部材１３と、第１の熱膨張係数と異なる第３の熱膨張係数を有する第３の部材４２０とを有し、第１の部材１２は、第２の部材１３と第３の部材４２０との間に挟まれていることとした。従って、可動部材４０７がその材質や薄さにより光を受ける前に変形してしまうことを、そのサンドイッチ構造により上下で逆方向の応力を生じさせ、当該初期応力をキャンセルし、光照射前の当該可動部材の反りを防ぐことができる。
【0095】
また、第３の部材４２０は、第２の部材１３と同じ材料で形成され、かつ、その大きさが異なることとしたので、第３の部材４２０による応力のキャンセル量を制御し、光照射時の可動部材の変形が必要以上抑制されることを防ぐことができる。例えば、第３の部材４２０の厚さを第２の部材１３の厚さより薄くすることで、第１及び第２の部材１２，１３による初期応力をキャンセルすると共に、光照射時の可動部材４０７全体の変形としては、確実に配線１０，１１に接触させることができるようになる。
【0096】
図１３は、本発明の第６の実施形態に係るスイッチ装置の断面図である。
【0097】
図１３に示すようにスイッチ装置１は、基板２、スイッチ本体３、カバー部材５０４、光源５及び光源用配線６等を有する。
【0098】
ここで、カバー部材５０４は、上述の実施形態と異なり例えば図１３に示すように中間基板１５の代わりに光透過性基板５１４が中間基板分の厚さも有し、スイッチ本体３を収容する中空部５１６を備えている。また、当該光透過性基板５１４と基板２との接合は、間にＡｕまたは、Ｓｉの薄膜５２１、例えば厚さ１ｎｍ～５００ｎｍ、より好ましくは１０ｎｍ～２００ｎｍを介して、Ａｕには金接し、Ｓｉには陽極接合されている。
【0099】
また、中空部５１６は中間基板１５の中空部のように貫通されたものではなく、基板２側に開口した略矩形状の凹形状を有している。この凹形状にスイッチ本体３が収納される



SIONYX1403000020.0119

SAMSUNG EX. 1002 - 1830/4148