

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410005828.2

[51] Int. Cl.

H01L 29/04 (2006.01)
H01L 31/0368 (2006.01)
H01L 31/075 (2006.01)
H01L 31/20 (2006.01)
H01L 21/205 (2006.01)
C23C 16/22 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100362667C

[22] 申请日 1999. 3. 16

[21] 申请号 200410005828.2

分案原申请号 99105945.X

[30] 优先权

[32] 1998. 3. 16 [33] JP [31] 065287/1998

[32] 1998. 3. 17 [33] JP [31] 066854/1998

[73] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 齐藤惠志 佐野政史

[56] 参考文献

US5677236A 1997. 10. 14

审查员 徐 健

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王永刚

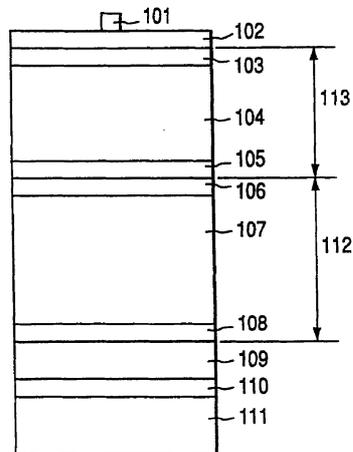
权利要求书 1 页 说明书 34 页 附图 4 页

[54] 发明名称

包含微晶态半导体的半导体元件

[57] 摘要

在包含微晶态半导体的半导体元件中，在微晶态晶粒内提供半导体结。而且在包含微晶态半导体的半导体元件中，提供不同直径的微晶态晶粒作为混合物，以便形成半导体层。因此，半导体结的不连续性得以改善，从而改善半导体元件的特性，耐用性，耐热性。半导体层中的变形也降低。



1、半导体元件，包含微晶态半导体，具有不同颗粒直径的微晶态晶粒以混合物出现的区域，

其中的微晶态半导体包含硅原子，

其中的微晶态晶粒是柱状的，在微晶态晶粒中具有半导体结。

2、半导体元件，它包括具有第一电特性的半导体层，具有第二电特性的半导体层和具有第三电特性的半导体层，它们按所述顺序叠放在一起，在其中，有不同颗粒直径的微晶态晶粒在至少一个半导体层中以混合物出现，

其中通过从 X 线衍射 (220) 峰的半宽计算平均结晶晶粒的直径和从透射电子显微镜的暗视野图象确定平均结晶晶粒的直径，确认不同晶粒直径的差异超过 50 埃，其中的微晶态晶粒在具有第一电特性的半导体层的至少一部分，和在具有第二电特性的半导体层的至少一部分上延伸。

3、根据权利要求 2 的半导体元件，在其中，具有第一电特性的半导体层和具有第三电特性的半导体层之一是 p 型半导体层，另一层为 n 型半导体层，而具有第二电特性的半导体层是 i 型半导体层。

包含微晶态半导体的半导体元件

本申请是佳能株式会社于1999年3月16日递交的申请号为99105945.X、发明名称为“半导体元件及其制造方法”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及一种半导体元件及其制造方法,尤其是涉及一种如光电元件的功能性半导体元件和一种薄膜晶体管及它的制造方法。

背景技术

微晶硅半导体出现于1979年(S.USUI和M.KIKUCHI,“具有低阻抗的重掺杂GD-Si的特性”,非晶态固体杂志,34(1979),pp.1到11)。这篇文章描述了掺磷的微晶态硅半导体可用辉光放电方法来淀积。

在A.MATSUDA, S.YAMASAKI等的“掺磷辉光放电Si:F:H和Si:H膜的电气和结构特性”,日本应用物理学杂志,19卷, No.6, JUNE, 1980, pp.L305到L308中描述过同样的事情。

还有,在A.Matsuda, M.Matsumura等的“掺硼氢化硅薄膜”,日本应用物理学杂志20卷, No.3, MARCH, 1981, pp.L183到L186中讨论过掺硼非晶混合相和微晶态硅的特征。

在A.MATSUDA, T.YOSHIDA等的“非晶-微晶态硅混合相Si:H膜的结构研究”,日本应用物理学杂志,20卷, No.6, JUNE, 1981, pp.L439到L442中讨论过非晶和微晶态混合相的结构。

然而,尽管有人建议这种非晶和微晶态硅混合层具有应用于半导体元件如太阳能电池上的可能性,但还没有实际应用过。

使用微晶态硅半导体的太阳能电池在美国专利号No.4,600,801的“氟化掺磷微晶态硅半导体合金材料”,美国专利号No.4,609,771的“含有改良微晶态硅半导体合金材料的串联太阳能电池装置”,和美国专利号No.4,775,425中的“包括带隙扩大元件的p和n型微晶态半导体合金材料及使用该材料的装置”。然而,在这些专利中描述的微晶态硅半导体被用于使用非晶i型半导体层pin结构的太阳能电池的p型或n型半导体层。

最近,有一篇关于在i型半导体层中使用微晶态硅的太阳能电池的报道。例

如,“一种微观概念获得高效薄膜硅太阳能电池的方法”,J.Meier, P.Torres 等, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol.420, (1996) p.3。然而,据这篇文章的作者认为,在 i 型半导体层中使用微晶态硅的单结构太阳能电池的初始光电转换率是 7.7%,这低于使用非晶硅的同样结构的太阳能电池。

本发明致力于研究为什么在 i 型半导体层中使用微晶态硅的太阳能电池的转换率低于使用非晶硅的同样结构的太阳能电池。结果显示其中主要原因在于 n 型半导体层或 p 型半导体层与 i 型半导体层的界面之间,特别是,本发明者发现在临近 n 型半导体层与 i 型半导体层的界面之间,以及在临近 p 型半导体层与 i 型半导体层的界面之间存在很多缺陷状态,它的功能是复合中心。复合中心的存在导致在 i 型半导体层的光致激发自由载流子的传输能力降低和数目减少。结果,太阳能电池的开路电压 (V_{oc}), 短路电流 (J_{sc}), 和填充系数 (FF) 下降。另外,这可归因于太阳能电池的串联阻抗增加和并联阻抗减少。结果,太阳能电池的转换率降低。

当发明者用次级离子质谱仪和透射电子显微镜,调查存在于上述临近界面的许多缺陷状态的原因,他们发现 n 型半导体层与 i 型半导体层,或 p 型半导体层与 i 型半导体层是不连续层叠。因此,他们设想存在于上述临近界面的许多缺陷状态的原因是 n 型半导体层与 i 型半导体层,或 p 型半导体层与 i 型半导体层是不连续层叠。

另外,当普通的半导体元件被搁置于大气环境中,空气中的分子(水,氧,氮,氮氧化物,含硫化合物,等)或包含于此的元素有时可能会扩散入半导体元件,降低半导体元件的特性。同样,当半导体元件如太阳能电池用另一种材料(密封物)密封起来,包含于密封物内的化学物质(醋酸等)有时可能会扩散入半导体元件,降低半导体元件的特性。特别是,当在半导体结(n 型半导体层与 i 型半导体层,或 p 型半导体层与 i 型半导体层等)的每一层都是不连续的叠放,扩散物质将会被这种界面缺陷捕获而降低半导体的特性。

发明者分析透射电子显微镜和 X-线衍射数据明显看出,结构变形易于被集中在微晶态晶粒之间的较大空间,这里有很多缺陷。这些缺陷会降低光致激发自由载流子的传输能力(迁移率)和缩短它的寿命,由此降低半导体元件的特性。

发明内容

本发明的目标是解决上述问题,并改善光电转换元件如太阳能电池的光电转

换率。

本发明的另一个目的是根除在半导体结部分的不连续,提供一种具有优良半导体特性的半导体元件。

本发明还有一个目的是减少微晶态晶粒之间的缺陷,并解决在半导体结部分的不连续,提供一种具有优良半导体特性的半导体元件。

另外,本发明致力于改善半导体元件的耐热性和耐用性。

本发明第一个方面是由微晶态半导体构成,在微晶态晶粒处有半导体结的半导体元件。

本发明第二个方面是由具有第一电特性的半导体层,具有第二电特性的半导体层,和具有第三电特性的半导体层按顺序叠放构成的半导体元件,其中的微晶态晶粒被铺展于具有第一电特性的半导体层的至少一部分和具有第二电特性的半导体层的至少一部分上。

本发明第三个方面是半导体元件的生产方法,包括下列步骤:

在衬底上形成具有第一电特性的半导体层;

结晶具有第一电特性的半导体层;和

在具有第一电特性的结晶的半导体层上生成具有第二电特性的结晶半导体层;接着再在具有第一电特性的半导体层和具有第二电特性的半导体层上同法铺展生成微晶态晶粒。

本发明第四个方面是半导体元件的生产方法,包括下列步骤:

在衬底上形成具有第一电特性的结晶半导体层;

在具有第一电特性的半导体层上生成具有第二电特性的结晶半导体层;接着再在具有第一电特性的半导体层和具有第二电特性的半导体层上同法铺展生成微晶态晶粒。

本发明第五个方面是半导体元件的生产方法,包括下列步骤:

在衬底上形成具有第一电特性的结晶半导体层;

在具有第一电特性的半导体层上生成具有第二电特性的结晶半导体层;和使用退火方法在具有第一电特性的半导体层和具有第二电特性的半导体层上铺展生成微晶态晶粒。

本发明第六个方面是半导体元件的生产方法,包括下列步骤:

在衬底上形成结晶半导体层;

用离子注入法将掺杂物注入半导体层以在半导体层的微晶态晶粒处形成半

导体结。

本发明第七个方面是由微晶态半导体构成的半导体元件，具有区域其中的微晶态晶粒是由不同直径的晶粒混合形成。

本发明第八个方面是由具有第一电特性的半导体层，具有第二电特性的半导体层，和具有第三电特性的半导体层按顺序叠放构成的半导体元件，其中的具有不同晶粒直径的微晶态晶粒作为混合物存在于至少其中之一半导体层内。

本发明第九个方面是半导体元件的生产方法，包括在气相离解源气体产生等离子体，由此在衬底上形成包含微晶体的半导体层的步骤，其中施加于等离子体上的电功率周期性的变化，以形成包含不同尺寸微晶态晶粒混合物的半导体层。

本发明第十个方面是半导体元件的生产方法，包括在气相离解源气体产生等离子体，由此在衬底上形成包含微晶体的半导体层的步骤，其中将含卤素气体定期加于源气体，以形成包含不同尺寸微晶态晶粒混合物的半导体层。

本发明第十一个方面是一种半导体元件，包含微晶态半导体，具有不同颗粒直径的微晶态晶粒以混合物出现的区域，其中通过从X线衍射峰(220)的半宽计算平均结晶晶粒的直径和从透射电子显微镜的暗视野图象确定平均结晶晶粒的直径，证实不同晶粒直径的差异超过50埃。

本发明第十二个方面是一种半导体元件，它包括具有第一电特性的半导体层，具有第二电特性的半导体层和具有第三电特性的半导体层，它们按所述顺序叠放在一起，在其中，有不同颗粒直径的微晶态晶粒在至少一个半导体层中以混合物出现，其中通过从X线衍射峰(220)的半宽计算平均结晶晶粒的直径和从透射电子显微镜的暗视野图象确定平均结晶晶粒的直径，证实不同晶粒直径的差异超过50埃。

本发明第十三个方面是一种半导体元件，包含微晶态半导体，它在微晶态晶粒中具有半导体结，其中至少一些微晶态晶粒在至少相邻的两个半导体层之间延伸。

本发明第十四个方面是一种半导体元件，它包括具有第一电特性的半导体层，具有第二电特性的半导体层，具有第三电特性的半导体层，它们按所述顺序叠放在一起，在其中，至少一些微晶态晶粒在具有第一电特性的半导体层和具有第二电特性的半导体层之间延伸。

附图说明

图 1 是一例本发明的半导体元件的光电元件层结构的截面图；

图 2 是显示用于产生本发明的半导体元件的光电元件的淀积膜的形成装置的框图；

图 3 是显示几乎紧贴于反射增强层上面生长的微晶态半导体层示例的框图；

图 4 是显示非晶层被淀积于反射增强层上，并有微晶态半导体层生于其上的示例的框图；

图 5 是显示微晶态半导体层被淀积于反射增强层上，又一微晶态半导体层生于其上的示例的框图；和

图 6A 是显示其中的微晶态晶粒的晶粒直径相同的微晶态半导体层的部分截面框图，图 6B 是显示其中的微晶态晶粒的晶粒直径不同的微晶态半导体层的部分截面框图。

具体实施方式

为解决上述问题，本发明人进行了严格地研究。结果发现，由微晶态半导体构成的半导体元件，解决这个问题的有效方法是在微晶态晶粒内提供半导体结。在半导体元件中，每两个具有不同电特性的半导体层的至少一部分（例如 n 型半导体层一部分与 i 型半导体层一部分，或 p 型半导体层一部分与 i 型半导体层一部分），在临近这两层的界面处，在同样的微晶态晶粒内形成。换句话说，在半导体元件中，有微晶态晶粒铺展于两个半导体层之上。以这种方法，在微晶态晶粒内形成诸如 p/i 或 n/i 的半导体结，临近界面的缺陷状态会最大程度地减少。结果，太阳能电池的开路电压（Voc），短路电流（Jsc），和填充系数（FF）的下降可以避免。另外，太阳能电池的串联阻抗增加和并联阻抗减少也可避免。结果，太阳能电池的转换率得到改善。

再者，通过在微晶态晶粒内形成半导体结，半导体元件的耐热性得到改善。

另外，通过在微晶态晶粒内形成半导体结，可排除半导体结部分层界面的不连续性，半导体特性被改善。例如，通过在微晶态晶粒内形成半导体结，半导体结的耗尽层比传统的具有半导体结的半导体元件更加扩大。结果，整流特性比传统的半导体结好，当施加反偏压时暗电流也可保持很低。

本发明人发现在由微晶态半导体构成的半导体元件中，在半导体层内提供不同晶粒直径混合物的微晶态晶粒，在微晶态晶粒内提供半导体结是解决上述问题的有效方法。在本说明和权利要求书中，“由不同直径晶粒混合物的微晶态晶粒构成的半导体层”所表达的意思是，在半导体层中其微晶态晶粒是由不同直

径的晶粒无规律的随机混合。另外，具有不同晶粒直径混合物的微晶态晶粒作为混合物被提供的这一事实，通过从X线衍射峰(220)的半宽计算平均结晶晶粒的直径，从透射电子显微镜的暗视野图象证实结晶晶粒的直径，发现它们的差异超过50埃。在半导体元件中，通过混合不同晶粒直径的微晶态晶粒，变形比三维空间(半导体层)充满相同直径晶粒的微晶态晶粒的还要小。结果，有可能增加微晶态半导体层的光致激发自由载流子的传输能力(迁移率)，延长载流子的寿命。另外，在半导体元件中，每两个具有不同电特性的半导体层的至少一部分(例如n型半导体层一部分与i型半导体层一部分，或p型半导体层一部分与i型半导体层一部分)，在临近这两层的界面处，在同样的微晶态晶粒内形成。换句话说，在半导体元件中，有微晶态晶粒铺展于两个半导体层之上。以这种方法，在微晶态晶粒内形成诸如pi或ni的半导体结，临近界面的缺陷状态会最大程度地减少。结果，太阳能电池的开路电压(V_{oc})，短路电流(J_{sc})，和填充系数(FF)的下降可以避免。另外，太阳能电池的串联阻抗增加和并联阻抗减少也可避免。结果，太阳能电池的转换率得到改善。

在这种情况下，通过在微晶态晶粒内形成半导体结，半导体元件的耐热性也得到改善。

另外，在这种情况下，通过在微晶态晶粒内形成半导体结，可排除半导体结的层界面的不连续性，半导体元件特性被改善。

光电元件被用做本发明的半导体元件的示例，将参考附图被说明如下。

图1是一例本发明半导体元件的光电元件层结构示例；这个光电元件由衬底111(导电衬底可由金属如不锈钢构成或绝缘衬底由玻璃或此类构成)，由金属如铝，铜，或银构成的反射层110，由金属氧化物或此类如氧化锌，氧化铟，或氧化锡构成的反射增强层109，由n型或p型半导体层108(具有第一电特性的层)，i型半导体层(具有第二电特性的层)107，及n型或p型半导体层106(具有第三电特性的层)构成的底部光电元件112，和由n型或p型半导体层105，i型半导体层104，n型或p型半导体层103构成的顶部光电元件113，然后在顶部是如ITO的透明电极102和栅极(集电极)101。在这一光生伏打元件中，底部光电元件i型半导体层由微晶态硅半导体构成。

图3到5显示图1的反射增强层109，具有第一电特性的层108和具有第二电特性的层107的放大图。

图3是显示形成于反射增强层301上面的微晶态半导体层302和305的示例；

具有第一电特性的半导体层是直线 303 下面那部分 305。具有第二电特性的半导体层是直线 303 上面那部分 302。图 4 是显示例如非晶半导体层以几个 100 埃被淀积于反射增强层 401 上的示例，微晶态半导体层 402 和 405 形成于其上；具有第一电特性的半导体层是直线 403 下面那部分 405。具有第二电特性的半导体层是直线 403 上面那部分 402。图 5 是显示微晶态半导体层 504 以几个 100 埃被淀积于反射增强层 501 上，微晶态半导体层 502 和 505 形成于其上；具有第一电特性的半导体层 505 是直线 503 下面那部分。具有第二电特性的半导体层是直线 503 上面那部分 502。在另一示例中，半导体结被提供于微晶态晶粒内。于微晶态晶粒内具有半导体结的微晶体形状，当用透射电子显微镜观察时最好是柱状。优选实施例的示例，为改变于微晶态晶粒内具有半导体结的微晶体的电特性而附加电容，这种附加电容在具有第一电特性的半导体层的厚度方向变化。

图 6A 是显示其中的微晶态晶粒的晶粒直径一致的微晶态半导体层的部分截面框图，图 6B 是显示其中的微晶态晶粒的晶粒直径不同的微晶态半导体层的部分截面框图。在图 6A 的微晶态半导体层中，由于微晶态晶粒 601 的晶粒直径一致，有很多缺陷的未用微晶态晶粒填充的非晶层存在于微晶态半导体层。在图 6A 中参考数 602 代表没有被微晶态填充的空间。另一方面，因为图 6B 的微晶态半导体层是由晶粒直径不同的微晶态晶粒构成，所以完全没有未被微晶态晶粒填充的空间。结果，图 6B 的微晶态半导体层的载流子的迁移率和寿命要比图 6A 的增大。

图 2 是显示用于产生光电元件的淀积膜形成装置的示例，它是本发明的半导体元件的示例；这个淀积膜形成装置结构包括：装载室 201，微晶态硅 i 型半导体层淀积室 202，硅半导体层（i 型半导体层，p 型半导体层，n 型半导体层）淀积 RF 室 203，微晶态硅锗 i 型半导体层淀积室 204，以及卸载室 205。装载室装有激光退火加热器，但未在图上画出，还设置有窗口 222，它用于利用激光照射半导体层，也未在图上画出。

闸门阀 206, 207, 208 和 209 把每一室分开，使得源气体不至于混合在一起。微晶态硅 i 型半导体层淀积室 202 由用于衬底加热的加热器 211 和等离子体 CVD 室 210 构成。RF 室 203 装有用于淀积 n 型半导体层的加热器 212 和用于淀积 n 型半导体层的淀积室 215，用于淀积 i 型半导体层的加热器 213 和用于淀积 i 型半导体层的淀积室 216，以及用于淀积 p 型半导体层的加热器 214 和用于淀积 p 型半导体层的淀积室 217。微晶态硅锗 i 型半导体层淀积室 204 具有加热

器 218 和等离子体 CVD 室 219。衬底被附着在衬底座 221 上, 该衬底座通过外力驱动的滚轴在轨道 220 上移动。为了淀积微晶态半导体, 微波等离子体 CVD 方法或 VHF 等离子体方法是最好的选择, 但 RF 等离子体 CVD 方法也可以使用。

作为本发明的半导体元件的示例的光电元件, 它按以下说明形成。

首先, 具有反射层 110 以及它上面形成的反射增强层 109 的 SUS 衬底 111, 被固定在衬底座 221 上, 然后安装在装载室 201 中的轨道 220 上。装载室 201 被抽成在几 mTorr (1Torr 等于 133 帕) 以下的真空状态。闸门阀 206 和 207 被打开时, 衬底座被传送到室 203 的 n 型半导体层的淀积室 215。每一个闸门阀都被关闭时, n 型半导体层 108 以所需的层厚度, 及所需的源气体淀积出来。在充分抽空以后, 衬底座被传送到装载室 201。衬底用未在图中画出的加热器加热到 400℃, 当衬底温度变成常数后, n 型半导体层 108 用未在图中画出的 XeCl 激光器结晶出来。在激光照射期间, 装载室的压力维持在真空程度不高于 10^3 Torr 的状态。当衬底座被传送到 i 型半导体层淀积室 202 时, 闸门阀 206 和 207 被关闭。衬底用加热器 211 加热到所需温度; 源气体按所需的量被引入; 所需的真空度被达到; 预定的微波能或 VHF 能被引入到淀积室 210; 并且产生等离子体, 以便于在 n 型半导体层 108 上以所需的厚度淀积微晶态硅 i 型半导体层 107。同时, 为了微晶态硅 i 型半导体层 107 外延生长在 n 型半导体层 108 上, 最好在 n 型半导体层 108 的氢等离子体处理之后连续地淀积 i 型半导体层 107, 或在 i 型半导体层 107 的淀积期间, 衬底的温度比 n 型半导体层 108 淀积期间的衬底温度高。

然后, 室 202 被充分地抽空; 闸门阀 207 被打开; 并且衬底座 221 从室 202 传送到室 203。衬底座 221 被传送到室 203 的 p 型半导体层淀积室 217, 衬底用加热器 214 加热到要求的温度; 为了 p 型半导体层的淀积, 在要求的流速下供给淀积室 217 源气体, 而且当维持淀积室 217 在要求的真空状态时, 在淀积室 217 中引入射频能。然后 p 型半导体层 106 以要求的厚度淀积出来。在淀积出来 p 型半导体层 106 以后, 淀积室 217 被充分地抽空, 衬底座 221 被传送到同一室 203 内的 n 型半导体层淀积室 215。用以上提到的 n 型半导体层 108 所用的方法, 在 p 型半导体层 106 上淀积 n 型半导体层 105。淀积室 215 被充分地抽空, 并且衬底座 221 被传送到 i 型半导体层淀积室 216。衬底用加热器 213 加热到要求的温度。为了 i 型半导体层的淀积, 在要求的流速下供给淀积室 216

源气体,当维持淀积室 216 在要求的压力时,在淀积室 216 中引入射频能。因此,i 型半导体层以要求的薄膜厚度,在 n 型半导体层 105 上淀积出 i 型半导体层 104。接着,淀积室 216 被充分地抽空;衬底座 221 从淀积室 216 传送到淀积室 217;用以上提到的 p 型半导体层 106 所用的方法,在 i 型半导体层 104 上淀积出 n 型半导体层 103。用以上提到的方式充分抽空淀积室 217 后,闸门阀 208 和 209 被打开,淀积了半导体层的衬底座被传送到卸载室 205;所有的阀门被关上,氦气被引入卸载室 205;并且将衬底凉到要求的温度。然后卸载室 205 的取出闸门阀打开,以便取出衬底座 221。使用透明电极淀积法的蒸发器(未显示),透明电极 102 以要求的厚度淀积在 p 型半导体层 103。然后以同样的方式,使用蒸发器(未显示)把集电极 101 淀积到透明电极 102 上。

顺便提及,当微晶态 i 型半导体层 107 由硅锗而不是硅形成时,室 204 可以由室 202 代替。

进一步,在微晶态晶粒内具有半导体结的半导体元件可以按以下方式形成。

(1) 具有第一电特性的晶态半导体层(掺杂半导体层),以及具有第二电特性的微晶态半导体层(非掺杂微晶态半导体层或具有不同于第一种掺杂半导体层的电特性的微晶态半导体层),在使得微晶体连续地增长的条件,通过改变源气体而被淀积出来,因此在微晶态晶粒内形成半导体结。

(2) 形成具有第一电特性的晶态半导体层;在半导体层上的微晶态或非晶态半导体层有第二电特性;并且这两种半导体层在低于熔点的温度下被退火,因此在微晶态晶粒内形成半导体结。

(3) 形成具有第一电特性的微晶态半导体层;应用氢等离子体处理该半导体层,以便清洁具有第一电特性的微晶态半导体层的表面;然后在有第二电特性的微晶态半导体层外延生长于具有第一电特性的微晶态半导体层上,以便在微晶态晶粒内形成半导体结。

(4) 形成具有第一电特性的非晶态或晶态半导体层;有第二电特性的非晶态或微晶态半导体层淀积于半导体层上;然后用准分子激光器(激光退火)再结晶,以便在微晶态晶粒内形成半导体结。

在准分子激光器(激光退火)的再结晶过程中,激光的能量密度最好取为 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 到 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。为了获得激光退火,第一和第二半导体层的总厚度最好取为 100\AA 到 700\AA 。在重结晶后,在有第二电特性的半导体层上,外延生长具有同一种电子特征的半导体层,使得增加有第二电特性的半导体层的层厚

度成为可能。当实施激光退火时,最好提供环境温度,特别适合 100-800℃。特别地,当使用具有低热阻抗特性的支撑(衬底),如不锈钢薄膜或玻璃时,环境温度最好选为 100-600℃。适合于激光退火的激光器可以是 ArF(波长: 193nm), KrF(波长: 248nm), XeCl(波长: 308nm), 或 XeF(波长: 351nm) 之一。当对硅型半导体层进行退火时, XeCl(波长: 308nm) 是最好的选择。

(5) 形成具有第一电特性的晶态半导体层并且在半导体中注入杂质(掺杂)的离子,使得在同一半导体内能形成半导体结。

在这种情况下,在离子注入后,热退火最好在 100-800℃ 范围内进行。

本发明不仅能用于形成有一层不掺杂的半导体结,例如 p/i 或 n/i 结,也能用于形成有异性电特性的层的半导体结,例如 n/p 结,或有同性电特性的层的半导体结,但互相具有不同的杂质浓度,例如 n/n 或 p/p 结。

由具有不同颗粒直径的微晶态晶粒组成的微晶态半导体层,例如,能按以下方式形成。

(1) 在淀积微晶态半导体层的过程中,当用大量氢气稀释源气体时,加到等离子体上的能量周期性地改变。

通过这种方法,在晶体难于生长的半导体层的生长表面的一部分处,晶体生长率由于活性氢而提高。因此,具有不同离子直径的微晶体离子填满半导体层。

施加的功率的最大值最好在改变之前的 1.1 到 2 倍之间。如果改变值超过 2 倍,则有可能对半导体生长表面的影响和增加缺陷的情况一样大。

(2) 把含卤素气体以规则间隔加到源气体中的同时沉积微晶态半导体层。

通过这种方法,可以激活晶体难于生长的半导体层的生长表面,以便提高晶体生长率。因此,具有不同离子直径的微晶体离子填满半导体层。

当把含卤素气体加到源气体时,加的气体比例(体积浓度)最好在不含卤素气体的源气体的 0.2 到 0.9 倍之间。如果加的含卤素的气体量超过这个范围,则等离子体将可能不稳定,而且有可能不能得到要求的半导体薄膜。

如果结晶通过后处理进行,则在淀积期间,微晶态晶粒(具有第一电特性的半导体层和具有第二电特性的半导体层)内临近半导体结的半导体层可以是非晶态,也可以是晶态。如果没有结晶通过后处理进行,则在淀积期间需要结晶。当在淀积期间,它们被形成晶态,它们最好为微晶态半导体。

微晶态晶粒的平均晶体颗粒直径,当用 Scherrer 方程从 X-射线衍射峰的半

宽度计算它时,最好为 100 Å 到 1000Å。如果这个平均直径由透射电子显微镜的暗视野图象决定,则最好取在 100 Å 到 10 μm 内。当柱状晶体的平均晶体颗粒直径用于透射电子显微镜时,最好其长轴和短轴的几何平均值都在以上范围内。

进一步地,包含在微晶态半导体中的非晶态相的最佳比例是使得,当用拉曼(Raman)光谱观察时,和峰值相关的非晶态相与和峰值相关的晶态相的比例不超过 70%。如果平均晶体颗粒直径小于 100 Å,将在晶体颗粒的边界上存在更多的非晶体,并且光电退化容易发生。如果平均晶体颗粒直径太小,也有可能使得电子和空穴的迁移率和寿命变小,从而降低作为半导体的特性。另一方面,如果用 Scherrer 方程计算出的平均晶体颗粒直径大于 1000 Å,可能使得晶体颗粒的边界的弛豫不能充分地进行,象悬挂键这样的缺陷可能在晶体颗粒的边界上出现,并且这些缺陷会重新组合电子和空穴的中心,因此降低微晶态半导体的特性。作为微晶体的形状,最好在电流流动的方向上长而薄(柱状)。另外,包含在本发明的微晶态半导体层中的氢原子或卤素原子部分,最好不超过 30%。

用在本发明的半导体部件中的半导体层,包括象 p 型半导体层或 n 型半导体层, i 型半导体层等类似的掺杂层。

当本发明应用于光电元件时,掺杂层是影响元件特性的重要一层,而 i 型半导体层也是用于通过光入射进行载流子生产和输送的另一个重要层。

作为非晶态半导体材料,最适合应用于本发明的半导体元件的微晶态半导体材料和多晶态半导体材料包括,例如, a-Si:H, a-Si:HX, a-SiC:H, a-SiC:HX, a-SiGe:H, a-SiGeC:H, a-SiO:H, a-SiN:H, a-SiON:HX, a-SiOCN:HX, μc-Si:H, μc-SiC:H, μc-Si:HX, μc-SiC:HX, μc-SiGe:H, μc-SiO:H, μc-SiGeC:H, μc-SiN:H, μc-SiON:HX, μc-SiOCN:HX, 多晶-Si:H, 多晶-Si:HX, 多晶-SiC:H, 多晶-SiC:HX, 多晶-SiGe:H, 多晶-Si, 多晶-SiC, 以及多晶-SiGe。

当这些材料应用于掺杂层时,最好加入 p 型化合价控制剂(周期表的 III 族原子: B, Al, Ga, In, 或 Tl)或 n 型化合价控制剂(周期表的 V 族原子: P, As, Sb, 或 Bi)的浓度。p 型半导体层中的 III 族原子的含量以及 n 型半导体层中的 V 族原子的含量最好在 0.1 到 50% 之间(按原子数)。

进一步地,包含在 p 型半导体层或 n 型半导体层中氢原子(H, D)和/或卤素原子(F, Cl 等),具有补偿 p 型或 n 型半导体层的悬挂键的功能,因而能够

提高 p 型或 n 型半导体层的掺杂效率。在 p 型或 n 型半导体层中的氢原子和/或卤素原子的含量最好在 0.1 到 40 之间(按原子数)。特别地,当 p 型或 n 型半导体层是晶态时,氢原子和/或卤素原子的含量最好在 0.1 到 8 之间(按原子数)。

另外,对于本发明的半导体元件的半导体层来说,氢原子(H, D)和/或卤素原子(F, Cl 等)的含量,在 p 型半导体层/i 型半导体层或 n 型半导体层/i 型半导体层的临近界面处,最好大一些。在 p 型半导体层或 n 型半导体层情况下,临近界面处的氢原子和/或卤素原子的含量最好是在体区含量的 1.1 到 2 倍之间。在临近界面处(p 型半导体层/i 型半导体层, n 型半导体层/i 型半导体层),如此大的氢原子和/或卤素原子含量,能降低临近界面处的缺损和机械变形,从而提高本发明的半导体元件的特性。

在多元素(合金)半导体层,例如 SiC, SiGe 等情况时,最好氢原子和/或卤素原子含量随硅原子的含量的变化而变化。在半导体层中,根据能带隙,在能带隙窄的部分,氢原子和/或卤素原子含量较小。

顺便说,在硅原子含量达到最小的部分,氢原子和/或卤素原子含量最好在 1 到 10 之间(按原子数),是氢原子和/或卤素原子含量达到最大的部分的 0.3 至 0.8 倍。

虽然机理细节不甚清楚,但可以认为,当含有硅原子和锗原子的合金层被淀积时,由于有硅原子和锗原子的离子化程度的差别,每一个原子取得的电磁波能是不一样的,因此,即使在合金中氢原子和/或卤素原子含量较小,释放也能充分地进行,以便提供高质量的合金半导体。

本发明的半导体元件应用到光电元件中时,关于当 p 型半导体层和 n 型半导体层的最好电特性是使得活化能不超过 0.2eV,最优情况时不超过 0.1eV。阻抗最好是不超过 100Ωcm,最优情况时不超过 1Ωcm。p 型半导体层和 n 型半导体层的层厚度最好在 1 至 50nm 之间,最优情况时在 3 至 10nm 之间。

作为光入射边的 p 型半导体层或 n 型半导体层,具有较小的吸光率的晶态半导体层,或具有较大能带隙的非晶态半导体层相当适合。在本发明的半导体元件中,用作 i 型半导体层的半导体层,可以稍微带一点 p 型或 n 型(即基本上是 i 型半导体层)(是否成为 p 型或 n 型,有赖于特性缺陷的分布,例如尾部状态)。

在本发明的半导体元件应用到光电元件中时,作为 i 型半导体层,可以使用

的除均匀能带隙的半导体之外，还可以是包含硅和锗原子，以使得在 i 型半导体层的层厚度方向上，能带隙平坦改变，以及能带隙的最小值从 i 型半导体层的中心位置向 p 型半导体层和 i 型半导体层之间的界面偏移的半导体。而且，同时掺杂有作为施主的化合价控制剂和掺杂有作为受主的化合价控制剂的半导体层也适合作为 i 型半导体层。

进一步地，最好 i 型半导体层的能带隙设计得在每一 p 型半导体层/i 型半导体层和 n 型半导体层/i 型半导体层的界面方向变大。这样的设计使得光电元件的光电电压和光电电流的增加成为可能，并避免长期使用时的光损耗，或此类问题出现。

在光电元件主要依赖元件的结构（例如单电池，串联电池，或三联电池）和 i 型半导体层的能带隙的情况下，i 型半导体层的层厚度最好是 0.7 到 30.0 微米。

下一步，关于本发明的半导体元件的半导体层的淀积方法，最好是包括 RF 等离子 CVD，VHF 等离子 CVD，和微波等离子 CVD。射频和甚高频的较好的频率范围是 1MHz 到 300MHz。对于射频，最好的频率是接近 13.56MHz，对于甚高频，最好的频率是接近 105MHz，对于微波来说，最好的频率范围是 0.5GHz 到 10GHz。

特别是，当淀积微晶态硅时，因为淀积率依赖所用的电磁波，并随着输入能量的频率增加而变大。所以用高频较合适。

至于适合用于本发明的半导体元件的半导体层的淀积时的源气体，可包括由可气化含硅原子化合物构成的气体，由可气化含锗原子化合物构成的气体，由可气化含碳原子化合物构成的气体，或这些混合气体。

至于含硅原子并可气化的化合物，包括：例如， SiH_4 ， Si_2H_6 ， Si_3H_8 ， SiF_4 ， SiHF_3 ， SiH_2F_2 ， SiH_3F ， SiH_3Cl ， SiH_2Cl_2 ， SiHCl_3 ， SiCl_4 ， SiD_4 ， SiHD_3 ， SiH_2D_2 ， SiH_3D ， SiD_3F ， SiD_2F_2 ， SiHD_3 ， $\text{Si}_2\text{H}_3\text{D}_2$ ，等。

至于含锗原子并可气化的化合物，包括：例如， GeH_4 ， GeF_4 ， GeHF_3 ， GeH_2F_2 ， GeH_3F ， GeHCl ， GeH_2Cl_2 ， GeH_3Cl ， GeHD_3 ， GeH_2D_2 ， GeH_3D ， GeD_4 ， Ge_2H_6 ， Ge_2D_6 ，等。

至于含碳原子并可气化的化合物，包括：例如，用 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ （n 是整数）代表的化合物如 CH_4 ，等，用 C_nH_{2n} （n 是整数）代表的化合物如 C_2H_2 ，等，和 CD_4 ， C_6H_6 ， CO_2 ， CO ，或等等此类。

另外，源气体可以是含氮原子的气体或是含氧原子的气体。

含氮原子的气体包括 N_2 , NH_3 , ND_3 , NO , NO_2 , N_2O , 等。

含氧原子的气体包括 O_2 , CO , CO_2 , NO , NO_2 , N_2O , CH_3CH_2OH , CH_3OH , 等。

再者, 上述可气化化合物适合用下列气体稀释: H_2 , He , Ne , Ar , Xe , 或 Kr , 可被引入淀积室。

特别是, 当淀积本发明的微晶态半导体层时, 最好用氢气或氦气稀释这些源气体, 以便形成优良的微晶态半导体。用氢气的稀释率最好是 10 或更多倍。特别好的稀释率范围是 10 到 100 倍。如果稀释率太小, 微晶态形成困难, 而易于形成非晶相。反之, 如果稀释率太大, 微晶态淀积率太小, 实际应用中的问题就会增加。

尤其是, 当在淀积微晶态半导体或半导体层时有较小的光吸收或有较大的能带隙如 $a-Si:H$ 等等, 最好用氢气等稀释源气体 2 到 100 倍, 并使输入 RF 功率, 甚高频功率, 或微波功率相对加大。

当淀积 p 型半导体层或 i 型半导体层时, 最好加入一种含化合价控制剂的化合物 (周期表中 III 族或 V 族元素) 于源气体中, 以影响化合价的形成。

至于引入的 III 族元素的化合物, 这里可用的有效的硼烷化合物如 B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} , B_6H_{12} , B_6H_{14} , 等, 或卤化硼如 BF_3 , BCl_3 , 等用做硼原子引入。另外, 一些化合物如 $AlCl_3$, $GaCl_3$, $InCl_3$, 或 $TiCl_3$ 可被作为引入的 III 族元素的化合物而代替硼。在这些化合物中 B_2H_6 和 BF_3 最为合适。

至于引入的 V 族元素的化合物, 这里可用的有效的氢磷化合物如 PH_3 , P_2H_4 , 等, 及卤化磷 PH_4I , PF_3 , PF_5 , PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , PBr_5 , PI_3 等用做磷原子引入。另外, 一些化合物如 AsH_3 , AsF_3 , $AsCl_3$, $AsBr_3$, AsF_5 , SbH_3 , SbF_3 , SbF_5 , $SbCl_3$, $SbCl_5$, BiH_3 , $BiCl_3$, 和 $BiBr_3$ 可被作为引入的 V 族元素的化合物而代替磷。在这些化合物中 PH_3 和 PF_3 最为合适。

当用前述 RF 等离子 CVD 方法淀积半导体层时, 最好的淀积条件是, 淀积室的衬底温度 100 到 $350^{\circ}C$; 内压是 0.1 到 10Torr, RF 功率是 0.01 到 $5.0W/cm^2$, 淀积率是 0.1 到 $30\text{\AA}/\text{秒}$ 。另外, 当用 RF 等离子 CVD 方法淀积半导体层时, 最好用电容耦合 RF 等离子 CVD 方法。

当用微波等离子 CVD 方法淀积半导体层时, 最好的淀积条件是, 淀积室的衬底温度 100 到 $400^{\circ}C$; 内压是 0.5 到 30mTorr, 微波功率是 0.01 到 $1.0W/cm^3$, 当用微波等离子 CVD 方法淀积半导体层而用微波等离子 CVD 仪时, 最好的方

法是用波导通过电解质窗（如铝瓷）将微波引入淀积室。

本发明淀积微晶态半导体层的合适温度是 100 到 500⁰C。它可以根据需要而变，当需要增加淀积率时，衬底可以保持在相对高的温度。关于本发明淀积微晶态半导体层时淀积室的真空度的合适范围，是在 1mTorr 到 1Torr 之间。尤其是用微波等离子 CVD 方法淀积微晶态半导体层时，最好是在 1mTorr 到 10mTorr 范围。

关于本发明淀积微晶态半导体层时淀积室的输入功率的合适范围，是 0.01 到 10W/cm³。当它被源气体流速和输入功率的相关性所限定时，功率的限定域适合于使淀积率依赖输入功率。

再者，关于本发明淀积微晶态半导体层时衬底和用于功率输入的电极之间的距离是个重要因素。为获得适合本发明的微晶态层，最佳距离应该设置到 10mm 到 50mm。

用上述淀积膜形成方法形成的包含硅原子或锗原子的 i 型半导体层，其在价带面上的尾能态很低，即使在淀积率超过 5nm/秒时，尾能态的倾斜率不超过 60meV，由电子自旋共振决定的悬挂键的密度不大于 10¹⁷/cm³。

本发明将根据下面的例子进行详细描述。当然，应该明白的是，本发明并不仅限于下面的例子。

（例 1）

在这个例子中的光电元件是用图 2 的淀积膜形成装置生产的。每一个半导体层的淀积条件显示如表 1。在所有例子包括这一例子和对照例子中的构件如电极的形成都是用传统的方法形成的。在本发明的同一微晶态半导体内有半导体结的微晶态半导体被用在底部光电元件的 n 型半导体层 n1 和 i 型半导体层 i1 之间。在 n 型半导体层 n1 淀积后，n 型半导体层 n1 在装载室内，表 2 所示的条件下用准分子激光器照射，使 n 型半导体层 n1 晶体化。之后，i 型半导体层 i1 用 VHF 等离子 CVD 方法淀积在 n 型半导体层 n1 上。

（对照例 1）

除了 n 型半导体层 n1 不是用准分子激光器处理的以外，用于和例 1 比较的光电元件的生产方法类似于例 1。

（例 1 和对照例 1 的比较）

用 WXS-130S-20T（商品名：WACOM CO.制造）作为光源测量和评估两种方法生产的光电元件。光源的光谱是 AM1.5，光强度是 1sun。表 3 显示

的结果是当对照例1与例1比较后的相对值。例1中由本发明的在同一微晶态半导体内有半导体结的微晶态半导体构成的光电元件与对照例相比,显示优良的光电特性。另外,与对照例的元件相比,例1的光电元件具有较低的串联阻抗和较大的并联阻抗。

之后,用例1和对照例1的相同条件下分别生产100个光电元件,这些光电元件中的被暴露于含醋酸的,温度 85°C 和湿度85%的大气环境下2000小时。之后,测量光电元件。与对照例1相比,例1的100个光电元件的特性显示极小的变化。换句话说,本发明的光电元件具有对环境的极高的抵抗性(耐用性)。

当用透射电子显微镜观察这里的每一光电元件的截面时,对于例1的光电元件,证实是n型半导体层和i型半导体层之间的边界区域由在层厚度方向具有2000-4000 Å长度的微晶态晶粒组成。进一步地,经过次级离子质谱仪证实,杂质(掺杂)位于微晶态晶粒的衬底面上。

(例2)

在表4所示的淀积膜形成的条件下,使用图2所示的淀积膜淀积装置,以例1同样的方式,生产光电元件。n型半导体层n1在表5所示的条件下,用准分子激光器照射,以便象例1使用过的方式晶化n型半导体层n1。底部的i型半导体层i1通过所谓的HRCVD方法在其上面形成,在这种方法中氢气用微波等离子体激活,并且和 SiF_4 起反应,以便淀积半导体层。

(对照例2)

除了n型半导体层n1不是用激光处理以外,以与例2中相同的方式,生产出光电元件。

(例2和对照例2的比较)

这些光电元件的光电特性,用例1和对照例1中使用的测量方法测量。结果以相对于对照例2的结果表示成基数1时的相对数据,显示于表6中。例2的光电元件显示出比对照例2的元件更高的光电特性。

进一步地,用电子显微镜观察这里的每一光电元件的截面,并且杂质量通过次级离子质谱仪测量出来。结果证实,对于例2中的光电元件,n型半导体层和i型半导体层的每一部分都是在同一微晶态晶粒中形成。微晶态晶粒的形状是圆柱型的,在层厚度方向上的长度是3000 Å,在垂直于层厚度方向上的长度是300 Å。

(例3)

在例1的方法中,除了i型半导体层i1叠加在被激光晶化的n型半导体层n1上这一程序被替代外,其它地方不变,在这种方式下光电元件产生出来,在淀积出n型半导体层n1后,使用一种方法,在i型半导体层淀积室202中执行显示于表7的氢等离子体处理,并且将用于形成i型半导体层的源气体以连续释放方式加入,以便淀积i型半导体层i1。

(例3和对照例1的比较)

例3的光电元件的光电特性,用例1中使用过的方法评价。结果以相对于对照例1的结果表示成基数1时的相对数据,显示于表8中。

表8清楚地显示了,例3的光电元件显示出更高的光电特性。

(例4)

使用图2所示的淀积膜形成装置,在表9显示的淀积膜形成条件下形成光电元件。在淀积出微晶态i型半导体层(i0)后,含磷原子在表10所示的条件下,用未被显示出来的离子注入设备注入i0层,接着通过退火激活含磷原子。

(例4和对照例1的比较)

例4的光电元件的光电特性,用例1中使用过的方法评价。结果以相对于对照例1的结果表示成基数1时的相对数据,显示于表11中。

表11清楚地显示出,例4的光电元件具有更高的光电特性。

当用透射电子显微镜观察例4的光电元件的截面时,对i0层,证实了在层厚度方向上均匀微晶态晶粒形成3000 Å厚,并延伸到整个方向。进一步,通过次级离子质谱仪证实,被注入的磷原子仅仅分布在衬底面,即半导体结在单微晶态晶粒内形成。

(例5)

使用图2所示的淀积膜形成装置,在表12显示的淀积膜形成条件下形成光电元件。在同一微晶态晶粒内具有半导体结的微晶态半导体,被用于光电元件的底部的n型和i型半导体层n1和i1之间。在n型半导体层n1淀积出后,在表2所示的条件下,n型半导体层n1在装载室中被准分子激光照射,以便晶化n型半导体层n1。之后,用VHF等离子体CVD方法在n型半导体层n0上继续淀积出i型半导体层i1。

(对照例3)

为了和例5作比较,除了n型半导体层不是用激光处理以外,用与例5相同的方式生产出光电元件。

(例5和对照例3的比较)

这些光电元件的光电特性,用例1和对照例1中使用过的方法测量。结果以相对于对照例3的结果表示成基数1时的相对数据,显示于表13中。例5的光电元件显示出高于对照例3的光电特性。而且与对照例3的元件相比,本发明的光电元件具有较低的串联阻抗,以及较大的并联阻抗。

在与例5和对照例3相同条件下生产出一百个光电元件。然后这些元件被放在 85°C ,湿度在85%的环境中达2000小时。之后,测量光电元件的光电特性。与对照例3的元件相比,例5的100个光电元件的特性显示出极小的变化。换句话说,本发明的光电元件对环境具有极高的抵抗性(耐用性)。

当用透射电子显微镜观察这里的每一光电元件的截面时,被证实,对例5的光电元件,被认为是n型半导体层和i型半导体层之间的边界的区域由在层厚度方向具有2000-5000 Å这样的长度的微晶态晶粒组成,还证实,通过次级离子质谱仪测量,杂质(掺杂)位于这些微晶态晶粒的衬底面上。

(例6)

除了在淀积出p型半导体层后,在象n型半导体层的晶体化一样的激光照射条件,即表2所示的条件下,用准分子激光器照射p型半导体层以外,例1的其它条件不变,以此方式生产光电元件。经过这种照射,具有半导体结的微晶态层在微晶态晶粒内,进一步在i型半导体层和p型半导体层之间形成。

(例6以及例1和对照例1的比较)

例6的光电元件的光电特性,用例1中使用过的方法评价。结果以相对于对照例1的结果表示成基数1时的相对数据,显示于表14中。与对照例1和例1的元件相比,例6的光电元件显示出极高的光电特性。

透射电子显微镜和次级离子质谱仪被用于证实是否半导体结在这一例子中的光电元件中的同一微晶态晶粒内形成。结果证明,这个例子的元件中在同一微晶态晶粒内含n型半导体层和i型半导体层,并且在同一微晶态晶粒内含i型半导体层和p型半导体层。

从以上还可证明,在同一微晶态晶粒内含n型半导体层和i型半导体层和在同一微晶态晶粒内含i型半导体层和p型半导体层的光电元件,具有最好的特性。

在与例6和对照例1相同条件下生产出一百个光电元件。然后把这些元件在 85°C ,湿度在95%的氧化氮环境中放3000小时,并同时用AM1.5和 $100\text{mW}/\text{cm}^2$

的光照射它们。之后，测量其光电特性。与对照例 1 相比，例 6 光电元件的特性有较小的变化。

更进一步，给例 6 的光电元件施加 2v 反偏压的电流值和对照例 1 的元件情况比较。结果显示出例 6 的光电元件的电流值，比对照例 1 的电流值接近低数量级。

(例 7)

在本例中，光电元件使用图 2 所示的淀积膜形成装置生产。每一半导体层的淀积条件显示在表 15 中。在包括本例和所有对照例中的构件，比如电极的形成，依照的是普通的方法。当淀积底部光电元件时，输入功率以每 6 秒为一周期，在表 15 所示的数值和它的 1.5 倍之间变化。在本发明的同一微晶态半导体内具有半导体结的微晶态半导体被用于底部光电元件的 n 型半导体层 n1 和 i 型半导体层 i1 之间。在 n 型半导体层 n1 淀积出后，在表 16 所示的条件下，n 型半导体层 n1 在装载室中被准分子激光器照射，以便晶化 n 型半导体层 n1。之后，用 VHF 等离子体 CVD 方法，n 型半导体层 n1 上继续淀积出 i 型半导体层 i1。

(对照例 4)

为了和例 7 作比较，除了输入功率设为显示于表 15 的常数值，以及 n 型半导体层不是用激光处理以外，用与例 5 相同的方式生产出光电元件。

(例 7 和对照例 4 的比较)

这样形成的这些光电元件的光电特性，用 WXS-130S-20T (商品名；由 WACOM 公司制造) 作为光源加以测量和评价。光源的光谱是 AM1.5，光强度是 1sun。结果以相对于对照例 4 的结果表示成基数 1 时的相对数据，显示于表 17 中。与对照例 4 比较，例 7 的光电元件显示出极好的光电特性。而且与对照例 4 相比，例 7 的光电元件具有更低的串联阻抗和更大的并联阻抗。

在与例 7 和对照例 4 相同条件下生产出一百个光电元件。然后把这样元件在 85°C，湿度为 85% 的含醋酸的环境中放 2000 小时。之后测量光电特性。与对照例 4 的元件相比，例 7 的 100 个光电元件的特性显示出极小的变化。换句话说，本发明的光电元件对环境具有极高的抵抗性 (耐用性)。

当用透射电子显微镜观察这里的每一光电元件的截面时，结果证实，对例 7 的光电元件，被认为是 n 型半导体层和 i 型半导体层之间的边界的区域由在层厚度方向具有 2000-4000 Å 长度的微晶态晶粒组成。通过次级离子质谱仪检测，进一步证实杂质 (掺杂) 位于这些微晶态晶粒的衬底面上。

再者,用电子显微镜的暗视野图象证实在例7的底部光电元件的半导体层内不同大小的微晶态晶粒混合在一起。另一方面,也证实在对照例4的底部光电元件的半导体层内相同大小的微晶态晶粒混合在一起。

(例8)

光电元件以例7相同的方式,用图2的淀积膜形成装置,在表18所列的淀积膜形成条件下产生。以例7相同的方式,n型半导体层n1在表19所列的条件下用准分子激光器照射以晶体化。底部i型半导体层i1通过称为HRCVD的方法,其中氢气用微波等离子激活,并与SiF₄反应形成半导体层。当淀积底部i型半导体层i1时,微波能量在表18所列的值和1.3倍于表18所列的值之间的值,以每隔6秒定期释放。

(对照例5)

除了在淀积i型半导体层i1时所用的微波功率以表8所列的恒定的值提供,和n型半导体层n1不用准分子激光器处理外,用与例8相同的光电元件以与例8相同的方式生产。

(例8和对照例5的比较)

这些光电元件的光电特性以例7和对照例4相似的方式进行检测。表20所示的结果是参照表1所示的对照例5的结果的相对值。例8所示的光电元件显示了优于对照例5的元件的光电特性。

另外,用电子显微镜观察每一光电元件的截面,并用次级离子质谱仪检测了杂质的量。结果,证实例8的光电元件的每一n型半导体层和i型半导体层的一部分形成于相同的微晶态晶粒内。微晶态晶粒的形状是柱状的,层厚度方向的长度是3000Å,垂直于层厚度方向的长度是300Å。

另外,当用透射电子显微镜观察这些光电元件的暗视野图象时,可见在对照例5的光电元件的空间未被微晶态晶粒充满,但在例8,空间完全由不同直径晶粒的微晶态晶粒充满。

(例9)

除了与例7中的i型半导体层叠放在用激光晶化的n型半导体层上的方法不同外,光电元件用与例7相似的方法生产。此方法是在n型半导体层淀积后,在i型半导体层淀积室202执行表21所示的氢等离子处理,用于形成i型半导体层的源气体以连续的释放来淀积i型半导体层。

(例9和对照例4的比较)

例9的光电元件的光电特性以例7相似的方式进行检测。表22所示的结果是参照表1所示的对照例4的结果的相对值。

从表22可以看出,例9的光电元件显示了优良的光电特性。

(例10)

用图2所示的淀积膜形成装置,在表23所示的淀积膜形成条件下形成光电元件。在淀积微晶态i型半导体层后(i1层),在表24所示的条件下,用未显示的离子注入仪将磷原子注入i0层,之后用退火来激活磷原子。当淀积i0层时,硅烷气体的50%SiF₄以每分钟10次的速率,每次时间为一秒加入。

(例10和对照例4的比较)

例10的光电元件的光电特性以例7相似的方式进行检测。表25所示的结果是参照表1所示的对照例4的结果的相对值。

从表25可以看出,例10的光电元件显示了优良的光电特性。

当用电子显微镜观察例10的每一光电元件的截面,证实在i0层,同一直径的微晶态晶粒完全铺展在层厚度3000Å的层厚度方向。还在次级离子质谱仪的检测下进一步证实注入的磷原子仅仅分布在衬底面,即半导体结形成于单微晶态晶粒内。

另外,观察透射电子显微镜的暗视野图象,并进行X-线衍射分析。从X-线衍射(220)峰半宽处计算比较例4的光电元件的平均结晶晶粒的直径,约为200Å。从透射电子显微镜的暗视野图象中计算比较例4的光电元件的平均结晶晶粒的直径,约为200Å。另一方面,从X-线衍射(220)峰半宽处计算例10的光电元件的平均结晶晶粒的直径,约为250Å。从透射电子显微镜的暗视野图象中计算例10的光电元件的平均结晶晶粒的直径,约为750Å。从X-线衍射计算的平均直径与从透射电子显微镜计算的平均结直径之差,说明了在例10的微晶态半导体层内存在具有不同颗粒直径的微晶体。

(例11)

用图2所示的淀积膜形成装置,在表26所示的淀积膜形成条件下,形成光电元件。在同一微晶态晶粒内拥有半导体结的微晶态半导体,被用于底部光电元件的n型和i型半导体层n1和i1之间。n型半导体层n1淀积出后,在表16所示的条件下,n型半导体层n1在装载室中被准分子激光器照射,以便晶化n型半导体层n1。之后,用VHF等离子体CVD方法,在n型半导体层n1上继续淀积出i型半导体层i1。当淀积i型半导体层i1时,VHF的输入功率以每3秒为一

周期, 在表 26 所示的数值和 1.3 倍于表 18 值的之间的值变化。

(对照例 6)

用于与例 11 作比较的光电元件, 除 n 型半导体层不用准分子激光器处理, 以及 VHF 功率设为显示于表 26 的常数值外, 用与例 11 相同的方式生产。

(例 11 和对照例 6 的比较)

这些光电元件的光电特性, 用例 7 和对照例 4 中用过的相似方式进行检测。其结果参照例 6 的结果做基数 1 时的相对值, 显示于表 27 中。例 9 的光电元件显示了优于对照例 6 的元件的光电特性。而且与对照例 6 相比, 例 11 的光电元件具有更低的串联阻抗和更大的并联阻抗。

在与例 11 和对照例 6 相同条件下, 生产出一百个光电元件。然后把这些元件在 85°C, 湿度为 85% 的环境中放 2000 小时。之后测量光电特性。与对照例 6 的元件相比, 例 11 的 100 个光电元件的特性显示出极小的变化。换句话说, 本发明的光生伏打元件对环境具有极高的抵抗性(耐用性)。

当用透射电子显微镜观察这里的每一光电元件的截面时, 结果证实, 对例 11 的光电元件, 被认为是 n 型半导体层和 i 型半导体层之间的边界的区域由在层厚度方向具有 2000-5000 Å 长度的微晶态晶粒组成。通过次级离子质谱仪检测进一步证实, 杂质(掺杂)位于这些微晶态晶粒的衬底面上。

(例 12)

除了淀积出 p 型半导体层后, 在象 n 型半导体层的晶体化一样激光照射条件, 即表 16 所示的条件下, 用准分子激光器照射 p 型半导体层以外, 例 7 的其它条件不变, 以此方式生产光电元件。经过这种照射, 具有半导体结的微晶态层在微晶态晶粒内, 进一步在 i 型半导体层和 p 型半导体层之间形成。

(例 12 与例 7 和对照例 4 的比较)

例 12 的光电元件的光电特性, 用例 7 中使用过的方法评价。结果以相对于对照例 4 的结果表示成基数 1 时的相对数据, 显示于表 28 中。与对照例 4 和例 7 的元件相比, 例 12 的光电元件显示出极高的光电特性。

透射电子显微镜和次级离子质谱仪被用于证实是否半导体结在这一例子的光电元件中的同一微晶态晶粒内形成。结果证明, 这个例子的元件中在同一微晶态晶粒内含 n 型半导体层和 i 型半导体层, 并且在同一微晶态晶粒内含 i 型半导体层和 p 型半导体层。

从以上还可证明, 在同一微晶态晶粒内含 n 型半导体层和 i 型半导体层和在

同一微晶态晶粒内含 i 型半导体层和 p 型半导体层的光电元件，具有最好的特性。

生产出一百个例 12 和对照例 4 的光电元件。然后把这样元件温度在 85°C ，湿度在 95% 的氧化氮环境中放 3000 小时，并同时用 AM1.5 和 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光照射它们。之后，测量其光电特性。与对照例 1 相比，例 12 光电元件的特性有较小的变化。

更进一步，当给例 12 的光电元件施加 2v 反偏压时，其电流值和对照例 4 的元件的电流值做比较。结果证明，例 12 的光电元件的电流值，比对照例 4 的电流值接近低一个数量级。

如上所述，通过在微晶态晶粒内，形成诸如 p/i 或 n/i 的半导体结，可以最大程度地减少临近界面的缺陷状态。因此可能避免光电元件的开路电压 (V_{oc})，短路电流 (J_{sc})，和填充系数 (FF) 的下降。另外，也可能避免光电元件的串联阻抗增加和并联阻抗的减小。从而光电装置的光电转换率得到改善。

由于半导体结在微晶态晶粒内形成，这也可以改善半导体元件的热阻抗特性。

另外，通过在微晶态晶粒内形成半导体结，还可能避免由于空气或密封引起的特性的降低。

而且通过在微晶态晶粒内形成半导体结，半导体结的损耗层比传统的具有半导体结的半导体元件更加扩大。因此整流特性比传统的半导体结更好，并且当施加反偏压时，暗流也可保持很低。

用具有不同晶粒直径的微晶态晶粒，比用相同直径晶粒的微晶态晶粒填充三维空间（半导体层）时，可能产生更小的变形。因此，有可能增加微晶态半导体层的光致激发自由载流子的传输能力（迁移率），延长载流子的寿命。

表 1

		气体				功率密度 (W/cm ²)		真空度 (mTorr)	淀积 速率 (埃/s)	衬底温度 (°C)	层厚度 (埃)
		SiH ₄	H ₂	PH ₃ (2%/H ₂)	BF ₃ (2%/H ₂)	RF	VHF				
底部	NI	2	48	0.5		0.0382		1300	1	225	200
	II	25	750				0.12	300	1	250	15000
	PI	0.025	35		1	1.15		2000	1	165	50
顶部	n2	2	48	0.5		0.0382		1300	1	225	100
	i2	2	48			0.0382		1150	1	200	3000
	p2	0.025	35		1	1.15		2000	1	165	50

表 2

准分子激光器	波长	输出	真空度
	nm	MJ/cm ²	Torr
XeCl	308	500	1E-05

表 3

	开路电压	短路电流	填充系数	转换率
对照例 1	1	1	1	1
例 1	1.02	1	1.03	1.05

表 4

		功率密度 (W/cm ³)							真空度 (mTorr)	淀积速 率 (埃/s)	衬底温度 (℃)	层厚度 (埃)	
		气体											
		SiH ₄	SiF ₄	H ₂	PH ₃ (2%/H ₂)	BF ₃ (2%/H ₂)	RF	VHF	MW				
底部	n1	2		48	0.5		0.0382			1300	1	225	200
	i1		100	300					0.6	250	20	250	20000
	p1	0.025		35		1	1.15			2000	1	165	50
顶部	n2	2		48	0.5		0.0382			1300	1	225	100
	i2	2		48			0.0382			1150	1	200	3500
	p2	0.025		35		1	1.15			2000	1	165	50

表 5

准分子激光器	波长	输出	真空度
	nm	mJ/cm ²	Torr
XeCl	308	600	1E-05

表 6

	开路电压	短路电流	填充系数	转换率
对照例 2	1	1	1	1
例 2	1.02	1	1.02	1.04

表 7

氢气流速(sccm)	电流密度 (W/cm ³)	真空度 (Torr)	衬底温度 (°C)
100	0.1	0.5	300

表 8

	开路电压	短路电流	填充系数	转换率
对照例 1	1	1	1	1
例 3	1.02	1.01	1.02	1.05

表 9

		气体				功率密度 (W/cm ²)		真空度 (mTorr)	淀积速 率 (埃/s)	衬底 温度 (°C)	层厚 度 (埃)
		SiH ₄	H ₂	PH ₃ (2%/H ₂)	BF ₃ (2%/H ₂)	RF	VHF				
底部	N0	25	750				0.12	300	1	250	3000
	il	25	750				0.12	300	1	250	14000
	P1	0.025	35		1	1.15		2000	1	165	50
顶部	n2	2	48	0.5		0.0382		1300	1	225	100
	i2	2	48			0.0382		1150	1	200	3000
	p2	0.025	35		1	1.15		2000	1	165	50

表 10

添加量 (1/cm ³)	真空度 (Torr)	衬底温度 (°C)	退火温度 (°C)
1E+20	1E-07	300	600

表 11

	开路电压	短路电压	填充系数	转换率
对照例 1	1	1	1	1
例 3	1.02	1.01	1.03	1.06

表 12

	气体	功率密度 (W/cm ²)						真空度 (mTorr)	淀积率 (埃/s)	衬底温度 (°C)	层厚度 (埃)
		SiH ₄	GeH ₄	H ₂	PH ₃ (2%/H ₂)	BF ₃ (2%/H ₂)	RF				
底部	n1	1	1	48	0.5		0.0382	1300	1	225	200
	il	12	12	750				300	1	250	10000
	p1	0.025		35		1	1.15	2000	1	165	50
顶部	n2	2		48	0.5		0.0382	1300	1	225	100
	l2	2		48			0.0382	1150	1	200	3500
	p2	0.025		35		1	1.15	2000	1	165	50

表 13

	开路电压	短路电流	填充系数	转换率
对照例3	1	1	1	1
例5	1.01	1.01	1.01	1.03

表 14

	开路电压	短路电压	填充系数	转换率
对照例1	1	1	1	1
例1	1.02	1	1.03	1.05
例6	1.03	1.01	1.04	1.08

表 15

		气体				功率密度(W/cm ²)		真空度 (mTorr)	淀积速率 (埃/s)	衬底温度 (℃)	层厚度 (埃)
		SiH ₄	2	PH ₃ (2%/H ₂)	F ₂ (2%/H ₂)	F	VHF				
底部	nl	2	8	0.5		.0382		1300	1	25	00
	il	25	50				0.15	300	1	00	5500
	Pl	0.025	5			.15		2000	1	65	0
顶部	n2	2	8	0.5		.0382		1300	1	25	00
	i2	2	8			.0382		1150	1	00	000
	p2	0.025	5			.15		2000	1	65	0

表 16

准分子激光器	波长	输出	真空度
	nm	MJ/cm ²	Torr
XeCl	308	500	1E-05

表 17

	开路电压	短路电压	填充系数	转换率
对照例4	1	1	1	1
例7	1.021	1.001	1.032	1.055

表 18

		气体						功率密度 (W/cm ²)		真空度 (mTorr)	淀积率 (埃/s)	衬底温度 (°C)	层厚度 (埃)
		SiH ₄	GeH ₄	H ₂	PH ₃ (2%/H ₂)	BF ₃ (2%/H ₂)	RF	VHF					
底部	ml	2		48	0.5			0.0382		1300	1	225	200
	il		100	350					0.62	250	20	250	20000
	pl	0.025		35		1		1.15		2000	1	165	50
顶部	m2	2		48	0.5			0.0382		1300	1	225	100
	i2	2		48				0.0382		1150	1	200	3500
	p2	0.025		35		1		1.15		2000	1	165	50

表 19

准分子激光器	波长	输出	真空度
	nm	mJ/cm ²	Torr
XeCl	308	600	1E-05

表 20

	开路电压	短路电流	填充系数	转换率
对照例 5	1	1	1	1
例 8	1.032	1.01	1.022	1.065

表 21

氢气流速	电流密度 (W/cm ³)	真空度(Torr)	衬底温度 (°C)
100	0.1	0.5	300

表 22

	开路电压	短路电压	填充系数	转换率
对照例 4	1	1	1	1
例 9	1.03	1.02	1.02	1.07

表 23

		气体				功率密度 (W/cm ³)		真空度 (mTorr)	淀积速 率 (埃/s)	衬底 温度 (°C)	层厚 度 (埃)
		SiH ₄	H ₂	PH ₃ (2%/H ₂)	BF ₃ (2%/H ₂)	RF	VHF				
底部	n0	25	750				0.12	300	1	225	3000
	il	25	750				0.12	300	1	350	16000
	PI	0.025	35		1	1.15		2000	1	165	50
顶部	n2	2	48	0.5		0.0382		1300	1	225	100
	i2	2	48			0.0382		1150	1	200	3000

	p2	0.025	35		1	1.15		2000	1	165	50
--	----	-------	----	--	---	------	--	------	---	-----	----

表 24

添加量 ($1/\text{cm}^2$)	真空度 (Torr)	衬底温度 ($^{\circ}\text{C}$)	退火温度 ($^{\circ}\text{C}$)
1E+20	1E-07	300	600

表 25

	开路电压	短路电压	填充系数	转换率
对照例 4	1	1	1	1
例 10	1.03	1.01	1.03	1.07

表 26

		气体						功率密度 (W/cm ²)		真空度 (mTorr)	淀积率 (埃/s)	衬底温度 (°C)	层厚度 (埃)
		SiH ₄	GeH ₄	H ₂	PH ₃ (2%/H ₂)	BF ₃ (2%/H ₂)	RF	VHF					
底部	n1	1	1	48	0.5			0.0382	1300	1	225	200	
	i1	12	12	800			0.17		200	1	300	10000	
	p1	0.025		35		1		1.15	2000	1	165	50	
顶部	n2	2		48	0.5			0.0382	1300	1	225	100	
	i2	2		48				0.0382	1150	1	200	3000	
	p2	0.025		35		1		1.15	2000	1	165	50	

表 27

	开路电压	短路电流	填充系数	转换率
对照例 6	1	1	1	1
例 11	1.012	1.03	1.03	1.074

表 28

	开路电压	短路电流	填充系数	转换率
对照例 4	1	1	1	1
例 4	1.021	1.001	1.032	1.055
例 12	1.032	1.02	1.04	1.095

图 1

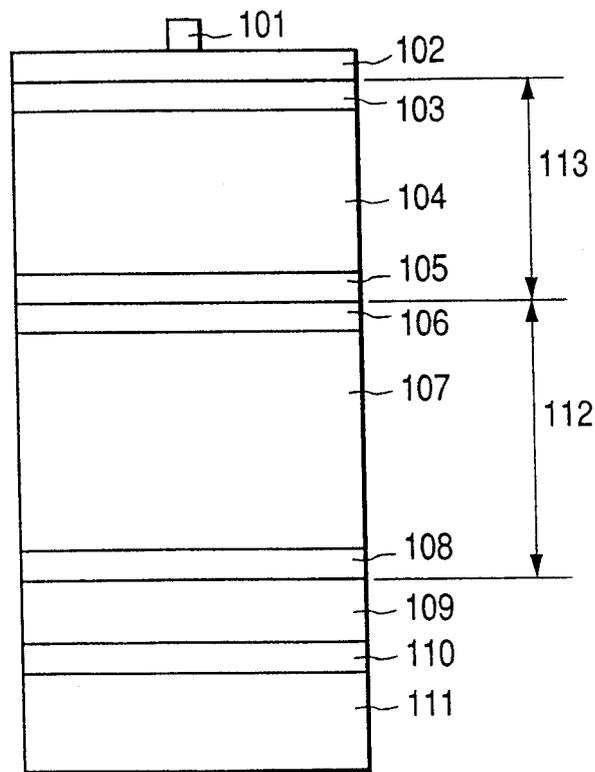


图 2

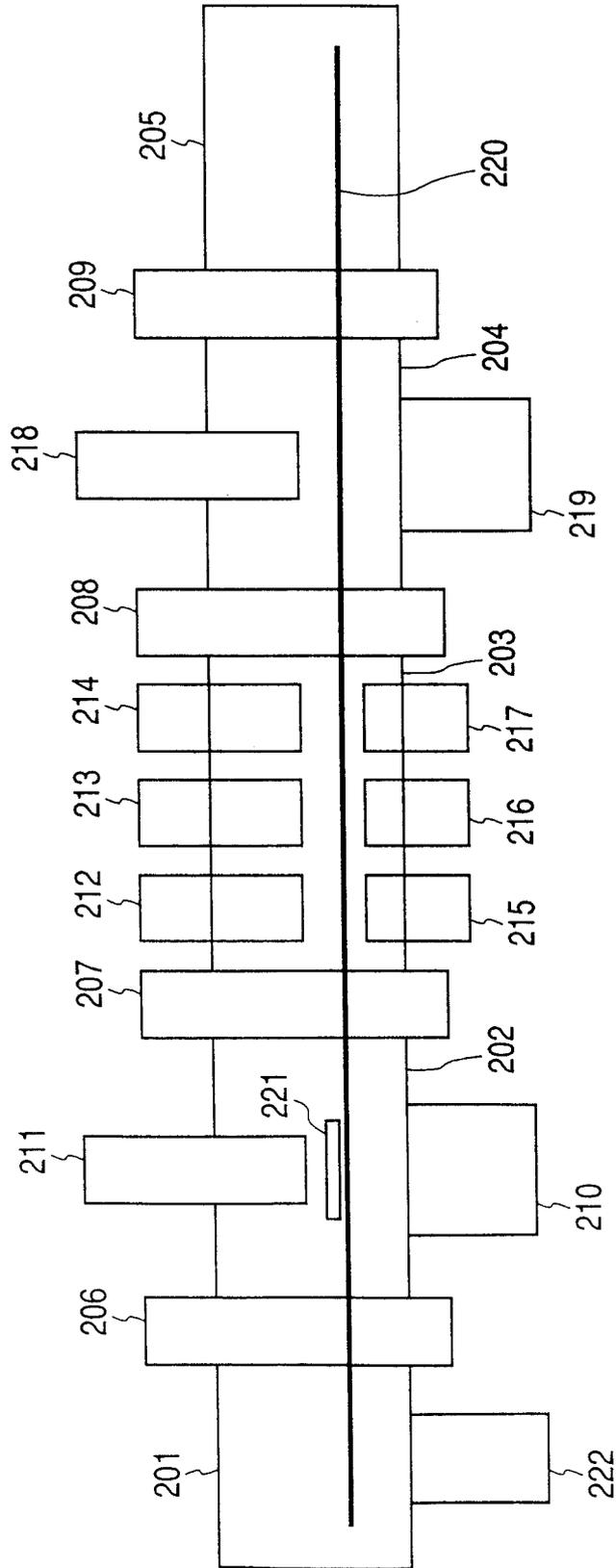


图 3

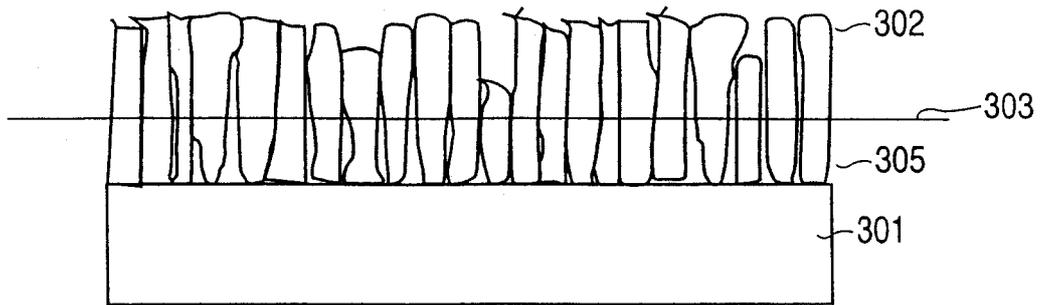


图 4

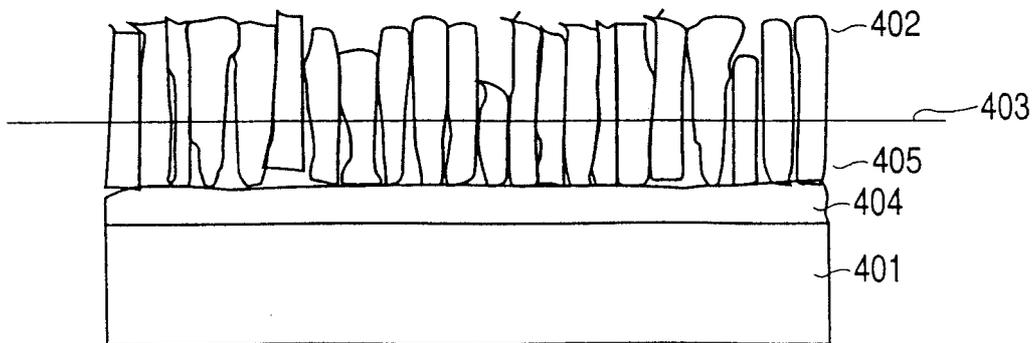


图 5

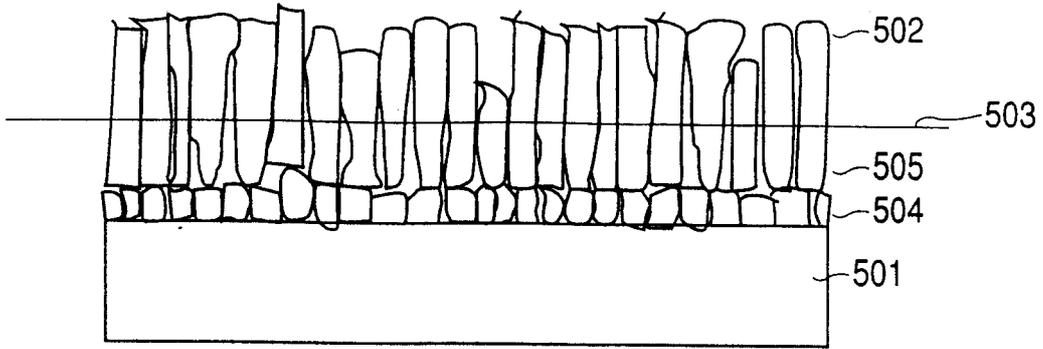


图 6A

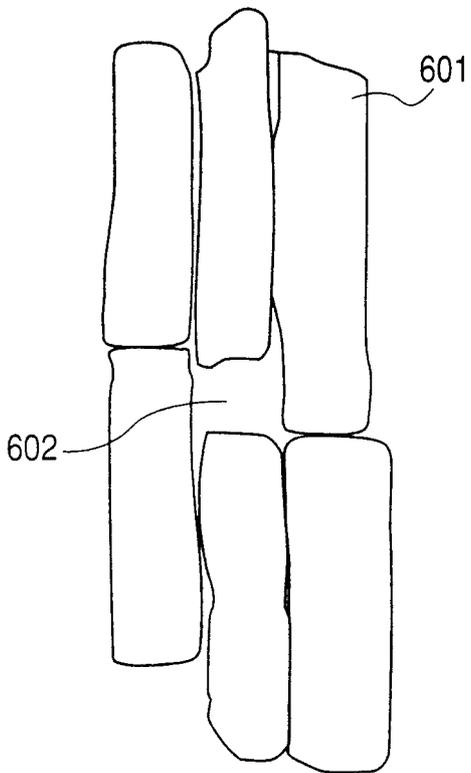


图 6B

