



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 36 906 T2** 2008.05.21

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 994 515 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 36 906.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 307 035.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **03.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.04.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **22.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.05.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01L 31/18** (2006.01)  
**H01L 21/20** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**28913898**      **12.10.1998**      **JP**

**34971498**      **09.12.1998**      **JP**

**5014799**      **26.02.1999**      **JP**

**5014899**      **26.02.1999**      **JP**

(73) Patentinhaber:

**Kaneka Corp., Osaka, JP**

(74) Vertreter:

**LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, GB**

(72) Erfinder:

**Okamoto, Yoshifumi, Otsu-shi, Shiga, JP;**

**Yoshimi, Masashi, Kobe-shi, Hyogo, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer siliziumhaltigen photoelektrischen Dünnschicht-Umwandlungsanordnung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft photoelektrische Dünnsfilm-Umwandlungsvorrichtungen und Verfahren zur Herstellung derselben und im Besonderen die Kostenreduktion derselben und die Leistungsverbesserung derselben. Mit den Begriffen „polykristallin“, „mikrokristallin“ und „kristallin“ wird in der vorliegenden Beschreibung auch der teilweise amorphe Zustand bezeichnet, der üblicherweise auf dem technischen Gebiet der photoelektrischen Dünnsfilm-Umwandlungsvorrichtungen verwendet wird.

**[0002]** Eine amorphe Solarzelle auf Siliziumbasis ist eine typische photoelektrische Dünnsfilm-Umwandlungsvorrichtung. Ein amorphes photoelektrisches Umwandlungsmaterial wird üblicherweise durch ein Plasma-CVD-Verfahren bei einer niedrigen Filmbildungstemperatur von etwa 200 °C vorbereitet, so dass es auf einem kostengünstigen Substrat, etwa Glas, Edelstahl, organischem Film, ausgebildet werden kann und somit als ein bevorzugtes Material für kostengünstige photoelektrische Umwandlungsvorrichtungen verwendet werden kann. Da amorphes Silizium einen großen Absorptionskoeffizienten für den Bereich des sichtbaren Lichts aufweist, hat ferner eine Solarzelle unter Verwendung einer amorphen photoelektrischen Umwandlungsschicht mit einer Dicke von weniger als 500 nm einen Kurzschlussstrom von mehr als 15 mA/cm<sup>2</sup> erzielt.

**[0003]** Ein Material auf amorpher Siliziumbasis verfügt über eine photoelektrische Umwandlungseigenschaft, die dazu neigt, bei länger andauernder Bestrahlung mit Licht unvorteilhafterweise verschlechtert zu werden, was als Staebler-Wronski-Effekt bezeichnet wird. Ferner ist der effektive optische Empfindlichkeitsbereich des Materials auf etwa 800 nm auf der längeren Wellenlängenseite eingeschränkt. Daher weist eine photoelektrische Umwandlungsvorrichtung, welche das Material auf amorpher Siliziumbasis verwendet, eine eingeschränkte Zuverlässigkeit, Leistung und Ähnliches auf und seine Vorteile, etwa der hohe Freiheitsgrad bei der Substratauswahl, die Fähigkeit zur Durchführung von kostengünstigen Verarbeitungsvorgängen und Ähnliches, werden nicht vollkommen ausgeschöpft.

**[0004]** Im Gegensatz dazu ist in den letzten Jahren die Entwicklung einer photoelektrischen Umwandlungsvorrichtung, welche einen kristallinen Silizium, wie etwa poly- oder mikrokristallines Silizium, enthaltenden Dünnsfilm verwendet, verstärkt vorangetrieben worden. Die Entwicklung verfolgte das Ziel, die Kosten der photoelektrischen Umwandlungsvorrichtung zu verringern und die Leistung derselben durch Aus-

bilden eines Dünnsfilms aus kristallinem Silizium von guter Qualität auf einem kostengünstigen Substrat mithilfe eines Verarbeitungsvorgangs bei niedriger Temperatur zu verbessern und es wird erwartet, dass solche Entwicklungen auf eine Reihe an photoelektrischen Umwandlungsvorrichtungen, wie etwa optische Sensoren, und nicht nur auf Solarzellen anwendbar sind.

**[0005]** Solche Dünnsfilme aus kristallinem Silizium können etwa durch Verwenden der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD), Sputtern oder Ähnlichem ausgebildet werden, um diese direkt auf einem Substrat oder unter Verwendung eines ähnlichen Verarbeitungsvorgangs abzuscheiden, um zuerst einen amorphen Film abzuscheiden und dann den Film einer Temper- oder Laser-Temper-Behandlung zu unterziehen, um eine Kristallisation desselben zu erzielen. Auf jeden Fall sollte eine Verarbeitungstemperatur von maximal 550 °C verwendet werden, wenn ein solches kostengünstiges Substrat, wie oben beschrieben, verwendet wird.

**[0006]** Unter diesen Verfahren ermöglicht der Verarbeitungsvorgang des Anwendens eines Plasma-CVD-Verfahrens, um einen Dünnsfilm aus kristallinem Silizium direkt abzuscheiden, dass der Verarbeitungsvorgang ohne weiteres bei niedrigen Temperaturen durchgeführt wird und dass der Dünnsfilm flächenmäßig vergrößert wird und es wird ebenfalls erwartet, dass ein Film von hoher Qualität relativ problemlos bereitgestellt wird. Durch die Verwendung eines solchen Verfahrens zur Erstellung eines Dünnsfilms aus polykristallinem Silizium wird anfänglich ein Dünnsfilm aus kristallinem Silizium von hoher Qualität auf einem Substrat mithilfe einiger Verarbeitungsvorgänge ausgebildet und er kann dann als Keimschicht oder als kristalline Steuerschicht verwendet werden, um auf diesem einen Dünnsfilm aus polykristallinem Silizium von guter Qualität sogar bei relativ niedrigen Temperaturen auszubilden.

**[0007]** Es ist ebenfalls bekannt, dass ein Materialgas vom Silantyp nicht weniger als 10 Mal mit Wasserstoff verdünnt werden kann und ein Druck von 10 mTorr bis 1 Torr kann ebenfalls in eine Plasmareaktionskammer eingesetzt werden, wenn ein Plasma-CVD-Verfahren bei der Filmabscheidung verwendet wird, um einen Dünnsfilm aus mikrokristallinem Silizium zu erstellen. In diesem Beispiel kann problemlos ein Dünnsfilm aus mikrokristallinem Silizium bei einer Temperatur um die 200 °C erhalten werden. Beispielsweise ist eine photoelektrische Umwandlungsschicht, umfassend eine photoelektrische Umwandlungseinheit, bestehend aus einem pin-Übergang aus mikrokristallinem Silizium, im Appl. Phys. Lett. 65, 860 (1994) beschrieben. Diese photoelektrische Umwandlungseinheit ist aus einer p-Typ-Halbleiterschicht, einer i-Typ-Halbleiterschicht als photoelektrische Umwandlungsschicht und einer n-Typ-Halblei-

terschicht ausgebildet, die einfach nacheinander durch ein Plasma-CVD-Verfahren abgeschieden werden und es wird dadurch gekennzeichnet, dass diese Halbleiterschichten alle aus mikrokristallinem Silizium sind. Wenn ein Film aus kristallinem Silizium von hoher Qualität und somit eine photoelektrische Dünnschicht-Umwandlungsanordnung auf Siliziumbasis mit hoher Leistung gemäß herkömmlicher Herstellungsverfahren, Bedingungen und Ähnlichem ausgebildet werden, liegt jedoch die Filmabscheidungs-geschwindigkeit auf einem niedrigen Niveau von weniger 0,6 µm/Stunde in der Dickenrichtung, was gleich oder weniger als die Abscheidungs-geschwindigkeit eines amorphen Siliziumfilms ist.

**[0008]** Die japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 4-137725 beschreibt, dass ein bei einer niedrigen Temperatur durchgeführtes Plasma-CVD-Verfahren bei einem relativ hohen Druck von 5 Torr zur Ausbildung eines Siliziumfilms verwendet wird. Dieses Beispiel ist jedoch hinsichtlich der japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. 4-187725 ein Vergleichsbeispiel, das die direkte Abscheidung eines Siliziumdünnschichtfilms auf einem Substrat, etwa Glas, beschreibt. Der erhaltene Film in dem Vergleichsbeispiel hat eine geringe, nicht auf eine photoelektrische Umwandlungsanordnung anwendbare Qualität.

**[0009]** Im Allgemeinen werden Staub und Ähnliches in der Plasmareaktionskammer erzeugt, wenn ein Plasma-CVD-Verfahren bei hohem Drücken verwendet wird. Folglich ist es sehr wahrscheinlich, dass Staub und Ähnliches auf die Oberfläche des wachsenden Films geweht werden und daher in den wachsenden Film aufgenommen werden. Das Einwachsen von Staub und Ähnlichem kann zur Bildung kleiner Löcher in dem Film führen. Um eine solche Verschlechterung der Filmqualität zu verringern, muss die Reaktionskammer häufig gereinigt werden. Der erhöhte Druck in der Reaktionskammer führt zu solchen signifikanteren Problemen besonders dann, wenn eine Temperatur von weniger als 550 °C als Filmabscheidungsbedingung verwendet wird. Außerdem ist es bei der Herstellung einer photoelektrischen Umwandlungsanordnung, etwa einer Solarzelle, notwendig, dass ein Dünnschichtfilm mit großer Fläche abgeschieden wird und somit der erhöhte Druck dazu neigt, den Produktertrag unvorteilhafterweise zu reduzieren und den Arbeits- und Kostenaufwand für die Wartung der Filmbildungsanordnung zu erhöhen.

**[0010]** Demgemäß wurde bei der Verwendung eines Plasma-CVD-Verfahrens üblicherweise ein Druck von weniger als 1 Torr verwendet, wie oben beschrieben, verwendet, um eine photoelektrische Dünnschicht-Umwandlungsanordnung zu erzeugen.

**[0011]** Eine photoelektrische Umwandlungsanordnung vom polykristallinen Typ, umfassend eine kris-

tallines Silizium enthaltende photoelektrische Dünnschicht-Umwandlungsanordnung, wie oben beschrieben, weist den folgenden Nachteil auf: Egal ob polykristallines Silizium oder mikrokristallines Silizium, das teilweise eine amorphe Phase enthält, als photoelektrische Umwandlungsschicht einer Solarzelle verwendet wird, benötigt die verwendete Siliziumschicht eine Dicke in der Größenordnung von einigen Mikrometern bis einigen zehn Mikrometern, um das Sonnenlicht, in Anbetracht des Absorptionskoeffizienten des kristallinen Siliziums, in ausreichender Weise zu absorbieren. Sie ist um beinahe ein bis zwei Stellen dicker als eine photoelektrische Umwandlungsschicht aus amorphem Silizium.

**[0012]** Wenn gemäß herkömmlicher Technologie ein Plasma-CVD-Verfahren bei niedrigen Temperaturen verwendet wird, um einen Dünnschichtfilm auf Basis kristallinen Siliziums von guter Qualität zu erhalten, wächst der Film bei einer Geschwindigkeit, die etwa gleich oder geringer als die Wachstumsgeschwindigkeit eines amorphen Siliziumfilms ist, z.B. von etwa 0,6 µm/Stunde sogar bei Temperatur, Druck in der Reaktionskammer, HF-Leistung, Gasströmungsgeschwindigkeit und anderen Parametern der Filmbildungsbedingungen, die vorzugsweise bestimmt werden. Mit anderen Worten, die für die Ausbildung einer photoelektrischen Dünnschicht-Umwandlungsanordnung aus kristallinem Silizium benötigte Filmabscheidungszeit ist einige Male bis einige zehn Male länger als jene, die für die Ausbildung einer photoelektrischen Umwandlungsschicht aus amorphem Silizium benötigt wird. Dadurch wird die Erhöhung des Durchsatzes im Herstellungsverfahren der photoelektrischen Umwandlungsanordnung schwierig und somit wird eine Kostenverringerung derselben verhindert.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0013]** Angesichts solcher herkömmlichen Verfahren, wie oben beschrieben, ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung die Abscheidungs-geschwindigkeit für eine photoelektrische Umwandlungsschicht auf Basis kristallinen Siliziums zu erhöhen, die durch ein Plasma-CVD-Verfahren bei niedriger Temperatur ausgebildet wird, um den Durchsatz in dem Herstellungsverfahren einer photoelektrischen Umwandlungsanordnung zu erhöhen und die Leistung derselben zu verbessern.

**[0014]** In einem Verfahren zur Herstellung einer photoelektrischen Dünnschicht-Umwandlungsanordnung auf Siliziumbasis umfasst die photoelektrische Umwandlungsanordnung zumindest eine photoelektrische Umwandlungseinheit, die auf einem Substrat ausgebildet ist und die eine Halbleiterschicht eines ersten Leitfähigkeitstyps, eine auf kristallinem Silizium basierende photoelektrische Dünnschicht-Umwandlungsanordnung und eine Halbleiterschicht eines

entgegengesetzten Leitfähigkeitstyps umfasst, die nacheinander durch ein Plasma-CVD-Verfahren abgeschieden werden, worin, wenn die photoelektrische Umwandlungsschicht durch das Plasma-CVD-Verfahren abgeschieden wird, eine unterhalb angeordnete Schicht eine Temperatur niedriger als 550 °C aufweist, eine Plasmareaktionskammer einen Druck von zumindest 5 Torr in dieser aufweist, ein in die Reaktionskammer eingeführtes Gas ein Gas vom Silantyp und Wasserstoffgas als dessen Hauptkomponenten enthält und zumindest ein Vorgang ausgeführt wird, der aus der Gruppe der folgenden vier Vorgänge, also Vorgang (a) das Erhöhen eines Abstands zwischen Plasmaentladungselektroden, so dass dieser Abstand, wenn die photoelektrische Umwandlungsschicht vollständig abgelagert wurde, nicht mehr als 1 cm größer ist als zu Beginn der Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht, wobei der Elektroden-Abstand fortschreitend oder schrittweise erhöht wird, nachdem die photoelektrische Umwandlungsschicht zu 20 bis 80 % ihrer Enddicke abgeschieden wurde, Vorgang (b) das Bereitstellen eines ersten Drucks mit mehr als 5 Torr in der Reaktionskammer zu Beginn der Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht, wobei dieser Druck fortschreitend oder schrittweise auf einen zweiten Druck erhöht wird, bis die photoelektrische Umwandlungsschicht vollständig abgelagert wurde, Vorgang (c) das Bereitstellen des Gases des Silantyps mit einer Strömungsgeschwindigkeit, die nachdem die photoelektrische Umwandlungsschicht vollständig abgelagert wurde, 1,1- bis 1,5-mal höher ist als zu Beginn der Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht, wobei die Strömungsgeschwindigkeit des Gases des Silan-Typs während mehr als der Hälfte der für die Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht erforderlichen Zeit fortschreitend erhöht wird, und Vorgang (d) das Bereitstellen einer Plasmaentladungsleistungsdichte von mehr als 100 mW/cm<sup>2</sup>, wobei die Plasmaentladungsleistungsdichte nach vollständiger Ablagerung der photoelektrischen Umwandlungsschicht nicht mehr als 15 % geringer ist als zu Beginn der Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht, wobei die Plasmaentladungsleistungsdichte, nach dem die photoelektrische Schicht zu 20 bis 80 % ihrer endgültigen Dicke abgeschieden wurde, fortschreitend reduziert wird, ausgewählt wird.

**[0015]** Die zuvor erwähnten und andere Ziele, Merkmale, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der Lektüre der folgenden detaillierten Beschreibung der vorliegenden Erfindung ersichtlich, wenn diese zusammen mit den beigefügten Zeichnungen gelesen wird.

#### KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0016]** [Fig. 1](#) ist eine schematische perspektivische

Ansicht einer photoelektrischen Dünnschicht-Umwandlungsvorrichtung auf Siliziumbasis vom polykristallinen Typ gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

**[0017]** [Fig. 2](#) ist eine schematische perspektivische Ansicht einer photoelektrischen Tandemdünnschicht-Umwandlungsvorrichtung auf Siliziumbasis vom amorphen polykristallinen Typ gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung.

**[0018]** [Fig. 3](#) ist ein schematischer Querschnitt einer einzigen Plasma-CVD-Kammer, umfassend eine bewegliche Plasmaentladungselektrode.

**[0019]** [Fig. 4](#) ist ein schematischer Querschnitt einer Plasma-CVD-Vorrichtung eines einzeiligen Typs mit einem für jede Kammer unterschiedlich festgelegten Abstand zwischen den Elektroden.

#### BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0020]** In einer photoelektrischen Dünnschicht-Umwandlungsvorrichtung auf Siliziumbasis von [Fig. 1](#), die gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, kann ein Substrat **201** der photoelektrischen Umwandlungsvorrichtung etwa aus Metall, wie beispielsweise Edelstahl, organischer Film, kostengünstigem Glas mit niedrigem Schmelzpunkt, hergestellt werden.

**[0021]** Eine hintere Elektrode **210** auf dem Substrat **201** kann durch Gasphasenabscheidung, Sputtern oder Ähnliches, umfassend die folgenden Dünnschichten (A) und (B), ausgebildet werden;

(A) ein Metallschicht, umfassend eine Schicht aus einem aus Ti, Cr, Al, Ag, Au, Cu und Pt oder einer Legierung derselben ausgewählten Metall, und

(B) ein transparenter leitfähiger Dünnschicht, umfassend eine Schicht, welche ein aus ITO, SnO<sub>2</sub> und ZnO ausgewähltes Oxid enthält.

**[0022]** Auf der hinteren Elektrode **210** wird eine Halbleiterschicht **204** eines ersten Leitfähigkeitstyps in einer photoelektrischen Umwandlungseinheit **211** durch ein Plasma-CVD-Verfahren abgeschieden. Eine Halbleiterschicht **204** des ersten Leitfähigkeitstyps kann etwa eine n-Typ-Siliziumschicht, die mit mehr als 0,01 Atom-% Phosphor dotiert ist, als Leitfähigkeitstyp zur Bestimmung der Verunreinigung oder eine p-Typ-Siliziumschicht, die mit mehr als 0,01 Atom-% Bor dotiert ist, sein. Die Verunreinigungsatome für die Halbleiterschicht **204** des ersten Leitfähigkeitstyps sind nicht auf die oben genannten eingegrenzt. Beispielsweise können jene für eine p-Typ-Siliziumschicht ebenfalls aus Aluminium und Ähnlichem sein. Ferner kann die Halbleiterschicht **204** ebenfalls aus einem Legierungsmaterial, wie etwa Si-

litziumkarbid oder Siliziumgermanium, ausgebildet sein. Der Dünnsfilm **204** auf Siliziumbasis des ersten Leitfähigkeitstyps kann polykristallin, mikrokristallin oder amorph sein und eine in einer Größenordnung von 1 bis 100 nm, bevorzugt 2 bis 30 nm, festgelegte Dicke aufweisen.

**[0023]** Eine photoelektrische Umwandlungsschicht **205** eines auf kristallinem Silizium basierenden Dünnsfilms kann ein nichtdotierter polykristalliner i-Typ-Siliziumdünnsfilm oder ein mikrokristalliner i-Typ-Siliziumdünnsfilm mit mindestens 80 % kristallisierter Volumenfraktion oder ein Dünnsfilmmaterial auf Siliziumbasis eines schwachen p- oder n-Typ sein, das eine kleine Verunreinigungsmenge enthält und eine ausreichende photoelektrische Umwandlungsmenge aufweist. Die photoelektrische Umwandlungsschicht **205** ist ebenfalls nicht auf solche oben genannten Materialien eingegrenzt und kann aus einem Legierungsmaterial, wie etwa Siliziumkarbid und Siliziumgermanium, bestehen. Die photoelektrische Umwandlungsschicht **205** weist eine Dicke in einem Bereich von 0,5 bis 20  $\mu\text{m}$  auf, die nötig und ausreichend ist, um als auf kristallinem Silizium basierende photoelektrische Dünnsfilm-Umwandlungsschicht zu dienen.

**[0024]** Die auf kristallinem Silizium basierende photoelektrische Dünnsfilm-Umwandlungsschicht **205** kann durch das übliche, herkömmlich verwendete Paralleldiodenplatten-HF-Plasma-CVD-Verfahren ausgebildet werden und sie kann ebenfalls die Filme durch ein Plasma-CVD-Verfahren unter Verwendung einer Hochfrequenz-Stromversorgung des HF-Bandes bis zum VHF-Band mit einer unter 150 MHz liegenden Frequenz ausgebildet vorliegen haben.

**[0025]** Es sollte angemerkt werden, dass in solchen Plasma-CVD-Verfahren eine auf kristallinem Silizium basierende photoelektrische Umwandlungsschicht **205** bei einer unter 550 °C liegenden Temperatur ausgebildet wird, wobei die Temperatur die Verwendung kostengünstiger Substrate, wie oben beschrieben, erlaubt.

**[0026]** Beim Abscheiden der auf kristallinem Silizium basierenden photoelektrischen Dünnsfilm-Umwandlungsschicht **205** wird ein Druck von mindestens 5 Torr in einer Plasma-CVD-Kammer festgelegt und eine Hochfrequenz-Leistungsdichte von zumindest 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  ist ebenfalls vorzugsweise festgesetzt. Ferner enthält ein in die Reaktionskammer eingeführtes Gas ein Gas vom Silantyp und ein Wasserstoffgas als dessen Hauptkomponenten, wobei das Wasserstoffgas eine Gasströmungsgeschwindigkeit von vorzugsweise mindestens 50 Mal, bevorzugt von mindestens 100 Mal, der des Gases vom Silantyp hat. Ferner wird ein Vorgang durchgeführt, der aus der Gruppe der folgenden vier Vorgänge (a) bis (d) ausgewählt wird:

In Vorgang (a) wird der Abstand zwischen Plasmaentladungselektroden vorzugsweise erhöht, so dass dieser Abstand, wenn die photoelektrische Umwandlungsschicht **205** vollständig abgelagert wurde, nicht mehr als 1 cm größer ist als zu Beginn der Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht, wobei der Abstand zwischen den Elektroden fortschreitend oder schrittweise erhöht wird, nachdem die photoelektrische Umwandlungsschicht zu 20 bis 80 % ihrer Enddicke abgeschieden wurde, so dass der Abstand zwischen den Elektroden optimal für das Kristallwachstum in der photoelektrischen Umwandlungsschicht **205** gehalten werden kann, wodurch die Leerlaufspannung  $V_{\text{oc}}$  einer zu erhaltenden photoelektrischen Umwandlungsvorrichtung erhöht wird. Das Vergrößern des Abstands zwischen den Elektroden dient zur Verbesserung der Gleichmäßigkeit eines abgeschiedenen Films und verringert ferner effektiv die durch das Plasma verursachte Beschädigung des Films.

**[0027]** Wenn die photoelektrische Umwandlungsschicht **205** in einer einzigen Plasma-CVD-Kammer abgeschieden wird, kann eine bewegliche Elektrode zur Vergrößerung des Abstands zwischen den Elektroden verwendet werden. Wie in dem schematischen Querschnitt von [Fig. 3](#) zu sehen, können etwa in einer Kammer **1** zumindest eine der Elektroden **3**, die ein Substrat **2** trägt, und eine Gegenelektrode **4**, die der einen gegenüberliegt, beweglich sein, wie durch die Pfeile in der Zeichnung dargestellt. Wenn die photoelektrische Umwandlungsschicht **205** in einer Plasma-CVD-Vorrichtung eines einzeiligen Systems mit mehreren in Reihe verbundenen Kammern abgeschieden wird, kann jede Kammer einen unterschiedlichen Abstand zwischen den Elektroden haben. Wie im schematischen Querschnitt von [Fig. 4](#) zu sehen, kann beispielsweise eine Vielzahl an seriell angeordneten Kammern **1a** bis **1d**, durch die ein Substrat **2** vorwärts bewegt wird, wie durch die Pfeile angezeigt, in diesen deren jeweilige Substratträger Elektroden **3a** bis **3d** und Gegenelektroden **4a** bis **4d** haben, so dass eine Substratträger Elektrode und eine Gegenelektrode in einer Kammer weiter voneinander als die in der direkt vorangehenden Kammer beabstandet sind. Der Abstand zwischen den Elektroden eines Mehrkammerntyps mit einer luftdichten Zwischenkammer, die von einer Vielzahl an separaten Plasma-CVD-Kammern umgeben und mit diesen gekoppelt ist, kann für jede ihrer Kammern variabel eingestellt sein. Wenn mehrere Substrate auf einer einzigen Elektrode in Form eines Förderbandes positioniert werden und von dieser bewegt werden, können eine Streifenelektrode oder Mehrplattenelektroden gegenüber der Förderbandelektrode mit dem fortschreitend oder schrittweise vergrößerten Abstand zwischen den Elektroden bereitgestellt werden.

**[0028]** In Vorgang (b) wird zur Abscheidung der auf

kristallinem Silizium basierenden photoelektrischen Dünnschicht-Umwandlungsschicht **205** ein erster Druck von mehr als 5 Torr in der Plasma-CVD-Reaktionskammer beim Beginn der Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht **205** festgesetzt und der Druck wird fortschreitend oder schrittweise zu einem zweiten Druck erhöht, bis die Schicht **205** gänzlich abgeschieden ist, so dass der Druck in der Reaktionskammer für das Kristallwachstum in der photoelektrischen Umwandlungsschicht **205** optimal gehalten werden kann, um die Leerlaufspannung  $V_{OC}$  einer zu erhaltenden photoelektrischen Umwandlungsschicht zu erhöhen. Vorzugsweise wird eine Hochfrequenz-Leistungsdichte von mehr als 100 mW/cm<sup>2</sup> während des optimalen Haltens des Drucks in der Reaktionskammer bereitgestellt.

**[0029]** In Vorgang (c) wird das Gas vom Silantyp mit einer Strömungsgeschwindigkeit bereitgestellt, die nachdem die photoelektrische Umwandlungsschicht **205** vollständig abgelagert wurde, 1,1- bis 1,5-mal höher ist als zu Beginn der Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht. Während die Strömungsgeschwindigkeit des Gases des Silantyps fortschreitend oder schrittweise erhöht werden kann, wird sie vorzugsweise fortschreitend während mehr als der Hälfte der für die Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht **205** erforderlichen Zeit erhöht, so dass die Strömungsgeschwindigkeit des Gases vom Silantyp für das Kristallwachstum in der photoelektrischen Umwandlungsschicht **205** optimal gehalten wird, um die Leerlaufspannung  $V_{OC}$  der zu erhaltenden photoelektrischen Umwandlungsvorrichtung weiter zu erhöhen.

**[0030]** In Vorgang (d) wird eine bei der Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht **205** verwendete Plasmaentladungsleistungsdichte verringert, so dass sie maximal 15 % kleiner ist, wenn die photoelektrische Umwandlungsschicht **205** vollständig abgeschieden wurde, als am Beginn der Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht **205** ist. Vorzugsweise wird die Plasmaentladungsleistungsdichte fortschreitend oder schrittweise verringert, nachdem die photoelektrische Umwandlungsschicht **205** auf 20 bis 80 % ihrer Enddicke abgeschieden wurde, so dass die Plasmaentladungsleistungsdichte für das Kristallwachstum in der photoelektrischen Umwandlungsschicht optimal gehalten werden kann, um die Leerlaufspannung  $V_{OC}$  einer zu erhaltenden photoelektrischen Umwandlungsvorrichtung zu erhöhen. Ferner kann die Reduktion der Plasmaentladungsleistungsdichte ebenfalls effektiv die durch Plasma verursachten Schäden am Film, der schon abgeschieden wurde, verringern.

**[0031]** Das verwendete Gas vom Silantyp ist etwa vorzugsweise Monosilan oder Disilan, obwohl es zusammen mit Siliziumhalogenidgas, etwa Siliziumtetrafluorid, Siliziumtetrachlorid oder Dichlorsilan, ver-

wendet wird. Es kann ebenfalls zusammen mit inertem Gas, wie etwa Edelgas, vorzugsweise Helium, Neon, Argon oder Ähnlichem, verwendet werden. Unter diesen oben genannten Bedingungen kann eine auf kristallinem Silizium basierende photoelektrische Umwandlungsschicht **205** bei einer Abscheidungsgeschwindigkeit von mehr als 1 µm/Stunde wachsen.

**[0032]** Der Großteil der Kristallkörner in der auf kristallinem Silizium basierenden photoelektrischen Dünnschicht-Umwandlungsschicht **205** wächst nach oben, wobei sie sich säulenähnlich von der unteren Schicht **204** erstrecken. Es wird bevorzugt, dass diese Kristallkörner eine bevorzugte Kristallausrichtungsebene von (110) parallel zu einer Oberfläche des Films haben. Sogar wenn die Schicht **204** des ersten Leitfähigkeitstyps als untere Schicht eine im Wesentlichen flache Oberflächengeometrie aufweist, weist die darauf gewachsene photoelektrische Umwandlungsschicht **205** eine ungleichmäßige Oberflächentextur mit schmalen Vorsprüngen oder Vertiefungen auf, die einen Abstand zwischen diesen haben, der kleiner als die ungefähr durch eine Stelle dargestellte Filmdicke ist.

**[0033]** Der entstehende, auf kristallinem Silizium basierende Dünnschicht **205** hat gemäß der Sekundärionenmassenspektroskopie vorzugsweise einen Wasserstoffgehalt von 0,5 bis 30 Atom-%, besonders bevorzugt von 1–20 Atom-%.

**[0034]** In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung können, da eine auf kristallinem Silizium basierende photoelektrische Dünnschicht-Umwandlungsschicht **205** bei einem Druck wächst, der höher als der herkömmliche Druck von weniger als 1 Torr ist, die durch Ionen verursachten Schäden in dem Film stark verringert werden. Sogar wenn die Hochfrequenzleistung oder die Gasströmungsgeschwindigkeit erhöht werden, um die Filmabscheidungsgeschwindigkeit zu beschleunigen, kann daher die Oberfläche des abgeschiedenen Films durch die Ionen weniger stark beschädigt werden und der Film von guter Qualität kann bei einer höheren Geschwindigkeit wachsen.

**[0035]** Obwohl die Verunreinigung aufgrund des in einer Reaktionskammer erzeugten Pulvers vor allem während der Filmabscheidung unter einem hohen Druck auftritt, tritt sie ferner kaum auf, wenn ein Materialgas mit einer großen Menge eines stark wärmeleitenden Gases, wie etwa Wasserstoff, verdünnt wird.

**[0036]** Die vorliegende Erfindung kann ebenfalls einen auf kristallinem Silizium basierenden Dünnschicht **205** bereitstellen, der eine höhere Qualität hat, als durch ein herkömmliches Verfahren, wie unten beschrieben, möglich ist. Zuerst ermöglicht es die hohe Filmabscheidungsgeschwindigkeit nur einem verrin-

gerten Prozentsatz der Verunreinigungsatome des remanenten Sauerstoffs, Stickstoffs und Ähnlichem im Film in der Reaktionskammer aufgenommen zu werden. Die verringerte Kristallkern-Erstellungszeit in einer Anfangsphase des Filmwachstums ermöglicht es, die Kerndichte ebenfalls relativ zu verringern und dann die deutlich ausgerichteten Kristallkörnern in großen Größen problemlos auszubilden. Ferner ermöglicht die Filmabscheidung unter hohem Druck Defekte in Körnergrenzen und in Körnern einfacher mit Wasserstoff zu passivieren und eine Verringerung der Dichte durchzuführen.

**[0037]** Auf der photoelektrischen Umwandlungsschicht **205** wird ein Dünnschicht auf Siliziumbasis als Halbleiterschicht **206** des entgegengesetzten Leitfähigkeitstyps zur unteren Schicht **204** durch ein Plasma-CVD-Verfahren abgeschieden. Der Dünnschicht auf Siliziumbasis **206** des entgegengesetzten Leitfähigkeitstyps kann etwa ein p-Typ-Siliziumdünnschicht, der mit mehr als 0,01 Atom-% Bor als eine den Leitfähigkeitstyp bestimmende Verunreinigung dotiert ist, oder ein n-Typ-Siliziumdünnschicht sein, der mit mehr als 0,01 Atom-% Phosphor dotiert ist. Die Verunreinigungsatome für die Halbleiterschicht **206** können jedoch ebenfalls aus einem Legierungsmaterial, wie etwa Siliziumkarbid oder Siliziumgermanium, sein. Der Dünnschicht auf Siliziumbasis **206** des entgegengesetzten Leitfähigkeitstyps kann polykristallin, mikrokristallin oder amorph sein und auf eine Filmdicke von 3 bis 100 nm, vorzugsweise 5 bis 50 nm, festgesetzt sein.

**[0038]** Ausgebildet auf der photoelektrischen Umwandlungseinheit **211** ist ein transparenter leitfähiger Oxidfilm **207**, umfassend zumindest eine aus etwa ITO, SnO<sub>2</sub>, ZnO ausgewählte Schicht, auf der eine kammförmige Metallelektrode **208** als Gitterelektrode durch Sputtern oder Gasphasenabscheidung, umfassend zumindest ein aus Al, Ag, Au, Cu, Pt oder einer Legierung aus denselben ausgewähltes Material, ausgebildet wird. Daher wird eine photoelektrische Dünnschicht-Umwandlungsvorrichtung auf Siliziumbasis einer polykristallinen Typs wie in [Fig. 1](#) abgebildet fertiggestellt.

**[0039]** [Fig. 2](#) ist eine schematische perspektivische Ansicht einer photoelektrischen Dünnschicht-Umwandlungsvorrichtung auf Siliziumbasis eines Tandemtyps, die gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hergestellt ist. In der in [Fig. 2](#) abgebildeten photoelektrischen Tandemdünnschicht-Umwandlungsvorrichtung wird eine Vielzahl an Schichten **402** bis **406** auf einem Substrat **401**, entsprechend der Vielzahl an Schichten **202** bis **206** auf einem Substrat **201**, wie in [Fig. 1](#) zu sehen, ausgebildet.

**[0040]** In der in [Fig. 2](#) dargestellten photoelektrischen Tandem-Umwandlungsvorrichtung wird jedoch

ebenfalls eine photoelektrische Umwandlungsvorrichtungseinheit **412** eines amorphen Typs durch ein Plasma-CVD-Verfahren auf einer photoelektrischen Dünnschicht-Umwandlungseinheit **411** eines polykristallinen Typs ausgebildet. Die photoelektrische Dünnschicht-Umwandlungseinheit **412** eines amorphen Typs umfasst einen mikrokristallinen oder amorphen Dünnschicht auf Siliziumbasis **413** eines ersten Leitfähigkeitstyps, eine amorphe photoelektrische Dünnschicht-Umwandlungsschicht auf Siliziumbasis **414** eines im Wesentlichen intrinsischen Halbleiters und einen mikrokristallinen oder amorphen Dünnschicht auf Siliziumbasis **415** des entgegengesetzten Leitfähigkeitstyps, die aufeinanderfolgend über der photoelektrischen Umwandlungseinheit **411** eines polykristallinen Typs gestapelt werden.

**[0041]** Auf der photoelektrischen Umwandlungseinheit **412** eines amorphen Typs sind eine vordere transparente Elektrode **407** und eine kammförmige Metallelektrode **408**, entsprechend den Elementen **207** und **208**, dargestellt in [Fig. 1](#), vorhanden. Daher wird eine photoelektrische Tandemumwandlungsvorrichtung eines amorphen polykristallinen Typs, wie in [Fig. 2](#) zu sehen, vervollständigt.

**[0042]** Selbstverständlich war der Schritt des Ausbildens einer kristallinen photoelektrischen Umwandlungsschicht (**205**, **405**), welche eine große Filmdicke benötigt, der wichtigste Punkt bei der Erhöhung des Durchsatzes im Vorgang zur Herstellung einer photoelektrischen Dünnschicht-Umwandlungsvorrichtung auf Siliziumbasis, wie oben beschrieben. Die vorliegende Erfindung kann die Abscheidungsgeschwindigkeit für kristalline photoelektrische Umwandlungsvorrichtung erheblich erhöhen und ebenfalls einen Film mit einer besseren Qualität bereitstellen. Daher kann die vorliegende Erfindung beträchtlich zur Verbesserung der Leistung der Vorrichtung und zur Verringerung der Kosten derselben beitragen.

**[0043]** Selbstverständlich ist es wünschenswert, die Leerlaufspannung  $V_{OC}$  zur Verbesserung des photoelektrischen Umwandlungswirkungsgrades der photoelektrischen Umwandlungsvorrichtung, wie in [Fig. 1](#) abgebildet, zu erhöhen. Gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein Abstand zwischen den Plasmaentladungselektroden, wenn eine photoelektrische Umwandlungsschicht abgeschieden wird, mit dem Kristallwachstum in der Schicht zur Erhöhung der Leerlaufspannung  $V_{OC}$  einer zu erhaltenden photoelektrischen Umwandlungsvorrichtung optimal vergrößert werden.

**[0044]** In der photoelektrischen Tandemumwandlungsvorrichtung eines amorphen polykristallinen Typs, wie in [Fig. 2](#) abgebildet, wird eine photoelektrische Umwandlungseinheit **412** vom amorphen Typ mit einer relativ geringen Stromdichte die Kurzschluss-Stromdichte  $J_{SC}$  der gesamten Vorrichtung

begrenzen. Damit die Vorrichtung als Ganzes einen hohen photoelektrischen Umwandlungswirkungsgrad erzielt, ist es wünschenswert, dass die Leerlaufspannung  $V_{OC}$  der photoelektrischen Umwandlungseinheit **411** vom polykristallinen Typ erhöht wird, auch wenn dies mehr oder weniger eine relativ große  $J_{SC}$  nach sich ziehen würde, die durch die photoelektrische Umwandlungseinheit **411** vom polykristallinen Typ selbst bereitgestellt werden kann. Gemäß der vorliegenden Erfindung kann, wenn die kristalline photoelektrische Umwandlungsschicht **405** abgeschieden wird, ein Abstand zwischen den Plasmaentladungselektroden optimal mit dem Kristallwachstum in der Schicht vergrößert werden, um eine photoelektrische Umwandlungsvorrichtung vom polykristallinen Typ **411** mit hoher Leerlaufspannung  $V_{OC}$  zu erhalten und folglich den Umwandlungswirkungsgrad der gesamten photoelektrischen Tandemumwandlungsvorrichtung zu erhöhen. Das Vergrößern des Zwischenelektrodenabstands kann ebenfalls zur Verbesserung der Einheitlichkeit des abgeschiedenen Films dienen und ferner ebenfalls effektiv die durch das Plasma verursachten Filmbeschädigungen reduzieren.

#### Beispiele

**[0045]** Im Folgenden werden nun die Dünnschicht-Solarzellen auf Siliziumbasis als photoelektrische Dünnschicht-Umwandlungsvorrichtungen auf Siliziumbasis, die durch beispielhafte Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, zusammen mit durch die beispielhaften Vergleichsverfahren erzeugten Solarzellen beschrieben.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0046]** Eine Siliziumdünnschicht-Solarzelle vom polykristallinen Typ, welche der Ausführungsform von [Fig. 1](#) ähnelt, wurde als Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Auf dem Glassubstrat **201** befand sich eine hintere Elektrode **210**, umfassend einen Ag-Film **202** von 300 nm Dicke und einen ZnO-Film **203** von 100 nm Dicke auf diesem, wobei jeder durch Sputtern abgeschieden wurde. Auf der hinteren Elektrode **210** wurden eine phosphordotierte kristalline n-Typ-Siliziumschicht **204** mit 30 nm Dicke, eine nichtdotierte kristalline photoelektrische Siliziumumwandlungsschicht **205** von 3  $\mu\text{m}$  Dicke und eine bor-dotierte mikrokristalline p-Typ-Siliziumschicht **206** von 15 nm Dicke ausgebildet, wobei jede durch ein HF-Plasma-CVD-Verfahren abgeschieden wurde; um eine photoelektrische n-i-p-Umwandlungseinheit **211** auszubilden. Auf der photoelektrischen Umwandlungseinheit **211**, wurde ein transparenter leitfähiger ITO-Film von 80 nm Dicke als vordere Elektrode **207** durch Sputtern abgeschieden und auf diesem wurde eine kammförmige Ag-Elektrode **208** zum Entnehmen von Strom durch Gasphasenabscheidung abgeschieden.

**[0047]** Eine kristalline photoelektrische Siliziumumwandlungsschicht **205** wurde durch ein HF-Plasma-CVD-Verfahren unter Verwendung einer Hochfrequenz-Stromversorgung von 13,56 MHz abgeschieden. In dem Verfahren wurde ein Reaktionsgas einer Mischung aus Silan und Wasserstoff in einem Silan-Wasserstoff-Strömungsverhältnis von 1/170 verwendet und ein Druck von 7 Torr wurde in der Reaktionskammer gehalten. Die Entladungselektroden wurden in einem konstanten Abstand von 10 mm voneinander beabstandet angeordnet, eine Entladungsstromdichte von 300  $\text{mW}/\text{cm}^2$  wurde angelegt und eine Substrattemperatur von 180  $^{\circ}\text{C}$  wurde ebenfalls festgesetzt.

**[0048]** Wenn die Siliziumdünnschicht-Solarzelle eines polykristallinen Typs von Vergleichsbeispiel 1 mit einfallendem Licht **209** von AM 1,5 bei einer Lichtdichte von 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  bestrahlt wurden, wiesen die entstehenden Ausgangseigenschaften derselben eine Leerlaufspannung von 0,501 V, eine Kurzschluss-Stromdichte von 22,9  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , einen Füllfaktor von 76,5 % und einen Umwandlungswirkungsgrad von 8,89 % auf.

#### Beispiel 1

**[0049]** In Beispiel 1 wurde eine Siliziumdünnschicht-Solarzelle vom polykristallinen Typ in ähnlicher Weise wie in Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Insbesondere unterscheidet sich das Beispiel 1 vom Vergleichsbeispiel 1 nur darin, dass der Abstand zwischen den Plasmaentladungselektroden fortschreitend bei einer konstanten Geschwindigkeit von 10 mm bei Abscheidungsbeginn auf 14 mm bei Abscheidungsfertigstellung erhöht wurde, nachdem 30 % der kristallinen photoelektrischen Siliziumumwandlungsschicht **205** abgeschieden waren.

**[0050]** Wenn die Siliziumdünnschicht-Solarzelle vom polykristallinen Typ von Beispiel 1 mit dem Licht unter denselben Bedingungen wie das Vergleichsbeispiel 1 bestrahlt wurde, wiesen die Ausgangseigenschaften derselben eine Leerlaufspannung von 0,530 V, eine Kurzschluss-Stromdichte von 21,3  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , einen Füllfaktor von 78,8 % und einen Umwandlungswirkungsgrad von 8,9 % auf.

**[0051]** Obwohl Beispiel 1 eine etwas niedrigere Kurzschluss-Stromdichte als Vergleichsbeispiel 1 hat, weist Erstere eine höhere Leerlaufspannung als Letztere auf und es ist ersichtlich, dass der Umwandlungswirkungsgrad des Beispiels 1 vollständig erhöht wurde. Ferner wurde die Gleichmäßigkeit der photoelektrischen Umwandlungsschicht des Beispiels 1 ebenfalls erhöht, wobei die Positionsabweichungen im Umwandlungswirkungsgrad um etwa 5 % niedriger als im Vergleichsbeispiel 1 sind.



## Vergleichsbeispiel 2

**[0052]** Eine Tandemdünnschicht-Solarzelle eines amorphen kristallinen Typs entsprechend [Fig. 2](#) wurde als Vergleichsbeispiel 2 hergestellt. Die Tandemsolarzelle von Vergleichsbeispiel 2 umfasste die photoelektrische Umwandlungseinheit vom polykristallinen Typ **411**, die unter denselben Bedingungen wie die photoelektrische Umwandlungseinheit vom polykristallinen Typ **411** des Vergleichsbeispiels 1 hergestellt wurde. Auf der photoelektrischen Umwandlungseinheit vom polykristallinen Typ **411** wurde die photoelektrische Umwandlungseinheit **412** des amorphen Typs gemäß eines herkömmlichen Verfahrens unter herkömmlichen Bedingungen hergestellt.

**[0053]** Wenn die Tandemsolarzelle von Vergleichsbeispiel 2 mit Licht **409** unter denselben Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1 bestrahlt wurde, wiesen die Ausgangseigenschaften eine Leerlaufspannung von 1,33 V, eine Kurzschluss-Stromdichte von 13,3 mA/cm<sup>2</sup>, einen Füllfaktor von 73,6 % und einen Umwandlungswirkungsgrad von 13,0 % auf.

## Beispiel 2

**[0054]** In Beispiel 2 wurde eine Tandemsolarzelle unter ähnlichen Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 2 hergestellt, außer, dass die photoelektrische Umwandlungseinheit vom polykristallinen Typ **411** unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 hergestellt wurde. Wenn die Tandemsolarzelle von Beispiel 2 mit Licht unter ähnlichen Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 2 bestrahlt wurde, wiesen die Ausgangseigenschaften derselben eine Leerlaufspannung von 1,37 V, eine Kurzschluss-Stromdichte von 13,4 mA/cm<sup>2</sup>, einen Füllfaktor von 73,6 % und einen Umwandlungswirkungsgrad von 13,5 % auf.

**[0055]** Wie anhand der Vergleichsbeispiel 1 und 2 ersichtlich, führt das Stapeln einer photoelektrischen Umwandlungseinheit vom allgemeinen amorphen Typ auf einer photoelektrischen Umwandlungsvorrichtung vom polykristallinen Typ dazu, dass eine Kurzschluss-Stromdichte durch die photoelektrische Umwandlungseinheit vom amorphen Typ beeinflusst wird und diese somit auf 13,3 mA/cm<sup>2</sup> verringert wird. In Beispiel 2 wird im Gegensatz dazu eine photoelektrische Umwandlungseinheit auf der photoelektrischen Umwandlungseinheit vom polykristallinen Typ von Beispiel 1 gestapelt, die eine höhere Leerlaufspannung als Vergleichsbeispiel 1 hat, was zu einer höheren Leerlaufspannung als Vergleichsbeispiel 2 führt und somit ein im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 2 deutlich verbesserter Umwandlungswirkungsgrad entsteht. Ferner betragen die Positionsvariationen des Umwandlungswirkungsgrades in Beispiel 2 um etwa 5 % weniger als jene in Vergleichsbeispiel 2.

## Beispiel 3

**[0056]** In Beispiel 3 wurde eine Siliziumdünnschicht-Solarzelle vom polykristallinen Typ in ähnlicher Weise wie in Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Insbesondere beginnt die Abscheidung der kristallinen photoelektrischen Siliziumumwandlungsschicht **205** bei einem Reaktivgasdruck von 7 Torr, der dann zu einer konstanten Geschwindigkeit nach 20 % der Fertigstellung der Abscheidung erhöht wird und die Abscheidung ist dann fertiggestellt, wenn der Druck 8 Torr erreicht hat. Mit Ausnahme dieser Bedingung entspricht das vorliegende Beispiel dem Vergleichsbeispiel 1 bezüglich Filmabscheidungsbedingungen für die anderen Schichten und Vorrichtungskonfiguration.

**[0057]** Wenn die Siliziumdünnschicht-Solarzelle vom polykristallinen Typ von Beispiel 3 mit Licht unter denselben Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1 bestrahlt wurde, wiesen die Ausgangseigenschaften eine Leerlaufspannung von 0,523 V, eine Kurzschluss-Stromdichte von 21,5 mA/cm<sup>2</sup>, einen Füllfaktor von 80,1 % und einen Umwandlungswirkungsgrad von 9,03 % auf.

**[0058]** Obwohl Beispiel 3 eine etwas niedrigere Kurzschluss-Stromdichte als Vergleichsbeispiel 1 hat, weist Erstere eine höhere Leerlaufspannung als Letztere auf und es ist ersichtlich, dass Beispiel 3 einen insgesamt verbesserten Umwandlungswirkungsgrad aufwies.

## Vergleichsbeispiel 3

**[0059]** In Vergleichsbeispiel 3 wurde eine Siliziumdünnschicht-Solarzelle vom polykristallinen Typ in ähnlicher Weise wie in Vergleichsbeispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass ein konstanter Gasdruck von 10 Torr während der Abscheidung der photoelektrischen Siliziumumwandlungsschicht **205** vom polykristallinen Typ aufrechterhalten wurde. Wenn die Siliziumdünnschicht-Solarzelle vom polykristallinen Typ von Vergleichsbeispiel 3 mit Licht unter denselben Bedingungen wie für Vergleichsbeispiel 1 bestrahlt wurde, wiesen die Ausgangseigenschaften derselben eine Leerlaufspannung von 0,518 V, eine Kurzschluss-Stromdichte von 27,2 mA/cm<sup>2</sup>, einen Füllfaktor von 74,3 % und einen Umwandlungswirkungsgrad von 10,5 % auf.

## Vergleichsbeispiel 4

**[0060]** In Vergleichsbeispiel 4 wurde eine Siliziumdünnschicht-Solarzelle vom polykristallinen Typ unter ähnlichen Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass ein konstanter Gasdruck von 12 Torr während der Abscheidung der photoelektrischen kristallinen Siliziumumwandlungsschicht **205** aufrechterhalten wurde. Wenn die Silizi-

umdünnsfilm-Solarzelle vom polykristallinen Typ des Vergleichsbeispiels 4 mit Licht unter ähnlichen Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 3 bestrahlt wurde, wiesen die Ausgangseigenschaften derselben eine Leerlaufspannung von 0,721 V, eine Kurzschluss-Stromdichte von 15,3 mA/cm<sup>2</sup>, einen Füllfaktor von 58,8 % und einen Umwandlungswirkungsgrad von 6,5 % auf.

**[0061]** Die Verringerung des Umwandlungswirkungsgrades in Vergleichsbeispiel 1 kann auftreten, da das Verhältnis der in der kristallinen photoelektrischen Umwandlungsschicht **205** enthaltenen amorphen Phase durch Aufrechterhalten eines verglichen mit Vergleichsbeispiel 3 relativ höheren Gasdrucks seit Abscheidungsbeginn der kristallinen photoelektrischen Umwandlungsschicht **205** erhöht wurde.

#### Beispiel 4

**[0062]** In Beispiel 4 wurde eine Siliziumdünnsfilm-Solarzelle unter ähnlichen Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 3 und 4 hergestellt, außer, dass die Abscheidung der kristallinen photoelektrischen Siliziumumwandlungsschicht **205** unter einem Gasdruck von 10 Torr begonnen wurde, der bei einer konstanten Geschwindigkeit nach 20 % der Fertigstellung der Abscheidung erhöht wurde und beendet war, wenn der Gasdruck 12 Torr erreicht hatte. Wenn die Siliziumdünnsfilm-Solarzelle vom polykristallinen Typ von Beispiel 4 mit Licht unter denselben Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 3 und 4 bestrahlt wurde, wiesen die Ausgangseigenschaften derselben eine Leerlaufspannung von 0,547 V, eine Kurzschluss-Stromdichte von 25,1 mA/cm<sup>2</sup>, einen Füllfaktor von 73,2 % und einen Umwandlungswirkungsgrad von 10,1 % auf.

**[0063]** Wie anhand des Vergleichs mit den Vergleichsbeispielen 3 und 4 ersichtlich, wird der Gasdruck in Beispiel 4 auf 12 Torr bei Abscheidungsfertigstellung der photoelektrischen Umwandlungsschicht **205** erhöht, aber anfänglich befindet sich dieser auf einem niedrigen Druckpegel von 10 Torr bei Abscheidungsbeginn und daher kann das Kristallwachstum in der photoelektrischen Umwandlungsschicht zu einem bevorzugten werden. Dann ist verständlich, dass die Leerlaufspannung als Resultat verglichen mit Vergleichsbeispiel 3 erheblich erhöht wird, während der photoelektrische Umwandlungswirkungsgrad kaum verringert wird. Es ist ebenfalls ersichtlich, dass die Leerlaufspannung in Beispiel 4 weiters verglichen mit jener von Beispiel 3 erhöht wird.

#### Vergleichsbeispiel 5

**[0064]** Eine Tandemdünnsfilm-Solarzelle vom amorphen kristallinen Typ entsprechend [Fig. 2](#) wurde als Vergleichsbeispiel 5 hergestellt. Die Tandemsolarzel-

le des Vergleichsbeispiels 5 umfasste eine photoelektrische Umwandlungseinheit vom polykristallinen Typ **411**, die unter denselben Bedingungen als photoelektrische Umwandlungseinheit vom polykristallinen Typ **211** des Vergleichsbeispiels 3 hergestellt wurde. Auf der photoelektrischen Umwandlungseinheit vom polykristallinen Typ **411** wurde eine photoelektrische Umwandlungseinheit **412** vom amorphen Typ gemäß eines herkömmlichen Verfahrens unter herkömmlichen Bedingungen hergestellt.

**[0065]** Wenn die Tandemsolarzelle von Vergleichsbeispiel 5 mit Licht **409** unter denselben Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1 bestrahlt wurde, wiesen die Ausgangseigenschaften derselben eine Leerlaufspannung von 1,34 V, eine Kurzschlussdichte von 13,3 mA/cm<sup>2</sup>, einen Füllfaktor von 73,2 % und einen Umwandlungswirkungsgrad von 13,0 % auf.

#### Beispiel 5

**[0066]** In Beispiel 5 wurde eine Tandemsolarzelle unter ähnlichen Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die photoelektrische Umwandlungseinheit **411** vom polykristallinen Typ **411** unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 4 hergestellt wurde. Wenn die Tandemsolarzelle von Beispiel 5 mit Licht unter denselben Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 5 bestrahlt wurde, wiesen die Ausgangseigenschaften derselben eine Leerlaufspannung von 1,37 V, eine Kurzschluss-Stromdichte von 13,3 mA/cm<sup>2</sup>, einen Füllfaktor von 73,1 % und einen Umwandlungswirkungsgrad von 13,3 % auf.

**[0067]** Wie anhand der Vergleichsbeispiele 3 und 5 sowie der Beispiele 4 und 5 ersichtlich ist, führt das Stapeln einer photoelektrischen Umwandlungseinheit vom allgemeinen amorphen Typ auf einer photoelektrischen Umwandlungseinheit vom polykristallinen Typ zu einer durch die photoelektrische Umwandlungseinheit vom amorphen Typ beeinträchtigt Kurzschluss-Stromdichte und wird somit auf 13,3 mA/cm<sup>2</sup> verringert. In Beispiel 5 wird im Gegensatz dazu eine photoelektrische Umwandlungseinheit vom amorphen Typ auf der photoelektrischen Umwandlungseinheit vom polykristallinen Typ von Beispiel 4 mit einer im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 3 höheren Leerlaufspannung gestapelt, was zu einer höheren Leerlaufspannung als in Vergleichsbeispiel 5 und somit zu einem deutlich verbesserten Umwandlungswirkungsgrad führt.

#### Beispiel 6

**[0068]** In Beispiel 6 wurde eine Siliziumdünnsfilm-Solarzelle vom polykristallinen Typ in ähnlicher Weise wie in Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Insbesondere wird in Beispiel 6 die Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht **205** unter einem

Reaktivgasdruck von 7 Torr mit einem Strömungsverhältnis des Silans zum Wasserstoff von 1/170 begonnen, welche dann durch Erhöhen der Strömungsgeschwindigkeit des Silans bei einer konstanten Geschwindigkeit nach 30 % der Fertigstellung der Abscheidung variiert wird, um ein Strömungsverhältnis von 1,2/170 zu erreichen, wenn die Abscheidung beendet ist. Mit Ausnahme dieser Bedingung entspricht Beispiel 6 genau dem Vergleichsbeispiel 1 bezüglich der Filmabscheidungsbedingungen für die anderen Schichten und in der Vorrichtungskonfiguration, obwohl es möglich war, dass die für die Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht **205** derselben Dicke wie in Vergleichsbeispiel 1 benötigte Dicke in Beispiel 6 um etwa 5 weniger als in Vergleichsbeispiel 1 war.

**[0069]** Wenn die Siliziumdünnschicht-Solarzelle vom polykristallinen Typ von Beispiel 6 mit Licht unter denselben Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1 war, wiesen die Ausgangseigenschaften derselben eine Leerlaufspannung von 0,538 V, eine Kurzschluss-Stromdichte von 21,3 mA/cm<sup>2</sup>, einen Füllfaktor von 78,3 % und einen Umwandlungswirkungsgrad von 8,97 % auf.

**[0070]** Obwohl Beispiel 6 eine etwas niedrigere Kurzschluss-Stromdichte als Vergleichsbeispiel 1 aufweist, hat Erstere eine höhere Leerlaufspannung als Letztere und es ist ersichtlich, dass Beispiel 6 insgesamt einen deutlich erhöhten Umwandlungswirkungsgrad hat.

#### Beispiel 7

**[0071]** In Beispiel 7 wurde eine Tandemsolarzelle unter denselben Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die photoelektrische Umwandlungseinheit vom polykristallinen Typ **411** unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 6 hergestellt wurde. Wenn die Tandemsolarzelle von Beispiel 7 mit Licht unter denselben Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 2 bestrahlt wurde, wiesen die Ausgangseigenschaften derselben eine Leerlaufspannung von 1,38 V, eine Kurzschluss-Stromdichte von 13,3 mA/cm<sup>2</sup>, einen Füllfaktor von 73,0 % und einen Umwandlungswirkungsgrad von 13,4 % auf.

**[0072]** Wie anhand der Vergleichsbeispiele 1 und 2 ersichtlich ist, führt das Stapeln einer photoelektrischen Umwandlungseinheit vom allgemeinen amorphen Typ auf einer photoelektrischen Umwandlungsvorrichtung vom polykristallinen Typ zu einer durch die photoelektrische Umwandlungsvorrichtung vom amorphen Typ beeinflussten Kurzschluss-Stromdichte und somit zu einer Verringerung derselben auf 13,3 mA/cm<sup>2</sup>. In Beispiel 7 wird im Gegensatz dazu eine photoelektrische Umwandlungseinheit vom amorphen Typ auf der photoelektrischen Umwand-

lungseinheit vom polykristallinen Typ von Beispiel 6 mit einer im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1 höheren Leerlaufspannung gestapelt, was zu einer höheren Leerlaufspannung als in Vergleichsbeispiel 2 und somit zu einem deutlich verbesserten Umwandlungswirkungsgrad führt.

#### Beispiel 8

**[0073]** In Beispiel 8 wurde eine Siliziumdünnschicht-Solarzelle vom polykristallinen Typ in ähnlicher Weise wie in Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Insbesondere unterscheidet sich Erstere von Letzterer nur dadurch, dass eine Plasmaentladungsleistungsdichte bereitgestellt wird, die anfänglich auf 300 mW/cm<sup>2</sup> bei Abscheidungsbeginn der photoelektrischen kristallinen Siliziumumwandlungsschicht **205** festgesetzt ist und dann wird nach 30 % der Fertigstellung der Abscheidung die Plasmaentladungsleistungsdichte bei einer konstanten Geschwindigkeit kontinuierlich auf 280 mW/cm<sup>2</sup> verringert, bis die Abscheidung vollständig beendet ist.

**[0074]** Wenn die Siliziumdünnschicht-Solarzelle vom polykristallinen Typ von Beispiel 8 mit Licht unter denselben Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1 bestrahlt wurde, wiesen die Ausgangseigenschaften derselben eine Leerlaufspannung von 0,534 V, eine Kurzschluss-Stromdichte von 21,5 mA/cm<sup>2</sup>, einen Füllfaktor von 78,9 % und einen Umwandlungswirkungsgrad von 9,06 % auf.

**[0075]** Obwohl Beispiel 8 eine etwas niedrigere Kurzschlussdichte als Vergleichsbeispiel 1 hat, weist Erstere eine höhere Leerlaufspannung als Letztere auf und es ist ersichtlich, dass Beispiel 8 insgesamt einen erheblich erhöhten Umwandlungswirkungsgrad hat.

#### Beispiel 9

**[0076]** In Beispiel 9 wurde eine Tandemsolarzelle unter ähnlichen Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 2 hergestellt, außer, dass die photoelektrische Umwandlungseinheit vom polykristallinen Typ **411** unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 8 hergestellt wurde. Wenn die Tandemsolarzelle von Beispiel 9 mit Licht unter ähnlichen Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 2 bestrahlt wurde, wiesen die Ausgangseigenschaften derselben eine Leerlaufspannung von 1,38 V, eine Kurzschluss-Stromdichte von 13,4 mA/cm<sup>2</sup>, einen Füllfaktor von 73,8 % und einen Umwandlungswirkungsgrad von 13,6 % auf.

**[0077]** Wie aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2 ersichtlich, führt das Stapeln einer photoelektrischen Umwandlungseinheit vom allgemeinen amorphen Typ auf einer photoelektrischen Umwandlungsvorrichtung vom polykristallinen Typ zu einer durch die photoelektrische Umwandlungsvorrichtung vom

amorphen Typ beeinflussten Kurzschluss-Stromdichte und somit zu einer Verringerung derselben auf 13,3 mA/cm<sup>2</sup>. In Beispiel 9 wird im Gegensatz dazu eine photoelektrische Umwandlungseinheit vom amorphen Typ auf der photoelektrischen Umwandlungseinheit vom polykristallinen Typ von Beispiel 8 mit einer im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1 höheren Leerlaufspannung gestapelt, was zu einer höheren Leerlaufspannung als in Vergleichsbeispiel 2 und somit zu einem deutlich verbesserten Umwandlungswirkungsgrad führt.

**[0078]** Wenn eine kristalline Silizium enthaltende photoelektrische Umwandlungsschicht auf einem kostengünstigen Substrat durch ein Plasma-CVD-Verfahren bei einer niedrigen Temperatur ausgebildet wird, wird die Bereitstellung einer viel höheren Filmabscheidungsgeschwindigkeit und einer besseren Filmqualität als herkömmlich üblich möglich, um sowohl zur Leistungsverbesserung der photoelektrischen Dünnfilm-Umwandlungsvorrichtung auf Siliziumbasis als auch zur Kostenreduktion derselben erheblich beizutragen.

**[0079]** Insbesondere wenn eine photoelektrische Umwandlungsschicht wächst, kann der Abstand zwischen den Plasmaentladungselektroden optimal vergrößert werden, der Druck eines reaktiven Gases kann optimal erhöht werden, das Verhältnis des Silangases im reaktiven Gas kann optimal erhöht werden oder die Plasmaentladungsleistungsdichte kann optimal verringert werden, um die Leerlaufspannung einer als Endprodukt erhaltenen photoelektrischen Umwandlungsvorrichtung zu erhöhen und die Gleichmäßigkeit des Films zu verbessern. Dies kann besonders in der Herstellung einer photoelektrischen Tandemdünnfilm-Umwandlungsvorrichtung auf Siliziumbasis eines amorphen kristallinen Typs von Vorteil sein, wobei die erhöhte Leerlaufspannung zur Verbesserung des photoelektrischen Umwandlungswirkungsgrades der gesamten Vorrichtung beiträgt.

**[0080]** Obwohl die vorliegende Erfindung detailliert beschrieben und veranschaulicht wurde, ist klar verständlich, dass dies allein anhand von Darstellung und Beispielen erfolgt ist und nicht als Beschränkung derselben aufzufassen ist, wobei der Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung nur durch die Bedingungen der beigefügten Ansprüche eingeschränkt wird.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer photoelektrischen Dünnfilmumwandlungsvorrichtung auf Siliziumbasis, umfassend zumindest eine photoelektrische Umwandlungseinheit über einem Substrat, die einer photoelektrischen Umwandlungseinheit des polykristallinen Typs entspricht, die eine Halbleiterschicht eines ersten Leitfähigkeitstyps, eine kristalline photoelektrische Umwandlungsschicht auf Silici-

umbasis und eine Halbleiterschicht eines entgegengesetzten Leitfähigkeitstyps umfasst, die aufeinanderfolgend durch ein Plasma-CVD-Verfahren abgeschieden werden, wobei das Verfahren **dadurch gekennzeichnet** ist, dass bei Anwendung des Plasma-CVD-Verfahrens zur Abscheidung der kristallinen photoelektrischen Umwandlungsschicht:

die Temperatur der darunter liegenden Schicht weniger als 500 °C beträgt;

der Druck in einer Plasmareaktionskammer mehr als 5 Torr beträgt;

ein in die Reaktionskammer eingeleitete Gas ein Gas des Silan-Typs und ein Wasserstoffgas als Hauptkomponenten umfasst, wobei das Wasserstoffgas eine mehr als 50-mal höhere Strömungsgeschwindigkeit aufweist als das Gas des Silan-Typs; und

zumindest ein aus der die folgenden Schritte umfassenden Gruppe ausgewählter Schritt ausgeführt wird:

(a) das Erhöhen eines Abstands zwischen Plasmaentladungselektroden (3, 4), so dass dieser Abstand, wenn die photoelektrische Umwandlungsschicht vollständig abgelagert wurde, nicht mehr als 1 cm größer ist als zu Beginn der Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht, wobei der Abstand fortschreitend oder schrittweise erhöht wird, nachdem die photoelektrische Umwandlungsschicht zu 20 bis 80 % ihrer End-Dicke abgeschieden wurde,

(b) das Bereitstellen eines ersten Drucks mit mehr als 5 Torr in der Reaktionskammer zu Beginn der Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht, wobei dieser Druck fortschreitend oder schrittweise auf einen zweiten Druck erhöht wird, bis die photoelektrische Umwandlungsschicht vollständig abgelagert wurde,

(c) das Bereitstellen des Gases des Silan-Typs mit einer Strömungsgeschwindigkeit, die nachdem die photoelektrische Umwandlungsschicht vollständig abgelagert wurde, 1,1- bis 1,5-mal höher ist als zu Beginn der Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht, wobei die Strömungsgeschwindigkeit des Gases des Silan-Typs während mehr als der Hälfte der für die Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht erforderlichen Zeit fortschreitend erhöht wird, und

(d) das Bereitstellen einer Plasmaentladungsleistungsdichte von mehr als 100 mW/cm<sup>2</sup>, wobei die Plasmaentladungsleistungsdichte nach vollständiger Ablagerung der photoelektrischen Umwandlungsschicht nicht mehr als 15 % geringer ist als zu Beginn der Abscheidung der photoelektrischen Umwandlungsschicht, wobei die Plasmaentladungsleistungsdichte, nach dem die photoelektrische Schicht zu 20 bis 80 % ihrer endgültigen Dicke abgeschieden wurde, fortschreitend reduziert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kristalline photoelektrische Umwandlungsschicht ein kristalliner Siliciumfilm mit ei-

nem kristallinen Volumenanteil von mehr als 80 % ist, der mit der darunter liegenden Schicht bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 400 °C gebildet werden kann, 0,1 bis 20 Atom-% Wasserstoff umfasst und eine Filmdicke im Bereich von 0,5 bis 10 µm aufweist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-2, dadurch gekennzeichnet, dass bei Abscheidung der kristallinen photoelektrischen Umwandlungsschicht eine Plasmaentladungsdichte von mehr als 100 mW/cm<sup>2</sup> angewandt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine photoelektrische Umwandlungseinheit des amorphen Typs über der zumindest einen photoelektrischen Umwandlungseinheit des polykristallinen Typs aufgeschichtet wird, wobei die zumindest eine photoelektrische Umwandlungseinheit des amorphen Typs durch aufeinanderfolgendes Abscheiden mittels eines CVD-Plasma-Verfahrens eine Halbleiterschicht eines ersten Leitfähigkeitstyps, eine amorphe photoelektrische Umwandlungsschicht auf Siliciumbasis und eine Halbleiterschicht eines entgegengesetzten Leitfähigkeitstyps umfasst.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

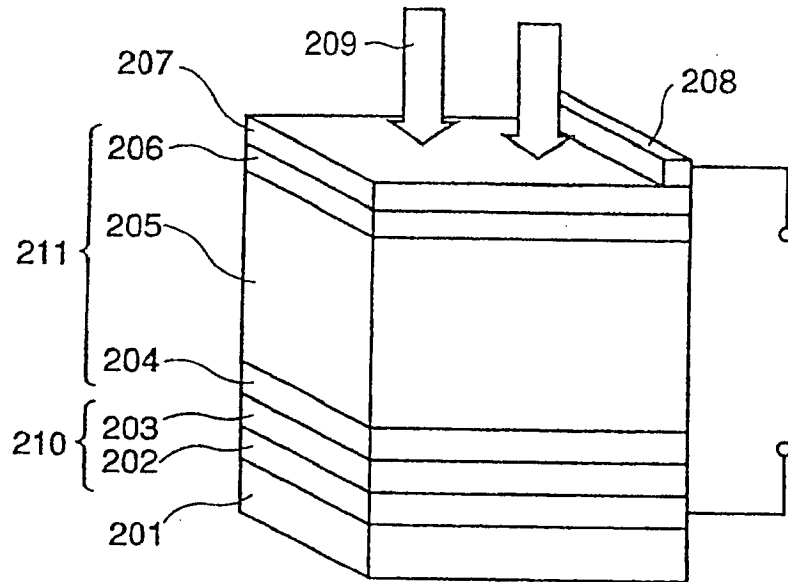


FIG. 2

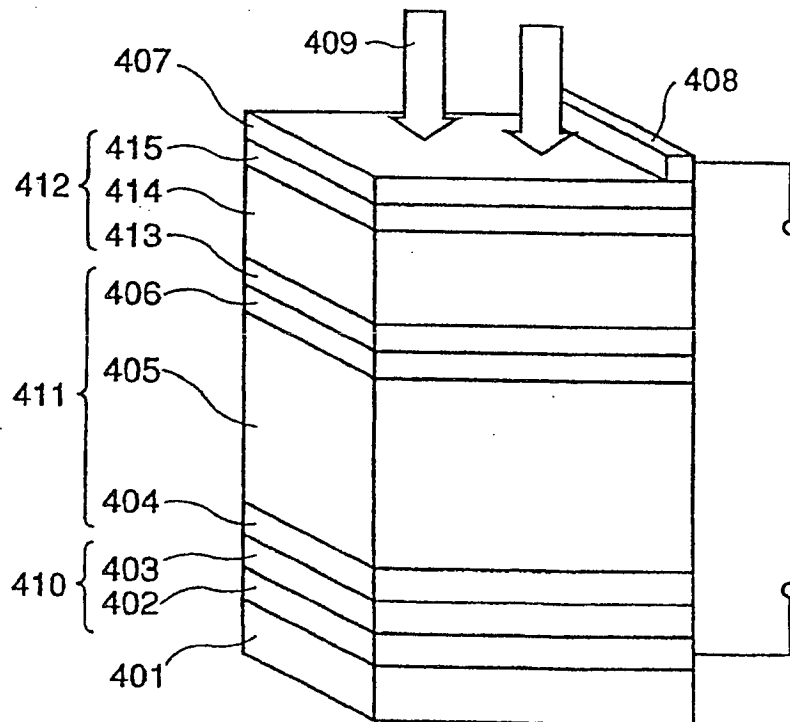


FIG.3

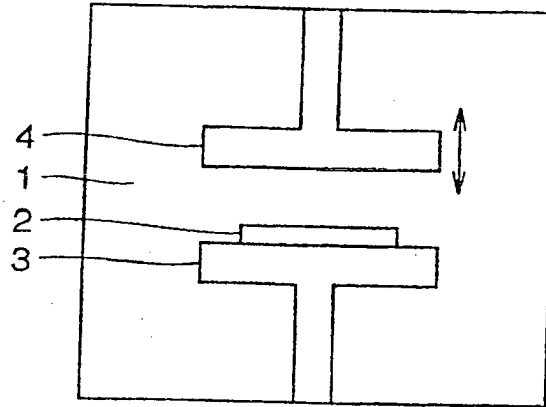


FIG.4

