

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 31/18

H01L 21/20



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410049114.1

[43] 公开日 2004年12月1日

[11] 公开号 CN 1551378A

[22] 申请日 1999.1.22

[21] 申请号 200410049114.1

分案原申请号 99100758.1

[30] 优先权

[32] 1998.1.23 [33] JP [31] 025180/1998

[32] 1998.1.23 [33] JP [31] 025181/1998

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 荒尾浩三 田村秀男 远山上

园田雄一 官本祐介

[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 健

权利要求书1页 说明书24页 附图12页

[54] 发明名称 氧化锌层的形成方法以及光电器件的
制造方法

[57] 摘要

提供一种带氧化锌层的基片，至少氧化锌层设置在支撑基片上，其中氧化锌层从支撑基片侧开始依次包括具有c轴垂直于支撑基片的氧化锌层和c轴向支撑基片倾斜的氧化锌层；以及半导体层形成在带氧化锌层的基片上的光电器件。由此提供具有优良的反射性质和光限制效应，以及高光电转换效率的廉价的光电器件。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种形成氧化锌层的方法，包括通过在含邻苯二甲酸的水溶液中进行电沉积而在基片上形成氧化锌层。

2. 一种制造光电器件的方法，包括：通过在含邻苯二甲酸的水溶液中进行电沉积而在支撑基片上形成氧化锌层，生产带氧化锌层的基片；和在带氧化锌层的基片上形成半导体层。

3. 一种形成氧化锌层的方法，包括：
通过溅射法在基片上形成c轴垂直于基片的第一氧化锌层；和
使用含邻苯二甲酸的水溶液通过电沉积法在所述第一氧化锌层上形成c轴向基片倾斜的第二氧化锌层。

4. 一种制造光电器件的方法，包括：
通过溅射法在支撑基片上形成c轴垂直于支撑基片的第一氧化锌层，
使用含邻苯二甲酸的溶液通过电沉积法在所述第一氧化锌层上形成c轴向支撑基片倾斜的第二氧化锌层，从而制造带氧化锌层的基片；和在所述带氧化锌层的基片上形成半导体层。

氧化锌层的形成方法以及光电器件的制造方法

本申请是申请号为99100758.1申请的分案申请。

本发明涉及例如用做如太阳能电池等的光电器件的一个部件的带氧化锌层的基片（下文通常称做ZnO叠层基片），氧化锌层的形成方法，光电器件以及光电器件的制造方法，特别涉及提供有氧化锌层作为部分反射层用于提高太阳能电池的长波长灵敏度的基片及其形成方法。

本申请的申请人已提出了一种通过溅射制成的金属层和透明导电层的组合物，用做光电器件（太阳能电池）的反射层。在所述提议中，详细地介绍了为抑制金属层反射率的降低所用的金属层的溅射条件，以便得到具有良好反射特性的反射层。然而，即使使用了廉价的材料，溅射方法仍需要时间和人力制造靶。由此，靶的成本不会太低，并且它的利用率很低，约20%。因此材料的成本很高。此外，溅射装置为真空设备，因此装置很昂贵。由此，折旧成本也很高。这些都妨碍了提供廉价的太阳能电池解决环保问题。

本申请的申请人还提出通过在光限制（Confinement）效应上优异和工业上很廉价的电解沉积（电沉积）在长卷形基片（下文称做“长基片”）上淀积两种氧化锌层的方法。然而，目前该方法不能使氧化锌层直接淀积在廉价并具有高反射率的铝层上。其原因是热酸溶液将铝表面改性为勃姆石，由此极大地降低了反射率，并且勃姆石改性的表面为折皱形结构，由此氧化锌的生长也为折皱形。

因此，本发明的一个目的是廉价地提供一种反射率和光限制效应都优异的ZnO叠层基片，可作为带反射层的基片用于太阳能电池，解决了以上问题。

本发明提供一种至少氧化锌层设置在支撑基片上的ZnO叠层基片，其中氧化锌层从支撑基片侧开始依次包括c轴垂直于支撑基片的氧化锌层和c轴向支撑基片倾斜的氧化锌层。

本发明还提供了一种形成氧化锌层的方法，包括通过溅射法在基片上形成c轴垂直于基片的氧化锌层的步骤，以及通过电沉积法在c轴垂直于基

片的氧化锌层上形成c轴向基片倾斜的氧化锌层的步骤。

此外，本发明提供一种光电器件，包括至少氧化锌层设置在支撑基片上的ZnO叠层基片和半导体层，其中氧化锌层从支撑基片侧开始依次包括c轴垂直于支撑基片的氧化锌层和c轴向支撑基片倾斜的氧化锌层。

此外，本发明提供一种光电器件的制造方法，包括通过溅射法在支撑基片上形成c轴垂直于支撑基片的氧化锌层以及通过电沉积法在c轴垂直于支撑基片的氧化锌层上形成c轴向支撑基片倾斜的氧化锌层而制造ZnO叠层基片的步骤，和在ZnO叠层基片上形成半导体层的步骤。

在本发明中，基片（支撑基片）优选导电基片。支撑基片优选SUS板，SUS板优选有一个2D表面。同样优选使用长卷形SUS基片。

在本发明的ZnO叠层基片和光电器件中，金属层优选插在支撑基片和氧化锌层之间。金属层的厚度优选1000Å到2500Å。金属层优选金属铝层。通过溅射形成金属铝层期间基片的温度优选设置在100℃或100℃以下。优选将氧化铝层插在金属铝层和氧化锌层之间。氧化铝层优选由氧等离子体工艺氧化金属铝层形成的氧化铝层。此时，优选在氧等离子体工艺中将氧等离子体的功率设置得使c轴向基片倾斜的氧化锌层一侧入射的光的总反射率不小于60%，并且在垂直于基片表面方向内的电阻不超过20Ω/cm²。

此外，在支撑基片的对侧上c轴向支撑基片倾斜的氧化锌层表面的晶粒的平均倾斜角优选不小于15°；与支撑基片相对的层表面的表面粗糙度Ra优选不大于80nm；该层的厚度优选不少于5000Å。优选使用浓度不小于0.15mol/l的硝酸锌溶液通过电沉积形成c轴向基片倾斜的氧化锌层。

c轴垂直于基片的氧化锌层的厚度优选1500Å到2500Å。通过溅射形成该层期间基片的温度优选设置在380℃或380℃以下。

优选设置形成c轴垂直于基片的氧化锌层期间基片的温度，使在基片相对一侧上的c轴向基片倾斜的氧化锌层的表面内观察到的晶粒的平均晶粒尺寸不超过2μm，并且从c轴向基片倾斜的氧化锌层的一侧入射的光的散射反射率在800nm处不小于20%。优选设置形成c轴垂直于基片的氧化锌层期间基片的温度，使与基片相对一侧上的c轴向基片倾斜的氧化锌层表面的表面粗糙度Ra不大于80nm，并且在表面内晶粒的平均倾斜角不小于15°。

此外，从氧化锌层侧入射到本发明的ZnO叠层基片内的光的总反射率在800nm处优选不小于60%，散射反射率在800nm处优选不小于20%。

图1A和图1B为根据本发明各ZnO叠层基片的示意性剖面图；

图2为示出可以应用于本发明的形成方法的电沉积系统的结构示意图；

图3为示出可以应用于本发明的形成方法的溅射系统的结构示意图；

图4为通过溅射制造的c轴垂直于基片的氧化锌层表面的SEM图像；

图5为通过电沉积制造的c轴向基片倾斜的氧化锌层表面的SEM图像；

图6A和图6B为在溅射步骤中在400℃的基片温度下形成ZnO膜时反射层的表面内电沉积的ZnO膜的SEM图像；

图7A和图7B为在溅射步骤中在350℃的基片温度下形成ZnO膜时反射层的表面内电沉积的ZnO膜的SEM图像；

图8A和图8B为在溅射步骤中在300℃的基片温度下形成ZnO膜时反射层的表面内电沉积的ZnO膜的SEM图像；

图9A和图9B为在溅射步骤中在250℃的基片温度下形成ZnO膜时反射层的表面内电沉积的ZnO膜的SEM图像；

图10A和图10B为在溅射步骤中不加热基片形成ZnO膜时反射层的表面内电沉积的ZnO膜的SEM图像；

图11示出了在溅射的ZnO膜的淀积期间电沉积的ZnO膜的表面内晶粒的平均晶粒尺寸与基片温度的关系图；

图12示出了在溅射的ZnO膜的淀积期间反射层的反射率与基片温度的关系图；

图13示出了在溅射的ZnO膜的淀积期间电沉积的ZnO膜的表面内晶粒的平均倾斜角与基片温度的关系图；

图14示出了在溅射的ZnO膜的淀积期间电沉积的ZnO膜的表面粗糙度Ra与基片温度的关系图；以及

图15示出了本发明的光电器件的串联电阻和反射率与氧等离子体功率的关系图。

本发明涉及有效地形成表面纹理和凹坑，同时不降低适合作为太阳能电池的反射层的ZnO叠层基片的反射率，由此增加收集的光电流。同时，本发明同样涉及在工业上低成本和稳定的基础上形成反射层。在本发明

中，分别使用真空设备和湿设备通过堆叠合适的膜形成反射层。具体地，通过溅射制备的铝膜和c轴垂直于基片的氧化锌层能够在任何基片上形成具有优良粘附性的致密膜，通过可以容易地控制表面纹理并且可以低成本制备膜的电沉积制备c轴向基片倾斜的氧化锌层。

为了达到本发明的目的，可以使用一种通过溅射法形成薄铝膜和氧化锌层以及通过电沉积法在其上形成厚氧化锌层的工艺。概念上，可以确定与厚度成正比的成本分布。例如，如果溅射膜的厚度为整个厚度的10%或10%以下，那么溅射的成本为全部成本的10%或10%以下；因此，实际成本为不超过仅通过电沉积形成膜时成本的两到三倍。所述成本影响取决于溅射设备和电沉积设备的设备成本、各材料材料成本、燃料和光成本、劳动力成本、每个装置的开工率和成品率等。重要的是，就成本而言更优选使溅射的膜尽可能薄。

然而，本发明人从对堆叠的溅射膜和电沉积膜的研究明白，根据两个膜的条件获得不同的结果。下面在本发明人进行的实验的结果的基础上进行介绍。

图4示出了通过溅射形成的ZnO膜的表面SEM（扫描电子显微镜）图像的一个典型的例子。ZnO溅射期间为了在表面内形成纹理基片温度为400℃，ZnO膜的淀积厚度约2μm。由于溅射膜很致密并反映靶的组成，因此它具有容易适应掺杂和组成改变的能力。在大多数情况中，它的结构为c轴垂直于基片的六角形多晶体。

示出在图4中的ZnO膜同样具有垂直于基片的c轴，它的晶粒的晶粒尺寸不超过几百Å，但远小于图4所示纹理的尺寸。这从通过FIB（聚焦离子轰击）膜横截面的离子图像可以清楚看出。即，图4中作为纹理观察到的凸起和凹坑为二次结构。当ZnO膜淀积在不平整的金属层上和当ZnO膜淀积在平坦的金属层上时都形成凸起和凹坑的所述二次结构。此外，已证实当金属层 + ZnO层（所述堆叠结构也称做反射层）用于制造太阳能电池时，由于光限制所述结构具有增加太阳能电池的短路电流密度 J_{sc} 的效应。用图4的ZnO膜同样可以观察到所述增加 J_{sc} 的效果，随着厚度增加到约4μm，该效果逐渐变得更明显。这可能是由于凸起和凹坑的尺寸接近太阳能电池的反射利用光的波长区。因此，相反如果溅射期间形成ZnO的温度或厚度降低，那么 J_{sc} 将减少。

如上所述，当通过溅射形成厚度在 $4\mu\text{m}$ 以上的ZnO膜时，可以得到增加 J_{sc} 的效果非常好的太阳能电池。然而，此时产生值得注意的工业问题，包括（1）材料的使用量很大，因此降低了淀积装置的生产能力，反过来增加了折旧成本，由此产生高成本的问题，以及（2）当淀积在柔性基片上时厚和致密的膜易碎，由此在它的应用中例如太阳能电池形成在如SUS板的柔性基片上时产生问题。

图5示出了通过电沉积在平坦表面上淀积的ZnO膜的表面SEM图像的一个例子，其中银淀积在具有由BA（光亮退火）处理的平坦表面的SUS430基片上。在 85°C 、 $3.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度、 $0.2\text{mol}/\text{l}$ 的硝酸锌溶液与 $0.07\text{g}/\text{l}$ 的糊精混合的条件下电沉积厚度约 $1.2\mu\text{m}$ 的ZnO膜。

在以上由电沉积制备的ZnO膜中观察到晶粒，且根据用XRD（X射线衍射系统）分析，晶体确实为六角形的ZnO，但具有倾斜的c轴。c轴方向被认为与晶粒的小平面垂直。SEM图像的对比度增强，因此实际的凸起和凹坑没有象图5识别出的那么大，甚至在看起来比较暗的部分中接近厚度的60到80%。由此通过在所述层上形成需要的构件可以容易地形成分流很小的太阳能电池。得到的太阳能电池对于 J_{sc} 显示出非常需要的结果。

在图5中看到的多晶体晶粒结构中，通过电沉积步骤中电沉积溶液的浓度可以改变c轴方向，通过电沉积溶液的浓度和温度、电沉积的电流密度以及基底基片的纹理可以在某种程度上改变晶粒的晶粒尺寸。因此，通过组合这些电沉积条件可以选择最佳层作为太阳能电池的反射层。

由于电沉积方法形成的以上ZnO膜本质上具有能够低成本地工业化形成的显著优点，并且即使为较薄的膜形式也显示出足够的光限制效应，因此太阳能电池可以用作应用在广泛领域内的实用产品。

ZnO自身对太阳能电池利用的太阳光是透明的，由此需要金属层作为反射部件以获得光限制效应。为了将太阳能电池利用为可应用在广泛领域内的产品，较好的是形成树脂叠层组件，但现已知这种太阳能电池组件会使湿气渗透到膜内，由此引起电化学迁移或腐蚀。因此，需要从光反射性质和电化学稳定性（防止电化学迁移和腐蚀）这两个方面选择以上金属层。

满足以上选择条件的材料包括铝和一些它的合金。然而，由于光反射性质和电化学稳定性主要取决于组成，合金不利于工业化大量制造。因

此，可以使用的金属层局限为铝，就制造成本而言，包括掺有少量掺杂剂的铝。

然而到目前为止还没有产生在铝层上形成良好电沉积的ZnO膜的方法。由此可以设想使用溅射得到的ZnO膜和电沉积得到的ZnO膜的组合，但实际上这些膜的堆叠并不容易。

本发明人研究了小面积的膜。如果溅射得到的ZnO膜的厚度小于500 Å，那么由于电沉积浴有时对它进行了溶解，露出了基底的金属铝。这经常导致在随后的电沉积步骤中ZnO膜淀积的进展不成功。如果溅射得到的ZnO膜的厚度小于1500 Å，那么形成到铝上的膜有时不能跟上形态（形状）的变化，由此导致露出铝层。这会导致采用随后的电沉积方法淀积ZnO膜不成功。因此为了稳定地提供反射层，由溅射法得到的ZnO膜的厚度优选不小于1500 Å。

随着以上溅射的ZnO膜的厚度接近1 μm，成本的优点基本上都不存在了。进一步弄明白的是例如当溅射的ZnO膜厚度设置到2000 Å时，由电沉积淀积的ZnO膜的表面的不平整形状根据基底铝层的厚度和溅射步骤中形成膜的基片温度而变化。

发明人使用适用于有利于制造的长基片的装置进行了进一步的研究。使用具有2D处理表面的SUS430长基片，在下面将介绍的图3所示溅射装置中淀积1000 Å或2000 Å厚度的金属铝膜，通过溅射法在70 °C到400 °C的范围内变化基片温度淀积2000 Å厚度的ZnO膜。然后通过下文将介绍的图2的电沉积装置，在每个溅射的ZnO膜上进一步电沉积1.2 μm厚的ZnO层，由此形成反射层。各反射层的表面SEM图像显示在图5、6A、6B、7A、7B、8A、8B、9A、9B、10A和10B中。在通过溅射形成金属铝层之后立即进行氧等离子体的表面氧化工艺。该工艺是为了防止溅射的ZnO膜的界面还原到金属铝层，以防止特性降低，而不是增强特性。除了金属铝层的厚度和溅射的ZnO膜淀积的基片温度以外，在相同的条件下制备。

在图6A、7A、8A、9A和10A的每个中，金属铝层的厚度为1000 Å，在图6B、7B、8B、9B和10B的每个中，金属铝层的厚度为2000 Å。图6A和6B示出了在400 °C的基片温度制备的样品，图7A和7B为350 °C的基片温度时的样品，图8A和8B示出了300 °C的基片温度时的样品，图9A和9B为250 °C的基片温度时的样品，图10A和10B为不加热时在70 °C的有效基片温度的样

品。从图6A和6B到图10A和10B可以看出，即使使用相同的电沉积装置电沉积 $1.2\mu\text{m}$ 厚的ZnO膜，在膜的形态中仍存在很大差异。这一事实首先由本发明人发现。膜有各自不同的物理量和工业量。

图11示出了图6A和6B到图10A和10B中示出的反射层的最外表面中晶粒的平均晶粒尺寸与溅射的ZnO膜的淀积期间基片温度的关系曲线。平均晶粒尺寸是在图6A和6B到图10A和10B的SEM图像中测量的半圆形晶粒的较长直径的平均值。在溅射的ZnO膜的表面内几乎观察不到形成有不平整处，在它的SEM图像之中没有很大的差别。然而，电沉积在溅射的ZnO膜上的ZnO晶粒的形态中存在明显的差异。晶粒的平均晶粒尺寸与基片温度的关系有一阈值。在小于阈值的温度下晶粒的平均晶粒尺寸的增长没有明显的差异，但随着温度增加到阈值温度以上，直径变长。此外，基片温度对较大厚度的金属铝层影响更大。从所述事实可以推断溅射的ZnO膜在其表面上存在差异，假设为小凸起和凹坑，取决于它们的淀积期间基片温度的差异，这种差异基本上影响了电沉积的ZnO膜形态的形成。

图12示出了图6A和6B到图10A和10B中所示的反射层的总反射率和散射反射率与溅射的ZnO膜的淀积期间基片温度的关系曲线。总反射率是包括由积分球测量的直接反射率和散射反射率的系数，散射反射率是从总反射率中减去直接反射率得到的系数。对于两个反射率更优选较大的值。然而，注意图12的图示代表在 800nm 总反射率和散射反射率的光谱估计值。由于在 800nm 附近的反射光谱的干扰，在 800nm 处的估计值以波峰和波谷的平均值为基础。因此，估计的值小于反射率的实际值。当为堆叠的反射膜时，只要它们的厚度和折射指数在相同的波长区域内相等，波峰和波谷的值显示出几乎相同的值。当为图6A、6B到图10A、10B显示的反射膜时，它们的平均厚度和折射指数可以假设几乎相等，因此可以认为它们基本反映了光散射的状态(slate)。

从图12可以看到总反射率为常数，与表面的形态无关，（表示由于形成纹理的表面没有光的不正常吸收），并且随着溅射的ZnO膜的淀积期间基片温度增加到一个特定值以上时，散射反射率逐渐增加。这类似于与图11所示的晶粒的平均晶粒尺寸的关系，可以清楚了解凸起和凹坑的增加影响散射反射。然而需要注意光的散射反射同样很大的事实，例如当镜面倾斜时，即散射反射对于太阳能电池的 J_{sc} 的增加不总是有效。

图13示出了图6A、6B到图10A、10B中反射层的表面内晶粒的平均倾斜角与溅射的ZnO膜的淀积期间基片温度的关系曲线。通过用AFM（原子力显微镜）扫描图6A、6B到图10A、10B的每个反射层的表面得到晶粒的平均倾斜角。平均值随倾斜部分增加而增加。即，应该提到的是随着凸起和凹坑变大平均值增加。即使凸起和凹坑变大，然而当波峰和波谷部分包括平坦部分或探针的扫描方向穿过倾斜部分时准确判断倾斜的部分变得更困难。由于AFM自身不总是适于扫描大面积，因此对于大的凸起和凹坑它的可靠性不是很高。实际上，图13显示出在溅射的ZnO膜的淀积期间当金属铝层的厚度为1000Å和2000Å时基片温度的显著升高。根据SEM图像，金属铝层厚度为1000Å时，在400℃的平均倾斜角看起来像支持波峰和波谷的平坦部分的增加，而在厚度为2000Å时由于晶粒的过量生长似乎不能得到准确的斜率。在两种情况中，倾斜角小于350℃时的倾斜角。

图14示出了图6A、6B到图10A、10B中反射层的表面粗糙度Ra与溅射的ZnO膜的淀积期间基片温度的关系曲线。Ra表示平均粗糙度，为AFM探针的垂直偏移的平均值。当金属铝层为2000Å时，Ra几乎线性地增加；而当金属铝层为1000Å时，Ra从中间开始减小。可以判断所述结果较好地再现了在凸起和凹坑中的波峰和波谷的实际程度。当金属铝层为1000Å时平均粗糙度从中间开始减小的原因认为是晶粒的粒径变得太大，为电沉积的ZnO的垂直生长留下空间。可以假设即使金属铝层为2000Å，在较低的温度（虽然不太实际）可能发生相同的现象。

实际上是使用以上的反射层以相同的结构制备太阳能电池，并研究了它的趋势。制备的太阳能电池为三层结构，包括使用非晶硅和非晶硅锗作为三种类型的有源层的三层pin结构的叠层，其中光吸收区在300nm到1100nm的范围内，其中特别是在不小于700nm的区域内，穿过的光一旦被反射层反射将重新使用。为了估算对收集电流作出贡献的光的吸收，用Q测量的总电流代替测量 J_{sc} 自身而进行估算。通过调节三个有源层的厚度可以使 J_{sc} 最大化以消除电流不一致。因此，在总电流中存在差异；使用图7A、图8A和图8B的反射层的太阳能电池为23.5mA/cm²；使用图7B的反射层的太阳能电池为23.1mA/cm²；使用其它反射层的太阳能电池近似21到22mA/cm²。特别是，使用图6B的反射层的太阳能电池的情况中，显示出反射特性和倾斜角不是太差，但Q总电流值变差，为21.8mA/cm²。

从这些研究的结果可以看出,为了使 J_{sc} 最大,即为了获得有效的光限制,增加散射反射率和倾斜角很有效,但过量增加会产生相反的效果;因此,应该明白这些值的增加应在不超过晶粒的平均晶粒尺寸和容易判断的Ra确定的值的范围内。另一方面,晶粒的较长的直径和Ra不适于确定小的数值,是由于误差变大。由此可以总结出溅射的ZnO膜的淀积期间基片温度的下限优选在散射反射率和倾斜角的基础上设置,它的上限优选在晶粒的平均晶粒尺寸和Ra的基础上设置。

在以上的研究中,如上所述通过溅射形成金属铝层之后,用氧等离子体对它的表面进行氧化处理。省略该工艺将导致反射率降低,由此在目视观察中表面看起来变黑。不优选这种层作为反射层。然而,同样不优选太强地进行所述工艺。

下面将介绍根据本发明的反射层的形成步骤和反射层的每个部件。

首先参考图2的示意图介绍在本发明中形成c轴向基片倾斜的氧化锌层的步骤中使用的电沉积装置。电沉积装置具有放置在基片供料机构和基片卷绕机构之间的电沉积箱、清洗设备以及干燥设备,如图2所示。

长基片2001以卷绕在卷绕管的带卷形包装类型传送到该装置。在所述装置中,所述带卷设置在基片供料辊2002上,基片朝基片卷绕辊2062传送,同时用于保护表面而插入的滑润垫板被滑动卷绕辊2003退绕。具体地,基片2001通过张力检测辊2005和电源辊2006移动到电沉积箱2009内。在电沉积箱2009内,基片由支撑辊2013和2014定位,并在其上进行电沉积。然后基片送到清洗箱2030内用水清洗。在清洗箱2030内的定位由支撑辊2031和2066实现。此外,基片在热空气干燥器2051内干燥,然后穿过支撑辊2057和弯曲校正辊2059,对水平的偏差进行校正。基片卷绕在基片卷绕辊2062周围,同时新的滑润垫板从滑动供料辊2060插入以保护淀积膜的表面。然后需要时送到下一步骤。

张力检测辊2005工作以检测长基片2001的动态卷绕张力,并将检测的结果送回到未示出的制动装置,例如连接到基片供料辊2002的轴的粉末离合器或类似装置上,由此保持张力不变。设计装置使所述结构在支撑辊之间张力的预定值下保持长基片2001的传送路径。特别是,在这种结构中构造没有辊接触膜形成表面的图2的装置中,弱张力将导致长基片2001与支撑辊分离的问题或在电沉积箱2009或清洗箱2030的入口或出口长基片

2001悬挂下来的问题，由此划伤并损坏了膜形成表面。为避免接触膜形成表面采用的装置的结构具有防止膜形成表面损伤或污染的优点，这种结构特别优选用在微米尺寸的纹理要形成在薄膜上的应用中，例如太阳能电池的反射层。

提供电源辊2006将阴极侧电位施加到长基片2001上，电源辊2006放置得尽可能地靠近电沉积槽浴2016，并连接到电源2008的负电极。

设置电沉积箱2009以保持电沉积浴2016并限定长基片2001的路径。根据长基片的路径设置阳极2017，正电位由电源2008通过电源条2015施加到阳极2017。这使得在电沉积浴2016中为负电位的长基片2001和为正电位的阳极2017进行电化学、电解淀积过程。当电沉积浴2016保持在高温时，从中产生大量的水蒸气。因此，水蒸气通过蒸汽排放管2010到2012被排放掉。为了搅动电沉积浴2016，将空气通过搅动空气进气管2019引入使来自电沉积箱2009内空气出气管2018的空气起泡。

提供电沉积循环箱2025将高温电沉积浴溶液补充给到电沉积箱2009内。加热器2024设置在所述箱2025内加热电沉积浴溶液，所述浴溶液由浴循环泵2023穿过电沉积浴提供管2020提供到电沉积箱2009。溢流出电沉积箱2009的电沉积浴溶液和部分确实要返回的浴溶液通过未示出的返回路径返回到电沉积循环箱2025再次加热。当泵的排放不变时，从电沉积循环箱2025向电沉积箱2009内提供的浴溶液量可以通过阀2021和2022控制，如图2所示。具体地，为了增加提供的量，阀2021打开得更多，阀2022关闭得更多。进行反向操作以便减少提供的量。通过调节所述提供量和未示出的返回量来控制电沉积浴2016的保持液面。

电沉积循环箱2025提供有包括循环泵2027和过滤器的过滤器循环系统，以便能够除去电沉积循环箱2025内的颗粒。如果电沉积循环箱2025和电沉积箱2009之间提供和返回的量很大，那么采用仅电沉积循环箱2025具有前面所述过滤器的结构就可以获得足够的颗粒去除效果。

在图2所示的装置中，电沉积循环箱2025也具有蒸汽排放管2026以便排放水蒸汽。特别是，将加热器2024设置为电沉积循环箱2025内的加热源，以便在其内产生大量的水蒸气；因此，当不优选水蒸气的无意识的排放或露水冷凝时，以上结构很有效。

提供电沉积预备箱2029，以便防止加热的浴溶液马上流到现有的废液

系统内损坏处理系统，并设置成临时保持来自电沉积箱2009的电沉积浴2016，并最终排空电沉积箱2009以便增加工作效率。

在电沉积箱2009中电沉积之后长基片2001传送到清洗箱2030内用水清洗。在清洗箱2030内，长基片2001由支撑辊2031和2066定位，并依次穿过第一清洗箱2032、第二清洗箱2033以及第三清洗箱2034。每个清洗箱设置有清洗循环箱2047到2049和水循环泵2044到2046，提供到清洗箱2030的水量由两个阀确定，即阀2038和2041、或2039和2042、或2040和2043。清洗水通过供水管2035到2037提供到每个清洗箱2032到2034。由两个阀控制提供的水量的方法与电沉积箱2009内浴液提供量控制方法相同。和电沉积箱2009中一样，同样可以收集溢流的水或将部分未示出的确定要返回的返回水送回每个清洗循环箱2050内。

在图2所示的三级清洗系统中，通常从基片传送的上游的上游清洗箱即从第一清洗箱2032到下游清洗箱即到第三清洗箱2034，清洗水的纯度越来越高。这意味着随着长基片2001传送到工序的末端，长基片2001的清洁度变得更高。如图2所示，这实现了这样一种结构，其中清洗水首先补充到第三清洗循环箱2049，然后从第三清洗循环箱2049溢流的清洗水补充到第二清洗循环箱2048，从第二清洗循环箱2048溢流的清洗水进一步补充到第一清洗循环箱2047，由此可以显著地降低水的使用量。

完成清洗之后的长基片2001由安装在清洗箱2030部分中的气刀2065脱水，然后传送到热空气干燥器2051。在所述干燥器内，基片被温度足以蒸发水的对流空气干燥。通过引导热空气发生器2055产生的热空气穿过对热空气去污的过滤器2054并由热空气进气管2052注入热空气，提供用于干燥的对流空气。溢流的空气再次被热空气收集管2053收集与来自外部空气进气管2056的外部空气混合，并且混合的空气送入到热空气发生器2055内。在热空气干燥器2051内长基片2001的传送路径由支撑辊2066和支撑辊2057定位。

弯曲校正辊2059适合于校正长基片2001在宽度方向的偏差，并将基片围绕基片卷绕辊2062卷绕。由未示出的传感器检测偏差量，通过绕未示出的支架的转轴旋转来控制弯曲校正辊2059的宽度位置。通常，由传感器检测的偏差量和弯曲校正辊2059的作用量都很小，在1mm以内。当卷绕长基片2001时，同样由滑动供料辊2060提供新的滑润垫纸用于保护表面。

制动器2007和制动器2058同时用其上的传送张力驱动以保持长基片2001静止。这可提高长基片2001的交换期间或装置维护期间的操作性。

使用图2所示的装置通常有以下优点。

(1) 与用于溅射等的真空装置不同,膜的淀积很简单和容易。装置不需要昂贵的真空泵,并且不需要考虑等离子体使用的电源和周围电极的设计。

(2) 在大多数情况中运行费用比溅射的低。需要劳动力和装置制造溅射使用的靶。这样提高了成本,并且靶的利用效率低至20%。因此,当装置的生产率需要增加或淀积膜的厚度很大时,靶的替换工作附加大量的重量。

(3) 与除溅射以外的CVD法和真空蒸发法相比,在运行费用和装置方面以上结构更有利。

(4) 在大多数情况中得到的膜为多晶的晶粒,并显示出与真空法制备的那些膜等效的导电特性和光特性。由此与溶胶-凝胶法、使用有机物质的涂敷法、喷涂热解法等相比,本发明的方法更有利。

(5) 在氧化物的形成中同样具有以上优点。可以容易地处理废液,对环境的污染同样很小,防止环境污染的成本也很低。

接下来参考图3的示意图介绍在本发明中形成金属铝层、氧化铝薄层、以及c轴与基片垂直的氧化锌层的步骤中使用的溅射装置。如图3所示的溅射装置在封闭在真空室内的基片供料机构和封闭在真空室内的基片卷绕机构之间具有分别用于溅射铝、氧等离子体工艺、以及溅射氧化锌的室,各室通过门相互连接。下面将详细介绍溅射装置。

清洗后的长基片3003以围绕卷绕管卷绕的带卷形式设置在基片供料辊3002上。长基片3003朝基片卷绕辊3028传送,同时为保护表面而插入的润滑垫板被滑动卷绕辊3004退绕。更具体地,长基片3003由供料控制辊3005定位,此后传送长基片3003依次穿过气体门3007、Al溅射室3009、气体门3013、氧等离子体室3015、气体门3019、ZnO溅射室3021、和气体门3025到达卷绕室3027,通过弯曲校正辊3030准确地控制在基片卷绕辊3028上的宽度方向的卷绕位置,基片卷绕到基片卷绕辊3028上,同时由滑板供料辊3029插入润滑垫板。

室之间的气体门3007、3013、3019、3025有0.1mm到10mm薄的狭缝形

式的基片传送路径，允许如氩气等的非反应性气体以几百sccm流过，由此防止某个室和与之连接的室之间的交叉污染。特别是，当室之间的压力差为10或更多倍时，或当室之间使用不同的气体时，防止交叉污染的气体门非常有效。

当随后的室内工艺温度低时，即使长基片3003的传送速度较高，气体门处的气体也在随后的室内起温度控制的作用，冷却长基片3003。通常，通过将几kW的加热器放置在基片附近可以实现升温，但很难在短时间内冷却。由于氩气有很好的冷却效果，因此当允许氩气混入室内时，可以有效地利用氩气。

未示出的独立的排气装置连接到基片供料室3001、Al溅射室3009、氧等离子体室3015、ZnO溅射室3021、以及基片卷绕室3027中的每一个，用排气管3006、3010、3016、3022或3031完成排空，以保持每个室处于相应的低压下。室之间气体门处的气体通过相邻室的排气管排空。这些室的工作压力不超过1/100atm，有时达到 1×10^{-7} Pa。

为了实现这些低压（可以认为是真空），考虑到真空级别、排气速度和设备成本，排气装置选自旋转泵、机械增压泵、扩散泵、低温抽气泵、涡轮分子泵、升华泵等。排气装置可以是这些泵的组合。每个室和气体门由SUS、Al、玻璃或类似物制成，以便保持这些真空度，如果需要可以焊接它们。可以使用阀、接头、垫圈和O形圈获得这些单元之间的连接。

铝靶3012放置在Al溅射室内。铝不仅为纯铝，而且可以含有少量如Mg、Si、Fe、Mn、Ni、Co、Cr、Zn、P或Cu等的金属。铝通常放置在铜垫板上，以同时保持导电和导热良好，所述垫板在下表面冷却，辐射出产生的热。来自外部电源的负DC电位提供到垫板，由此产生由放置在垫板后面的磁铁的磁性支撑的等离子体。为了将等离子体保持在良好的次序，引入Ar气达到几mTorr到几百mTorr的压力。磁铁的强度为100G到几kG。

阴极3018放置在氧等离子体室3015内。阴极3018可以为任何金属，但特别是从防止交叉污染的方面来看，优选与前面的步骤中溅射使用的靶相同的材料。阴极3018同样放置在铜垫板上，以同时保持导电和导热良好，与铝溅射中的铝靶类似，所述垫板在下表面冷却，辐射出产生的热。来自外部电源的负DC电位以上面相同的方式提供到垫板，产生由放置在垫板后面的磁铁的磁性支撑的等离子体。为了将等离子体保持在良好的次序，

引入氩气达到几mTorr到几百mTorr的压力。除了氩气，也可以将氧气以0.01%到100%的比例引入到氧等离子体室3015内。即，当稳定地产生等离子体并且功率很小，即使氧气的流速很低时，也可以不使用氩气。可以根据反射特性和下文将详细介绍的太阳能电池形式的串联电阻确定所述氧等离子体室3015内的工艺功率，但通常不超过1kW。另一方面，由于阴极3018的物质被溅射形成膜，因此不优选太高的功率。所述限值可以通过实验得到。

ZnO 靶3024放置在ZnO溅射室3021内。机械结构和部件与铝靶周围的类似。由于ZnO为电阻比铝靶大的氧化物，因此施加到其上的DC电位更高。由此存在如确切的设计要求以防止如起弧等的反常放电的限制。具体地，需要将靶放置在距离接地屏蔽一段最近的距离，以便氩气可以预定的压力形成等离子体暗区。在图3的装置中距离约4mm。为了使磁控管的效果最优化，结合氩气压力和施加的DC电位选择磁铁产生的磁通密度。由于实现磁控管条件的磁通密度通常为几百G到几千G，因此将放置在某个距离的磁铁强度设置为几百到一千和几百G。

当选择DC磁控管法的溅射时，将靶的电阻设置低于某个范围。这要求由热压法制备靶，应该指出靶的成本由此增加。同样可以使用由冷压法制备的高电阻靶进行RF溅射。此时，最好使用磁铁稳定放电，但不必总使用磁铁。这样可以显著地降低靶的成本。然而，DC磁控管法在放电部分中靶的设计上更容易，特别是在图3所示的长连续的工艺中，优选可以消除由于放电泄露的影响。

ZnO的溅射淀积通常在氩气中进行。有时可以添加氧气，但它的量很小。放电的功率要足够的高，在图3所示的装置中超过1kW。

图3所示的溅射装置和该装置淀积的膜有以下优点。

(1) 由于汽相工艺，所以装置很清洁，并且由于使用的气体为氩气、氧气和氢气，所以没有产生毒性物质。由于汽相工艺，所以主要为水的排气对随后的工艺影响很小。装置可以适用从室温到几百℃的温度范围，由此可以用于淀积许多种膜。

(2) 得到的膜通常致密并且粘附性优良。同样可以不太费力地淀积其组成偏离化学计量配比的化合物。同样可以通过使用含有掺杂剂的靶或通过从气体提供掺杂剂进行轻微或少量的掺杂。

(3) 现已知通过将约1%的金属(Cu、Mg或Ni)、硼或氧添加到铝中来增加800nm处的反射率。然而,在所述铝的情况中,由于通过破坏结晶性降低在布里渊区内W点处的吸收,在某种程度上在除800nm以外的其它波长的反射率同时降低。

(4) 对于其电阻容易根据淀积条件改变的材料如ZnO等,掺杂效果很好。如果靶含有如Li等的I族元素,那么在淀积的ZnO膜内补偿氧缺陷,以降低载流子密度和增加电阻。相反,如果靶含有如Al等的III族元素,那么载流子密度增加,由此降低了电阻。

由所述溅射得到的ZnO形态为c轴垂直于基片的柱状多晶体,然而原因还不清楚。柱的直径通常小于1000Å,生长的凸起和凹坑的尺寸大于直径,但在膜的表面内差别极小。如果膜的厚度很小,那么这些凸起和凹坑不足以用于本发明目的的太阳能电池的光限制。

图1A为本发明的ZnO叠层基片的一个例子的示意性剖面图。在图中,参考数字1001代表支撑基片(下文也简化称做“基片”),1002为金属铝层,1003为c轴垂直于基片的氧化锌层,1004为c轴向基片倾斜的氧化锌层。图1B为本发明的ZnO叠层基片的另一个例子的示意性剖面图。在图中,参考数字1005代表氧化铝层。

(基片)

在本发明中,基片1001优选适合于以上介绍的电沉积装置和真空装置的长基片,并且可以为允许对膜形成表面导电并耐电沉积浴2016的任何材料。具体地,基片选自如SUS、Al、Cu、Fe、Cr等的金属。考虑到在随后的步骤中进行器件形成工艺,在这些材料之中,SUS较廉价,耐腐蚀性优良,作长基片也很优良。基片1001的表面可以为平坦的或粗糙。此外,另一导电性材料同样淀积在这些基片上,根据电沉积的目的选择合适的基片。

(金属铝层)

用于形成适合于本发明的金属层的金属铝层1002的铝可以选自纯铝(纯度5N)、含有Si、Cu、Mg、Zn、Ni、Cr等的Al、和Al的合金。适合于由溅射法形成的材料为与需要的膜具有相同组成的Al金属。当溅射期间基片温度不超过100℃时,容易得到优选的平坦并且没有变黑的金属铝层。

纯铝吸收800nm附近的光。这与太阳能电池的有效的光利用区域重叠，特别是使用a-Si（非晶Si）、a-SiGe（非晶SiGe）、微晶Si或结晶Si的那些，由此降低了反射光的利用率，这有点不利。通过添加约1%的如Si、Cu、Mg、Zn、Ni、或Cr的金属、氧、氮、硼等可以改善800nm处的反射率。此时，800nm以外的波长处的反射率同样降低，因此要选择适合于器件的添加量。如果添加量不超过0.1%，那么光学特性可以认为与纯铝相同。

淀积的Al膜的形态根据溅射靶的组成变化。特别是，在用Si掺杂剂的系统中，可以观察到约1000Å的微晶生长。这是由于易于产生晶粒间界。在本发明中凸起和凹坑在后续层中确实产生，由此不需要在这里形成晶粒，尽管由此没有特别的效果。

在本发明中，金属铝层1002的厚度优选不小于500Å也不大于1μm。厚度特别优选不小于1000Å，以确保光反射率，且希望不超过5000Å，以确保机械粘附力。此外，更优选厚度不超过2500Å，以便保持光的反射性质。当表面被氧等离子体氧化时，上述层和氧化的部分（铝氧化层）的整个厚度优选确定在以上的厚度范围内。

在本发明中希望在氧等离子体中通过氧化金属铝层1002的表面形成氧化铝的薄膜1005。通过将溅射淀积的金属铝层的表面暴露到氧等离子体中的等离子体得到所述氧化铝层1005，所述氧化铝层厚度很小。所述氧化铝层1005的薄膜比真空工艺中由Al₂O₃的起始材料制成的氧化铝、通过阳极化或阳极氧化在溶液中铝的表面内制得的氧化铝、以及甚至当暴露到氧等离子体中恶劣条件制备的氧化铝膜含有较少的氧，或厚度更小。根据它的制造原理，除了氧化铝（这意味着膜含有氧和铝）不可能制出其它物质，对于所述氧化铝，几乎不可能通过光学测量从干扰确定厚度和折射指数或通过XMA（X射线微量分析器）分析组成。

然而，可以认为随着混入Al内的氧的增加观察到的电阻的增加和随着后续工艺中氧化锌的淀积反射率增加的放缓可以确定制成氧化铝的薄膜。形成氧化铝层的程度由在后续工艺中完成膜淀积时反射率和电阻的值确定。

即，通过增加氧的混合量，电阻随氧量和氧化铝的厚度的增加而增加。这可能是由于增加化学计算的氧量，为绝缘体的Al₂O₃的特性变得主

要。另一方面，如果氧化铝薄膜的氧量太小，那么铝层和氧化锌层之间发生氧的横向运动，将氧与氧化锌层分离，由此形成金属锌。这样降低了反射率。下面参考实施例6中的图15介绍这种情况的一个例子。在该实施例中，可以说两根虚线之间的区域为适于本发明的氧化铝的特性范围。

(c轴垂直于基片的氧化锌层)

在本发明中，氧化锌层包括c轴垂直于基片1001的氧化锌层1003和c轴向基片1001倾斜的氧化锌层1004。c轴为晶体的主轴，在构成该层的氧化锌晶粒中，可以通过X射线衍射识别出。c轴向基片倾斜意味着c轴向基片的垂线(或法线)倾斜。典型的各层的表面SEM(扫描电子显微镜)图像显示在图4和图5中。

通过溅射制备c轴垂直于基片1001的氧化锌层1003，可以从其通过XRD(X射线衍射装置)的大多数衍射为ZnO的<0002>峰值的事实识别出。根据FIB(聚焦的离子轰击)的观察，可以观察生长为轻微扩展到端部的柱的柱状结构，柱的直径近似1000Å。在图4所示的SEM图像中，可以观察到二次结构的表面凸起和凹坑。它们为几个柱状晶体的组合，当氧化锌的厚度约5000Å时，由AFM(原子力显微镜)仅能观察到小于10°的倾斜。

c轴垂直于基片1001的氧化锌层1003的厚度为500Å到1μm，优选不小于1500Å，由于存在随后的电沉积工艺中溶解的可能性且Al的直接暴露将是反常生长的原因。为了防止在电沉积期间发生开裂或分层，厚度应确定为尽可能的薄，优选不超过2500Å。

(c轴向基片倾斜的氧化锌层)

当硝酸锌的浓度高于0.1mol/l时，仅通过电沉积就可以制备具有倾斜c轴的氧化锌层1004，可以根据通过XRD的ZnO的<0002>峰值小于粉状样品的事实(JCPDS卡的数据)识别出。如图5的SEM图像所示，多晶结构为极具特性，包括近似等于进行本发明目的的光限制效应的光波长的晶粒。晶粒也类似地生长，同时厚度仍很小。当厚度超过1μm时，由AFM观察的倾斜远大于20°，有时达到40°。当具有倾斜的c轴的氧化锌层1004的厚度超过5000Å时，可以显示出凸起和凹坑的充分效果。厚度优选不小于1μm。

当c轴向基片倾斜的氧化锌层淀积在例如铜或类似物的平坦表面上时，在基片的弯曲期间经常容易发生分层。然而，当c轴向基片倾斜的氧化锌层淀积在c轴垂直于基片的氧化锌层上时，即使基片弯曲180°且即使

在c轴垂直于基片的氧化锌层为1000Å薄并且具有倾斜c轴的氧化锌层厚达2 μm的结构中，通过目视观察也很少观察到分层。此外，在SEM图像中具有倾斜的c轴的氧化锌看起来容易剥离，但即使在300kg/cm²的静水压下保持也没有观察到结构变化。

使用积分球通过反射分光计可以测量本发明反射层的总反射率（直接光+纯散射光与入射光的强度比值）。用银的光滑表面样品进行校准。因此，膜表面为很好的散射表面时，存在它的总反射率数字上变小的可能性，但经常使用相同的扩散板（连于分光计的扩散板）限定。在不使用散射板测量时可以测量直接分量，通过从总反射率中减去直接分量可以估算散射分量即，散射反射率。

总反射率显示出形成的反射层内光的吸收程度，它的值越接近100%越好。当某个反射层的散射反射率接近总反射率时，该反射层可以用做太阳能电池的优秀反射层。由于该结构为金属反射层和介电层的叠层，因此反射光谱显示出由于干涉的强弱图形。这里反射的总反射率和散射反射率各自定义为800nm的边界附近最大和最小的平均值（当介电层很厚时，可以有最大和最小）。只要发生干涉，总反射率就不可能为100%。所述值在数值上没有观察时反射的那么强烈。作为实用值，50%的总反射率显示暗表面，太阳能电池的光收集很差，并且J_{sc}（短路电流密度）极低。另一方面，超过60%的总反射率表示特性良好，只要使用Al就不可能获得超过70%的总反射率。

使用800nm作为本发明的反射率指数的原因是Al在此处的吸收显示出反射最小。另一原因是800nm也为同时真实地反映出光限制效应的波长。

从SEM图像（观察到椭圆时读出较长的直径）可以读出形成本发明反射层最外表面的c轴向基片倾斜的氧化锌层的晶粒的平均晶粒尺寸。随着基片的凸起和凹坑变大、随着溶液的浓度变高、或随着温度变低，电沉积法形成的具有倾斜的c轴的氧化锌的晶粒尺寸变大。同样可以通过如邻苯二甲酸等的添加剂显著控制晶粒尺寸。

用以上介绍的晶粒尺寸的变化进行实验，从光收集效率的测量（Q曲线测量）可以清楚当晶粒尺寸为0.4到1.2 μm时，可以得到优选的结果。具体地，发现没有c轴向基片倾斜的氧化锌层，通过光收集效率的测量得到的电流值（减小到收集到的载流子电流且为三层结构的太阳能电池内底

部、中间和顶部电池的总电流)近似为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$,而对于具有c轴向基片倾斜并且晶粒尺寸在 0.4 到 $1.2\mu\text{m}$ 范围内的氧化锌层,能够获得约10%的提高。因此,在本发明中同样优选 0.4 到 $1.2\mu\text{m}$ 的平均晶粒尺寸。

使用AFM根据探针端部运动的平均角测量形成本发明反射层的最外表面、c轴向基片倾斜的氧化锌层的表面内晶粒的倾斜角。这种模式通常设置在AFM中。

现已知例如当溶液的浓度为 $0.005\text{mol}/\text{l}$ 时,电沉积法中生长具有c轴垂直于基片的晶粒的氧化锌。当它形成在通过溅射制备并具有用0.2%的醋酸轻微刻蚀的表面的氧化锌上时,淀积的膜是c轴垂直于基片并且晶粒尺寸为 $0.8\mu\text{m}$ 的氧化锌的多晶体膜。当以这种方式进行比较时,发现通常随着c轴倾斜的增大,由此随着AFM观察到的倾斜角增加,收集到的电流变得更大。

当AFM观察的倾斜角不小于 15° 时,可以期望很好的收集电流;但很难通过溅射法获得。另一方面,通过选择基片、溶液的浓度和温度使电沉积法的使用成为可能。由于此,当温度为 75 到 95°C 并且溶液浓度为 $0.1\text{mol}/\text{l}$ 时,通常可以获得良好的结果。本发明反射层的电阻定义为在垂直于基片的方向内每 cm^2 的膜面积的电阻。基本上不考虑平行于膜的方向内的电阻。最好的估算方法是通过使具有已知电阻的电池形成在本发明的反射层上形成太阳能电池元件,并通过从太阳能电池元件的I-V测量得到的垂直电阻中减去以上电池的电阻得到反射层的电阻。仅通过形成夹层结构型的电极同样可以测量。

本发明反射层的电阻是基片1001、金属铝层1002、c轴垂直于基片的氧化锌层1003、和c轴向基片倾斜的氧化锌层1004(还包括金属铝层的表面由氧等离子体工艺处理时的氧化铝层1005)的各本体电阻和界面电阻的总和。本发明人通过形成太阳能电池和从太阳能电池的I-V检查它的适用值研究了所述电阻,每 cm^2 的膜面积它不超过 20Ω 。当电阻超过所述值时,发生I-V反常并且膜的环境稳定性显著降低。

[实施例1]

使用宽度为 350mm 、厚度为 0.15mm 且具有2D处理的表面的长SUS430基片并使用图2和图3示出的系统形成ZnO叠层基片。

图3的溅射装置的淀积条件如下:长基片的传送速度为 $800\text{mm}/\text{min}$ 、Al

溅射功率为3.2kW、Al溅射期间氩气的流速为50sccm、Al溅射期间基片温度为70℃、氧等离子体工艺期间功率为0.1kW、氧等离子体工艺期间氧气流速为10sccm、氧等离子体工艺期间基片温度为60℃、ZnO溅射功率为3.2kW、ZnO溅射期间氩气的流速为50sccm、ZnO溅射期间基片温度为350℃、以及所有气体门的Ar气体流速为50sccm。Al的厚度设置为1000Å，ZnO的厚度为2000Å。

图2的电沉积装置的淀积条件如下：长基片的传送速度为500mm/min、电沉积液的浓度为0.2mol/l、电沉积液的温度为85℃、以及电沉积的电流密度为1.2mA/cm²。在这些条件下，形成厚度为1.1μm、包括晶粒尺寸为1.0μm的多晶体、c轴向基片倾斜的氧化锌层。在800nm处总反射率为67%，散射反射率为55%。目测观察中仅有干涉颜色看起来较弱，所以表面为良好散射表面。通过AFM测量倾斜角，它的平均值为21°。Ra为65nm。

在所述ZnO叠层基片上制备具有a-Si的有源层在顶部、a-SiGe在中间、以及a-SiGe在底部的pin结构的三层电池。ITO的上电极形成于其上，在AM1.5的太阳模拟器下进行太阳能电池的测量。每cm²的串联电阻为34Ω，只有三层结构的串联电阻为28Ω。因此，本例的反射层的厚度电阻为6Ω。收集到的光电流为23.4 mA/cm²，所以与仅溅射制备的反射层的20.5 mA/cm²相比，显示出较大的提高。

[实施例2]

除了实施例1中的具有2D表面的SUS基片用具有高平整度表面的BA处理的基片代替之外，根据实施例1中相同的工序淀积层。然而，应该指出由于凸起和凹坑的生长在350℃很缓慢，因此ZnO溅射期间基片温度由350℃改为380℃。

在如此得到的ZnO叠层基片上制备和实施例1相同的三层电池，ITO的上电极形成于其上，在AM1.5的太阳模拟器下进行太阳能电池的测量。由此，与实施例1一样，每cm²的串联电阻为30Ω，只有三层结构的串联电阻为28Ω；因此，本例的反射层的厚度电阻为2Ω。收集到的光电流为23.1 mA/cm²，所以与仅溅射制备的反射层的20.5 mA/cm²相比，显示出较大的提高。

[实施例3]

电沉积的电流密度由实施例1中的1.2mA/cm²改变为5 mA/cm²。由电流

增加的程度降低了形成凸起和凹坑的程度。溅射的ZnO膜的淀积期间，由于凸起和凹坑引起的散射反射率与基片温度的依赖关系在300℃开始上升，同样发现从晶粒的平均晶粒尺寸判断400℃的温度太高。因此，选择350℃的温度作为最佳点。

在以上条件下制备反射层，和实施例1中相同的方式形成太阳能电池。然后进行测量。由此，每 cm^2 的串联电阻为 35Ω ，减去只有三层结构的串联电阻 28Ω ，本例的反射层的厚度电阻为 7Ω 。收集到的光电流为 22.9 mA/cm^2 ，所以和实施例1中一样与仅溅射制备的反射层的 20.5 mA/cm^2 相比，显示出较大的提高。

[实施例4]

使用宽度为350mm、厚度为0.15mm且具有2D处理的表面的长SUS430基片并使用图2和图3示出的系统形成ZnO叠层基片。

图3的溅射装置的淀积条件如下：长基片的传送速度为 800 mm/min 、Al溅射功率为 3.2 kW 、Al溅射期间氩气的流速为 50 sccm 、Al溅射期间基片温度为 70°C 、氧等离子体工艺期间功率为 0.1 kW 、氧等离子体工艺期间氧气流速为 10 sccm 、氧等离子体工艺期间基片温度为 60°C 、ZnO溅射功率为 3.2 kW 、ZnO溅射期间氩气的流速为 50 sccm 、ZnO溅射期间基片温度为 400°C 、以及所有气体门的Ar气体流速为 50 sccm 。Al的厚度设置为 2000 \AA ，ZnO的厚度为 2000 \AA 。

图2的电沉积装置的淀积条件如下：长基片的传送速度为 500 mm/min 、电沉积液的浓度为 0.2 mol/l 、电沉积液的温度为 85°C 、以及电沉积的电流密度为 1.2 mA/cm^2 。在这些条件下，形成厚度为 $1.1\text{ }\mu\text{m}$ 、包括晶粒尺寸为 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 的多晶体、c轴向基片倾斜的氧化锌层。在 800 nm 处总反射率为 67% ，散射反射率为 55% 。目测观察中仅有干涉颜色看起来较弱，所以表面为良好散射表面。倾斜角通过AFM测量，它的平均值为 24° 。

在所述ZnO叠层基片上制备具有a-Si的有源层在顶部、a-SiGe在中间、以及a-SiGe在底部的pin结构的三层电池。ITO的上电极形成于其上，在AM1.5的太阳模拟器下进行太阳能电池的测量。每 cm^2 的串联电阻为 34Ω ，只有三层结构的串联电阻为 28Ω 。因此，本例的反射层的厚度电阻为 6Ω 。收集到的光电流为 23 mA/cm^2 ，所以与仅溅射制备的反射层的 20.5 mA/cm^2 相比，显示出较大的提高。

[实施例5]

实施例4中具有2D表面的SUS基片由具有几乎为镜面的BA（光亮退火）处理的表面的基片代替。在所述基片上，使用图3的溅射装置和实施例1中相同的方式分别制备金属铝层、氧化铝的薄层、以及c轴垂直于基片的氧化锌层。由溅射装置制备的膜的表面几乎为镜面，其中当目测观察时，观察者的面部被反射。除了电沉积的电流密度为 2 mA/cm^2 以得到 $1.8\mu\text{m}$ 的厚度，使用图2的电沉积装置和实施例1中相同的方式在其上制备c轴向基片倾斜的氧化锌层。

在 800nm 处得到的反射层的总反射率为64%，散射反射率为47%，平均倾斜角为 19° ；因此，得到的表面为良好的散射表面。在所述反射层上制备和实施例1中相同的三层电池，并进行评估。在垂直于反射层的方向内每 cm^2 的电阻为 1.3Ω ，收集到的光电流为 22.7mA/cm^2 ，因此用BA基片可以得到良好的结果。

[实施例6]

除了在氧等离子体工艺中以 0.1kW 的间隔从0到 0.5kW 改变功率制备氧化铝层之外，以实施例1中相同的方式制备反射层。检查反射层的总反射率和与实施例1相同的三层电池的串联电阻。结果显示在图15中。从图15中可以清楚通过 0.1kW 到 0.2kW 很小范围内的功率可以很好地制备由氧等离子体工艺形成的氧化铝薄膜。

另一方面，改变金属铝层的厚度和具有c轴垂直于基片的晶粒的氧化锌层的厚度，太阳能电池的特性没有显著改变。随着具有倾斜的c轴的晶粒的氧化锌层厚度的增加，太阳能电池的收集光电流逐渐随厚度增加而增加。

[实施例7]

使用宽度为 355mm 、厚度为 0.125mm 且具有2D处理的表面的长SUS430基片并使用图2和图3示出的系统形成ZnO叠层基片。

图3的溅射装置的淀积条件如下：长基片的传送速度为 800mm/min 、Al溅射功率为 3.2kW 、Al溅射期间氩气的流速为 50sccm 、Al溅射期间基片温度为 70°C 、ZnO溅射功率为 2.6kW 、ZnO溅射期间氩气的流速为 50sccm 、ZnO溅射期间基片温度为 250°C 、以及Ar的所有气体门的气体流速为 50sccm 。Al的厚度设置为 1000\AA ，ZnO的厚度为 1200\AA 。在本例中氧等离子

体室仅用于简单通过基片。

图2的电沉积装置的淀积条件如下：长基片的传送速度为1000mm/min、电沉积液的浓度为0.8mol/l、电沉积液的温度为85℃、以及电沉积的电流密度为1.8mA/cm²。在这些条件下，形成厚度为0.5mm、包括晶粒尺寸为0.9mm的多晶体且c轴向基片倾斜的氧化锌层。在800nm处总反射率为60%，散射反射率为20%。目测观察中观察到干涉颜色且看起来较弱。倾斜角通过AFM测量，它的平均值为15°。Ra为20nm。

所述反射层用做太阳能电池的下层。具体地，在所述ZnO叠层基片上制备具有a-Si有源层的pin结构的单层电池。ITO的上电极形成于其上，在AM1.5的太阳模拟器下进行太阳能电池的测量。每cm²的串联电阻为8.2Ω，单层pin结构的串联电阻为7.9Ω。因此，本例的反射层的厚度电阻为0.3Ω。收集到的光电流为15.3 mA/cm²，所以与仅溅射制备的反射层的15.0 mA/cm²相比，显示出较大的提高。

如上所述，本发明的ZnO叠层基片在反射性和作为光电器件的反射层的光限制效应上很优越，它应用到太阳能电池上允许高效率 and 低成本稳定地形成光电器件。

氧化铝薄膜的提供可增加反射率。

当c轴向基片倾斜的氧化锌层的表面内晶粒的平均倾斜角不小于15°时，在低波长区内可以获得光限制效应，它在光电器件上的应用允许J_{sc}增加。

当c轴向基片倾斜的氧化锌层的表面粗糙度Ra不超过80nm时，在长波区域内的光限制效应最优化，它在光电器件上的应用允许J_{sc}增加。

当800nm处的总反射率不小于60%时，可以有效地反射800nm附近的光，这样可以增加应用于光电器件时的J_{sc}。

当800nm处的散射反射率不小于20%时，可以有效地限制800nm附近的光，这样可以增加应用于光电器件时的J_{sc}。

当金属铝层的厚度为1000Å到2500Å时，铝层可以确保足够的光反射率并有助于形成于其上的ZnO层的优化。

当c轴垂直于基片的氧化锌层的厚度为1500Å到2500Å时，这种层有助于形成于其上的c轴向基片倾斜的氧化锌层的优化，可以防止在电沉积期间氧化铝层或金属铝层溶解而接触电沉积液，可以防止电沉积期间发生开

裂或分层，并且可以增强光电器件的可靠性和环境稳定性同时效率增加。

当具有2D表面的长SUS带卷用做基片时，可以在几乎没有来自基片的洗出物和杂质阻碍的条件下进行稳定的膜形成。

当垂直于基片方向内每 cm^2 的电阻不超过 20Ω 时，将反射层应用到光电器件可以容易地优化它的特性。

本发明形成氧化锌层的方法可以在稳定的基础上低成本地形成适于反射层的氧化锌层，由此，可以在稳定的基础上低成本地提供高效率的光电器件。

当电沉积法形成的氧化锌层的厚度不小于 5000\AA 时，可以获得充分的散射效果和光限制效应。

当通过电沉积由浓度不小于 0.15mol/l 的硝酸锌溶液淀积由电沉积法形成的氧化锌层时，可以在表面内有效地形成具有优良散射效果的凸起和凹坑。

当以长带卷形卷绕的SUS板用做基片时，可以良好顺序和在稳定的基础上连续地形成由溅射法形成的层和由电沉积形成的层，由此提高耐用性和产品的生产率。

当在由溅射法形成氧化锌层期间控制基片温度时，可以容易地确定优化光限制的点，可以提供优化的反射层用于形成具有优化的 J_{sc} 的太阳能电池。

当使用氧等离子体进行氧化时，可以在溅射形成金属铝层和氧化锌层相同的装置中制备氧化铝的薄膜；因此，成本的增加可以最小化，通过形成氧化铝的薄膜可以增加得到的反射层的反射率。

当形成c轴向基片倾斜的氧化锌层的晶粒的平均晶粒尺寸为 0.4 到 $1.2\mu\text{m}$ 时，使用反射层用于许多光电器件时可以得到光限制效应。

图 1A

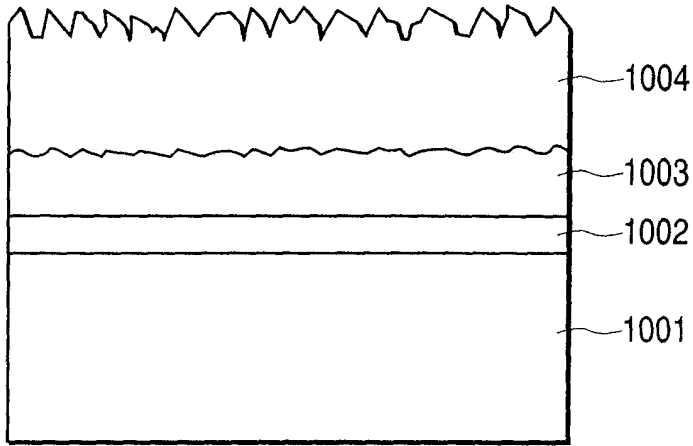
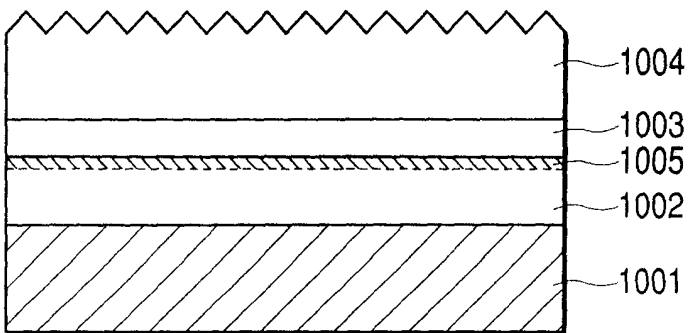


图 1B



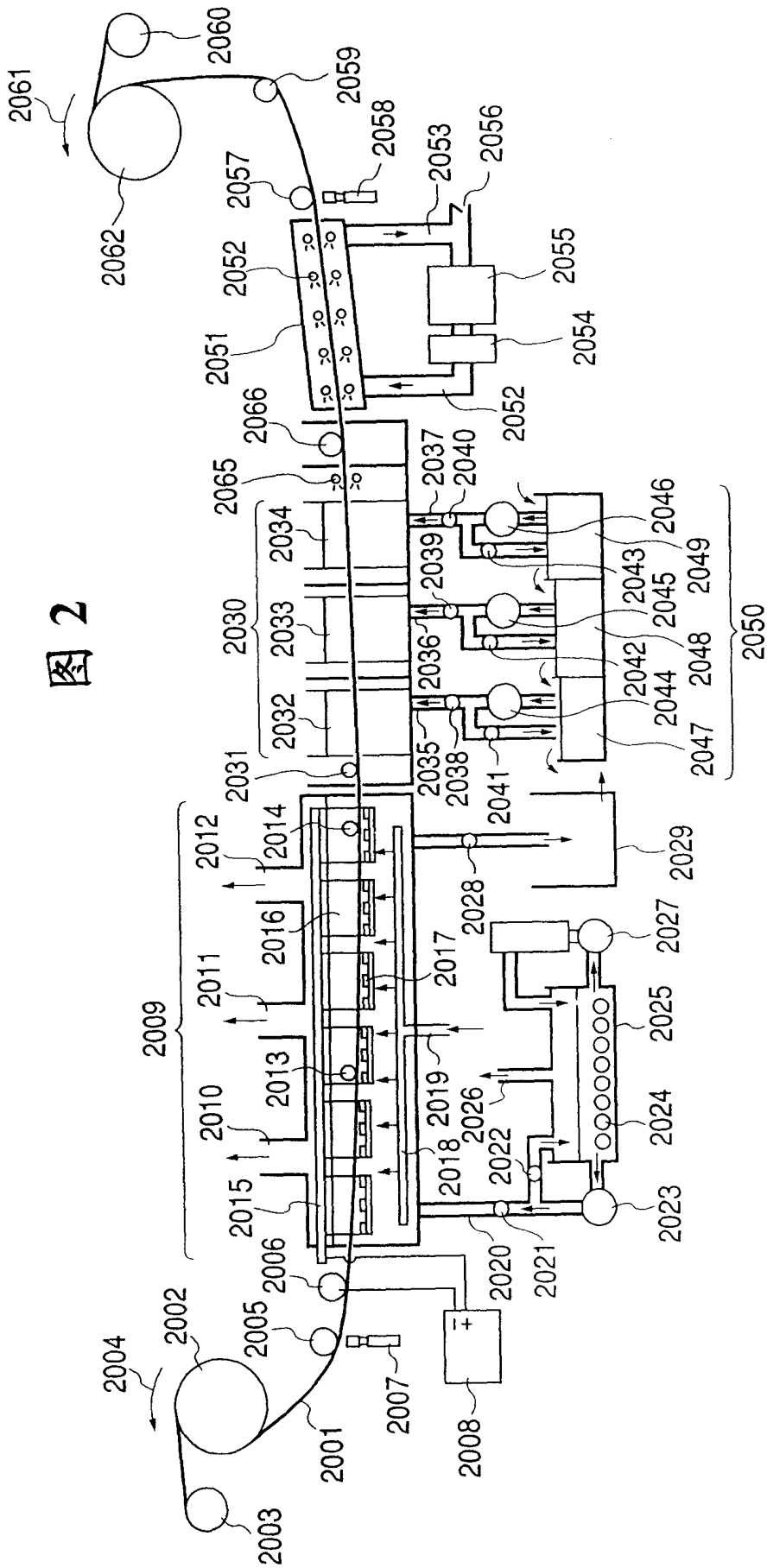


图 2

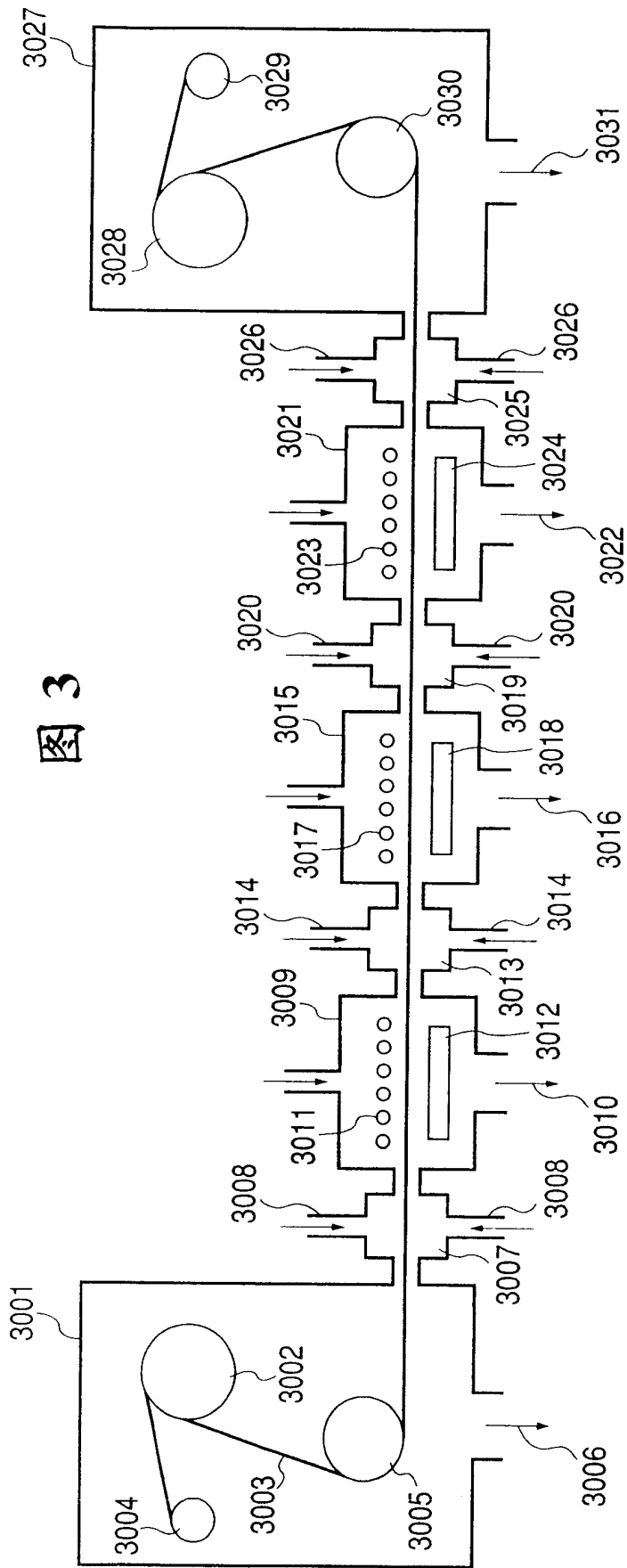


图 3

图 4

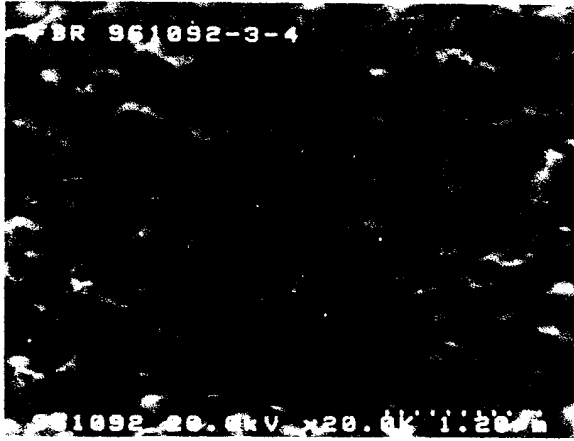


图 5



图 6A

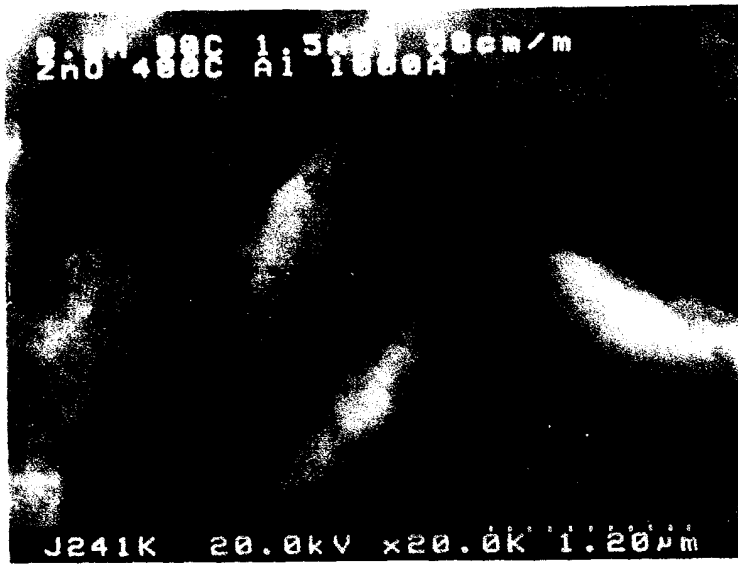


图 6B



图 7A



图 7B



图 8A



图 8B



图 9A

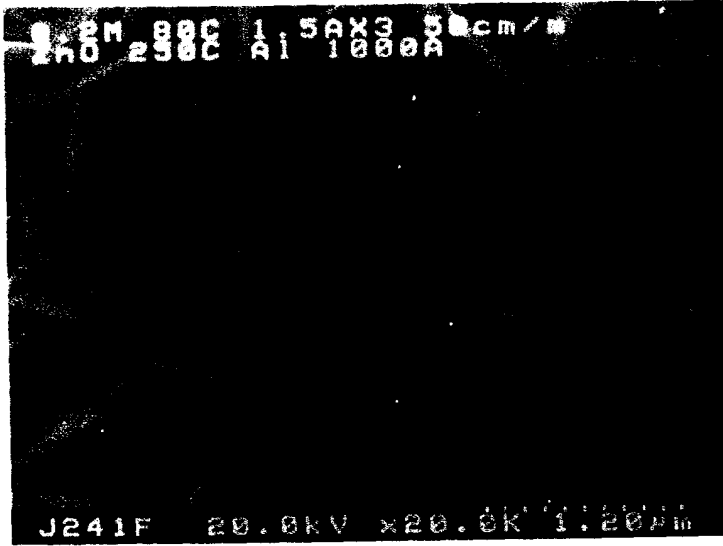


图 9B

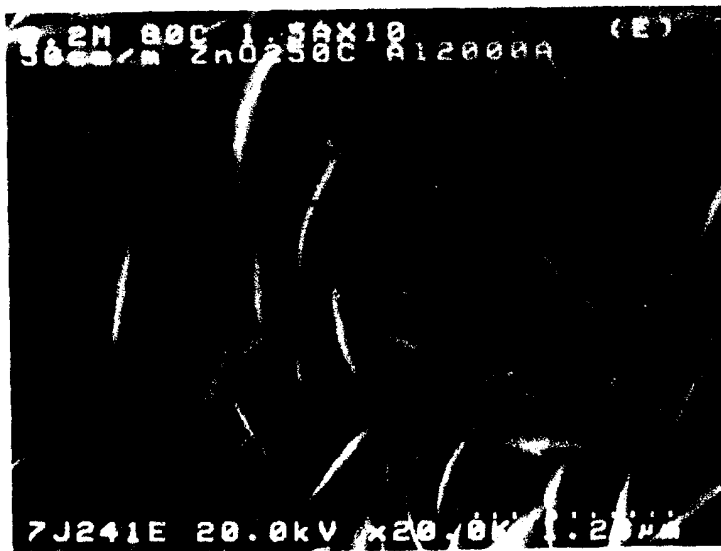


图 10A

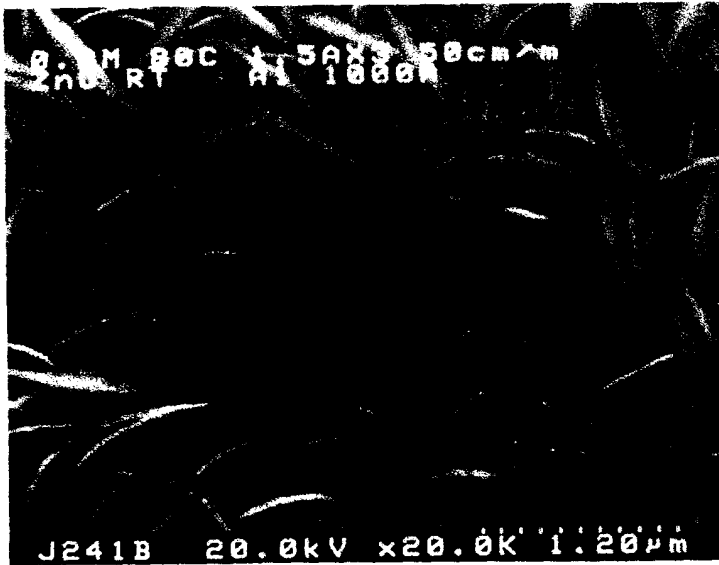


图 10B

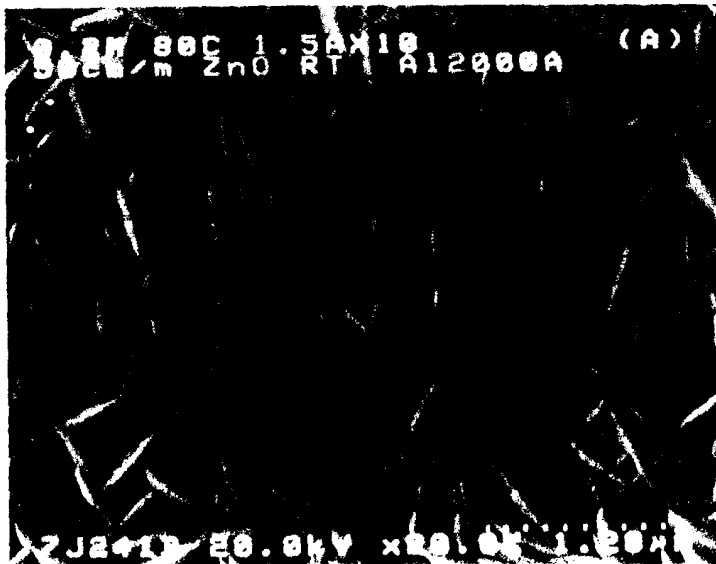


图 11

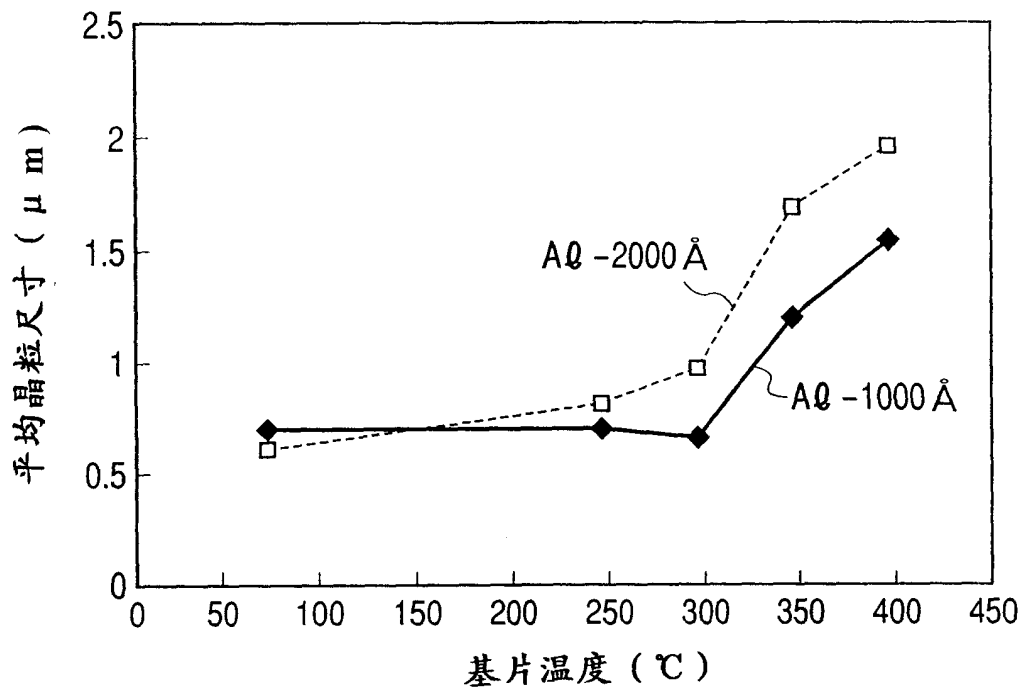


图 12

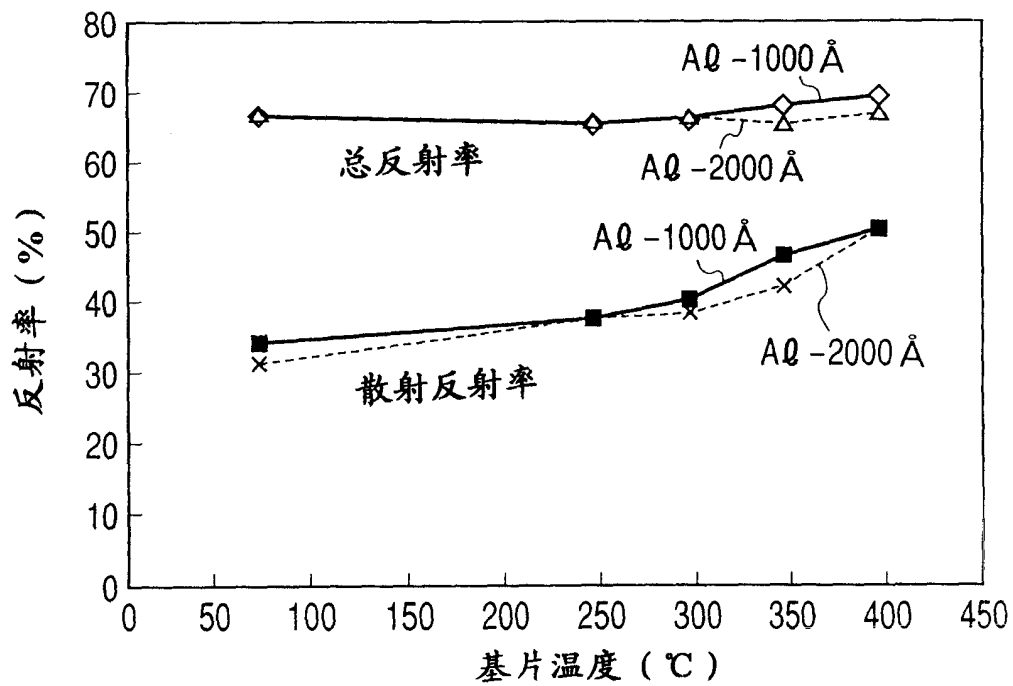


图 13

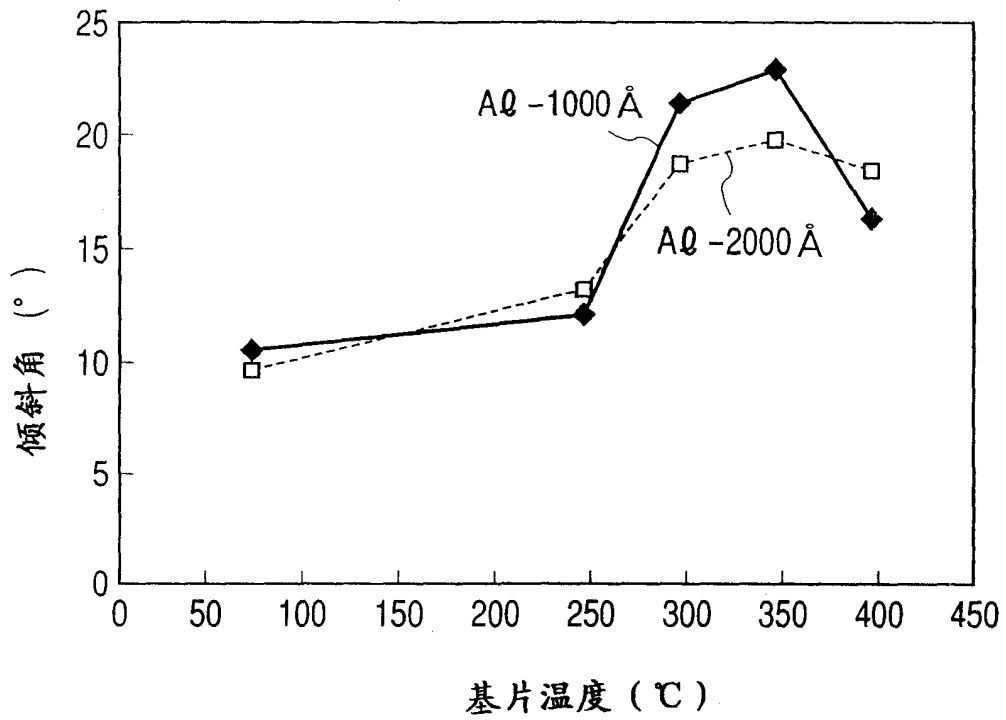
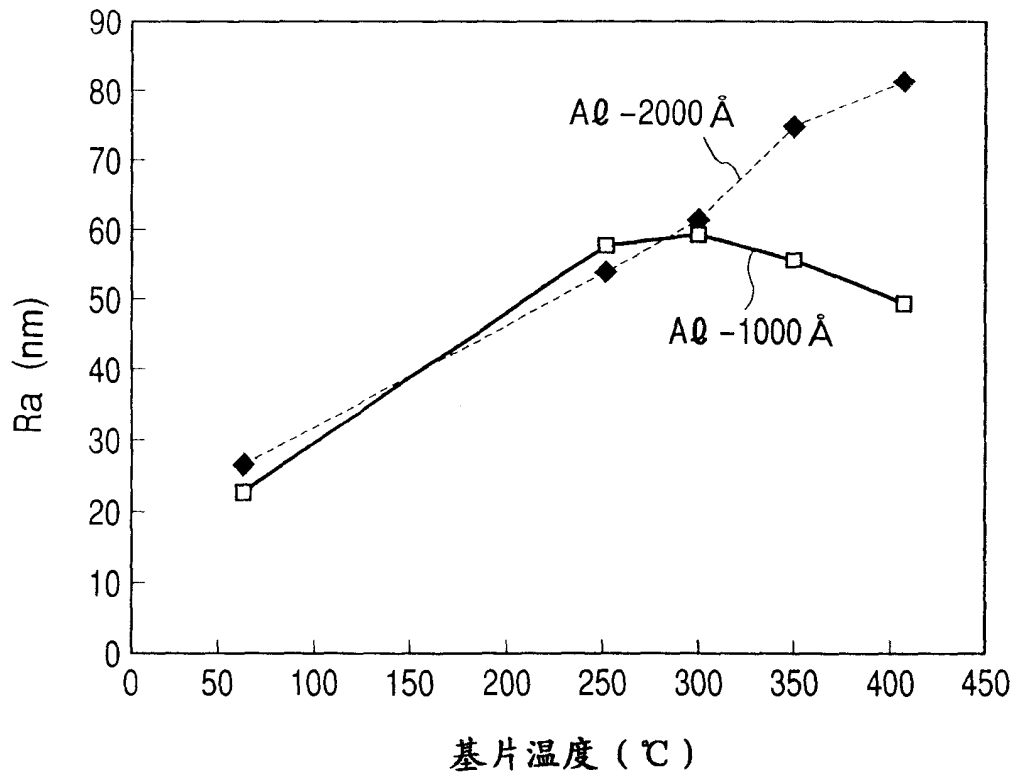


图 14



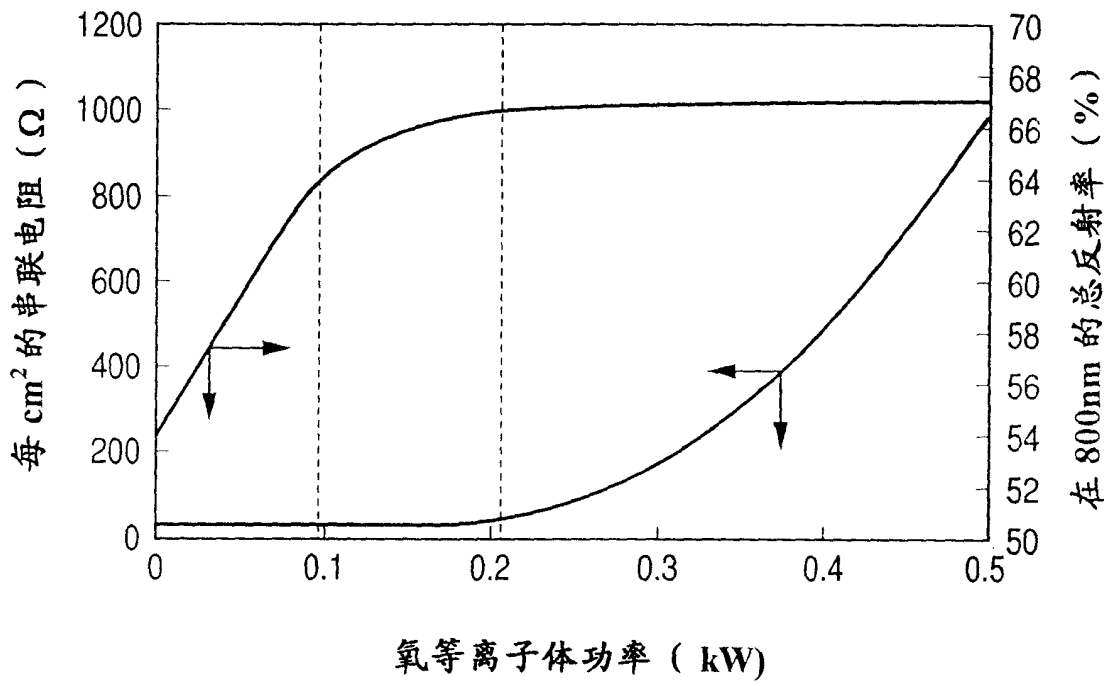


图 15