

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480005263.6

[51] Int. Cl.

C23C 16/24 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

C23C 16/505 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 3 月 29 日

[11] 公开号 CN 1754007A

[22] 申请日 2004. 1. 20

[21] 申请号 200480005263.6

[30] 优先权

[32] 2003. 2. 27 [33] DE [31] 10308381.2

[86] 国际申请 PCT/DE2004/000066 2004. 1. 20

[87] 国际公布 WO2004/076713 德 2004. 9. 10

[85] 进入国家阶段日期 2005. 8. 26

[71] 申请人 于利奇研究中心有限公司

地址 德国于利奇

[72] 发明人 T·罗舍克 B·雷希

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 李连涛

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

沉积硅的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在基板上沉积硅的方法, 首先将反应性的含硅气体和氢引入等离子室中, 然后引发该等离子体。等离子体引发后向等离子室选择性地连续引入仅是反应性的含硅气体或含氢的气体混合物, 并同时由室中至少部分引出在室中存在的气体混合物。在有氢存在下从一开始就在基板上沉积均匀的微晶硅。

1. 一种用于在等离子体室中于基板上沉积硅的方法，其具有下列步骤：

- a) 使等离子体室具有反应性的含硅气体和氢，
- 5 b) 引发等离子体，
- c) 等离子体引发后向等离子体室至少连续引入反应性的含硅气体，并同时由室中至少部分排出在室中存在的气体混合物，
- d) 从而使与沉积速率 [$\text{\AA}/\text{s}$] 相关的向等离子体室引入的气体总通量 [sccm] 按待沉积的基板面积 [100 cm^2] 计不超过 10
- 10 [$\text{sccm}\cdot\text{s}/100\cdot\text{cm}^2\cdot\text{\AA}$]，特别是不超过 6 [$\text{sccm}\cdot\text{s}/100\cdot\text{cm}^2\cdot\text{\AA}$]，
- e) 在氢存在下在基板上均匀沉积微晶硅。

2. 权利要求 1 的方法，其中调节引入室中的通量和由室中排出的气体或气体混合物，以使在该方法中形成恒定的沉积压。

3. 权利要求 1-2 之一的方法，其中在等离子体引发前，反应性的

15 的含硅气体和氢的比例小于 0.5，特别是小于 0.25。

4. 权利要求 1-3 之一的方法，其中应用硅烷作为反应性的含硅气体。

5. 权利要求 1-4 之一的方法，其中选择用于等离子的激发频率小于 50 MHz，特别是小于 30 MHz。

20 6. 上述权利要求 8 的方法，其中设定沉积压力为大于 3 mbar，特别是大于 6 mbar。

7. 权利要求 1-6 之一的方法，其中在等离子体引发后，连续向所述室中仅引入反应性的含硅气体。

8. 上述权利要求 7 的方法，其中在等离子体引发后，以体积流为

25 0.5 sccm 至不超过 20 sccm/ 100 cm^2 沉积面积，特别是 0.5 sccm 至不超过 5 sccm/ 100 cm^2 沉积面积连续向所述室仅引入反应性的含硅气体。

9. 权利要求 1-6 之一的方法，其中在等离子体引发前和引发后连续向所述室引入由反应性的含硅气体和氢组成的混合物。

30 10. 上述权利要求 9 的方法，其中在引入室中时的反应性的含硅气体的浓度设定为大于 3 %，特别是大于 5 %。

11. 上述权利要求 10 的方法，其中在引入室中时的反应性的含硅

气体的浓度设定为大于 10 %，特别是大于 20 %。

12. 权利要求 1 - 11 之一的方法，其中制备具有效率大于 5 % 的太阳能电池用吸收体层。

沉积硅的方法

本发明涉及一种沉积硅层的方层，特别是一种沉积微晶硅的方法，该方法中仅需少量氢。

背景技术

微晶硅是一种特别是在太阳能电池中用作吸收体材料的材料。当前在许多实验室中均通过 PECVD 方法（等离子增强化学蒸气沉积法）由硅烷和氢制备。对此加入氢即所谓的氢化合物是在低于 500℃ 的基板温度下制备晶体硅所必需的。该晶体硅层由许多微小晶体组成，因此称为微晶硅。

在各种沉积工艺中可沉淀出优质的高价值微晶硅层。在用标准工业频率为 13.56 MHz 的 PECVD 的沉积中，硅烷浓度（=硅烷通量/氢通量）通常约为 1%，在 VHF 范围的激发频率下通常小于 10%。为对层的生长起作用氢是必需的。但仅有少量所用的氢进入所制备的硅层中，该量通常小于 10%。其余的氢均由泵抽出。对于后面的工业生产，高的氢耗，特别是在 13.56 MHz 下的沉积中，会由于高成本而成为严重的问题^[1]。

由现有技术出发，当前已知下列的用有少量氢耗的 PECVD 来沉积微晶硅的改进方法。

1. “封闭室 CVD 方法”（CC-CVD）^[2]：

该研究工艺按循环（间歇）式进行，并主要包括两个工艺步骤。在第一步中，少量反应性工艺气体（SiH₄ 或 CH₄/SiH₄ 混合物）以反应性气体对氢的比为约 25% 的比例流过该室。该步骤是用于在工艺循环后更新室中的气体气氛。在这段时间该等离子体以小功率状态（约 10 W）燃烧，以致沉积超薄的硅层。

在接下来的第二步中，既中断从室中泵出的功率又中断进入室的气体供应。通过延迟关闭氢加料使沉积压力升高，并使硅浓度下降到约 5%。该等离子体仅以约 60 W 继续燃烧。逐渐加入工艺气体，并使沉积的层继续生长。同时出现相反的效应。该层通过 H 自由基而浸蚀。该浸蚀率由于等离子体中氢含量升高而继续增加，直到最后达到层生长和浸蚀之间的平衡。优先浸蚀弱结合的原子，以使最终形成具有较

强结合的网络。

该整个沉积过程以持续的该两步骤（层接层）的顺序进行，直到所需的层厚。据报道其结晶的体积份额大于 90 %。但该过程由于工艺条件的循环变化是非常耗费的。其基本上不同于按标准应用的 PEVCD 方法，并且至今还不适于在工业中应用。直到现在也还未用此方法制得太阳能电池。

2. “静态封闭室方法”（VHFGD）^[3]：

这种“极高频率辉光放电”（VHFGD）沉积法是一种均不采用氢的连续工艺。该沉积室（等离子体室）不完全隔离。将少量硅烷通量引入该室，并同时泵出相应量的气体。在 VHF 激发和低压（0.1 mbar）下进行沉积。在由硅烷沉积硅时是无氢的。该少量硅烷气体通量使得出现贫硅烷状态。硅开始时的快速沉积通过解离的氢的增加而减速。约经 1 分钟后，具有小比例 $[\text{SiH}]/[\text{H}_\alpha]$ 的静态条件成为主要的，这时就可发生连续的微晶生长。

因为该沉积是以纯的硅烷等离子体开始，在稍后才通过硅烷的分解而出现氢，所以该沉积的层具有明显是无定形的培育层（约 100 Å）作为第一层。在构件特别是太阳能电池中应用这种层时可导致功能明显不利的影响。如在太阳能电池情况下可用这种方法制备其 i-层，其效率仅能达 2.5%。

20 发明目的

本发明的目的是提供一种制备微晶硅层的方法，该方法一方面在层生长方向上具有几乎均匀的微晶结构即均匀的结构特性，另一方面仅应用少量的氢。

本目的是通过按主权利要求制备微晶硅层的方法来实现的。该方法的有利实施方案在各从属权利要求中出现。

25 发明内容

在等离子沉积室中在基板上形成特别是作为第一层的均匀微晶硅层仅能在有相应量氢的存在下实现。这意味着在沉积开始时必须已有氢存在，由此可一开始就有利地实现微晶生长。在本发明范围内研发了一种方法，以在总的少量氢耗下从开始沉积就有足够的氢可利用。在该连续的方法中，有利地是仅应用少量的氢。有利的是在沉积过程

中应用静态沉积条件。这尤其是通过调节进入和流出等离子体室的相应气体的加入量和排出量来实现。沉积过程开始时，特别是反应性含硅气体对氢的比值为小于 0.5，特别是小于 0.25。适于此方法的反应性含硅气体特别要提及硅烷。高级硅烷如二硅烷 (Si_2H_6)、氯代硅烷和氟代硅烷如 SiCl_4 或 SiF_4 、以及其高级形式和混合形式如二氯硅烷 (SiCl_2H_2) 也是可考虑的。等离子体的激发频率有利的应当优选选择为小于 50 MHz，特别是小于 30 MHz。在用 PECVD 沉积时如采用 13.56 MHz 的标准工业频率。

该方法的第一实施方案是首先将氢和反应性的含硅气体特别是硅烷的混合物作为起始条件置于沉积室内。这例如既可通过 a) 使由硅烷和氢组成的相应气体混合物连续流过等离子室实现，或也可 b) 使气体混合物一次充满抽真空的等离子室。在等离子引发的同时在情况 a) 中停止加入氢。

在另一过程中，在等离子体引发后通过等离子体解离的和通过沉积过程消耗的硅烷由连续向室中加料来补偿。为保持在等离子体室内的静态压力条件（沉积压），总是相应地从室中排出相应量的在室中存在的气体混合物。有在氢存在下，一开始就发生在基板上的硅层的微晶生长。

因为所设定的绝对的气体通量与等离子体室的各参数有关，所以在本发明范围内该气体通量总是与要沉积的基板面积相关。在等离子体引发后所设定的反应性的含硅气体的气体通量有利地为 0.5 - 20 sccm/100 cm^2 沉积面积，特别是 0.5 - 5 sccm/100 cm^2 沉积面积。

该方法的另一实施方案中，将由反应性的含硅气体和氢组成的混合物连续送入有基板的等离子室中。引发等离子体，并发生硅在基板上的所希望的微晶沉积。为保持室内的静态压力条件，总是从室中排出相应量的在室中存在的气体混合物。有利的是不仅总的气体通量而且反应性的含硅气体和氢的比值在整个沉积过程中均保持恒定。典型的总气体通量为小于 20 sccm/100 cm^2 沉积面积，特别是小于 6 sccm/100 cm^2 沉积面积。该所设定的反应性的含硅气体和氢的比值有利地为大于 15%，特别是大于 19%（理论上也可考虑从纯 H_2 等离子体开始）。特别有利的是在沉积率 $>1 \text{ \AA/s}$ 时，总气体通量小于 10 sccm/100 cm^2 沉积面积，在沉积率 $>5 \text{ \AA/s}$ 时，总气体通量小于 50

sccm/100 cm² 沉积面积, 在沉积率 >10 Å/s 时, 总气体通量小于 100 sccm/100 cm² 沉积面积, 在沉积率 >20 Å/s 时, 总气体通量小于 200 sccm/100 cm² 沉积面积。这时当沉积率 >1 Å/s 时, 将总气体通量设定小于 6 sccm/100 cm² 沉积面积, 当沉积率 >5 Å/s 时, 将总气体通量设定小于 30 sccm/100 cm² 沉积面积, 当沉积率 >10 Å/s 时, 将总气体通量设定小于 60 sccm/100 cm² 沉积面积, 和当沉积率 >20 Å/s 时, 将总气体通量设定小于 120 sccm/100 cm² 沉积面积时可达特别好的结果。

在等离子体的激发频率为 13.56 MHz 时, 有利的是选择高于 3 % 的硅烷浓度, 对等离子体的所有更高的激发频率, 特别是选择高于 10 % 的硅烷浓度。

本发明的方法使得可以以简单的方式制备均匀的微晶硅层, 该硅层特别适用于作为太阳能电池的吸收体层。特别应注意的是也可用此方法在高效率太阳能电池所需的窄工艺窗口中沉积适用的层。

15 详细说明部分

下面将参照 3 个附图及 2 个实施例详细说明本发明的主题, 但并不是限制本发明的主题。

图 1: 太阳能电池参数

- a) 效率 η ,
- 20 b) 填充因子 FF,
- c) 空载电压 V_{oc} , 和
- d) 总是与硅烷浓度 $[\text{SiH}_4/\text{H}_2]$ 相关的短路电流密度 J_{sc} 。

在沉积压 $P_{dep}=11$ mbar 和等离子体功率 $P_{HF}=0.26$ W/cm² 条件下制备太阳能电池, 该太阳能电池的吸收体层厚度约为 1.1 μm (按 Repmann^[4])。

图 2: 在各种氢通量下为制备最佳太阳能电池 (相应于图 1) 的硅烷通量 (方块) 和硅烷浓度 (空心三角)。在 27 mbar 和 0.7W/cm² 下沉积该太阳能电池。

图 3: 效率为 7.3 % 的太阳能电池的量子效率, 其 i-层在未加入氢的条件下制备 (实施例 A)。

图 1 说明在 i-层生长期间改变硅烷浓度时的太阳能电池参数的特性。在一定的硅烷浓度 (这里为约 0.9 %) 下可达到最大效率。该硅烷

浓度不仅对太阳能电池重要,而且同时是在给定的条件下可制备具有高的晶体体积份额的微晶硅的最高的硅烷浓度。

在图 2 中是在一定的氢通量下以连续过程可实现微晶生长的最大的硅烷通量和所沉积的硅烷浓度。按图 1 实现了最佳化。在该硅烷通量和氢通量的组合条件下,于给定的压力和给定的功率下总可达到微晶硅层(具有高的晶体体积份额)的均匀生长。

图 3 示出在沉积过程中不再加入氢的太阳能电池的量子效率。在长波(>800 nm)光谱范围中的高量子效率表明,该 i-层具有高的晶体体积份额。

下面详述本发明方法的两个实施例。该两实施例均涉及 100 cm² 的基板面积。

A) 在本方法的第一实施方案中,应用氢和硅烷的混合物(相应于标准工艺条件,即按图 2 的硅烷-氢混合物)以在沉积开始前提供所定义的起始条件。因为从开始就存在氢,所以一开始也可发生微晶的生长。在等离子体引发后,中断氢的通量。该所消耗的硅烷通过少量硅烷通量补偿。在整个时间中氢均存在,因为一方面该开始在室中存在的氢仅有少部分被消耗和泵出,而另一方面通过由硅烷沉积硅而不断形成新的氢($\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}(\text{层}) + 2\text{H}_2$)。这时在整个时间中的泵出的调节要使沉积压力仍保持恒定。通过在沉积过程中选择合适的起始条件和选择硅烷通量可达到方法的最佳化。

即该工艺由两步组成:

1. 在高的氢通量和低的硅烷通量下建立沉积压(无等离子体)。
2. 在仅有硅烷通量下沉积。

在所选用的实施例中,在 P=27 mbar 下将 $[\text{SiH}_4] / [\text{H}_2]$ 比值为 2.4 sccm/360 sccm 的气体混合物导入室中。随等离子体引发(13.56 MHz 等离子体)停止送入氢。等离子体引发后设定的硅烷通量为 1 sccm。在基板上的硅沉积在功率为 0.7 W/cm² 下进行。在沉积率为 1.7 Å/s 下该沉积层的厚度为 1.8 μm。

用这种方法制备的全微晶层成功地用于太阳能电池中。如此制备的太阳能电池的效率为 7.3% (FF=62.6%, V_{oc} =490 mV, J_{sc} =23.9 mA/cm²)。在图 3 中示出该制备的太阳能电池的量子效率。对波长大于 800 nm 的高短路电流和高量子效率是整个 i-层厚度上高晶体体积份额的证

明。如果对这种电池将所消耗的硅烷与建立压力时所用的氢相关联，则其比例为 4 : 3。

- B) 在该方法的另一实施方案中，连续应用由硅烷和氢组成的混合物作为工艺气体。在极低的总气体通量下出现的硅烷贫化也导致在
5 低的氢通量下实现微晶生长。

在所选择的实施例中，在沉积条件即 1 sccm SiH₄、4 sccm H₂、27 mbar、0.7 W/ cm² 下以沉积速率为 2.4 Å/s 制得效率为 7.0 % (FF = 69.1 %, V_{oc}=485 mV, 21.0 mA/ cm²) 的太阳能电池。

在本申请中引用的文献

- 10 [1] A. V. Shah 等人, Solar Energy Materials & Solar Cells, 在印 (2003)
- [2] S. Koynov 等人, Thin Solid Films 383 (2001) 206 - 208
- S. Koynov 等人, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 4534 - 4539
- 15 [3] L. Feitknecht 等人, Solar Energy Materials & Solar Cells, 74 (2002) 539 - 545
- [4] T. Repmann 等人, Proc. of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 第 912 - 915 页 (2000)

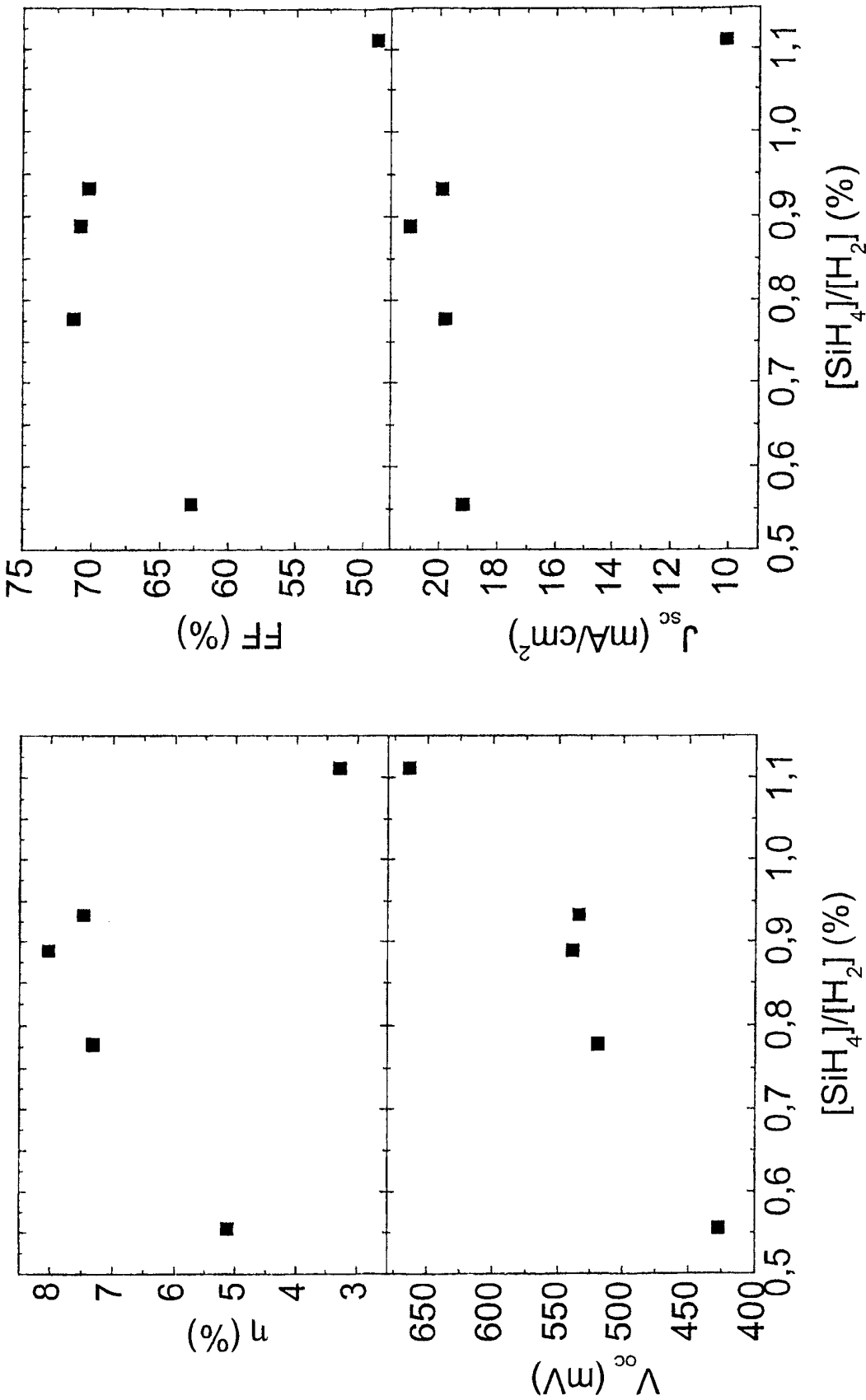


图 1 由4个图组成

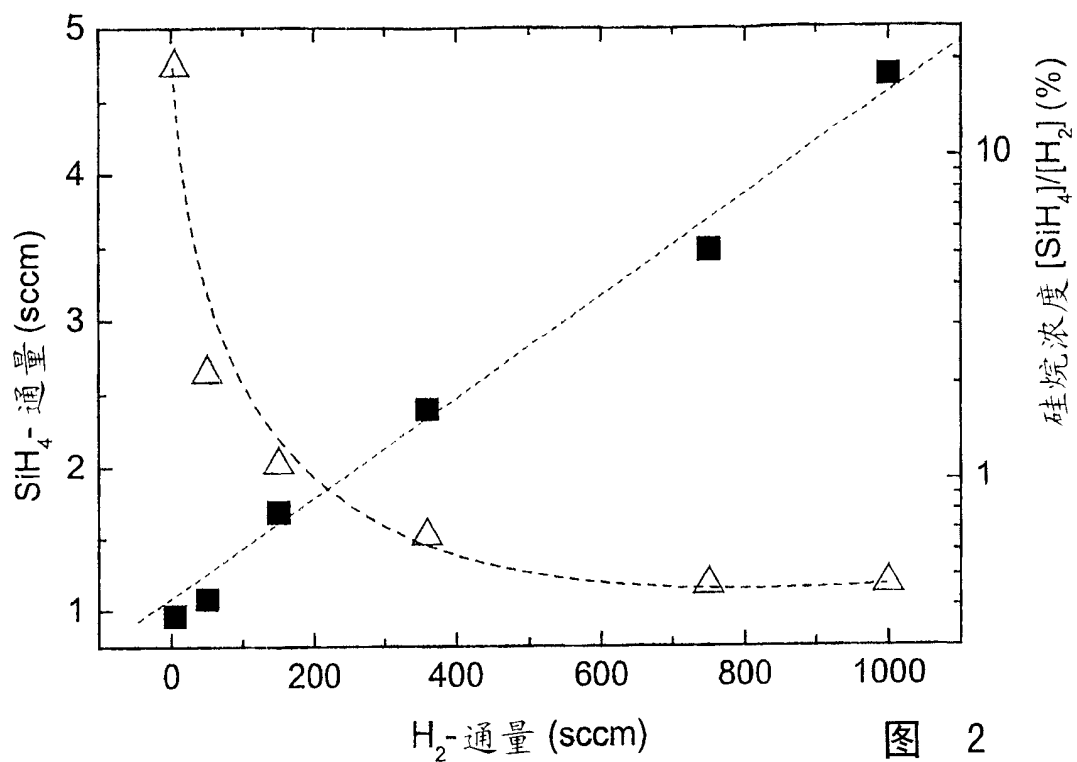


图 2

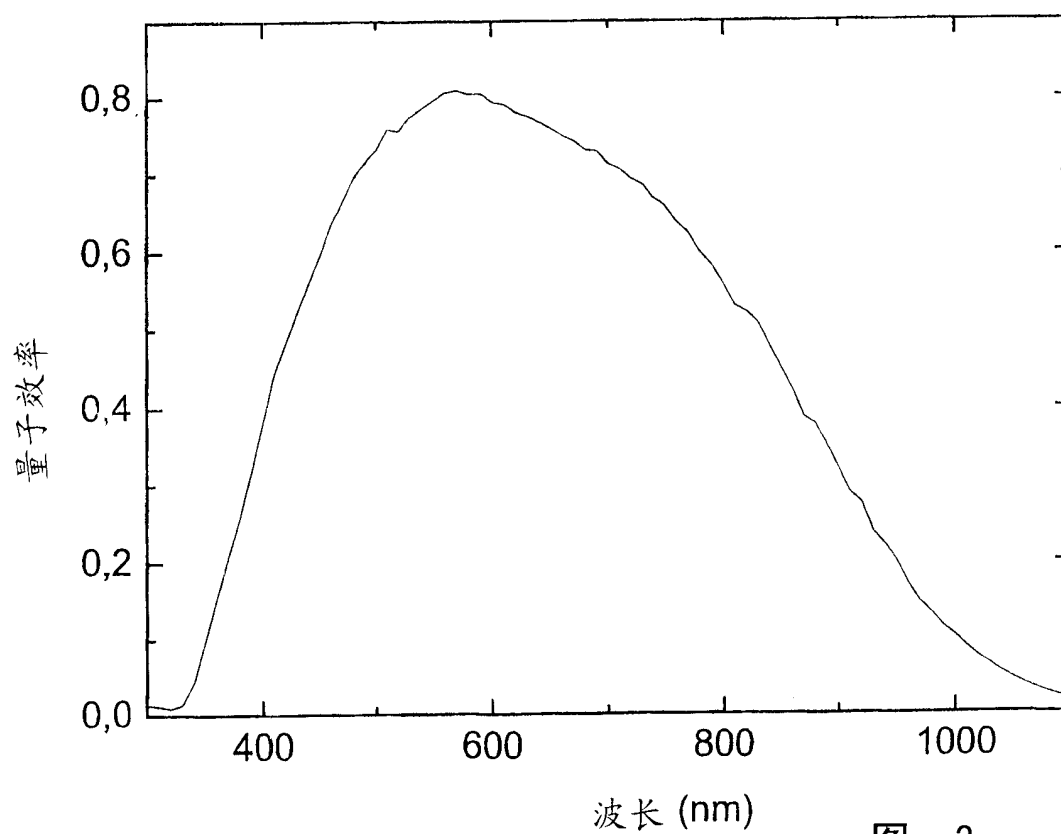


图 3