

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 21/205

C23C 16/24 H01L 31/20

H01L 31/04 C23C 16/50



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98126184.1

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1122299C

[22] 申请日 1998.11.27 [21] 申请号 98126184.1
[30] 优先权
[32] 1997.11.27 [33] JP [31] 326238/1997
[71] 专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 西元智纪
[56] 参考文献
CN1110723A 1995.10.25 C23C1650
EP0562623A2 1993.09.29 H01L21205
US4933203A 1990.06.12 B05D306
APPLIED PHYSICS LETTERS VOL.65 NO.20 1994-11
-14 F. FINGER ET AL IMPROVEMENT OF GRAIN
SIZE AND DEPOSITION RATE OF MICROCRYSTALLINE
SILICON BY USE OF V
审查员 闫立刚

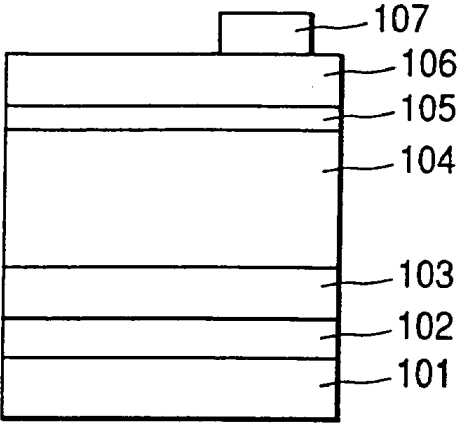
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 王永刚

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 5 页

[54] 发明名称 形成微晶硅膜的方法、光电元件的
制造方法

[57] 摘要

形成微晶硅膜的方法、光电元件的制造方法通过等离子体 CVD 形成微晶硅膜的方法包括：把高频电磁波通过电极引入到膜形成空间以感应等离子体，由此在衬底上形成淀积膜，其中当 Q 定义为 $Q = P \cdot f^2 / d$ 时，满足 $400 < Q < 10000$ 关系式，其中的 d(cm) 是衬底和电极之间的距离，P(Torr) 是淀积膜形成过程中的压力，f(MHz) 是高频电磁波的频率。这可以以高速率提供形成适用于 pin 型太阳能电池的 i 型层的微晶硅膜的方法，而且只使用了低温工艺，而没有使用高温工艺。



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

1、一种利用等离子体CVD形成微晶硅膜的方法，其包括：提供把高频电磁波引入到膜形成空间内的电极；引入包括硅原子的源气；以及对电极施加高频，由此感应形成等离子体并在衬底上形成微晶硅淀积膜，其中，当Q定义为 $Q = P \cdot f^2/d$ 时满足 $400 < Q < 10000$ 的关系，其中d是衬底和电极之间的距离，P是在淀积膜形成过程中膜形成空间的压力，f是高频电磁波的频率，其中d、P和f的单位分别为cm、Torr和MHz。

2、如权利要求1的方法，其中高频电磁波的频率f在50-550MHz范围内，衬底温度在150-500℃范围内，形成压力P在0.01-0.5Torr范围内，高频电磁波的输入功率密度在 $0.001 - 0.5 \text{ W/cm}^3$ 范围内。

3、如权利要求1的方法，其中高频电磁波的频率f在50-200MHz范围内，衬底温度在150-500℃范围内，形成压力P在0.1-0.5Torr范围内，高频电磁波的输入功率密度在 $0.001 - 0.2 \text{ W/cm}^3$ 范围内。

4、如权利要求1的方法，其中高频电磁波的频率f在200-550MHz范围内，衬底温度在150-500℃范围内，形成压力P在0.01-0.3Torr范围内，高频电磁波的输入功率密度在 $0.01 - 0.5 \text{ W/cm}^3$ 范围内。

5、如权利要求1的方法，其中含有硅化合物气体和稀释气体的源气的总流率大于等于500sccm，在硅化合物气体的流率为1时稀释气体的流率大于等于20。

6、如权利要求1的方法，其中在等离子体上叠加对源气的分解不起作用的第二高频电磁波。

7、一种制造光电元件的方法，包括：提供把高频电磁波引入到膜形成空间内的电极；引入包括硅原子的源气；以及对电极施加高频，由此感应形成等离子体并利用等离子体CVD在衬底上形成半导体层，该半导体层具有作为其至少一部分的微晶硅膜，其中，当Q定义为 $Q = P \cdot f^2/d$ 时，满足 $400 < Q < 10000$ 的关系，其中在形成微晶硅膜的情况下，d是衬底和电极之间的距离，P是在微晶硅膜形成过程中膜形成空间的压力，f是高频电磁波的频率，其中d、P和f的单位分别为cm、Torr和MHz。

8、如权利要求7的方法，其中微晶硅膜是i型半导体层。

9、如权利要求7的方法，其中高频电磁波的频率f在50-550MHz

范围内, 衬底温度在150-500℃范围内, 形成压力P在0.01-0.5 T o r r 范围内, 高频电磁波的输入功率密度在0.001 - 0.2W / c m³范围内。

10、如权利要求7的方法, 其中高频电磁波的频率f在50 - 200MH z 范围内, 衬底温度在150 - 500℃范围内, 形成压力P在0.1-0.5 T o r r 范围内, 高频电磁波的输入功率密度在0.001 - 0.2W / c m³范围内。

11、如权利要求7的方法, 其中高频电磁波的频率f在200 - 550MH z 范围内, 衬底温度在150-500℃范围内, 形成压力P在0.1-0.3 T o r r 范围内, 高频电磁波的输入功率密度在0.01 - 0.5W / c m³范围内。

12、如权利要求7的方法, 其中在微晶硅膜形成过程中, 包括硅化合物气体和稀释气体的源气的总流率大于等于500s c c m, 在硅化合物气体的流率为1时, 稀释气体的流率大于等于20。

13、如权利要求7的方法, 其中在微晶硅膜形成过程中, 在等离子体上叠加对源气的分解不起作用的第二高频电磁波。

形成微晶硅膜的方法、光 电元件的制造方法

技术领域

本发明涉及形成微晶硅膜的方法、光电元件及光电元件的制造方法。

背景技术

在70年代后期，非晶硅基薄膜的价格控制已经成为可能，从那时开始，将非晶硅基薄膜应用于以太阳能电池为代表的光电元件进行了研究和开发。作为使用非晶硅基薄膜或其它类似物制造光电元件的方法，使用典型为13.56MHz高频(RF)的等离子体CVD(化学汽相淀积)方法已经众所周知了。与体(bulk)单晶或多晶硅相比，包括用高频等离子体CVD方法制造的非晶硅基膜等的光电元件以较小材料量达到了相对好的光电转换效率，但是在处理速率上仍然存在需要克服的问题。具体地说，为得到高质量的非晶硅层，用作有源层的非晶硅层的厚度是几千埃，其形成速率必须控制到不高于几埃/S的低速率。这使工艺成本的降低非常困难。

顺便提及，已经证实，在采用13.56MHz的等离子体CVD情况下，形成的膜的质量随着薄膜形成速率的增加趋于骤然降低，并且该方法的缺点是不容易提高批量生产量。另外，采用一般为2.45GHz的微波(MW)的等离子体CVD方法作为即使在相对高的薄膜形成速率情况下也能形成具有相对高质量的薄膜的方法已经公知了。用微波等离子体CVD方法形成本征层(i-型层)的例子包括，例如“A-Si solar cells by microwave plasma CVD process,” Kazufumi Azuma, Takeshi Watanabe, 和 Toshikazu Shimada, 扩展的摘要(第50次会议); 日本应用物理学会, 第566页等。而且已经公知，使用在100MHz频率左右的VHF频带内的频率用于提高形成非晶硅膜的质量和加快其速率也是有效的。例如，美国专利4933203阐述了在25-150MHz的频率范围内，可以得到高质量的非晶硅膜，其中频率 f (MHz)与电极间距离 d (cm)的比值 f/d 在30-100(MHz/cm)的范围内。在该美国专利中，就制造非晶硅膜的方法而言阐述了频

率与电极间距离的关系，但是该专利既没有说明制造多晶硅膜的方法也没有描述在不小于150MHz的频率范围内的形成压力。

另外，采用非晶硅基薄膜的薄膜光电元件一般具有p-i-n结构，并且光电转换主要发生在i-型层中。在这之前为了提高p或n和i层之间的结特性，已经做了许多实验用于微晶化p型层和n型层。例如，日本专利申请公开57-187971公开了一种提高输出电流和输出电压的方法，该方法是，形成非晶硅构成的i型层并且至少在平均晶粒尺寸不大于100埃的P型和n型微晶硅层以外的光入射一面上形成该层。但是，在用非晶硅作i型层的p-i-n型太阳能电池中，即使通过任何形成方法，在目前也很难抑制在曝光过程中i型层的缺陷密度增加的现象，从而降低了光电转换效率（所谓的Staebler-Wronski效应），并在实际使用中这是主要问题。

近年来，已经做了许多实验，使用i型微晶硅用于非晶硅基薄膜光电元件的光电转换层。例如，Shah等人的小组在Neuchatel大学在1996年5月13-17，在华盛顿的第25届IEEE PV专家研讨会上报导了没有光学损伤且光电转换效率为7.7%的p-i-n型微晶硅太阳能电池，其中所有的p型，i层和n层都是由微晶硅制成。该小组采用的形成微晶硅i层的方法基本上与常规高频等离子体CVD方法相同，并且没有使用形成结晶硅薄膜，例如多晶硅薄膜所需的不小于500℃的高温工艺。另外，该方法的特征还在于，采用110MHz的VHF（甚高频）带频作为等离子体形成频率。

如上所述，使用通过VHF带频形成的i型微晶硅膜的p-i-n型太阳能电池的最大优点是不经受光学损伤，同时能够以低温工艺制造。根据上述Neuchatel大学的shah等人小组的报告，微晶硅i型层的淀积速率是1.2埃/s（1埃=10⁻¹⁰m），其厚度是3.6μm。从简单的计算可以看出，微晶硅i型层的形成时间是8小时或更长。虽然转换效率相对较高且没有发生光学损伤，但是生产量很低；结果，很难降低成本。也就是说，为了进行使用微晶硅作为i层的p-i-n太阳能电池的批量生产，必须极大增加微晶硅i型层的形成速率。但是，最近，具有相对高光电转换效率的太阳能电池以使用微晶硅作i层的p-i-n型太阳能电池的形式被制造，而且目前的情况是，几乎没有关于提高i型微晶硅层的形成速率的技术的知识。例如，希望不低于500℃的高温工艺的使用容许用于晶化的能量可以作为来自衬底的热能而得到，并由此相对容易地实现膜形成速率的增加。但

是，高温工艺的使用将面临这样的问题，即由于在例如 p / i 和 n / i 等层之间的界面处的相互扩散引起元件特性的变坏、工艺成本增加等。

发明内容

本发明的主题主要涉及上述问题。具体地说，本发明的目的是提供不使用高温工艺，以高速度形成适于 p i n 型太阳能电池的 i 型层的微晶硅膜的方法。本发明的另一目的是提供，虽然使用 150 - 500℃ 的低温工艺，但以 2 到几十埃 / S 的高速度形成微晶硅膜的方法。

根据本发明，提供一种利用等离子体 C V D 形成微晶硅膜的方法，其包括：提供把高频电磁波引入到膜形成空间内的电极；引入包括硅原子的源气；以及对电极施加高频，由此感应形成等离子体并在衬底上形成微晶硅淀积膜，其中，当 Q 定义为 $Q = P \cdot f^2 / d$ 时满足 $400 < Q < 10000$ 的关系，其中 d (c m) 是衬底和电极之间的距离，P (T o r r) 是在淀积膜形成过程中膜形成空间的压力，f (M H z) 是高频电磁波的频率。

在上述形成方法中，各种参数的优选范围如下：高频波的频率在 50-550 M H z 范围内，衬底的温度在 150 - 500℃ 范围内，形成压力在 0.01 - 0.5 T o r r (1 T o r r = 133.322 P a) 范围内，高频波的输入功率密度在 0.001 - 0.5 W / c m ³ 范围内。

另外，最好是，源气（硅化合物气体和稀释气体）的总流率不小于 500 s c c m，稀释气体和硅化合物气体的比值不小于 20。另外，最好在等离子体上叠加基本上不对源气的分解起作用的第二高频波。

根据本发明形成微晶硅膜的方法可以适用于制造光电元件的方法，特别是形成 i 型半导体层的方法。

这样，根据本发明，另外提供一种制造光电元件的方法，包括：提供把高频电磁波引入到膜形成空间内的电极；引入包括硅原子的源气；以及对电极施加高频，由此感应形成等离子体并利用等离子体 C V D 在衬底上形成半导体层，该半导体层具有作为其至少一部分的微晶硅膜，其中，当 Q 定义为 $Q = P \cdot f^2 / d$ 时，满足 $400 < Q < 10000$ 的关系，其中在形成微晶硅膜的情况下，d (c m) 是衬底和电极之间的距离，P (T o r r) 是在微晶硅膜形成过程中膜形成空间的压力，f 是高频电磁波的频率。

本发明还提供具有用上述形成微晶硅膜的方法形成的微晶硅膜的光电元件。

根据本发明，可以在高和低形成速率范围内形成具有大晶粒尺寸和高质量的微晶硅。另外，根据本发明的微晶硅膜适用于薄膜光电元件的光电转换层，因此，可以以高转换效率和高光学稳定性形成低成本薄膜光电元件。

附图说明

图1是表示本发明的光电元件的例子的示意截面图；

图2是表示在本发明中使用的用于形成半导体薄膜的装置的例子示意图；

图3是表示用 R a m a n 散射方法测量微晶硅膜的结果曲线；

图4是表示用 X - 射线衍射方法测量微晶硅膜的结果曲线；

图5 A 和图5 B 是表示对应于例1的值 Q 和转换效率之间的关系曲线；

图6 A 和6 B 是表示对应于例2的值 Q 和转换效率之间的关系曲线；

图7 A 和7 B 是表示对应于例3的值 Q 和转换效率之间的关系曲线。

具体实施方式

下面参照根据本发明的形成微晶硅膜的方法的实施例和光电元件的制造例子详细说明本发明。但是应该注意，本发明不限于这些例子。

在下面要说明的例子中，根据本发明的微晶硅膜形成在7059玻璃衬底(由 C o r n i n g G l a s s w o r k s 生产的)上，结晶度由 R a m a n (喇曼)散射法来评估，晶粒尺寸用 X - 射线衍射法来估算。另外，太阳能电池是用微晶硅膜作 p i n 型光电元件的 i 型层制成，其电池特性可以被评估。

图1是表示根据本发明的光电元件的例子的示意图。图1中所示光电元件是 p i n 型的，且由：衬底101、光反射层102、n 型层103、i 型层104、p 型层105、透明电极层106、和集电极107组成。

(衬底101)

衬底可以由单独的导电材料制成，或者也可以是在由电绝缘材料或导电材料制成的支承上形成的导电层的结构。作为导电材料，包括，例如：板状钢片、N i C r、不锈钢，例如 A l、C r、M o、A u、N b、T a、V、T i、P t、P b 和 S n 的金属，或这些金属的合金。当使用这些材料作为衬底时，希望它们是片形，通过卷绕伸长片得到的卷筒形、或圆柱体。

作为绝缘材料，包括：合成树脂，例如；聚酯、聚乙烯、聚碳酸酯、醋

酸纤维素(酯)、聚丙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、和聚酰胺,或例如玻璃、陶瓷和纸等材料。当这些材料用于支承时,希望它们是片形、通过以卷绕伸长的片得到的卷筒形、或者圆柱体。对于这些绝缘支承,在其至少一个表面上形成导电层,并在该导电层表面上形成本发明的半导体层。

例如,在支承是玻璃时,最好在该表面上形成下列材料的导电层,例如: NiCr、Al、Ag、Cr、Mo、Ir、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pb、 In_2O_3 、ITO、或ZnO,或其合金。当支承是聚酯膜等的合成树脂片时,最好在其表面上形成下列材料的导电层,例如: NiCr、Al、Cr、Ag、Pb、Mo、Au、Nb、Ta、V、Ti、或Pt、或其合金。当支承是不锈钢时,最好在其表面上形成下列材料的导电层,例如: NiCr、Al、Ag、Cr、Mo、Ir、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pb、 In_2O_3 、ITO、或ZnO,或其合金。作为形成导电层的方法,最好使用真空蒸发法,溅射法和丝网印刷法。

衬底或支承的表面构形要求是平坦的,或具有 $0.1-1.0\mu\text{m}$ 峰值的最大高度的非均匀(纹理)结构。例如,构成不锈钢衬底的表面纹理的方法是用酸溶液腐蚀处理衬底的方法。衬底的厚度最好确定为能够形成所需的光电元件。当要求光电元件具有挠性时,衬底应该制成在被证明了作为衬底的功能的范围内尽可能地薄。但是,考虑到衬底的制造、加工、和机械强度的问题,其厚度最好为 $10\mu\text{m}$ 。

(光反射层102)

在本发明的所需光电元件的形成中,光反射层是用在可见光到近红外区域内具有高反射率的金属形成在衬底上,例如: Ag、Al、Cu、AlSi、CuMg等。最好由真空蒸发法、溅射法或使用水溶液的电镀法形成光反射层,用作光反射层的这些金属层的厚度最好为 $10\text{nm}-5000\text{nm}$ 。如果在支撑上形成导电层来制备衬底,则也可将导电层用作光反射层。

本发明的另一种所需光电元件的形式中,在光反射层上形成由ZnO、 SnO_2 、 In_2O_3 、ITO、 TiO_2 、CdO、 Cd_2SnO_4 、 Bi_2O_3 、 MoO_3 、 Na_xWO_3 等材料构成的透明导电层。作为形成透明导电层的方法,最好包括:真空蒸发法、溅射法、电极淀积法、CVD法、喷镀法、旋涂法、和浸渍法。最佳厚度依据该层的折射率而不同,但是该厚度的最佳范围是 $50\text{nm}-10\mu\text{m}$ 。

另外, 为了形成透明导电层的纹理, 例如, 在溅射方法中, 层的形成温度设置为200℃或更高。在另一形成方法中, 在形成膜之后用弱酸对表面进行腐蚀对于提高形成效率是有效的。

(掺杂层(n型层103和p型层105))。

掺杂层的基体最好包括非晶硅基半导体或微晶硅基半导体。作为非晶(简称为“a-”)硅基半导体, 可以包括: a-Si:H、a-SiGe:H、a-SiC:H、a-SiO:H、a-SiN:H、a-SiCO:H、a-SiON:H、a-SiNC:H、a-SiCON:H、等等。作为微晶(简称为: “μc-”)硅基半导体, 包括: μc-Si:H、μc-SiGe:H、μc-SiC:H、μc-SiO:H、μc-SiN:H、μc-SiCO:H、μc-SiON:H、μc-SiNC:H、μc-SiCON:H、等等。基体可以是含微晶硅的非晶硅基半导体。为控制导电类型为P型或n型而添加的价控制剂的量最好在1000原子ppm-10原子%。氢(H, D)和氟的功能是补偿悬挂键, 以提高掺杂效率。氢和氟的最佳含量是0.1-30原子%。特别是, 当掺杂层包括微晶硅时, 其最佳含量为0.01-10原子%。作为添加剂的碳、氧和氮原子的含量最好在0.1原子ppm-20原子%, 在此情况下, 它们最好含有小量, 最佳范围是0.1原子ppm-1原子%。至于电特性, 激活能最好不大于0.2eV, 电阻率最好不大于100Ωcm, 更好不大于1Ωcm。适用于光电元件的p型层或n型层的淀积方法是: RF等离子体CVD法, VHF等离子体CVD法、和微波CVD法。特别是, 当用RF等离子体CVD法淀积p型层或n型层时, 最佳条件如下: 在淀积室中的衬底温度是100-400℃, 内部压力为0.1-10Torr, RF功率为0.05-1.0W/cm³, 淀积速率为0.01-3nm/sec。作为源气, 包括: 含有硅的可气化的化合物, 例如SiH₄、Si₂H₆、SiF₄、SiFH₃、SiF₂H₂、SiF₃H、SiH₃D、SiFD₃、SiF₂D₂、SiD₃H、Si₂D₃H₃、等等。从这些材料中选择的源气可以含有杂质材料, 用于价控制, 例如, 用于p型的硼化合物, 如B₂H₆、BF₃等, 或用于n型的磷化合物, 如PH₃等。如果需要, 可以在源气中加入GeH₄、CH₄等。前述可气化的化合物需要时可以适当用例如H₂, He、Ne、Ar、Xe、Kr等气体稀释, 并引入淀积室中。特别是, 在淀积几乎不具有光吸收或带有宽带隙的层时, 例

如微晶硅半导体或 $a-SiC:H$ ，优选的条件如下：源气用氢气以2-100的因数稀释，RF功率设置得相对高。在使用不大于0.1GHz的RF频率的高频等离子体CVD法情况下，频率最好在13.56MHz附近。当用使用不小于0.1GHz的VHF到微波频率的高频等离子体CVD法形成P型层或n型层时，最佳条件是：淀积室中的衬底温度为100-400℃，内部压力为0.5-100mTorr，高频功率为0.01-1W/cm³。

(I型层104)

在本发明的光电元件中，i型层是用于产生和传输光激活载流子最重要的一层。这里用的术语：“i型层”指基本上为本征层。i型层的本质和材料与上述掺杂层的相同，除了没有确定使用价控制剂之外。但是，这种情况下i型层必然被价控制剂污染。而且这种情况下，少量价控制剂会有意混入i型层中。在使用例如硅烷的硅化合物作源气的高频等离子体CVD法中，可以通过调节形成条件（高频波的频率、高频波的功率、衬底温度、形成压力、衬底和电极间距离、源气的流速、源气的稀释百分比等）来控制形成的膜的结晶度、缺陷密度、感光性等。本发明人已经对以高速度（例如2到几十埃/s）形成适用于pin型太阳能电池的i型层的微晶硅膜的方法进行了研究和发展，如上所述。结果，本发明人发现，在各种成形条件以外的高频波的频率 f （MHz）、形成压力 P （Torr）和衬底-电极间距 d （cm）的三个参数当中，存在用于确定形成高质量的微晶硅膜的形成条件的范围的关系等式。

一般情况下，当频率 f 在恒定压力 P 条件下增加时，更加速了源气的分解，等离子体中存在的离子和电子的能量变高。相信，这将使淀积膜从等离子体中的离子和电子接收更多能量，由此促进晶格弛豫，并因此提高了结晶度。但是，如果在保持衬底-电极距离 d 不变时保持频率 f 增加，则从等离子体向淀积膜输送的能量将变得很大，由此增加了淀积膜中的缺陷密度，或由于腐蚀作用而使形成淀积膜本身失败，这取决于环境条件。因此，能够形成高质量膜的衬底-电极距离 d 的值随着频率 f 的增加而增加。

在前述美国专利4933203中，规定了频率 f 与衬底-电极距离 d 的比值 f/d 的范围，用于形成高质量的膜。但是，该专利阐述了用于形成高质量的非晶硅膜和合金膜的最佳条件，但没有提到微晶硅膜的形成。如果在

保持衬底-电极间距 d 不变时增加压力 P , 则等离子体更加趋于集中在电极附近, 并远离衬底, 因此很难得到用于结晶度所需的足够能量。因此, 用于形成高质量膜的频率 f 随着压力 P 的增加而增加。压力 P 与频率 f 的倒数的比值, 也就是 $P \cdot f$ ($= P / (1/f)$), 被认为是用于确定形成高质量膜的条件范围的好的参数, 如 f/d 。

根据本发明人研究和研制的结果, 其中微晶硅膜是以不大于 500°C 的低温、用例如硅烷的硅化合物作源气, 通过高频等离子体 CVD 法形成的, 可以在 $50 - 550\text{MHz}$ 范围内形成高质量的微晶硅膜。但是, 观察到, 各种形成条件的最佳条件即使在 $50 - 550\text{MHz}$ 范围内的低频一边和高频一边之间也是不同的。另外, 上述 f/d 和 $P \cdot f$ 的最佳范围也改变了, 并且发现, 只有 f/d 和 $P \cdot f$ 不足以用作表示 $50 - 550\text{MHz}$ 的宽范围内的最佳值。另一方面, 本发明人发现, 定义为 $P \cdot f^2/d$ 的另外参数 (Q), 它是 f/d 和 $P \cdot f$ 的乘积, 可以在几乎整个 $50 - 550\text{MHz}$ 范围内确定形成高质量微晶硅膜的形成条件的范围。该参数的范围为 $400 < P \cdot f^2/d < 10000$ 。用于得到高质量和低成本微晶硅膜的每个形成条件的范围如下: 高频波的频率为 $50 - 550\text{MHz}$ 范围内, 衬底温度为 $150 - 500^{\circ}\text{C}$ 范围内, 形成淀积膜过程中的压力 (形成压力) 为 $0.01 - 0.5\text{Torr}$ 范围内, 高频波的输入功率密度在 $0.001 - 0.5\text{W/cm}^3$ 范围内, 特别是, 在高频电源的频率在 $50 - 200\text{MHz}$ 范围内时, 优选条件如下: 衬底温度在 $150 - 500^{\circ}\text{C}$ 范围内, 形成压力在 $0.1 - 0.5\text{Torr}$ 范围内, 高频电波的输入功率密度在 $0.001 - 0.2\text{W/cm}^3$ 范围内。在高频源的频率在 $200 - 550\text{MHz}$ 情况下, 优选条件如下, 衬底温度为 $150 - 500^{\circ}\text{C}$ 范围内, 形成压力在 $0.01 - 0.3\text{Torr}$, 高频波的输入功率密度在 $0.01 - 0.5\text{W/cm}^3$ 范围内。下面根据形成微晶硅的速度的增加说明源气的流率, 源气 (硅化合物和稀释氧化) 的总流率最好不小于 500sccm , 当硅化合物气体的流率定义为 1 时, 稀释气体的流率最好不小于 20。另外, 最好是根据微晶硅膜的质量的提高而在等离子体上叠加第二高频波, 它对源气的分解基本不起作用。

(操作)

上述形成方法容许形成高质量和低成本微晶硅膜。虽然没有清楚详细说明用于形成微晶硅膜的形成装置, 但是本发明人假设形成装置如下。具体地说, 在上述形成条件范围内, 要求进行下列操作。

- (1) 因为频率范围高于常规使用的13.56MHz，而源气的分解效率和等离子体电子的温度较高，则可以高速度在低温下进行膜形成。
- (2) 通过选择压力、频率、和电极距离，可以控制到达微晶硅膜生长表面的原子团和离子的量，由此把条件改变为非晶硅膜形成条件，微晶硅膜形成条件和腐蚀条件；特别是，满足 $400 < P \cdot f^2/d < 10000$ 范围的条件应如此设定，即在该条件下适中地输入促进晶体生长的离子和原子团，同时充分地输送膜形成物质。
- (3) 在源气的总流率相当大时，例如不小于500 sccm，考虑到了并实现了放电空间内抑制源气的过分分解的效应。结果，可以抑制将引起形成膜质量变坏的恶性前体的增加。特别是，恶性前体的增加的抑制被认为是对以不小于5埃/s的高速度形成高质量的微晶硅膜是非常重要的。另外，还考虑到，当稀释气体和硅化合物气体的比值不小于20时，氢基把氢从膜上拉出的效果增强了，因而促进了微晶化。另外，通过在等离子体上叠加基本上对源气的分解不起作用的第二高频波，可以控制等离子体的电势分布，从而可以改变到达膜成形表面的离子的种类，并可控制形成的膜的质量。

(透明电极层106)

作为适用于本发明光电元件的透明电极层的材料，包括：氧化铟 (In_2O_3)、氧化锡 (SnO_2)、和ITO (氧化铟锡、 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$)。这些材料可以含有氟。淀积透明电极层的最佳方法是溅射方法或真空蒸发方法。当用溅射方法淀积透明电极层时，可以单独或混合使用例如金属靶、氧化物靶的靶。当用溅射方法淀积该层时，衬底温度是重要因素且最好在20℃ - 600℃温度范围内。当用溅射法淀积透明电极层时，用于溅射的最佳气体是惰性气体，例如Ar气等。而且如果需要最好在惰性气体中加入氧气 (O_2)。特别是，当靶是金属时，氧气 (O_2) 是重要的。另外，当用上述惰性气体等进行靶的溅射时，为有效地进行溅射，放电空间的压力最好为0.1 - 50m Torr。透明电极层的淀积速度取决于放电空间的压力和放电电压，优选淀积速率是0.01 - 10nm/sec。

作为适用于通过真空蒸发淀积透明电极层的蒸发源，包括：金属锡、金属铟锡、铟 - 锡合金等。另外，作为在淀积透明电极层时的衬底温度，其在25℃ - 600℃温度范围内较合适。此外，最好是，引入氧气 (O_2) 并在5

$\times 10^{-5}$ Torr 到 9×10^{-4} Torr 范围内的压力下进行淀积。通过在该范围内引入氧气，从蒸发源蒸发的金属与处于汽相的氧反应，从而淀积高质量的透明电极层。在上述条件下透明电极层的淀积速率的最佳范围是 $0.01 - 10$ nm/sec。如果淀积速率小于 0.01 nm/sec，则生产率降低；另一方面，如果淀积速率大于 10 nm/sec，则得到的膜将是粗糙膜，其透光度、导电性和粘附力都不好。

淀积的透明电极层的厚度范围最好满足用于抗反射膜的条件。透明电极层的具体厚度范围最好是 $50 - 500$ nm。

(集电极107)

提供集电极是为了制成透明电极层的导电性。为了使更多的光入射到作为光电层的 i 型层和为了有效地把产生的载流子收集到电极上，集电极的形状（从光入射一边观察的形状）和材料是很重要的。通常，集电极的形状是梳状，其线条的宽度和数量取决于当从光电元件的光入射边观察时的形状和尺寸、集电极的材料等。其线条宽度一般约为 $0.1 - 5$ mm。作为集电极的材料，所用的有：Fe、Cr、Ni、Au、Ti、Pd、Ag、Al、Cu、AlSi、C（石墨）等等。一般情况下，那些具有小电阻率的材料，例如：Ag、Cu、Al、Cr、和C或其合金等，都可使用。集电极可以由单层或多层形成。这些金属层最好用真空蒸发法、溅射法、电镀法、印刷法等方法形成。其膜厚最好为 10 nm - 0.5 mm。

当用真空蒸发法形成集电极时，具有集电极形状的掩模与透明电极层紧密接触放置，用电子束或电阻加热在真空中蒸发所需的金属蒸发源，以在透明电极层上淀积金属，由此在透明电极层上形成所需形状（图形）的集电极。当用溅射法形成集电极时，具有集电极形状的掩模紧密接触放置在透明电极层上，Ar气被引入到真空中，对所需的金属溅射靶施加DC以感应辉光放电，由此溅射金属，这样就在透明导电层上形成所需形状的集电极。

当用印刷法形成集电极时，通过丝网印刷机印刷Ag膏、Al膏、或碳膏。另外，集电极可以通过金属线与导电膏的键合形成。

上述为pin结构的光电元件，但是本发明也可以适用于叠置pin结构的光电元件，例如pinpin结构和pinpinpin结构，或nip结构或叠置nip结构的光电元件，例如nipnip结构、nip

n i p n i p 结构等。

[例子]

本发明将进一步通过例子详细说明，应该注意，本发明不限于下列例子。

图2是表示用于形成用在本发明中的半导体薄膜的装置的例子示意图。衬底201固定在形成装置的内壁的上部分中被加热器加热，从而处于所需温度。通过气体导管203和阀门204把源气引入形成室。作为源气，使用的有： SiH_4 气和 H_2 气，其每种都被纯化到超高纯度。作为等离子体产生源，使用了分别在V H F或R F频带内的电源205或电源207，按要求单独或混合使用。在此结构中，高频功率从V H F电极206和/或R F电极208引入到形成室中以感应等离子体。放电空间的实质容积大约为 3000 cm^3 。在引入源气之前，通过使用涡轮分子泵，形成室的内部被抽空到大约 10^{-5} Torr ，由此除去杂质。

<初步实验1-1>

在表1所示条件（ $f = 105\text{ MHz}$ 、 $P = 0.3\text{ Torr}$ 、 $d = 3.0\text{ cm}$ 、 $Q = 1102$ ）下在7059玻璃板（衬底）上淀积厚度约为 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 的微晶硅膜。通过R a m a n散射法和X射线衍射法评估淀积膜。结果分别如图3和4所示。从图3的结果看出，在R a m a n位移 520 cm^{-1} 附近观察到明显峰值，淀积膜于是被晶化。从图4的结果看出，在形成膜中出现（111）取向和（220）取向的峰值。在（220）峰值基础上用S h l l e r' s公式计算的晶粒尺寸约为400埃。

<初步实验1-2>

在表2所示条件（ $f = 105\text{ MHz}$ 、 $P = 0.25\text{ Torr}$ 、 $d = 3.0\text{ cm}$ 、 $Q = 919$ ）下在7059玻璃衬底上淀积厚度约为 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 的微晶硅膜。当用R a m a n散射法和X射线衍射法评估淀积膜时，得到与<初步实施1-1>中相似的结果，并且证明了淀积膜被晶化。另外，在（220）峰值基础上用S h l l e r' s公式计算的晶粒尺寸约为250埃。

<初步实验1-3>

在表3中所示条件（ $f = 500\text{ MHz}$ 、 $P = 0.05\text{ Torr}$ 、 $d = 6.0\text{ cm}$ 、 $Q = 1250$ ）下在7059玻璃衬底上淀积厚度约为 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 的微晶硅膜。当用R a m a n散射法和X射线衍射法评估淀积膜时，得到与<初步实施1-1>中

相似的结果，并由此证明了淀积膜被晶化。此外，在(220)峰值基础上用 S h l l e r' s 公式计算的晶粒尺寸约为150埃。

<初步实验1-4>

采用在上述<初步实验1-1>到<初步实验1-3>变化的形成压力P和衬底-电极间距d，在7059玻璃衬底上形成膜。结果表明，在满足 $400 < Q < 10000$ 的关系公式范围内，在R a m a n位移 520 cm^{-1} 附近观察到明显峰值，由此形成晶化膜。用X射线衍射法估算的晶粒尺寸不小于50埃，并且得到了具有适用于太阳能电池的光电转换层的晶粒尺寸的微晶膜。另一方面，在Q不满足 $400 < Q < 10000$ 的范围内，结果可能是下列之一：非晶膜的淀积、晶粒尺寸不大于50埃的、微晶膜的淀积，和没有膜被淀积，从而不能得到适用于光电转换层的任何高质量微晶膜。

(太阳能电池的制造例子)

<例1>

本例是用图2的形成装置制造成图1结构的太阳能电池的例子。下面说明本例。

首先，制备具有光反射层的衬底。厚度为 0.5 mm 、面积为 $50 \times 50\text{ mm}^2$ 的不锈钢板在丙酮和异丙醇中浸渍，进行超声波清洗，之后用热空气烘干。使用D C磁控制管溅射方法，在形成温度 300°C 下淀积具有纹理结构的厚度为 $0.8\text{ }\mu\text{ m}$ 的A g层，然后在形成温度 300°C 下淀积具有纹理结构，厚度为 $4.0\text{ }\mu\text{ m}$ 的Z n O透明导电膜。

其次，用淀积装置在Z n O透明导电膜上形成p i n层。n型层是含有氢的微晶硅，并在表4的条件（形成温度为 230°C ）下用R F法淀积，其厚度为约200埃，所用的装置未示出。i型层是含有氢的微晶硅，并在表1（ $Q = 1102$ ）条件下只用V H F（ 105 MHz 的高频波）以大约 2.0 埃/s 的形成速率淀积，厚度为约 $1.0\text{ }\mu\text{ m}$ ，使用的形成装置如图2所示。P型层是含有氢的微晶硅，并在表5（形成温度为 170°C ）条件下用R F方法淀积，厚度为100埃，使用的装置未示出。

然后，使用电阻加热，通过真空蒸发方法淀积厚度为约600埃的I T O，作为透明电极层。另外，使用电子束，通过真空蒸发方法用掩模选择淀积厚度约为8000埃的A u，作为集电极。

这个p i n型太阳能电池称为（电池-1）

使用从(电池-1)得到的光电转换效率作为参考值,研究电池特性的压力相关性和衬底-电极距离相关性。

(压力相关性)

Q可以通过在i型层形成过程中改变压力(P)来改变。Q=400对应于P=约0.1 Torr, Q=10000对应于P=约2.7 Torr。在膜形成速率几乎不变的条件下进行为了优化电池的实验,结果在 $400 < Q < 10000$ 范围内得到高的转换效率,如图5A所示。

(衬底-电极距离相关性)

通过在i型层形成过程中改变衬底-电极距离d来改变Q。Q=400对应于d=约8.3 cm, Q=10000对应于d=约0.3 cm。在膜形成速率几乎不变的条件下进行为了优化电池的实验,结果在 $400 < Q < 10000$ 范围内得到高的转换效率,如图5B所示。

<例2>

接下来,以高于(电池-1)的形成速率制造(电池-2)的i型层。在(电池-2)中,通过在VHF(105MHz的高频波)上叠加RF(13.56MHz的高频波),如表2(Q=919)所示,以大约7.0埃/s的形成速率淀积厚度约为1.0 μ m的i型层。由于RF的使用引起的i型层的形成速率的变化很小,因此认为RF基本上对源气的分解不起作用。但是,以优异的重复性证明了RF的使用提高了所形成的电池的特性。RF的使用被认为达到了某些效果,例如等离子体的电势分布提高了。特别是,当以不小于5埃/s的高速率形成微晶膜时RF的使用效果是很重要的。

使用从(电池-2)得到的光电转换效率作为参考值,研究电池特性的压力相关性和衬底-电极距离相关性。

(压力相关性)

通过在i型层形成过程中改变压力(P)来改变Q。Q=400对应于P=约0.1 Torr, Q=10000对应于P=约2.7 Torr。在膜形成速率几乎不变的条件下进行实验,以优化电池,结果在 $400 < Q < 10000$ 范围内得到高的转换效率,如图6A中所示。

(衬底-电极距离相关性)

通过在i型层形成过程中改变衬底-电极距离d来改变Q。Q=400对应于d=约8.3 cm, Q=10000对应于d=约0.3 cm。在膜形成速率几乎

不变的条件下进行实验以优化电池，结果在 $400 < Q < 10000$ 范围内得到高的转换效率，如图6B所示。

<例3>

接下来，以比（电池-2）高的i型层的形成速率制造（电池-3）。在（电池-3）中，通过在VHF（500MHz的高频波）上叠加RF（13.56MHz的高频波），如表3（ $Q = 1250$ ）所示，以大约15埃/s的形成速率淀积厚度约为 $1.0\mu\text{m}$ 的i型层。由于RF的使用引起的i型层的形成速率的变化很小的，因此认为RF对源气的分解基本上不起作用。但是，用优异的重复实验证明了RF的使用提高了所形成的电池的特性。RF的使用被认为达到了某些效果，例如等离子体的电势分布提高了。RF的使用效果在以15埃/s的高速率形成微晶硅膜时也很重要，如对（电池-2）的描述。

使用从（电池-3）得到的光电转换效率作为参考值，研究电池特性的压力相关性和衬底-电极距离相关性。

（压力相关性）

通过在形成i型层过程中改变压力（P）来改变Q。 $Q = 400$ 对应于 $P = \text{约}0.01\text{ Torr}$ ， $Q = 10000$ 对应于 $P = \text{约}0.24\text{ Torr}$ 。在膜形成速率几乎不变的条件下进行实验以优化电池，结果在 $400 < Q < 10000$ 范围内得到高的转换效率，如图7A中所示。

（衬底-电极距离相关性）

通过在形成i型层过程中改变衬底-电极距离d来改变Q。 $Q = 400$ 对应于 $d = \text{约}19\text{ cm}$ ， $Q = 10000$ 对应于 $d = \text{约}0.8\text{ cm}$ 。在膜形成速率几乎不变的条件下进行实验以优化电池，结果在 $400 < Q < 10000$ 范围内得到高的转换效率，如图7B所示。

表1

i型层的形成条件（频率 $f = 105\text{MHz}$ ，压力 $P = 0.3\text{Torr}$ ， 距离 $d = 3.0\text{cm}$ [$Q = 1102$])

气体流率	S i H ₄ 20 s c c m; H ₂ 600 s c c m
形成温度	200℃
V H F (105M H z) 功率	3W
R F (13.56M H z) 功率	未使用
形成速率	~2.0埃 / s

表2

i 型层的形成条件 (频率 f = 105M H z , 压力 P = 0.25 T o r r , 距离 d = 3.0 c m [Q = 919])	
气体流率	S i H ₄ 60 s c c m; H ₂ 1800 s c c m
形成温度	250℃
V H F (105M H z) 功率	150W
R F (13.56M H z) 功率	10W
形成速率	~7.0埃 / s

表3

i 型层的形成条件 (频率 $f = 500\text{MHz}$, 压力 $P = 0.03\text{Torr}$, 距离 $d = 6.0\text{cm}$ [$Q = 1250$])	
气体流率	$\text{SiH}_4 60\text{sccm}$; $\text{H}_2 1650\text{sccm}$
形成温度	350°C
VHF (500MHz) 功率	400W
RF (13.56MHz) 功率	20W
形成速率	$\sim 15\text{埃/s}$

表4

n 型层的形成条件 (n 型微晶硅: 膜厚为 200埃)	
气体流率	$\text{SiH}_4/\text{H}_2(10\%) 4.0\text{sccm}$; $\text{PH}_3/\text{H}_2(2\%) 1.0\text{sccm}$; $\text{H}_2 100\text{sccm}$
形成压力	1.0Torr
形成温度	230°C
RF (13.56MHz) 功率	15W
形成速率	0.4埃/s

表5

p 型层的形成条件 (p 型微晶硅: 膜厚为100埃)	
气体流率	$\text{SiH}_4/\text{H}_2(10\%)1.0\text{ sccm}$; $\text{BF}_3/\text{H}_2(2\%)$ 0.2 sccm ; $\text{H}_235\text{ sccm}$
形成压力	2.0Torr
形成温度	170℃
RF (13.56MHz) 功率	33W
形成速率	0.6埃/s

图 1

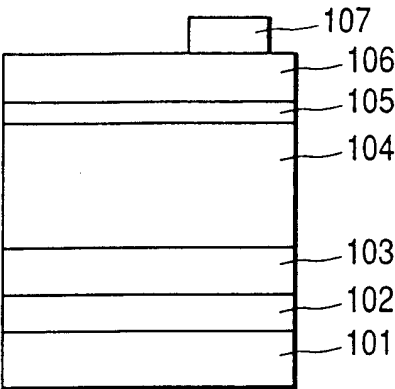


图 2

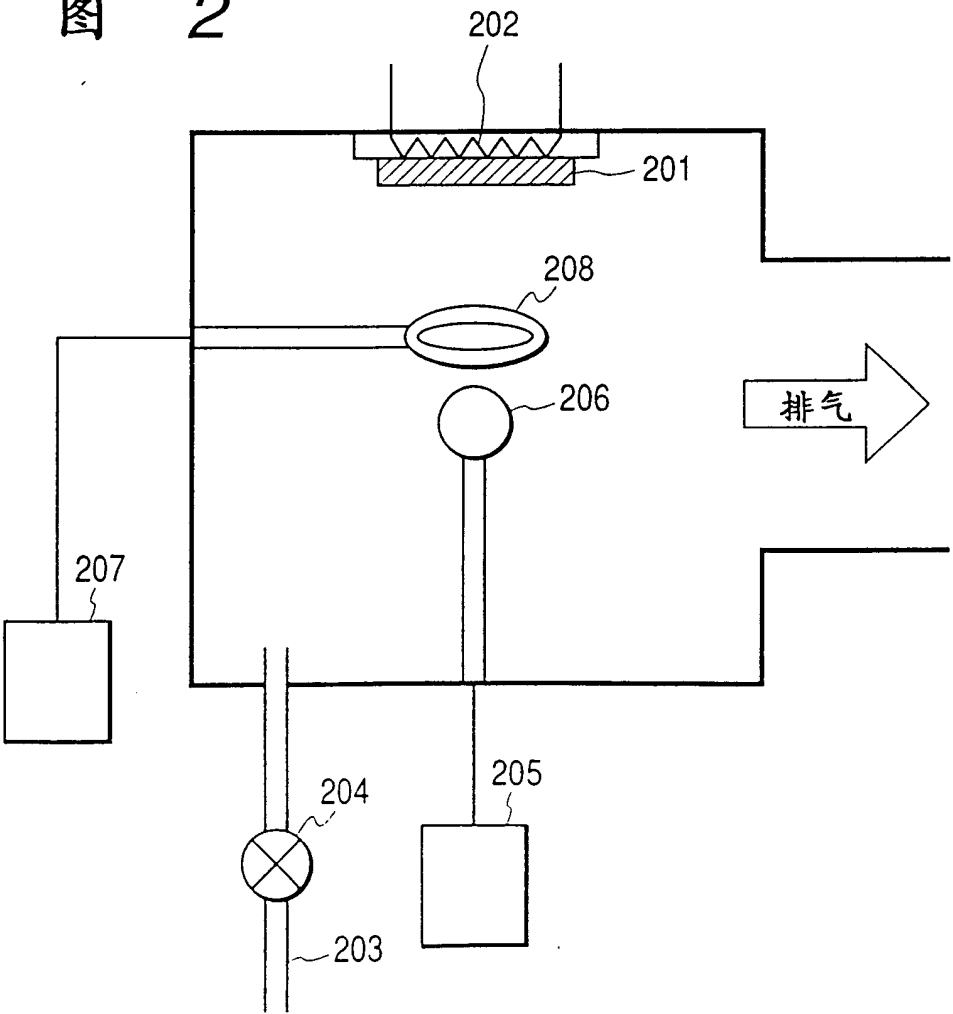


图 3

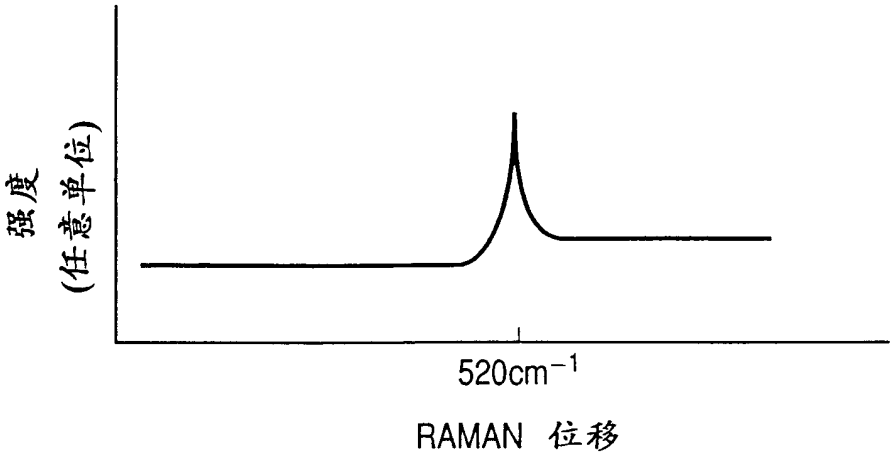


图 4

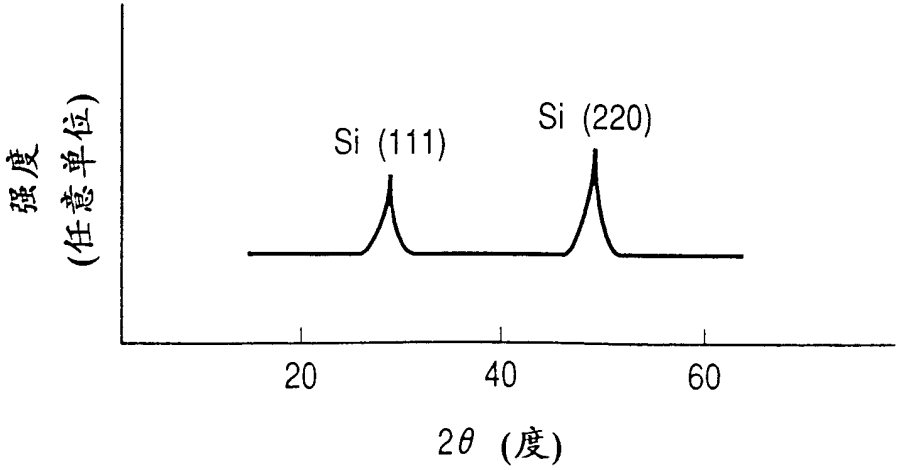


图 5A

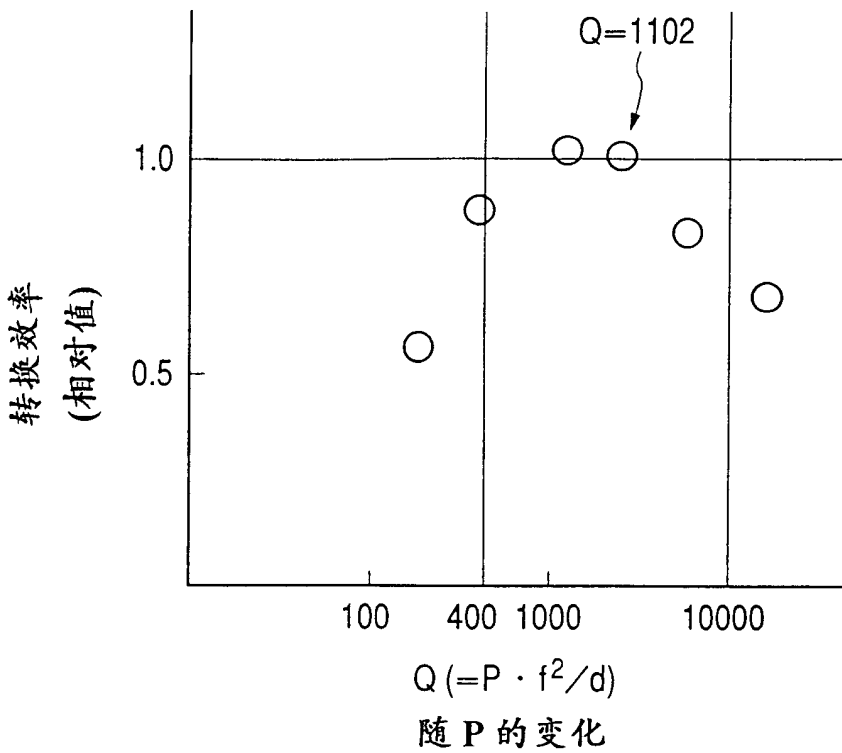


图 5B

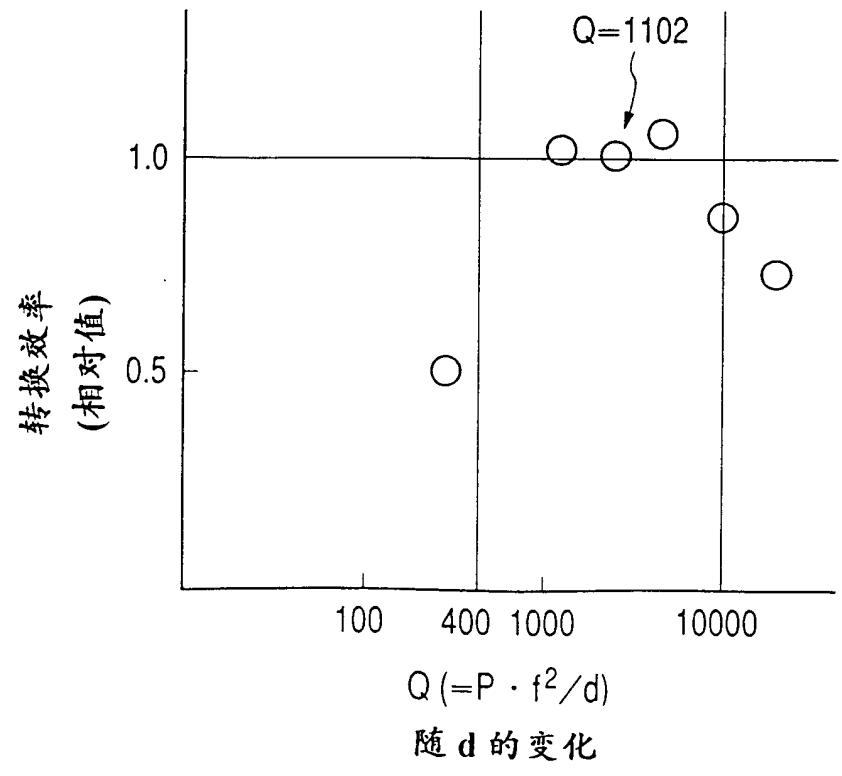


图 6A

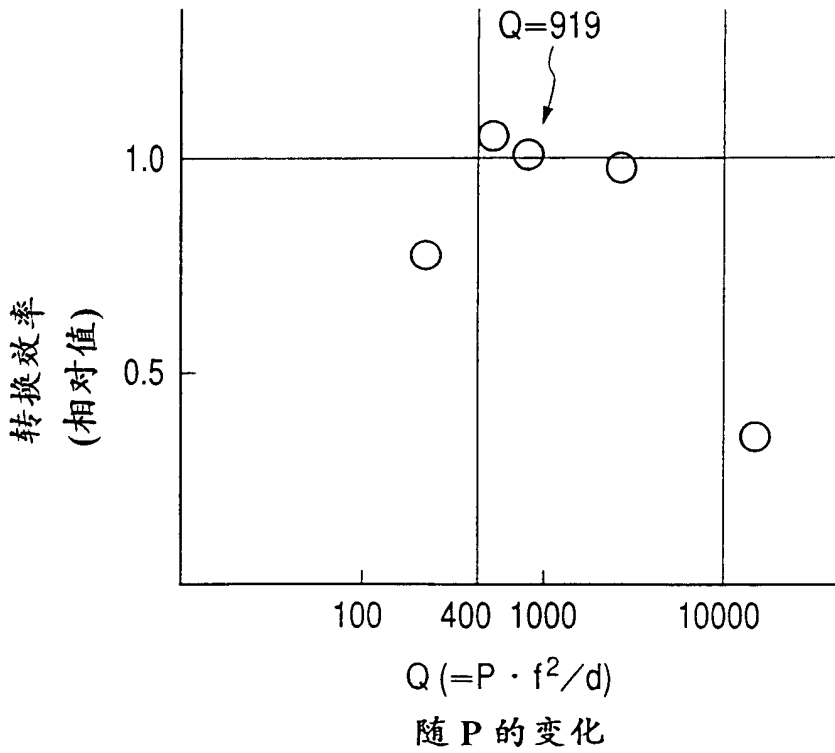


图 6B

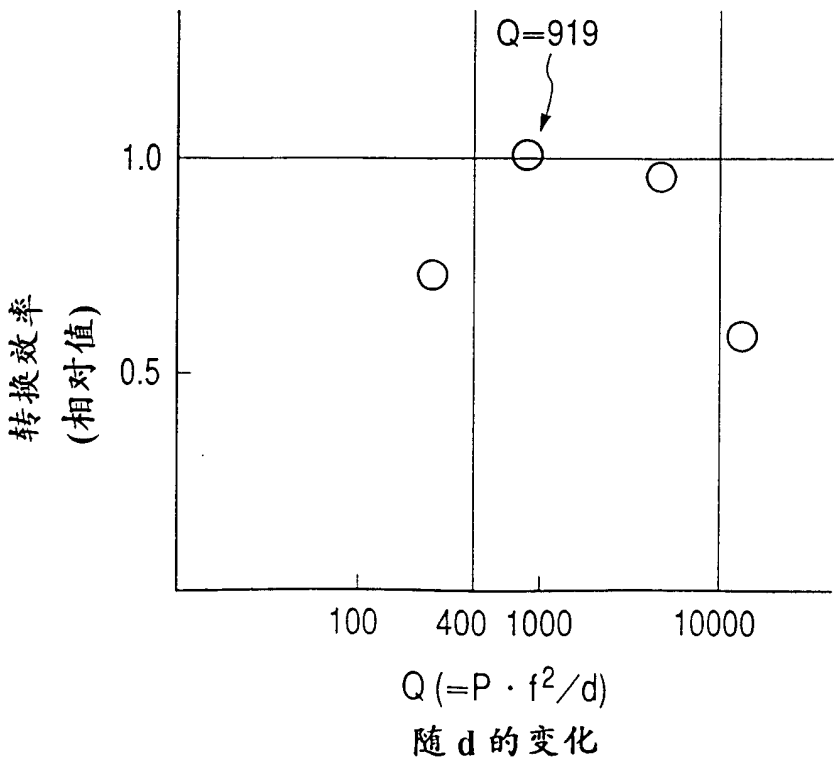


图 7A

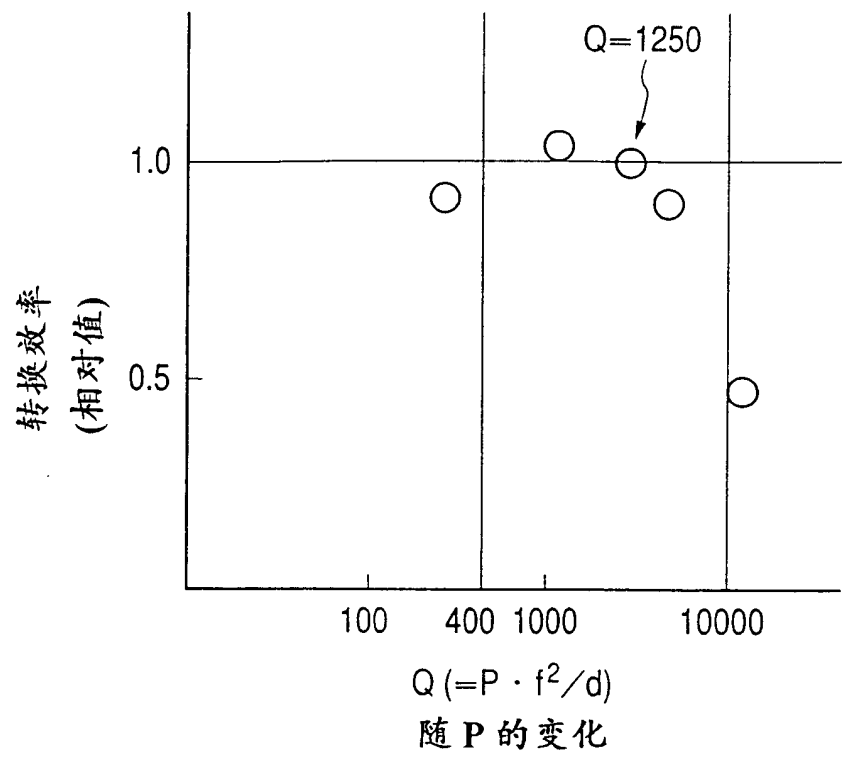


图 7B

