

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/205 (2006.01)

C23C 16/24 (2006.01)

H01L 31/04 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02119067.4

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1236477C

[22] 申请日 2002.2.1 [21] 申请号 02119067.4

[30] 优先权

[32] 2001. 2. 2 [33] JP [31] 027553/2001

[32] 2001. 3. 22 [33] JP [31] 082822/2001

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 近藤隆治 佐野政史 松田高一

东川诚

审查员 王 燕

[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

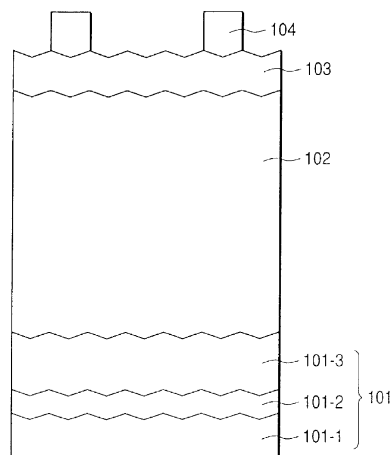
权利要求书 5 页 说明书 46 页 附图 12 页

## [54] 发明名称

硅基膜、其形成方法和光伏元件

## [57] 摘要

一种优异光电特性的硅基薄膜可以通过以下方法获得：向真空容器内部引入含有卤化硅和氢气体的源气体，至少内部的一部分用含硅固体覆盖，在真空容器的内部空间中产生等离子体，以及在提供在真空容器内部的衬底上形成硅基薄膜。



1. 一种利用等离子体 CVD 形成硅基薄膜的方法, 包括:  
向真空容器内部引入含有卤化硅和氢的源气体, 至少内部的一部分用含硅固  
5 体覆盖;  
在真空容器内部的空间中产生等离子体; 和  
在提供在真空容器内部的衬底上形成硅基薄膜。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中含硅固体是在真空容器中的包围等离子体  
产生空间的区域中形成的且电阻率比真空容器的电阻率高的涂敷膜。
- 10 3. 根据权利要求 2 的方法, 其中涂敷膜是如下形成的:  
在引入源气体之前, 向真空容器内部引入含有作为主要成分的含硅气体的气  
体;  
在真空容器的空间产生等离子体; 和  
利用等离子体 CVD 形成涂敷膜。
- 15 4. 根据权利要求 2 的方法, 其中硅基薄膜包括具有 10nm 或更大的根据谢勒  
公式获得的晶粒半径的晶粒尺寸的微晶。
5. 根据权利要求 2 的方法, 其中在形成具有比所述真空容器高的电阻率的  
涂敷膜之后, 硅基薄膜的膜形成率是在不形成涂敷膜的情况下的硅基薄膜的膜  
形成率的三倍或更多倍。
- 20 6. 根据权利要求 5 的方法, 其中在形成具有比真空容器高的电阻率的涂敷  
膜之后硅基薄膜的膜形成率为 1.0nm/sec 或更高。
7. 根据权利要求 2 的方法, 其中涂敷膜的电阻率比硅基薄膜的电阻率高。
8. 根据权利要求 2 的方法, 其中具有比真空容器高的电阻率的涂敷膜由硅  
构成。
- 25 9. 根据权利要求 2 的方法, 其中含有作为主要成分的含硅气体的气体不含  
有卤化硅气体。
10. 根据权利要求 2 的方法, 其中卤化硅含有氟原子和氯原子的至少一种。
11. 根据权利要求 2 的方法, 其中从硅基薄膜的晶体成分得到的拉曼散射强  
度是从其非晶成分得到的拉曼散射强度的三倍或更多倍。
- 30 12. 根据权利要求 2 的方法, 其中通过 X 射线或电子束衍射的硅基薄膜的

(220)面衍射强度的比例是其总衍射强度的50%或更多。

13. 根据权利要求2的方法, 其中在形成硅基薄膜时真空容器内的压强是50mTorr或更高。

14. 根据权利要求1的方法, 其中含硅固体是具有至少一个含硅表面的部件。

5 15. 根据权利要求14的方法, 其中该部件是选自板形硅、硅晶粒、和在其至少一部分表面上具有硅涂敷膜的固体的至少一种。

16. 根据权利要求14的方法, 其中提供在真空容器中的衬底和高频引入部分是互相相对关系。

17. 根据权利要求14的方法, 其中该部件放在高频引入部分上。

10 18. 根据权利要求14的方法, 其中卤化硅含有氟原子和氯原子的至少一种。

19. 根据权利要求14的方法, 其中硅基薄膜包括具有20nm或更大的根据谢勒公式获得的晶粒半径的晶粒尺寸的微晶。

20. 根据权利要求14的方法, 其中从硅基薄膜的晶体成分得到的拉曼散射强度是从其非晶成分得到的拉曼散射强度的三倍或更多倍。

15 21. 根据权利要求14的方法, 其中通过X射线或电子束衍射得到的硅基薄膜的(220)面衍射强度的比例是总衍射强度的70%或更多。

22. 一种硅基薄膜, 利用等离子体CVD形成, 包括向真空容器内部引入含有卤化硅和氢的源气体, 至少内部的一部分用含硅固体覆盖; 在真空容器内部的空间中产生等离子体; 和在提供在真空容器内部的衬底上形成硅基薄膜。

20 23. 根据权利要求22的硅基薄膜, 其中含硅固体是在真空容器中的包围等离子体产生空间的区域中形成的且电阻率比真空容器的电阻率高的涂敷膜。

24. 根据权利要求23的硅基薄膜, 其中涂敷膜是如下方法形成的, 该方法包括:

25 在引入源气体之前, 向真空容器内部引入含有作为主要成分的含硅气体的气体;

在真空容器的内部空间中产生等离子体; 和

利用等离子体CVD形成涂敷膜。

25. 根据权利要求23的硅基薄膜, 其中硅基薄膜包括具有10nm或更大的根据谢勒公式获得的晶粒半径的晶粒尺寸的微晶。

30 26. 根据权利要求23的硅基薄膜, 其中在形成具有比真空容器高的电阻率

的涂敷膜之后，硅基薄膜的膜形成率是在不形成涂敷膜的情况下的硅基薄膜的膜形成率的三倍或更多倍。

27. 根据权利要求 26 的硅基薄膜，其中在形成具有比真空容器高的电阻率的涂敷膜之后硅基薄膜的膜形成率为 1.0nm/sec 或更高。

5 28. 根据权利要求 23 的硅基薄膜，其中涂敷膜的电阻率比硅基薄膜的电阻率高。

29. 根据权利要求 23 的硅基薄膜，其中具有比真空容器高的电阻率的涂敷膜由硅构成。

10 30. 根据权利要求 23 的硅基薄膜，其中含有作为主要成分的含硅气体的气体不含有卤化硅气体。

31. 根据权利要求 23 的硅基薄膜，其中卤化硅含有氟原子和氯原子的至少一种。

32. 根据权利要求 23 的硅基薄膜，其中从硅基薄膜的晶体成分得到的拉曼散射强度是从其非晶成分得到的拉曼散射强度的三倍或更多倍。

15 33. 根据权利要求 23 的硅基薄膜，其中通过 X 射线或电子束衍射得到的硅基薄膜的 (220) 面衍射强度的比例是总衍射强度的 50% 或更多。

34. 根据权利要求 23 的硅基薄膜，其中在形成硅基薄膜时真空容器内的压强是 50mTorr 或更高。

20 35. 根据权利要求 22 的硅基薄膜，其中含硅固体是具有至少由硅构成的一表面的部件。

36. 根据权利要求 35 的硅基薄膜，其中该部件是选自板形硅、硅晶粒、和具有涂敷在表面的至少一部分的硅膜的固体的至少一种。

37. 根据权利要求 35 的硅基薄膜，其中提供在真空容器中的衬底和高频引入部分是互相相对关系。

25 38. 根据权利要求 35 的硅基薄膜，其中该部件放在高频引入部分上。

39. 根据权利要求 35 的硅基薄膜，其中卤化硅含有氟原子和氯原子的至少一种。

40. 根据权利要求 35 的硅基薄膜，其中硅基薄膜包括具有 20nm 或更大的根据谢勒公式获得的晶粒半径的晶粒尺寸的微晶。

30 41. 根据权利要求 35 的硅基薄膜，其中从硅基薄膜的晶体成分得到的拉曼

散射强度是从其非晶成分得到的拉曼散射强度的三倍或更多倍。

42. 根据权利要求 35 的硅基薄膜, 其中通过 X 射线或电子束衍射得到的硅基薄膜的 (220) 面衍射强度的比例是总衍射强度的 70% 或更多。

43. 一种光伏元件, 包括在衬底上的包含至少一组 pin 结的半导体层, 其中  
5 至少 i 型半导体层是利用等离子体 CVD 形成, 包括向真空容器内部引入含有卤化硅和氢的源气体, 至少内部的一部分用含硅固体覆盖; 在真空容器内部的空间中产生等离子体; 和在提供在真空容器内部的衬底上形成硅基薄膜。

44. 根据权利要求 43 的光伏元件, 其中含硅固体是在真空容器中的包围等离子体产生空间的区域中形成的且电阻率比真空容器的电阻率高的涂敷膜。

10 45. 根据权利要求 44 的光伏元件, 其中涂敷膜是通过如下方法形成的, 该方法包括:

在引入源气体之前, 向真空容器内部引入含有作为主要成分的含硅气体的气体;

在真空容器的内部空间中产生等离子体; 和

15 利用等离子体 CVD 形成涂敷膜。

46. 根据权利要求 44 的光伏元件, 其中硅基薄膜包括具有 10nm 或更大的根据谢勒公式获得的晶粒半径的晶粒尺寸的微晶。

47. 根据权利要求 44 的光伏元件, 其中在形成具有比真空容器高的电阻率的涂敷膜之后, 硅基薄膜的膜形成率是在不形成涂敷膜的情况下的硅基薄膜的  
20 膜形成率的三倍或更多倍。

48. 根据权利要求 47 的光伏元件, 其中在形成具有比真空容器高的电阻率的涂敷膜之后硅基薄膜的膜形成率为 1.0nm/sec 或更高。

49. 根据权利要求 44 的光伏元件, 其中涂敷膜的电阻率比硅基薄膜的电阻率高。

25 50. 根据权利要求 44 的光伏元件, 其中具有比真空容器高的电阻率的涂敷膜由硅构成。

51. 根据权利要求 44 的光伏元件, 其中含有作为主要成分的含硅气体的气体不含有卤化硅气体。

30 52. 根据权利要求 44 的光伏元件, 其中卤化硅含有氟原子和氯原子的至少一种。

53. 根据权利要求 44 的光伏元件, 其中从硅基薄膜的晶体成分得到的拉曼散射强度是从其非晶成分得到的拉曼散射强度的三倍或更多倍。

54. 根据权利要求 44 的光伏元件, 其中通过 X 射线或电子束衍射的硅基薄膜的 (220) 面衍射强度的比例是总衍射强度的 50% 或更多。

5 55. 根据权利要求 44 的光伏元件, 其中在形成硅基薄膜时真空容器内的压力是 50mTorr 或更高。

56. 根据权利要求 43 的光伏元件, 其中含硅固体是具有至少一含硅表面的部件。

57. 根据权利要求 56 的光伏元件, 其中该部件是选自板形硅、硅晶粒、和  
10 具有涂敷在表面的至少一部分的硅膜的固体的至少一种。

58. 根据权利要求 56 的光伏元件, 其中提供在真空容器中的衬底和高频引入部分是互相相对关系。

59. 根据权利要求 56 的光伏元件, 其中该部件放在高频引入部分上。

60. 根据权利要求 56 的光伏元件, 其中卤化硅含有氟原子和氯原子的至少  
15 一种。

61. 根据权利要求 56 的光伏元件, 其中硅基薄膜包括具有 20nm 或更大的根据谢勒公式获得的晶粒半径的晶粒尺寸的微晶。

62. 根据权利要求 56 的光伏元件, 其中从硅基薄膜的晶体成分得到的拉曼散射强度是从其非晶成分得到的拉曼散射强度的三倍或更多倍。

20 63. 根据权利要求 56 的光伏元件, 其中通过 X 射线或电子束衍射得到的硅基薄膜的 (220) 面衍射强度的比例是总衍射强度的 70% 或更多。

## 硅基膜、其形成方法和光伏元件

### 5      技术领域

本发明涉及硅基膜、其形成方法和光伏元件。

### 背景技术

作为形成呈现结晶特性的薄硅膜的方法，已经采用了液相生长方法，如浇铸（casting）方法，但是这种方法需要高温处理并且很难实现批量生产和降低成本。

作为除了浇铸方法以外的形成呈现结晶特性的薄硅膜的方法，日本专利申请特公开 No.5-136062 公开了一方法：在形成非晶硅之后进行氢等离子体处理，并重复这种形成和处理，以便获得多晶硅膜。

在采用呈现结晶特性的薄硅膜的光伏元件中，一般公知的是，例如通过在晶界的硅的悬挂键、在晶界附近产生的应变、晶体本身的缺陷等的影响而阻碍载流子的迁移率，由此有害地影响了光伏元件的光电特性。

为了减轻上述影响，认为提高结晶度和结晶特性，并增加晶粒尺寸由此减小晶界的密度是有效的。为实现上述目标，已经尝试减小膜形成速率或通过重复硅膜形成和在氢气气氛中对硅膜退火完成膜的形成，但是这些工艺一直是延长膜形成时间而造成了成本提高的一个因素。

### 发明内容

考虑到前述原因，本发明的目的是提供形成硅基薄膜的方法，该方法使以工业上实际水平的膜形成速率形成优异光电特性的硅薄膜成为可能，由此克服上述问题；这样一优异特性、粘附性和环境忍耐性的光伏元件形成在硅基薄膜上。

25      根据本发明，提供通过等离子体 CVD 形成硅基膜的方法，包括：

向真空容器内部引入含有卤化硅和氢的源气体，至少真空容器内部一部分用含硅固体覆盖；和

在真空容器内部的空间产生等离子体，和

在设置在真空容器内部的衬底上形成硅基膜。

30      根据本发明，还提供通过上述形成方法形成的硅基膜。

根据本发明,还提供在衬底上包含半导体层的光伏元件该半导体层构成至少一组 Pin 结,其中:至少 i 型半导体层是通过所述形成方法形成的硅基膜。

含硅固体是涂敷膜,形成在包围真空容器中的等离子体产生空间的区域,并优选地具有比真空容器高的电阻率。

5 涂敷膜优选是通过以下方法形成,该方法包括:

在引入源气体之前,向真空容器内部引入含有含硅气体的气体;

在真空容器内的空间中产生等离子体;和

通过等离子体 CVD 形成涂敷膜。

10 硅基膜优选地含有具有 10nm 或更大的根据谢勒 (Scherrer) 公式获得的晶粒半径的晶粒尺寸的微晶。

在形成具有比真空容器电阻率高的电阻率的涂敷膜之后,硅基薄膜的膜形成速率优选地是没有形成这种较高电阻率的涂敷膜情况下的硅基薄膜的膜形成速率的三倍或更多倍。

15 在形成具有比真空容器电阻率高的电阻率的涂敷膜之后,硅基薄膜的膜形成速率优选是 1.0nm/sec 或更高。

该涂敷膜优选具有比硅基膜高的电阻率。

具有比硅基膜高的电阻率的涂敷膜优选含有硅。

含有作为主要成分的含硅气体的气体优选不受卤化硅气体的影响。

卤化硅气体优选含有氟原子和氯原子的至少一种。

20 由硅基膜的晶体成分产生的拉曼 (Raman) 散射强度优选是由非晶成分产生的拉曼散射强度的三或更多倍。

在硅基膜的 X 射线或电子束衍射中,(220) 面的衍射强度的比例优选是总衍射强度的 50% 或更高。

在形成硅基膜时真空容器的内部压力优选为 50mTorr (6.7Pa) 或更高。

25 而且考虑到上述问题,本发明的另一目的是提供以工业实际水平的膜形成速率形成呈现优异光电特性以及甚至在大面积上的优异均匀性的硅薄膜的方法,和采用用这种方法形成的硅基膜的光伏元件。

在本发明中,上述含硅固体优选是具有至少含硅的表面的部件。

30 上述部件优选是至少选自板状硅、硅晶粒和具有涂敷其至少一部分表面的硅膜的固体的一种。

上述衬底优选处于与装配在真空容器中的高频引入部分相对的位置。

上述部件优选放在上述高频引入部分上。

上述卤化硅优选含有氟原子和氯原子的至少一种。

上述硅基膜优选含有具有 20nm 或更大的根据谢勒公式获得的晶粒半径的

5 晶粒尺寸的微晶。

由硅基膜的晶体成分产生的拉曼散射强度优选是由非晶成分产生的拉曼散射强度的三或更多倍。

在硅基膜的 X 射线或电子束衍射中, (220) 面的衍射强度的比例优选是总衍射强度的 70% 或更高。

10 上述含硅固体优选是至少具有含硅表面的部件。

#### 附图说明

图 1 是本发明的光伏元件的示意剖面图;

图 2 是表示用于生产硅基薄膜的淀积膜形成装置和本发明的光伏元件的例子的示意剖面图;

15 图 3 是表示本发明的半导体层的例子的示意剖面图;

图 4 和图 5 是表示本发明的包括硅基薄膜的光伏元件的例子的示意剖面图;

图 6 是表示本发明的光伏元件的示意剖面图;

图 7 是表示用于生产硅基薄膜的淀积膜形成装置和本发明的光伏元件的例子的示意剖面图;

20 图 8 是表示本发明的半导体层的例子的示意剖面图;

图 9 和图 10 是表示包括本发明的硅基薄膜的光伏元件的例子的示意剖面图;

图 11A, 11B, 11C 和 11D 是表示用于硅板的形成方法的例子的示意剖面图;

图 12 是表示一淀积膜形成装置的例子的示意剖面图该装置有一真空容器, 具有一含硅的表面的部件设置于该真空容器中; 和

25 图 13 是表示一淀积膜形成装置的另一例子的示意剖面图该装置有一真空容器, 具有一含硅表面的部件设置于该真空容器中。

#### 具体实施方式

##### (第一实施例)

作为解决上述问题而深入研究的结果, 本发明人已经发现通过以下步骤高速  
30 形成呈现优异的结晶度和结晶特性以及与下层满意粘接的硅基薄膜是可能的:

向真空容器内部引入含有卤化硅和氢的源气体,至少内部的一部分由含硅固体覆盖;和

在真空容器内部的空间中产生等离子体;和

在设置在真空容器内部的衬底上形成硅基膜;

- 5 其中优选含硅固体是形成在包围真空容器中的等离子体产生空间的区域中的涂敷膜,并最好该固体具有比真空容器的电阻率高的电阻率;

其中更优选涂敷膜通过以下方法形成,该方法包括:

在引入源气体之前,向真空容器内部引入含有作为主要成分的含硅气体的气体;

- 10 在真空容器内部的空间中产生等离子体;和

通过等离子体 CVD 形成涂敷膜;和

其中更优选地硅基膜含有具有 10nm 或更大的根据谢勒公式获得的晶粒半径的晶粒尺寸的微晶。

- 15 本发明人还发现,在衬底上含有半导体层的光伏元件中的至少一 i 型半导体层的至少一部分中,使用上面提到的硅基薄膜,低成本形成具有良好的光电转换效率、优异的粘附性和环境忍耐性的光伏元件是可能的,这些半导体层含有至少一组 Pin 结。

上述结构提供以下效果。

- 20 与固相反应相比,通过利用高频的等离子体 CVD 形成含有晶相的硅基薄膜的方法具有较短的处理时间并能够降低处理温度,由此有利于降低成本。通过将该方法应用于包括 pin 结的光伏元件中的大膜厚的 i 型半导体层,尤其更明显地展现了这个效果。更具体地说,存在一特别优选的利用 10MHz-10GHz 的高频的 CVD 形成膜的方法。

- 25 在包括 pin 结的光伏元件中,含有晶相的 i 型半导体层作为基本上用做光吸收层的 i 型半导体层的使用,提供了抑制由在采用非晶材料的情况下遇到的斯塔厄布勒-朗斯基 (Staebler-Wronski) 效应引起的光退化现象的优点。

- 30 另一方面,因为晶界影响多数载流子和少数载流子,业已知道采用含有晶相的硅基薄膜作为 i 型半导体层会使性能退化。为了抑制晶界的影响,减少晶界的密度而增加晶粒尺寸被认为是有效措施之一。在载流子移动方向晶粒尺寸大,并且当载流子移动方向被定义为法面时,根据谢勒公式获得的晶粒半径是 10nm

或更大是特别优选的。根据谢勒公式获得的晶粒半径表示在垂直于任意晶格平面的方向的晶体尺寸，定义为：

$$D=0.9 \times \lambda / (\beta \times \cos \theta)$$

其中 $\lambda$ 是X射线的波长(nm)， $\beta$ 是衍射线的宽度(rad)， $\theta$ 是衍射角(°)。

- 5 增加晶粒尺寸的因素之一是晶体的可定向性增加。以随机晶向进行的膜淀积导致在晶粒生长过程中晶粒互相碰撞，由此产生相对较小的晶粒，但是可以考虑在规定方向的定向生长以抑制晶粒的随机相互碰撞，由此增加晶粒尺寸。而且在具有金刚石结构的结晶硅中，由于(220)面具有最高原子密度和由于在最外部生长面中硅原子的四个键中的三个键与其它硅原子以共价键键合，因此认为采用(220)面作为生长面，形成满意粘附性和环境忍耐性的硅基薄膜是可能的。根据ASTM卡，在非定向结晶硅中，(220)面的衍射强度与从低角侧的11反射的衍射强度的总和的百分比为约23%，因此具有衍射强度超过23%的(220)面的百分比的任何结构被定向在这个面的方向。

- 15 在采用含有卤化硅和氢的源气体的高频等离子体CVD中，在等离子体中产生多种活性物质。等离子体中的各种活性物质包括原子、原子团、离子和分子，如 $\text{SiX}_n\text{H}_m$  ( $0 \leq n, m \leq 4$ )、HX、X、H等，其中X表示卤素原子。这个系统包括，除用于硅基薄膜的淀积之外还用于刻蚀的活性物质，因此通过在膜表面具有相对低的键合强度的Si-Si键的刻蚀，进行膜淀积，由此可以形成呈现高结晶性和低非晶区域百分比的硅基薄膜。

- 20 而且，由于(220)面以如前所述的，高键合强度生长，因此认为可以通过用有效方式进行刻蚀，形成其中(220)面选择地构成生长面的晶相是可能的。而且，由于刻蚀通过化学键的断开而产生原子团以加速结构松弛，因此认为以较低处理温度形成好质量的硅基薄膜由此便于成本降低是可能的。

- 25 作为关于抑制由于斯塔厄布勒-朗斯基效应产生的光退化现象和晶界密度的减少的深入研究的结果，本发明人已经发现，由于结晶成分(通常在 $520\text{cm}^{-1}$ 左右)产生的拉曼散射强度优选是由于非晶相(通常在 $480\text{cm}^{-1}$ 左右)产生的拉曼散射强度的三倍或更多倍，并且在(220)面衍射强度的百分比是总衍射强度的50%或更大的结构中进一步有利地增强了上述效应。

- 30 采用含有卤化硅和氢的源气体的高频等离子体CVD包括如上所述的，淀积和刻蚀的互相矛盾的反应，因此为了实现高速膜形成，等离子体处理的控制是

重要的技术问题。业已考虑向卤化硅中添加氢以形成包括氢的卤化硅烷如  $\text{SiX}_2\text{H}$ 、 $\text{SiXH}_2$  等的活性物质，但是为了形成这种活性物质，可以考虑 需要在  $\text{SiX}_4$  和氢原子团之间的有源反应工艺。而且，氢原子团被认为可加速淀积膜中的多余 X 原子的断裂并在生长面附近扩散，由此加速结构松弛和提高结晶性能。

- 5 因此，为了在高速淀积中实现高质量的晶相，在衬底附近存在大量氢原子团被认为是很重要的。

- 用于膜形成的真空容器一般由在接地状态使用的如不锈钢的金属构成。在包围真空容器的等离子体产生空间的区域中，形成电阻率比真空容器高的涂敷膜之后，在采用含有卤化硅和氢的源气体的高频 CVD 中产生等离子体的情况下，  
10 电子淀积率变得相对高些，这是因为与采用含有卤化硅和氢的源气体的高频等离子体 CVD 的情况相比，等离子体包围区域是高电阻的，其中等离子体产生在等离子体被低电阻的金属材料包围的状态中产生，由此在真空容器附近可能形成相对较大电场的鞘层。在后种情况下，由于包括上述等离子体电位的形成鞘层，因此在真空容器附近如氢离子阳离子的密度增加并且在鞘层区域中其动能  
15 增加，因而活性物质的相互作用在真空容器变得更加活泼，由此提高在真空容器附近的氢原子团的相对密度。为增加真空容器内部的氢原子团的量，可以想到一种增加源气体中的氢的量方法，但是在形成具有比真空容器高的电阻率的涂敷膜之后，通过采用含有卤化硅和氢的源气体的高频等离子体 CVD 产生等离子体的方法，可以只增加鞘层区域附近的氢等离子体的密度，由此获得远高于  
20 在增加源气体中的氢量的方法中得到的效果。

- 通过向具有这种高氢原子团密度的等离子体分布的气氛中引入上述衬底，特别在衬底的引入位置处于真空容器内壁附近的情况下，认为通过高速淀积形成高质量的晶相硅基薄膜是可能的。特别显著的是增加淀积率的效果，并且在金属材料包围等离子体形成空间的情况下，即使在由于刻蚀反应而不是淀积反应  
25 占优势的等离子体状态而没有淀积硅基薄膜的膜形成条件下，或者在以非常低的淀积率的膜形成条件下，通过在形成具有比真空容器高的电阻率的涂敷膜之后产生等离子体，可以以足够高的淀积率（1.0nm/sec 或更高）形成硅基薄膜。因而，这使得形成在金属材料包围等离子体产生区的条件下不能实现的硅基薄膜成为可能。

- 30 考虑到在形成硅基薄膜时从上述涂敷膜中去气的影响，这个涂敷膜优选由与

- 淀积膜的成分相同的硅构成。该涂敷膜可以通过与硅基薄膜的形成类似的高频等离子体 CVD 形成。优选在通过采用含有含硅气体如  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、或  $\text{SiF}_4$  作为主要成分的涂敷膜形成气体的大淀积效应的条件下进行涂敷膜的形成。可以用如  $\text{H}_2$  或  $\text{He}$  的稀释气体添加含硅气体。涂敷膜形成气体优选没有卤化硅气体，
- 5 因为涂敷膜可以高速形成。

- 为了在衬底附近增强增加氢等离子体密度的效果，涂敷膜优选具有比真空容器高的电阻率同时比硅基薄膜高的电阻率。为了实现比硅基薄膜高的涂敷膜的电阻率，优选采用在非晶相中形成涂敷膜的方法、通过晶相和非晶相的混合形成涂敷膜的方法、在比硅基薄膜的结晶度低的结晶度的晶相中形成涂敷膜的方法、
- 10 或向涂敷膜形成气体中添加少量氧的方法。为在晶相和非晶相的混合物中或在结晶度比硅基薄膜低的晶相中形成非晶相的涂敷膜，在膜形成气体含有如  $\text{SiH}_4$  或  $\text{Si}_2\text{H}_6$  硅烷基气体的情况中，例如可采用减小稀释气体的流率的方法。在比形成硅基薄膜低的温度下形成涂敷膜也是有效的。然而，为了在包围真空容器中的等离子体产生空间的区域中形成好粘性的涂敷膜，优选将真空容器中的
- 15 包围等离子体产生空间的区域加热到某种程度。更具体地说，优选使包围真空容器中的等离子体产生空间的区域保持在从  $50^\circ\text{C}$  到  $400^\circ\text{C}$  范围并比形成硅基薄膜的衬底温度低的温度。而且，考虑到通过补偿悬挂键或通过加速结构松弛可以在包围真空容器中的等离子体产生空间的区域中形成良好粘附性的涂敷膜，涂敷膜优选含有适量的氢。涂敷膜的氢含量优选在 5-40 原子%的范围内。
- 20 形成上述涂敷膜的另一效果可能在于用于加速淀积反应的催化效应。这个效应的细节还不是很清楚的，可以假定是降低了被吸收在涂敷膜中的未反应分子和原子团之间的键合力和通过这种效应的连锁反应降低了淀积反应的激活能量。

- 为实现高速膜形成，增加供电功率是有效的，由此提高源气体的分解效应，
- 25 但是这种供电功率的增加可能导致过量的离子产生。由于离子被鞘区中的静电吸引力加速，例如，通过离子与淀积膜的碰撞使晶格变形，或通过淀积膜中产生空位，这些过量的离子妨碍高质量硅基薄膜的形成，并且还可能导致有害影响，如使与下层的粘附性或环境忍耐性退化。如果在高压条件下产生等离子体，等离子体中的离子增加了与其它离子和活性物质碰撞的机会，由此可能减少与衬底碰撞的离子并激活在衬底表面附近的氢原子团的反应。作为深入研究
- 30

的结果, 本发明人已经发现, 为了高速形成好的定向及结晶度的高质量的硅基薄膜, 特别考虑到减少离子损伤的效果, 压力优选在 50mTorr (6.7Pa) 或更高, 更优选为 750 mTorr (100Pa) 或更高。

下面将说明本发明光伏元件的构成。

- 5 图 1 是表示本发明的光伏元件的例子的示意剖面图, 其中示出了衬底 101, 半导体层 102、第二透明导电层 103、和电流收集电极 104。还示出了支撑部件 101-1、金属层 101-2、第一透明导电层 101-3 它们是衬底 101 的主要构成部分。

(支撑部件)

- 10 作为支撑部件 101-1, 可采用有利地由金属、树脂材料、陶瓷、半导体材料等构成的平板状或片状部件。该支撑部件可具有精细不规则物的表面。而且, 可采用透明衬底以实现光通过支撑部件进入的构型。并且, 该支撑部件可构形为长形, 以便通过滚轧工艺进行连续膜形成。特别是, 柔性材料如不锈钢或聚酰亚胺等用做支撑部件 101-1 是有利的。

(金属层)

- 15 金属层 101-2 具有作为电极的功能和作为反射层的功能, 反射层反射到达支撑部件 101-1 的光以便在半导体层 102 中再利用。该金属层可优选含 Al、Cu、Ag、CuMg、AlSi 等。并可优选通过蒸发、溅射、电淀积、印刷等方法形成。金属层 101-2 优选具有带有不规则性的表面。通过这种方式, 使得延长在半导体层 102 中的反射光的光学路径长度并增加短路电流成为可能。在支撑部件 20 101-1 导电的情况下, 可省略金属层 101-2。

(第一透明导电层)

- 第一透明导电层 101-3 具有增加入射光和反射光的随机反射并延长在半导体层 102 中的光学路径长度的功能。还具有防止金属层 101-2 的成分扩散或迁移到半导体 102 中由此在光伏元件中产生分路的功能。还具有合适的电阻, 由此 25 防止由缺陷如半导体层中的针孔产生的短路。此外, 第一透明导电层 101-3 优选具有带有与金属层 101-2 情况类似的不规则的表面。第一透明导电层 101-3 优选含有如 ZnO 或 ITO 导电氧化物, 并优选通过蒸发、溅射、CVD、或电淀积形成。这种导电氧化物可以用改变导电性的物质添加。

氧化锌层优选通过溅射、电淀积等形成。

- 30 在通过溅射形成氧化锌膜的情况下, 条件显著地受溅射方法、采用的气体的

种类和其流率、内部压力、供应的电功率、膜形成率、衬底温度等的影响。例如，在通过采用氧化锌靶的 DC 磁控溅射形成氧化锌膜的情况下，采用的气体可以是，例如 Ar、Ne、Kr、Xe、Hg 或 O<sub>2</sub>，流率根据装置尺寸和气体排放率而改变，但是在膜形成空间具有 20 升的情况下，流率优选在 1-100sccm 范围内。

5 而且，在膜形成时的内部压力优选在  $1 \times 10^{-4}$  Torr (  $133 \times 10^{-4}$  Pa ) 到 0.1 Torr ( 13 Pa ) 的范围内。输送的电功率取决于靶的尺寸，但是在靶具有 15cm 的直径的情况下，优选在 10W-100kW 的范围内。并且，衬底温度具有可变的取决于膜形成率优选范围，但是在 1  $\mu$ m/hour 的膜形成率的情况下，优选在 70℃-450℃ 的范围内。

- 10 此外，在通过电淀积形成氧化锌膜的情况下，优选在防腐蚀容器中采用含有硝酸根离子和锌离子的水溶液。硝酸根和锌离子的浓度优选在 0.001-0.1mol/liter 范围内，更优选在 0.01-0.5mol/liter 范围内，最优选在 0.1-0.25 mol/liter 范围内。不特别限制用于硝酸根和锌离子的输送源，并且可以是例如构成两种离子输送源的硝酸锌或构成硝酸根离子输送源的可溶于水的硝酸盐如硝酸铵和形成锌离子
- 15 子输送源的锌盐如硫酸锌的混合物。

- 还优选向这种水溶液中添加用于抑制不正常生长和提高粘附性能的碳氢化合物。碳氢化合物的类型不特别限制，但是可以是如葡萄糖或果糖的单糖、如麦芽糖或蔗糖的双糖、如糊精或淀粉的多糖、或其混合物。水溶液中的碳氢化合物的量根据碳氢化合物的种类可以变化，但是一般优选在 0.001-300g/liter 范
- 20 围内，更优选在 0.005-100 g/liter 范围内，最优选在 0.01-60 g/liter 范围内。

在通过电淀积形成氧化锌的情况下，优选由要淀积氧化锌膜的支撑部件构成阴极，由前述水溶液中的锌、铂或碳构成阳极。流过负载电阻器的电流密度优选在 10mA/dm<sup>2</sup>-10A/dm<sup>2</sup> 范围内。

(衬底)

- 25 利用上述方法，根据需要在支撑部件 101-1 上淀积金属层 101-2 和第一透明导电层 101-3，由此形成衬底 101。而且，为了便于元件的集成，衬底 101 可以提供有绝缘层，作为中间层。

(半导体层)

- 本发明的硅基薄膜和半导体层 102 主要由非晶相、晶相或混合相的 Si 构成。
- 30 Si 可以用 Si 与 C 或 Ge 的合金代替。半导体层 102 也含有氢和/或卤素原子，更

可取的含量为 0.1-40 原子%。半导体层 102 还可以含有氧、氮等。

通过分别含有周期表中的 III 族或 V 族元素,半导体层可以制成 p 型或 n 型。作为电特性,这种 p 型或 n 型层优选具有 0.2eV 或更少、最佳为 0.1eV 或更少的激发能量。而且,比电阻优选为 100Ωcm 或更少,最佳为 1Ωcm 或更少。在  
5 叠层单元(带有多个 pin 结的光伏元件)的情况下,优选在更靠近光进入侧的 pin 结的 i 型半导体层中的带隙较宽,并随着 pin 结远离光进入侧而变窄。在 i 型层内部,带隙的最小值优选位于相对于 i 型层的厚度中心的 p 型层一侧。

在光进入侧的掺杂层(p 型或 n 型层)有利地由具有低光吸收性的结晶半导体或具有宽带隙的半导体构成。作为带有由 i 型硅基半导体层的组合构成的 pin  
10 结的两个叠层组的叠层单元,从光进入侧说起,该叠层单元可以由(非晶半导体层,含有晶相的半导体层)和(含有晶相的半导体层,含有晶相的半导体层)构成。

而且,作为带有由 i 型硅基半导体层的组合构成的三组 pin 结的叠层单元的例子,按照从光进入侧的顺序,该叠层单元可由(非晶半导体层,非晶半导体  
15 层,含有晶相的半导体层)、(非晶半导体层,含有晶相的半导体层,含有晶相的半导体层)、和(含有晶相的半导体层,含有晶相的半导体层,含有晶相的半导体层)构成。i 型半导体层优选具有光(630nm)的  $5000\text{cm}^{-1}$  或更高的光吸收系数、在太阳能模拟器(AM 1.5,  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ )的光照射下的  $10 \times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}$  或更高的光电导( $\sigma_p$ )、 $10 \times 10^{-6}\text{S}/\text{cm}$  或更低的暗导电、以及通过恒定光电流方  
20 法(CPM)得到的 55meV 或更低的 Urbach 能量。还可以采用稍微有一点 p 型或 n 型的 i 型半导体层。

下面将进一步说明作为本发明的构成部分的半导体层 102。图 3 是表示在本发明的光伏元件例子中具有一组 pin 结的半导体层 102 的示意剖面图,其中半导体层 102 由具有第一导电类型并含有晶相的 i 型半导体层 102-1、含有晶相并  
25 由本发明的硅基薄膜构成的 i 型半导体层 102-2、和具有第二导电类型的非单晶半导体层 102-3 堆叠而成。在具有多组 pin 结的半导体的情况下,其中至少一个优选具有上述构型。而且,在由本发明的硅基薄膜构成的含有晶相的 i 型半导体层 102-2 和具有任一导电类型的半导体层之间放入非晶层。

(形成半导体层的方法)

30 高频等离子体 CVD 工艺适合于形成本发明的硅基薄膜和半导体层 102。下

面将说明通过高频等离子体 CVD 形成半导体层 102 的程序的一个例子:

- (1) 将可以被抽空的半导体形成真空容器的内部设定为预定淀积压力;
- (2) 向淀积室内如源气体、稀释气体等的, 引入气体, 并且在由真空泵抽空的条件下, 淀积室内部设定在预定淀积压强;
- 5 (3) 通过加热器将衬底 101 设定在预定温度下;
- (4) 向淀积室引入由高频源振荡产生的高频波。向淀积室内的引入可通过用波导管引导高频波并通过由氧化铝陶瓷等构成的介电窗口将其引入淀积室, 或用同轴电缆引导高频波并通过金属电极将其引入淀积室而实现; 和
- (5) 在淀积室中产生等离子体, 以便分解源气体, 由此在定位于淀积室的
- 10 衬底 101 上形成淀积膜。如果需要, 这个程序可以重复多次, 以便形成半导体层 102。

例如, 用于本发明的硅基薄膜和半导体层 102 的优选形成条件包括: 在淀积室中的衬底温度为  $100-450^{\circ}\text{C}$ , 压力为  $0.5\text{mTorr}(67\text{mPa})$  到  $10\text{Torr}(1.3 \times 10^3\text{Pa})$ , 高频功率密度为  $0.001-1\text{W}/\text{cm}^3$  (输送的电功率/淀积室体积)。

- 15 作为用于形成本发明的硅基薄膜和半导体层 102 的源气体, 可以采用含有硅原子的可气化化合物, 如  $\text{SiH}_4$ 、或  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , 或者如  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$  或  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  硅卤化物, 在室温下为气相的化合物从气体容器输送, 通过用惰性气体产生气泡使用液相的化合物。来形成合金基膜的情况下, 期望向源气体中添加含有 Ge 或 C 的如  $\text{GeH}_4$  或  $\text{CH}_4$  可气化化合物。

- 20 优选在用稀释气体稀释的条件下, 向淀积室中引入源气体, 稀释气体可以是  $\text{H}_2$  或 He。并且, 含有氮、氧等的可气化化合物可添加到源气体或稀释气体中。为获得 p 型半导体层, 可采用如  $\text{B}_2\text{H}_6$  或  $\text{BF}_3$  掺杂气体。而且, 为得到 n 型半导体层, 可采用如  $\text{PH}_3$  或  $\text{PF}_3$  掺杂气体。在淀积晶相薄膜或具有低光吸收率或具有如 SiC 宽带隙的层的情况下, 增加稀释气体相对于源气体的比例和引入相对
- 25 高的功率密度的高频波是更可取的。

- 并且, 在形成本发明的硅基薄膜之前, 真空容器内在包围等离子体产生空间的区域中形成电阻率比半导体形成真空容器的电阻率高的涂敷膜。这个涂敷膜可有利地通过与半导体层 102 的情况类似的高频等离子体 CVD 工艺形成。为了在半导体形成真空容器附近形成具有大电场的鞘层, 涂敷膜优选具有  $1\mu\text{m}$  或
- 30 更大的厚度。

用于形成涂敷膜的涂敷膜形成气体优选主要由具有大淀积效应并带有如  $H_2$  或 He 稀释气体的如  $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$  或  $SiF_4$  含硅气体构成。如上所述,涂敷膜可以是非晶相、晶相或含有晶相和非晶相的混合相。

#### (第二透明导电层)

- 5 第二透明导电层 103 构成光进入侧的电极,并且还可以用做具有可适当调整的膜厚的防反射膜。要求第二透明导电层具有在半导体层 102 可吸收的波长区域中的高透射率和低电阻率。在 550nm 的透射率优选为 80%或更高,更优选为 85%或更高。电阻率优选为  $5 \times 10^{-3} \Omega cm$  或更低,更优选为  $1 \times 10^{-3} \Omega cm$  或更低。
- 10 第二透明导电层 103 可优选由 ITO、ZnO 或  $In_2O_3$  构成,并且优选通过蒸发、CVD、喷涂、旋涂、或浸涂形成。用于改变电导性的物质可添加到上述材料中。

#### (集流电极)

- 为了提高电流收集效率,在透明电极 103 上装备集流电极 104。它可以优选
- 15 通过用掩模溅射在电极图形中形成金属的方法、印刷导电膏或焊料膏的方法、或用导电膏固定金属线的方法而形成。

如果需要,可以在光伏元件的两侧形成保护层。而且,在光伏元件的表面(光进入侧和相反侧)可采用如钢板的增强部件。

- 下面将说明本发明的例子,将太阳能电池作为光伏元件的例子,但是这些例子决不限制本发明的范围。
- 20

#### [实施例 1]

利用图 2 中所示的淀积膜形成装置 201 通过下列程序形成硅基薄膜。

- 图 2 是表示用于形成本发明的硅基薄膜和光伏元件的淀积膜形成装置的例子
- 25 的示意剖面图。图 2 中所示的淀积膜形成装置 201 由衬底馈送箱 202、半导体形成真空容器 211-216、和衬底卷起箱 203 通过气门 221-227 互相连接而成。在淀积膜形成装置 201 中,带形导电衬底 204 设置成穿过容器和气门。带形导电衬底 204 是从提供在衬底馈送箱 202 中的线轴馈送的,并在衬底卷起箱 203 中的另一线轴上被卷起。

- 半导体形成真空容器 211-216 分别提供有淀积室,其中来自高频源 251-256
- 30 的高频电功率施加于高频引入部分 241-246 以产生辉光放电,由此分解源气体,

并在导电衬底 204 上沉积半导体层。半导体形成真空容器 211-216 还分别提供有气体引入管 231-236, 用于引入源气体和稀释气体。

图 2 中所示的淀积膜形成装置 201 提供有六个半导体形成真空容器, 但是在下列例子中, 不需要在所有容器中产生辉光放电, 并且根据要形成的光伏元件的层结构在每个容器中可选择存在或不存在辉光放电。而且, 每个半导体形成真空容器提供有膜形成区调整板 (图中未示出), 用于调整在每个淀积室中的导电衬底 204 和放电空间之间的接触面积, 在每个容器中形成的半导体膜的厚度可以通过调整这个调整板而调整。

首先, 充分脱脂和漂洗由不锈钢板 (SUS430BA) 构成的带形衬底 (宽度为 40cm, 长度为 200m, 厚度为 0.125mm), 然后安装在图中未示出的连续溅射装置中, 并且进行采用 Ag 靶的厚度为 100nm 的薄 Ag 膜的溅射。然后, 采用 ZnO 靶, 在薄 Ag 膜上溅射厚度为 1.2  $\mu\text{m}$  的薄 ZnO 膜, 由此形成带形导电衬底 204。

然后, 将在线轴上卷绕的导电衬底 204 安装在衬底馈送箱 202 中, 之后穿入入口侧的气门、半导体形成真空容器 211-216 和出口侧的气门到达衬底卷起箱 203, 并进行张力控制, 因此衬底 204 不松散。随后, 衬底馈送箱 202、半导体形成真空容器 211-216 和衬底卷起箱 203 被图中未示出的包括真空泵的抽气系统充分抽空到  $5 \times 10^{-6}\text{Torr}$  ( $6.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ) 或更低。

然后, 在抽气系统工作的条件下, 通过气体引入管 232 向半导体形成真空容器 212 中以 30sccm 引入  $\text{SiH}_4$ 、以 500sccm 引入  $\text{H}_2$  作为涂敷膜形成气体。

并且, 从气体引入管向除了容器 212 之外的半导体形成真空容器中以 200sccm 输送  $\text{H}_2$  气, 并同时从图中未示出的门气输送管向每个气门以 500sccm 输送作为门气的  $\text{H}_2$ 。在这个状态下, 调整抽气系统的抽气功率, 以便将半导体形成真空器 212 内的压力调节到 200mTorr (27Pa)。

当半导体形成真空容器 212 内的压力稳定时, 从高频源 252 向真空容器 212 的高频引入部分 242 引入频率是 60MHz 和功率密度是  $100\text{mW}/\text{cm}^3$  的高频电功率, 包围真空容器中的等离子体产生空间的区域保持在  $150^\circ\text{C}$ , 以便在半导体形成真空容器 212 的淀积室中产生辉光放电, 由此在包围真空容器中的等离子体产生空间的区域中形成非晶硅的涂敷膜。该涂敷膜在距离高频引入部分 242 最远的部分 (最薄部分) 的厚度为  $2\mu\text{m}$ 。

形成涂敷膜之后, 停止引入高频和涂敷膜形成气体。随后, 从气体引入管

232 向半导体形成真空容器 212 中输送源气体。而且,与膜形成类似,从气体引入管向除了容器 212 之外的半导体形成真空容器以 200sccm 流率输送  $H_2$  气,并同时从图中未示出的门气输送管向每个气门以 500sccm 输送  $H_2$  气,作为门气。在这个状态下,调整抽气系统的抽气功率,以便将半导体形成真空器 212 内的  
5 压力调节到期望值。形成条件示于表 1 中。

当半导体形成真空容器 212 的内部压强稳定时,开始从衬底馈送箱 202 向衬底卷起箱 203 馈送导电衬底 204。

然后,从高频源 252 向真空容器 212 的高频引入部分 242 引入高频电功率,并在半导体形成真空容器 212 的淀积室中产生辉光放电,由此在导电衬底 204  
10 上形成硅基薄膜(例 1)。在这个操作中,从高频引入部分 242 向真空容器 212 引入频率为 60MHz 和功率密度为  $400mW/cm^3$  的高频电功率。

然后,半导体形成真空容器 212 中的与等离子体相邻的区域受到研磨(hone)以除去淀积膜,除了没有进行涂敷膜形成之外,在与例 1 相同的条件下,在半导体形成真空容器 212 的淀积室内产生辉光放电,这个状态保持与例 1 相同的  
15 时间(对比例 1)。

在例 1 的衬底上形成厚度为  $1.5\mu m$  的硅基薄膜,但是在对比例 1 中没有在衬底上形成硅基薄膜。在 X 射线衍射装置中用 CuK $\alpha$  线对例 1 中形成的硅基薄膜进行衍射峰值测量,研究(220)衍射强度相对于总衍射强度的比例。而且,从(220)反射的衍射峰的半峰值确定根据谢勒公式获得的晶粒半径。结果,  
20 (220)衍射强度相对于总衍射强度的比例为 90%,根据谢勒公式获得的晶粒半径为 40nm。并且对例 1 中制备的硅基薄膜进行拉曼散射光谱测量,用于研究在  $520cm^{-1}$  附近(来自晶体成分)和在  $480cm^{-1}$  附近(来自非晶成分)之间的拉曼强度的比例。结果是,从晶体成分得到的拉曼散射强度是从非晶成分得到的拉曼散射强度的 20 倍。

25 这些结果表明例 1 的条件可以淀积在对比例 1 中不能淀积的硅基薄膜,在例 1 中形成的硅基薄膜在(220)面的取向晶粒尺寸、结晶度方面是优异的,而且用于硅基薄膜的本发明的形成方法具有优异特征。

#### (例 2)

利用图 2 中所示的淀积膜形成装置 201 通过下列程序形成硅基薄膜。

30 与例 1 类似制备带状导电衬底 204 并安装在淀积膜形成装置 201 中,并利用

图中未示出的包括真空泵的抽气系统将衬底馈送箱 202、半导体形成真空容器 211-216 和衬底卷起箱 203 充分抽空到  $5 \times 10^{-6}$  Torr ( $6.7 \times 10^{-4}$  Pa) 或更低。

然后,在抽气系统的工作的条件下,通过气体引入管 232 向半导体形成真空容器 212 以 30sccm 引入  $\text{SiH}_4$ ,以 500sccm 引入  $\text{H}_2$  作为涂敷膜形成气体。

- 5 并且,从气体引入管向除了容器 212 以外的半导体形成真空容器以 200sccm 的流率输送  $\text{H}_2$  气,并同时从图中未示出的门气输送管向每个气门以 500sccm 的流率输送  $\text{H}_2$ ,作为门气。在这个状态下,调整抽气系统的抽气功率,以便将半导体形成真空器 212 内的压强调节到 200mTorr (27Pa)。

- 10 当半导体形成真空容器 212 内的压强稳定时,从高频源 252 向真空容器 212 的高频引入部分 242 引入频率为 60MHz 以及功率密度为  $100\text{mW}/\text{cm}^3$  的高频电功率,包围真空容器中的等离子体产生空间的区域保持在  $150^\circ\text{C}$ ,以便在半导体形成真空容器 212 的淀积室中产生辉光放电,由此在包围真空容器中的等离子体产生空间的区域中形成非晶硅的涂敷膜。该涂敷膜在距离高频引入部分 242 最远的部分(最薄部分)的厚度为  $2\mu\text{m}$ 。

- 15 形成涂敷膜之后,停止引入高频和涂敷膜形成气体。随后,从气体引入管 232 向半导体形成真空容器 212 中输送源气体。而且,类似于涂敷膜形成中的情况,从气体引入管向容器 212 之外的半导体形成真空容器以 200sccm 输送  $\text{H}_2$  气,并同时从图中未示出的门气输送管向每个气门以 500sccm 的流率输送  $\text{H}_2$  气,作为门气。在这个状态下,调整抽气系统的抽气功率,以便将半导体形成真空器 212 内的压强调节到所希望的值。形成条件示于表 2 中。

当半导体形成真空容器 212 的内部压力稳定时,开始从衬底馈送箱 202 向衬底卷起箱 203 馈送导电衬底 204。

- 25 然后,从高频源 252 向真空容器 212 的高频引入部分 242 引入高频电功率,并在半导体形成真空容器 212 的淀积室中产生辉光放电,由此在导电衬底 204 上形成硅基薄膜(例 2)。在这个操作中,从高频引入部分 242 向真空容器 212 引入频率为 60MHz 以及功率密度为  $300\text{mW}/\text{cm}^3$  的高频电功率。

- 30 然后,邻近半导体形成真空容器 212 中的等离子体的区域受到研磨(honing)以除去淀积的膜,除了没有进行涂敷膜形成之外,在与例 1 相同的条件下,在半导体形成真空容器 212 的淀积室内产生辉光放电,这个状态保持与例 1 相同的时间(对比例 2)。

在例2的衬底上形成厚度为 $2.0\mu\text{m}$ 的硅基薄膜,但是在对比例2中厚度为 $0.3\mu\text{m}$ 的硅基薄膜在衬底形成。在X射线衍射装置中用 $\text{CuK}\alpha$ 线对例2和对比例2中形成的硅基薄膜进行衍射峰值测量,研究(220)衍射强度相对于总衍射强度的比例。而且,从(220)反射的衍射的半峰值确定根据谢勒公式获得的晶粒半径。并且对例2和对比例2中制备的硅基薄膜进行拉曼散射光谱测量,用于研究在 $520\text{cm}^{-1}$ 附近(来自晶体成分)和在 $480\text{cm}^{-1}$ 附近(来自非晶成分)之间的拉曼强度的比例。结果示于表3中。

这些结果表明例2的条件可以比对比例2的条件更快地淀积硅基薄膜,并且例2中形成的硅基薄膜在(220)面的取向、晶粒尺寸、结晶度方面上是优异的,而且用于硅基薄膜的本发明的形成方法具有优异特征。

### (例3)

利用图2所示的淀积膜形成装置201通过下列程序形成示于图4的pin型光伏元件。图4是表示包括本发明的硅基薄膜的光伏元件的例子的示意剖面图,其中与图1中相同的部件用相同的标记表示,并且不再进一步说明。这个光伏元件的半导体层由非晶n型半导体层102-1A、含有晶相的i型半导体层102-2和微晶p型半导体层102-3A构成。这样,这个光伏元件就是所谓的pin型单元光伏元件。

与例1类似制备带状导电衬底204并安装在淀积膜形成装置201中,并利用图中未示出的包括真空泵的抽气系统将衬底馈送箱202、半导体形成真空容器211-216和衬底卷起箱203充分抽空到 $5\times 10^{-6}\text{Torr}$ ( $6.7\times 10^{-4}\text{Pa}$ )或更低。

然后,在抽气系统的工作的条件下,通过气体引入管232向半导体形成真空容器212以30sccm流率引入 $\text{SiH}_4$ ,以500sccm流率引入 $\text{H}_2$ 。

并且,从气体引入管向除了容器212以外的半导体形成真空容器以200sccm的流率输送 $\text{H}_2$ 气,并从图中未示出的门气输送管同时向每个气门以500sccm流率输送 $\text{H}_2$ ,作为门气。在这个状态下,调整抽气系统的抽气功率,以便将半导体形成真空器212内的压强调节到200mTorr(27Pa)。

当半导体形成真空容器212内的压强稳定时,从高频源252向真空容器212的高频引入部分242引入频率为60MHz以及功率密度为 $100\text{mW}/\text{cm}^3$ 的高频电功率,包围真空容器中的等离子体产生空间的区域保持在 $150^\circ\text{C}$ ,以便在半导体形成真空容器212的淀积室中产生辉光放电,由此在包围真空容器中的等离

子体产生空间的区域中形成非晶硅的涂敷膜。该涂敷膜在距离高频引入部分 242 最远的部分（最薄部分）的厚度为  $2\mu\text{m}$ 。

然后，在抽气系统工作的条件下，通过气体引入管 231-233 向半导体形成真空容器 211-213 引入源气体和稀释气体。

- 5 从气体引入管向除了容器 211-213 以外的半导体形成真空容器以 200sccm 的流率输送  $\text{H}_2$  气，并同时从图中未示出的门气输送管向每个气门以 500sccm 的流率输送  $\text{H}_2$  气，作为门气。在这个状态下，调整抽气系统的抽气功率，以便将半导体形成真空器 211-213 内的压强调节到所希望的值。形成条件示于表 4 中。

- 10 当半导体形成真空容器 211-213 的内部压强稳定时，开始从衬底馈送箱 202 向衬底卷起箱 203 馈送导电衬底 204。

- 然后，从高频源 251-253 向真空容器 211-213 的高频引入部分 241-243 引入高频电功率，在半导体形成真空容器 211-213 的淀积室中产生辉光放电，由此在导电衬底 204 上形成非晶 n 型半导体层（30nm 厚）、含有晶相的 i 型半导体层（ $1.5\mu\text{m}$ ）和微晶 p 型半导体层（10nm 厚），因此完成光伏元件。在这个操作  
15 中，通过高频引入部分 241 将频率为 13.56 以及功率密度为  $5\text{mW}/\text{cm}^3$  的高频功率引入到真空容器 211，通过高频引入部分 242 将频率为 60MHz 以及功率密度为  $300\text{mW}/\text{cm}^3$  的高频电功率引入到真空容器 212，并通过高频引入部分 243 将频率为 13.56MHz 和功率密度为  $30\text{mW}/\text{cm}^3$  的高频电功率引入到真空容器 213。然后，采用图中未示出的连续组件形成装置将如此形成的带状光伏元件形成为  
20  $36\text{cm} \times 22\text{cm}$  的太阳能电池组件（例 3）。

- 然后，邻近半导体形成真空容器 212 中的等离子体的区域受到研磨以除去淀积膜，除了没有进行涂敷膜形成之外，在与例 3 相同的方式制备 pin 型单个单元光伏元件，并且用与例 3 相同的方式形成太阳能电池组件（比较例 3）。在这个操作中，由于在形成 i 型半导体层时，对比例 3 中的淀积率比例 3 中的淀积率低，  
25 因此通过增加孔的长度获得相同的膜厚。

用太阳能模拟器（AM 1.5,  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ）测量例 3 和对比例 3 中制备的太阳能电池组件的光电转换效率。当例 3 的太阳能电池组件的光电转换效率标准化为 1 时，对比例 3 的光电转换效率为 0.85。

- 而且，用十字切割带测试（切口之间的间隙为 1mm，总数为 100 方格）研  
30 究导电衬底与半导体层之间的粘附性能。而且通过保持太阳能电池组件在温度

为 85° C 和湿度为 85% 的黑暗地方 30 分钟, 然后通过 70 分钟以上的时间将温度降低到 -20℃ 时间并保持这个温度 30 分钟, 之后通过 70 分钟返回到 85℃ 的温度和 85% 的湿度并重复这个循环 100 次, 并且再次测量光电转换效率, 由此观察光电转换效率变化的周期性温度-湿度测试, 这是在测量初始光电转换效率之前进行的。而且, 通过对太阳能电池组件进行用 AM 1.5 和 100mW/cm<sup>3</sup> 的太阳能模拟光在 50℃ 照射 500 小时, 和通过再次测量光电转换效率, 进行光退化测试中的光电转换效率的变化测量, 这是在初始光电转换效率测量之前进行的。得到的结果示于表 5 中。

前述结果表明包括本发明的光伏元件的太阳能电池组件具有优异的特征。

#### 10 (例 4)

图 5 所示的光伏元件是利用图 2 所示的淀积膜形成装置 201 通过以下程序形成的。图 5 是表示包括本发明的硅基薄膜的光伏元件的例子的示意剖面图, 其中与图 1 中相同的部件用相同的标号表示, 并且不再进一步说明。这个光伏元件的半导体层由非晶 n 型半导体层 102-1A、含有晶相的 i 型半导体层 102-2、微晶 p 型半导体层 102-3A、非晶 n 型半导体层 102-4、非晶 i 型半导体层 102-5 和微晶 p 型半导体层 102-6 构成。这样, 这一光伏元件就是所谓的 pin 型双单元光伏元件。

与例 1 类似制备带状导电衬底 204, 并安装在淀积膜形成装置 201 中, 利用图中未示出的包括真空泵的抽气系统将衬底馈送箱 202、半导体形成真空容器 20 211-216 和衬底卷起箱 203 充分抽空到  $5 \times 10^{-6}$  Torr ( $6.7 \times 10^{-4}$  Pa) 或更低。

然后, 在抽气系统的工作下, 通过气体引入管 232 向半导体形成真空容器 212 以 30sccm 流率引入 SiH<sub>4</sub>, 和以 500sccm 流率引入 H<sub>2</sub> 作为涂敷膜形成气体。

并且, 从气体引入管向除了容器 212 以外的半导体形成真空容器以 200sccm 流率输送 H<sub>2</sub> 气, 并从图中未示出的门气输送管向每个气门以 500sccm 输送 H<sub>2</sub>, 25 作为门气。在这个状态下, 调整抽气系统的抽气功率, 以便将半导体形成真空容器 212 内的压力调节到 200mTorr (27Pa)。

当半导体形成真空容器 212 内的压强稳定时, 从高频源 252 向真空容器 212 的高频引入部分 242 引入频率为 60MHz 以及功率密度为 100mW/cm<sup>3</sup> 的高频电功率, 包围真空容器中的等离子体产生空间的区域保持在 150° C, 以便在半导体形成真空容器 212 的淀积室中产生辉光放电, 由此在包围真空容器中的等离 30

子体产生空间的区域中形成非晶硅的涂敷膜。该涂敷膜在距离高频引入部分 242 最远的部分（最薄部分）的厚度为  $2\mu\text{m}$ 。

然后，在抽气系统工作下，通过气体引入管 231-236 向半导体形成真空容器 211-216 引入源气体和稀释气体。

- 5 而且从图中未示出的门气输送管向每个气门以 500 sccm 流率输送  $\text{H}_2$ ，作为门气。在这一状态下，调整抽气系统的抽气功率，以便将半导体形成真空器 211-216 内的压强调节到所希望的值。用于底部单元和顶部单元的形成条件示于表 6 中。

- 10 当半导体形成真空容器 211-216 的内部压力稳定时，开始从衬底馈送箱 202 向衬底卷起箱 203 馈送导电衬底 204。

- 然后，从高频源 251-256 向真空容器 211-216 的高频引入部分 241-246 引入高频电功率，并在半导体形成真空容器 211-216 的淀积室中产生辉光放电，由此在导电衬底 204 上形成非晶 n 型半导体层（30nm 厚）、含有晶相的 i 型半导体层（ $2.0\mu\text{m}$ ）和微晶 p 型半导体层（10nm 厚），以便形成底部单元，然后形成非晶 n 型半导体层（30nm 厚）、非晶 i 型半导体层（ $0.5\mu\text{m}$ ）和微晶 p 型半导体层（10nm 厚），以便形成顶部单元，因此完成双单元光伏元件。在这个操作中，通过高频引入部分 241 和 244 将频率为 13.56MHz 以及功率密度为  $5\text{mW}/\text{cm}^3$  的高频电功率引入到真空容器 211 和 214，并通过高频引入部分 242 将频率为 60MHz 以及功率密度为  $300\text{mW}/\text{cm}^3$  的功率引入到真空容器 212，通过高频引入部分 243 和 246 将频率为 13.56MHz 以及功率密度为  $30\text{mW}/\text{cm}^3$  的功率引入到真空容器 213 和 216 中，并且通过高频引入部分 245 将频率为 13.56MHz 以及功率密度为  $5\text{mW}/\text{cm}^3$  的功率引入到真空容器 215 中。然后，采用图中未示出的连续组件形成装置将如此形成的带状光伏元件形成为  $36\text{cm} \times 22\text{cm}$  的太阳能电池组件（例 4）。

- 25 然后，在测量初始光电转换效率之后，将例 4 中制备的太阳能电池组件保持在  $50^\circ\text{C}$  并用 AM 1.5,  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  的太阳能模拟光连续照射，同时不时地测量光电转换效率。结果是，例 4 的太阳能电池组件的光电转换效率是例 3 的 1.2 倍。而且，例 4 的太阳能电池组件在温度-湿度测试和光退化测试上的粘附性和耐久性优异的，前述结果表明本发明的包括光伏元件的太阳能电池组件具有优异的特征。
- 30

## (例5)

硅基薄膜是利用图2所示的淀积膜形成装置201通过以下程序形成的。

与例1类似制备带状导电衬底204,并安装在淀积膜形成装置201中,并利用图中未示出的包括真空泵的抽气系统将衬底馈送箱202、半导体形成真空容器  
5 211-216和衬底卷起箱203充分抽空到 $5 \times 10^{-6}$ Torr( $6.7 \times 10^{-4}$ Pa)或更低。

然后,在抽气系统的工作下,通过气体引入管232向半导体形成真空容器212以30sccm流率引入 $\text{SiH}_4$ ,和以500sccm流率引入 $\text{H}_2$ 作为涂敷膜形成气体。

并且,从气体引入管向除了容器212以外的半导体形成真空容器以200sccm  
10 输送 $\text{H}_2$ 气,并同时从图中未示出的门气输送管向每个气门以500sccm流率输送 $\text{H}_2$ ,作为门气。在这个状态下,调整抽气系统的抽气功率,以便将半导体形成真空器212内的压强调节到200mTorr(27Pa)。

当半导体形成真空容器212内的压力稳定时,从高频源252向真空容器212的高频引入部分242引入频率为2.45GHz以及功率密度为 $100\text{mW}/\text{cm}^3$ 的高频电功率,包围真空容器中的等离子体产生空间的区域保持在 $150^\circ\text{C}$ ,以便在半  
15 导体形成真空容器212的淀积室中产生辉光放电,由此在包围真空容器中的等离子体产生空间的区域中形成非晶硅的涂敷膜。该涂敷膜在距离高频引入部分242最远的部分(最薄部分)的厚度为 $2\mu\text{m}$ 。

形成涂敷膜之后,终止高频的引入和涂敷膜的形成。之后,从气体引入管232向半导体形成真空容器212引入源气体。并且,从气体引入管向除了容器  
20 212以外的半导体形成真空容器以200sccm流率输送 $\text{H}_2$ ,并同时从图中未示出的门气输送管向每个气门以500sccm流率输送 $\text{H}_2$ ,作为门气。在这个个状态下,调整抽气系统的抽气功率,以便将半导体形成真空器212内的压强调节到所希望的值(在例5-1中为30mTorr(4Pa))。形成条件示于表7中。

当半导体形成真空容器212的内部压强稳定时,开始从衬底馈送箱202向衬  
25 底卷起箱203馈送导电衬底204。

然后,从高频源252向真空容器212内的高频引入部分242引入高频电功率,并在半导体形成真空容器212的淀积室中产生辉光放电,由此在导电衬底204上形成硅基薄膜(例5-1)。在这个操作中,通过高频引入部分242将频率为60MHz以及功率密度为 $500\text{mW}/\text{cm}^3$ 的高频电功率引入到真空容器212中。而  
30 且在改变压力的同时同样形成硅基薄膜,如表7所示。(例5-2、5-3、5-4)。

在 X 射线衍射装置中用  $\text{CuK}\alpha$  线对例 5-1、5-2、5-3、和 5-4 中形成的硅基薄膜进行衍射峰值测量，研究 (220) 面衍射强度相对于总衍射强度的比例。而且，从 (220) 面反射的衍射峰值半峰值确定根据谢勒公式获得的晶粒半径。并且对例 2 和对比例 2 中制备的硅基薄膜进行拉曼散射光谱测量，用于确定在 520 $\text{cm}^{-1}$  附近（来自晶体成分）和在 480 $\text{cm}^{-1}$  附近（来自非晶成分）之间的拉曼强度的比例。得到的结果示于表 8 中。

通过使例 5-1 的值标准化为 1 得到的值表示 (220) 面衍射强度相对于总衍射强度的比例、根据谢勒公式获得的晶粒半径和拉曼强度比。

例 5-1、5-2、5-3 和 5-4 中制备的硅基薄膜在取向、晶粒尺寸和结晶度上是优异的，但是特别是在 50mTorr (6.7Pa) 或更高的压强下形成的硅基薄膜显示 (22) 面衍射强度的大比例和优异结晶度，并且在 750 mTorr (700Pa) 或更高的压强下晶粒尺寸甚至更大。

如前所述，本发明人已经发现，利用以下方法高速形成优异结晶度和结晶特性以及对下层的好粘附性的硅基薄膜是可能的，该方法包括：

15 向真空容器内部引入含有卤化硅和氢的源气体，至少内部的一部分用含硅固体覆盖；和

在真空容器的内部空间中产生等离子体，和

在提供在真空容器内的衬底上形成硅基薄膜；

其中含硅固体优选是在包围真空容器中的等离子体产生空间的区域中形成的涂敷膜，并且优选具有比真空容器高的电阻率；

更优选，采用以下方法，这些方法包括：

在引入源气体之前，向真空容器内部引入含有作为主要成分的含硅气体的气体；

在真空容器的内部空间产生等离子体；和

25 用等离子体 CVD 形成涂敷膜；

其中硅基薄膜优选含有具有 10nm 或更大的根据谢勒公式获得的晶粒半径的晶粒尺寸的微晶。

并且，本发明人已经发现，在衬底上在包括至少一组 pin 结的光伏元件中的至少 i 型半导体层的至少一部分中采用上述硅基薄膜，以低成本形成具有良好光电转换效率和优异粘附性及环境忍耐性的光伏元件是可能的。

## (第二实施例)

作为深入研究解决上述问题的结果,本发明人已经发现利用以下方法,有可能高速形成呈现优异结晶度和结晶特性及对下层的良好粘附性的硅基薄膜,特别是在形成大面积硅基薄膜的情况下可以形成均匀硅基薄膜,该方法包括:

- 5       向真空容器内部引入含有卤化硅和氢的源气体,至少内部的一部分被含硅固体覆盖;

在真空容器的内部空间中产生等离子体; 和

在设置在真空容器的内部的衬底上形成硅基薄膜;

其中优选地含硅固体是具有至少含硅表面构成的部件; 和

- 10       其中更优选,该部件至少是选自板状硅、硅晶粒、和具有在其中至少一部分表面上的硅涂敷膜的固体的一部件。

而且,本发明人已经发现,在衬底通过上在含有由至少一组 **pin** 结构成的半导体层的光伏元件中的至少 **i** 型半导体层的至少一部分中采用前述硅基薄膜,可能以低成本形成具有优异光电转换效率和满意粘附性及环境耐久性的光伏元

15       件。

上述构型提供以下效果。

- 与固相反应相比,利用高频通过等离子体 **CVD** 形成含有晶相的硅基薄膜的方法具有较短工艺时间并能降低工艺温度,因此有利于降低成本。特别通过在包括 **pin** 结的光伏元件中应用大膜厚的 **i** 型半导体层,最明显地展示了这个效果。
- 20       更具体地说,特别优选采用 10MHz-1GHz 的高频的 **CVD** 膜形成方法。

在包括 **pin** 结的光伏元件中,采用含有晶相的 **i** 型半导体层作为基本上用做光吸收层的 **i** 型半导体层,提供的优点是抑制了由在非晶材料的情况下遇到的斯塔厄布勒-朗斯基效应引起的光退化现象。

- 另一方面,已知采用含有晶相的硅基薄膜作为 **i** 型半导体层会降低性能是公
- 25       知的,因为晶界影响多数载流子和少数载流子。为了抑制晶界的影响,减少晶界密度以增加晶粒尺寸被认为是有效措施之一。特别优选的是,当载流子移动方向定义为法面时,在载流子移动方向晶粒尺寸大,并且根据谢勒公式获得的晶粒半径为 20nm 或更大。

- 增加晶粒尺寸的因素之一是提高晶体的可定向性。随机晶体定向的膜淀积导致在膜生长期间晶粒互相碰撞,由此导致相对较小的晶粒,但是可以认为在规
- 30

定方向的定向生长会抑制晶粒的随机互相碰撞，由此增加了晶粒尺寸。另外，由于这个(220)面具有最高的原子密度，其中在最外生长面中硅原子的四个键中的三个键与其它硅通过共价键连接，因此在具有金刚石结构的晶体硅中，认为通过采用(220)面作为生长面可形成良好粘附性和环境忍耐性的硅基薄膜是可能的。根据ASTM卡，在非取向晶体硅中，(220)面的衍射强度相对于从低角度侧的11次反射的衍射强度总和的比例为约23%，因此具有衍射强度超过23%的(220)面比例的任何结构可取向在这一平面方向。

在采用含有卤化硅和氢的源气体的高频等离子体CVD中，各种活性物种产生在等离子体中。等离子体中的活性物种包括原子、原子团、离子和分子，如 $\text{SiX}_n\text{H}_m$  ( $0 \leq n, m \leq 4$ )、HX、X、H等，其中X代表卤素原子。这个系统包括用于刻蚀除了用于硅基薄膜淀积以外的部分的活性物种，因此在膜表面用具有相对低键合强度的Si-Si键的刻蚀进行膜淀积，这样可能形成呈现高结晶度和低比例非晶区的硅基薄膜。此外，由于(220)面以如上所述的高键合强度生长，因此认为用有效方式进行刻蚀，形成其中(220)面选择地构成生长面的晶相是可能的。并且，由于刻蚀通过化学键断裂以加速结构松弛而产生原子团，因此认为以更低的工艺温度形成良好质量的硅基薄膜是可能的，由此便于成本降低。

作为关于抑制由斯塔厄布勒-朗斯基效应和晶界密度减少的导致的光退化现象的深入研究的结果，本发明人已经发现从结晶成分(通常在 $520\text{cm}^{-1}$ 附近)得到的拉曼散射强度优选是从非晶相(通常在 $480\text{cm}^{-1}$ 附近)得到的拉曼散射强度的三倍或更多倍，并且在(220)面的衍射强度的比例是总衍射强度的70%或更多的结构中，更有利地增强上述效果。

采用含有卤化硅和氢的源气体的高频等离子体CVD包括如前所述的淀积和刻蚀互相矛盾作用，因此为了实现高速膜形成，等离子体工艺控制是重要的技术问题。可以考虑向卤化硅中添加氢以形成包括氢的卤代硅烷的活性物种，如 $\text{SiX}_2\text{H}$ 、 $\text{SiXH}_2$ 等，但是为了形成这种活性物种，可以考虑在 $\text{SiX}_4$ 和氢原子团之间需要活性反应。此外，氢原子团被认为可以加速淀积膜中的过量X原子的分裂，并在生长面附近扩散，由此加速结构松弛和提高结晶特性。因此，为了实现高速淀积中的高质量晶相，认为在衬底附近存在大量氢原子团是很重要的。

用于膜形成的真空容器一般由诸如不锈钢的金属制成，在接地状态使用，但在该真空容器的内壁的区域，引入具有含有硅的至少一个表面的一个部件，具

有比真空容器高的电阻率的区域与等离子体接触以相对地增加在该区域中电子沉积的比率，由此在真空容器附近可能形成相对大电场的鞘层。因为包括上述鞘层的等离子体电位的形成，在真空容器附近氢离子密度增加，以激励真空容器附近的活性物种互相作用，由此提高真空容器附近的氢原子团的相对密度。

- 5 为了增加真空容器中的氢原子团的量，可以想出增加一种源气体中的氢的量的方法，但是向真空容器内壁的区域中引入具有含有硅的至少一个表面的部件的方法可以局部地增加氢等离子体的密度，由此得到优于增加源气体中的氢的量的方法中得到的效果。

- 通过向具有这种高氢原子团密度的等离子体分布的气氛中引入衬底，特别是在衬底的引入位置位于至少表面由硅构成的上述部件附近的情况下，认为通过高速淀积形成高质量的晶相硅基薄膜是可能的。特别引人注意的是增加淀积速率的效果。

- 而且，如上所述，采用含有卤化硅和氢的源气体的高频等离子体 CVD 包括淀积和刻蚀的互相矛盾相互作用，并且是相对敏感的反应体系，在这一反应体系中通过各种硅基薄膜形成参数如压力、在膜形成区域附近的卤化硅-氢比例、高频引入部分和衬底之间的距离、温度等，可确定占优势的反应。因此，特别是在大面积衬底上形成硅基薄膜的情况下，可以形成在该区域中前述参数的所在处刻蚀反应占优势，甚至可以形成其中在没有淀积的情况下衬底表面被刻蚀的区域。在衬底表面上发生刻蚀而无淀积的情况下，含在衬底表面的原子扩散在气氛中并引进淀积区域，由此使淀积区域中的膜质量退化。通过向真
- 15 通过向真空中引入具有含有硅的至少一个表面的部件，可使在刻蚀反应占优势的区域中产生这种部件本身的刻蚀是可能的，由此与没有引入前述部件的情况相比，提高在这个区域附近的气氛中的 Si 原子密度，阻止了衬底表面的刻蚀以及实现了更均匀的等离子体。因而，使得在大面积上以均匀质量形成硅基薄膜是可能的。
- 20 并且在这个均匀等离子体中形成的硅基薄膜表现出对下层的粘附性和环境忍耐性的改善。

上述具有由硅构成的至少一个表面的部件可以如此定位以便与真空容器的内壁接触，或定位在等离子体空间中，以便完全暴露于等离子体。

- 优选地，具有由硅构成的一表面的部件优选地如图 12 所示定位。图 12 是装置的示意剖面图，其中具有由硅构成的一表面的棒状部件设置在真空中。
- 30

图 12 表示一种结构,其中具有由硅构成的一表面的部件如此设置,以便与真空容器的内壁接触,而且完全暴露于等离子体并位于衬底附近。

特别是,当提供在真空容器中的衬底和高频引入部分处于相对的位置时,具有由硅组成的至少该表面的部件设置在这个高频引入部分上,如图 13 所示,由此可以将 Si 原子有效地引入该气氛中。并且,这种具有由硅组成的至少该表面的部件在高频引入部分上的定位使其上的自偏压移到更负一侧,由此抑制了由阳离子产生的对衬底的不必要的损伤,这样可以形成更好结晶度的硅基薄膜。

日本专利公报 No.5-12850 和日本专利申请特许公开 No.4-329627 公开了一技术,这种技术是在半导体层形成之前在反应炉的内壁上或在衬底支撑器上淀积一半导体层。这些技术的目的是,在单个反应炉内形成包括 pin 结等的半导体器件的工艺中,特别是在形成 i 型层时,阻止在先前步骤中形成的半导体中或在剩余气体中包含的 p 型或 n 型杂质或粘附到反应炉的内壁上的如氧或碱金属的杂质引入到新形成的半导体中。这些技术对于这个目的确实有效,但是对于控制本意在发明中进行的淀积和刻蚀的互相矛盾反应的平衡不够有效,特别是对形成具有均匀质量的大面积的硅基薄膜不够有效。为了控制淀积和刻蚀的相互矛盾反应的平衡以及实现具有均匀质量的大面积的硅基薄膜的形成,代之在内壁表面上形成硅层,而引入与内壁分开的具有由硅构成的表面的分离部件是很重要的。

有至少一个由硅构成的表面的上述部件,作为具有相对大表面面积的部件包括:如单晶晶片的板状硅、多晶晶片或由熔融和固化硅晶粒形成的硅板;作为具有相对小表面面积的部件的硅晶粒;或作为具有任意形状的部件的具有用硅膜覆盖的表面的金属或绝缘部件。此外,前述部件可以组合使用。而且,不但可以在单一单元中,而且可以在多个单元中采用具有至少由硅构成的表层的这种部件。并且,作为上述部件的硅晶粒可以单独使用或者填充其它部件的间隙。这个部件优选设置在例如高频引入部分上。

覆盖金属或绝缘体的上述硅膜可以,例如,通过高频等离子体 CVD 工艺形成。覆盖的形成优选在具有大沉积效应的条件下执行,采用主要由诸如  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  或  $\text{SiF}_4$  的含硅气体构成的膜形成气体。如  $\text{H}_2$  或 He 的稀释气体可以添加到含硅气体中。

具有由硅构成的表面的上述膜的另一效果大概在于用于加速淀积反应的催

化效应。这个效果形成的详细情况尚不清楚，但是假定为降低了吸收在前述部件中的未反应分子和原子团的键合力以及降低由这种效应的连锁反应而产生的淀积反应的激活能量。

下面将介绍本发明的光伏元件的组成部分。

- 5 图6是表示本发明的光伏元件的例子的示意剖面图。图6示出了衬底1101、半导体层1102、第二透明导电层1103、和集流电极1104，其中支撑部件1101-1金属层1101-2和第一透明导电层1101-3是衬底1101的主要部分。

(支撑部件)

- 10 作为支撑部件1101-1，可以优选采用由金属、树脂材料、陶瓷、半导体体材料等构成的板状或片状部件。该支撑部件可具有精细不规则的表面。而且，可采用透明支撑部件以实现光通过支撑部件进入的构型。并且，该支撑部件可构形为长形，以便通过滚轧工艺进行连续膜形成。特别是，如不锈钢板或聚酰亚胺的柔性材料优选用作支撑部件1101-1。

(金属层)

- 15 金属层1101-2具有做为电极的功能以及作为用于反射到达支撑部件1101-1的光以便在半导体层1102中再利用的反射层的功能。该金属层可优选地由Al、Cu、Ag、Au、CuMg或AlSi构成。并可优选地通过蒸发、溅射、电淀积或印刷形成。金属层1101-2优选具有不规则的表面。通过这种方式，使得延长在半导体层1102中的反射光的光学路径长度以及提高短路电流是可能的。在支撑部件1101-1导电的情况下，可省略金属层1101-2。

(第一透明导电层)

- 20 第一透明导电层1101-3具有增加入射光和反射光的随机反射的功能，延长半导体层1102中的光学路径长度。还具有防止金属层1101-2的元素扩散或迁移到半导体层1102中的功能，由此在光伏元件中产生分路。还具有适当的电阻，由此防止由如半导体层中的针孔缺陷产生的短路。此外，第一透明导电层1101-3优选地具有不规则的表面，与金属层1101-2的情况类似。第一透明导电层1101-3优选由如ZnO或ITO导电氧化物构成，并优选通过蒸发、溅射、CVD、或电淀积形成。改变导电性的物质可添加到这种导电氧化物中。

氧化锌层优选通过溅射或电淀积形成。

- 30 在通过溅射形成氧化锌膜的情况下，条件显著地受溅射方法、采用的气体的

种类及其流率、内部压力、供应的电功率、膜形成速率、衬底温度等的影响。

例如,在通过采用氧化锌靶的 DC 磁控溅射形成氧化锌膜的情况下,采用的气体可以是,例如 Ar、Ne、Kr、Xe、Hg 或 O<sub>2</sub>,其流率依据装置尺寸和气体排放率而改变,但是在膜形成空间具有 20 升的体积的情况下,流率优选在 1-100sccm 范围内。而且,膜形成时的内部压强优选在  $1 \times 10^{-4}$  Torr ( $133 \times 10^{-4}$  Pa) 到 0.1Torr (13Pa) 的范围内。输送的电功率取决于靶的尺寸,但是在靶具有 15cm 的直径的情况下,优选在 10W-100kW 的范围内。并且,衬底温度的优选范围依据膜形成率而改变,但是在 1  $\mu$ m/hour 的膜形成率的情况下,优选在 70 °C-450 °C 的范围内。

此外,在通过电淀积形成氧化锌膜的情况下,优选在防腐蚀容器中采用含有硝酸盐离子和锌离子的水溶液。硝酸盐和锌离子的浓度优选在 0.001-1.0 mol/liter 范围内,更优选在 0.01-0.5mol/liter 范围内,最优选在 0.1-0.25 mol/liter 范围内。不特别限制用于硝酸盐和锌离子的输送源,并且可以是形成两种离子输送源的硝酸锌或是形成硝酸盐离子输送源的可溶于水的硝酸盐如硝酸铵和形成锌离子输送源的锌盐如硫酸锌的混合物。向这种水溶液中添加用于抑制不正常生长和提高粘附性能的碳氢化合物也是可取的。碳氢化合物的种类不特别限制,但是可以是如葡萄糖或果糖的单糖,如麦芽糖或蔗糖的二糖,如糊精或淀粉的多糖,或它们的混合物。水溶液中的碳氢化合物的量根据碳氢化合物的种类是可变的,但是一般优选在 0.001-300g/liter 范围内,更优选在 0.005-100 g/liter 范围内,最优选在 0.01-60 g/liter 范围内。在通过电淀积形成氧化锌的情况下,由要淀积氧化锌膜的衬底构成阴极,由前述水溶液中的锌、铂或碳构成阳极是更可取的。流过负载电阻器的电流密度优选在 10mA/dm<sup>2</sup>-10A/dm<sup>2</sup> 范围内。

(衬底)

利用上述方法,根据需要,通过在支撑部件 1101-1 上淀积金属层 1101-2 和第一透明导电层 1101-3 形成衬底 1101。并且,为了便于元件的集成,可以在衬底 1101 上提供作为中间层的绝缘层。

(半导体层)

本发明的硅基薄膜和半导体层 1102 主要由非晶相、晶相或混合相的 Si 构成。Si 可以用 Si 与 C 或 Ge 的合金代替。半导体层 1102 也含有氢和/或卤素原子,优选含量为 0.1-40 原子%。半导体层 1102 还可以含有氧、氮等。通过分别含有

周期表中的 III 或 V 族元素，半导体层可以制成 p 型或 n 型。作为电特性，这种 p 型或 n 型层优选具有不超过 0.2eV、最佳为不超过 0.1eV 的激活能量。而且，比电阻优选为不超过 100Ωcm，最佳为不超过 1Ωcm。在叠层单元（带有多个 pin 结的光伏元件）的情况下，更可取的是在更靠近光进入侧的 pin 结的 i 型半导体层中的带隙较宽，并随着 pin 结远离光进入侧而变窄。在 i 型层内部，带隙的最小值优选位于相对于 i 型层的厚度中心的 p 型层一侧。在光进入侧的掺杂层（p 型或 n 型层）适当地由具有低光吸收性的结晶半导体或具有宽带隙的半导体构成。作为例子，带有由 i 型硅基半导体层构成的 pin 结的两个叠层组的叠层单元，从光进入侧说起，可以由（非晶半导体层，含有晶相的半导体层）和（含有晶相的半导体层，含有晶相的半导体层）构成。而且，作为带有由 i 型硅基半导体层的组合构成的三组 pin 结的叠层单元的例子，按照从光进入侧的顺序，可由（非晶半导体层，非晶半导体层，含有晶相的半导体层）、（非晶半导体层，含有晶相的半导体层，含有晶相的半导体层）、和（含有晶相的半导体层，含有晶相的半导体层，含有晶相的半导体层）构成。i 型半导体层优选具有 5000cm<sup>-1</sup> 或更高的光（630nm）的光吸收系数 α、通过太阳能模拟器（AM 1.5,100mW/cm<sup>2</sup>）测量的在光照射下的 10×10<sup>-5</sup>S/cm 或更高的光导电（σ<sub>p</sub>）、10×10<sup>-6</sup>S/cm 或更低的暗导电（σ<sub>d</sub>）、和通过恒定光电流方法（CPM）得到的 55meV 或更低的 Urbach 能量。还可以采用稍微有一点 p 型或 n 型的 i 型半导体层。

下面将进一步说明作为本发明的构成部分的半导体层 1102。图 8 是表示在本发明的光伏元件例子中具有一组 pin 结的半导体层 1102 的示意剖面图，其中半导体层 1102 由具有第一导电类型并含有晶相的 i 型半导体层 1102-1、含有晶相并由本发明的硅基薄膜构成的 i 型半导体层 1102-2、和具有第二导电类型的非单晶半导体层堆叠而成。在具有多组 pin 结的半导体层的情况下，至少其中一个优选具有上述构造。

#### （形成半导体层的方法）

高频等离子体 CVD 工艺适合于形成本发明的硅基薄膜和半导体层 1102。下面将说明通过高频等离子体 CVD 形成半导体层 1102 的程序的例子：

- （1）将可抽空的半导体形成真空容器的内部设定为预定淀积压强；
- （2）向淀积室内引入如源气体、稀释气体等的气体，并且在由真空泵抽气

的条件下, 将淀积室内部设定在预定淀积压强;

(3) 通过加热器将衬底 1101 设定在预定温度下;

(4) 向淀积室引入由高频源振荡产生的高频波。向淀积室内的引入可通过用波导管引导高频波并通过由例如氧化铝陶瓷等构成的介电窗口来完成, 或用  
5 同轴电缆引导高频波并通过金属电极将其引入淀积室; 和

(5) 在淀积室中产生等离子体, 以便分解源气体, 由此在定位于淀积室中的衬底 1101 上形成淀积膜。这个程序重复多次, 以便形成半导体层 1102。

例如, 用于本发明的硅基薄膜和半导体层 1102 的优选形成条件包括: 在淀积室中的衬底温度为  $100-450^{\circ}\text{C}$ , 压强为  $0.5\text{mTorr}(67\text{mPa})$  到  $113\text{Torr}(1.5 \times 10^4\text{Pa})$ , 高频功率密度为  $0.001-1\text{W}/\text{cm}^3$  (输送的电功率/淀积室体积)。  
10

作为用于形成本发明的硅基薄膜和半导体层 1102 的源气体, 可以采用含有硅原子的可气化化合物, 如  $\text{SiH}_4$ 、或  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , 或者如  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$  或  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  的卤化硅。从气体容器输送室温下为气相的化合物, 通过用惰性气体产生气泡, 采用液相的化合物。在形成合金基膜的情况下, 期望向源气体  
15 中添加含有 Ge 或 C 的可气化化合物, 如  $\text{GeH}_4$  或  $\text{CH}_4$ 。优选地在用稀释气体稀释的条件下, 向淀积室中引入源气体, 稀释气体可以是  $\text{H}_2$  或 He。并且, 含有氮、氧等的可气化化合物可添加到源气体或稀释气体中。为获得 p 型半导体层, 可采用如  $\text{B}_2\text{H}_6$  或  $\text{BF}_3$  掺杂气体。为得到 n 型半导体层, 也可采用如  $\text{PH}_3$  或  $\text{PF}_3$  掺杂气体。在淀积晶相薄膜或具有低光吸收性或具有宽带隙的层如 SiC  
20 的情况下, 增加稀释气体相对于源气体的比例和引入相对高功率密度的高频波是可取的。

并且, 在形成本发明的硅基薄膜的情况下, 向真空容器中引入具有至少由硅构成的一表面的部件。具有至少由硅构成的一表面的上述部件可以是: 如单晶晶片的板状硅、多晶晶片或通过硅晶粒的熔融和固化形成的硅板, 作为具有相  
25 对大表面面积的部件; 或作为具有相对小表面面积的部件的硅晶粒; 或具有用硅膜覆盖的表面的金属或绝缘部件, 作为具有任意形状的部件。而且, 这种部件可以组合使用。

板状硅如通过熔融和固化硅晶粒形成的硅板可以采用以下方法形成: 给带有凹槽的模具装载硅晶粒, 在不低于硅熔点的温度下保持该晶片一段时间, 然后  
30 通过降低温度使硅固化。考虑到加工的容易程度, 模具的材料优选是碳石墨,

但是也可以是碳化硅、氮化硅或氮化硼，它们可用能释放固化硅并具有高于硅熔点的熔点的材料涂敷。在板的水平或垂直方向该模具提供有凹槽，并且这个凹槽可以提供在一个模具中多个单元中。形成在垂直或水平方向各自不对称地、排列在水平或垂直方向的凹槽，或给模具提供辐射板以控制固化时的热流也是可能的，由此使存在于不对称地在板的一侧中的金属硅中的杂质沉淀。并且，不与熔融硅反应并呈现对熔融硅大的接触角的氮化硅可优选用作涂敷在模具内部的释放剂，由此便于从模具中释放硅。如果需要，向释放剂中添加氧化硅等也是可取的。释放剂的膜可以形成在模具内部，例如，通过将有机溶剂或硅醇中的粉末状氮化硅喷射散布到模具中并在  $400^{\circ}\text{C}$  或更高的温度下进行热处理。为了提高板状硅的表面部分的纯度，包括溶解/再沉淀的步骤是有效的。这些溶解/再沉淀步骤可通过将板状硅的表面溶解到金属溶剂中并将金属溶剂中的硅沉淀到前述板状硅的表面上而实现。由于在沉淀中除去了大部分杂质，因此板状硅可具有更高纯度的硅层，由此形成具有高纯度表面层的板状硅。考虑到相对低的熔点和充分溶解板状硅的能力，特别优选的是，前述金属溶剂选自铟、镓或锡。

高频等离子体 CVD 工艺适合于在金属或绝缘部件表面上形成硅膜，这与半导体层 1102 的情况类似。这个硅膜优选具有  $1\mu\text{m}$  或更大的厚度。用于形成涂敷膜的涂敷膜形成气体优选由作为主要成分并具有大淀积效应的含硅气体如  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、或  $\text{SiF}_4$  和稀释气体如  $\text{H}_2$  或  $\text{He}$  构成。如上所述，该涂敷膜可以是非晶相、晶相或含有晶相和非晶相的混合相。

#### (第二透明导电层)

第二透明导电层 1103 构成光进入侧的电极，并且还可以通过适当调节膜厚而用作防反射膜。要求第二透明导电层 1103 具有可被半导体层 1102 吸收的波长区域中的高透射率和低电阻率。在  $550\text{nm}$  的透射率优选为 80% 或更高，更优选为 85% 或更高，电阻率优选为  $5 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$  或更低，更优选为  $1 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$  或更低。第二透明导电层 1103 可优选由 ITO、ZnO 或  $\text{In}_2\text{O}_3$  构成，并且优选通过蒸发、CVD、喷涂、旋涂、或浸涂形成。可将用于改变电导性的物质添加到上述材料中。

#### (集流电极)

为了提高电流收集效率，在透明电极 1103 上提供集流电极 1104。它可以优

选通过用掩模的溅射在电极图形中形成金属的方法、印刷导电膏或焊料膏的方法、或用导电膏固定金属线的方法形成。

如果需要,可以在光伏元件的两侧形成保护层。而且,在光伏元件的表面(光进入侧和相反侧)可采用如钢板的增强部件。

- 5 下面将说明本发明的例子,将太阳能电池作为光伏元件的例子,但是这些例子对本发明的范围没有限制。

(例6)

利用图7所示的淀积膜形成装置201通过以下程序形成硅基薄膜。

- 10 图7是用于形成本发明的硅基薄膜和光伏元件的淀积膜形成装置的例子的示意剖面图。图7中所示的淀积膜形成装置201由衬底馈送箱202、半导体形成真空容器211-216、和衬底卷起箱203通过气门221-227互相连接构成。在淀积膜形成装置201中,带状导电衬底204设置穿过容器和气门。带状导电衬底204是从设置在衬底馈送箱202中的线轴馈送的,并在衬底卷起箱203中的另一线轴上被卷起。

- 15 半导体形成真空容器211-216分别提供有淀积室,在淀积室中穿过高频引入部分241-246从高频源251-256施加高频电功率以产生辉光放电,由此分解源气体以淀积半导体层。半导体形成真空容器211-216还分别提供有用于引入源气体和稀释气体的气体引入管231-236。

- 20 图7中所示的淀积膜形成装置201提供有六个半导体形成真空容器,但是,在下列例子中,不需要在所有的容器中产生辉光放电,并且可以根据要形成的光伏元件的层构形在每个容器中可选择存在或不存在辉光放电。而且,每个半导体形成真空容器提供有膜形成面积调整板(图中未示出),用于调整每个淀积室中的导电衬底204和放电空间之间的接触面积,并且通过调整这个调整板可以调节在每个容器中形成的半导体膜的厚度。

- 25 首先,由不锈钢制成的带状衬底(宽度为40cm,长度为200m,厚度为0.125mm)被充分脱脂和漂洗,然后安装在图中未示出的连续溅射装置中,并进行采用Ag靶的厚度为100nm的薄Ag膜的溅射。然后,采用ZnO靶,在薄Ag膜上溅射厚度为1.2 $\mu$ m的薄ZnO膜,由此形成带状导电衬底204。

- 30 卷在线轴上的导电衬底204被安装在衬底馈送箱202中,随后穿过入口侧的气门、半导体形成真空容器211,212,213,214,215,216和出口侧的气门到

达衬底卷起箱 203, 并进行张力控制, 以使衬底 204 不松散。在这个状态下, 具有 (100) 取向的表面的未掺杂单晶硅片放在真空容器 212 的淀积室底部。随后, 衬底馈送箱 202、半导体形成真空容器 211-216 和衬底卷起箱 203 被图中未示出的包括真空泵的抽气系统充分抽空到  $5 \times 10^{-6}$  Torr ( $6.7 \times 10^{-4}$  Pa) 或更低。

- 5        然后, 在抽气系统工作下, 从气体引入部分 232 向半导体形成真空容器 212 输送源气体。而且, 从气体引入管向除了真空容器 212 以外的半导体形成真空容器以  $200\text{cm}^3/\text{min}$  (正常情况下) 引入  $\text{H}_2$  气, 并从图中未示出的门气输送管向每个气门同时以  $500\text{cm}^3/\text{min}$  (正常情况下) 输送作为门气的  $\text{H}_2$  气。在这个状态下, 调整抽气系统的抽气功率, 以便将半导体形成真空器 212 内的压力调节到所希望的值。膜形成条件示于表 9 中。

当半导体形成真空容器 212 内的压强稳定时, 导电衬底 204 开始从衬底馈送箱 202 输送向衬底卷起箱 203。

- 15       然后, 从高频源 252 向真空容器 212 的高频引入部分 242 引入高频电功率, 并在半导体形成真空容器 212 的淀积室中产生辉光放电, 由此在导电衬底 204 上形成硅基薄膜。(例 6)。在这个操作中, 频率为 60MHz、功率密度为  $500\text{mW}/\text{cm}^2$  的高频电功率被引入到真空容器 212 中。

然后, 除了单晶硅晶片没有安装在半导体形成真空容器 212 的淀积室底部之外, 在与例 6 中类似的条件下在半导体形成真空容器 212 的淀积室中产生辉光放电, 并且这个状态保持与例 6 中相同的时间 (对比例 4)。

- 20       在例 6 的衬底上形成  $1.5\mu\text{m}$  厚的硅基薄膜, 但是在对比例 4 中的衬底上硅基薄膜没有形成。在 X 射线衍射装置中用 CuK $\alpha$  线对例 6 中形成的硅基薄膜进行衍射峰值测量, 研究 (220) 面衍射强度相对于总衍射强度的比例。而且, 从 (220) 面反射的衍射峰值的半峰值确定根据谢勒公式获得的晶粒半径。结果, (220) 面衍射强度相对于总衍射强度的比例为 90%, 根据谢勒公式获得的晶粒半径为 45nm。并且对例 6 中制备的硅基薄膜进行拉曼散射光谱测量, 用于研究在  $520\text{cm}^{-1}$  附近 (来自晶体成分) 相对于在  $480\text{cm}^{-1}$  附近 (来自非晶成分) 的拉曼强度的比例。结果是, 从晶体成分得到的拉曼散射强度是从非晶成分得到的拉曼散射强度的 15 倍。

- 25       这些结果表明例 6 的条件可以淀积在对比例 4 的条件下中不能淀积的硅基薄膜, 并且例 6 中形成的硅基薄膜在 (220) 面的取向、晶粒尺寸和结晶度是优异
- 30

的,而且用于硅基薄膜的本发明的形成方法具有优异特征。

(例7)

利用图7所示的淀积膜形成装置201通过以下程序形成硅基薄膜。

类似于例6制备带状导电衬底204并安装在淀积膜形成装置201中,并且衬底馈送箱202、半导体形成真空容器211-216和衬底卷起箱203被图中未示出的包括真空泵的抽气系统充分抽空到 $5 \times 10^{-6}$ Torr ( $6.7 \times 10^{-4}$ Pa)或更低。在这个状态下,直径为20mm的铝棒,该棒具有通过高频等离子体CVD淀积的厚度为 $2 \mu\text{m}$ 的非晶硅层,以棒的纵向垂直于带状衬底204的运送方向的方式放在半导体形成真空容器的淀积室底部。

10 在半导体形成真空容器215中提前制备其上具有淀积的非晶硅的前述铝棒,然后放在真空容器212中。穿过气体引入管235向真空容器215中以30sccm引入 $\text{SiH}_4$ 以及以500sccm引入 $\text{H}_2$ ,并将真空容器215内的压强保持在25Pa,从高频源255向真空容器215的高频引入部分245引入频率为2.45GHz,功率密度为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的高频电功率,将铝棒保持在 $150^\circ\text{C}$ ,以及在半导体形成真空容器215的淀积室内产生辉光放电,由此进行非晶硅的淀积。

然后,在抽气系统工作下,从气体引入管232向半导体形成真空容器212输送源气体。而且,从气体引入管向真空容器212以外的半导体形成真空容器以 $200\text{cm}^3/\text{min}$ (正常情况下)引入 $\text{H}_2$ 气,并从图中未示出的门气输送管向每个气门以 $500\text{cm}^3/\text{min}$ (正常情况下)同时输送 $\text{H}_2$ 气,作为门气。在这个状态下,20 调整抽气系统的抽气功率,以便将半导体形成真空器212内的压强调节到期望值。膜形成条件示于表10中。

当半导体形成真空容器212内的压强稳定时,导电衬底204开始从衬底馈送箱202向衬底卷起箱203输送。

然后,高频电功率从高频源252引入到真空容器212的高频引入部分242,25 并在半导体形成真空容器212的淀积室中产生辉光放电,由此在导电衬底204上形成硅基薄膜(例7)。在这个操作中,频率为100MHz、功率密度为 $400\text{mW}/\text{cm}^3$ 的高频电功率通过高频引入部分242引入到真空容器212中。

然后,除了其上沉积有厚度为 $2 \mu\text{m}$ 的非晶硅的直径为20mm的铝棒没有安装在半导体形成真空容器212的淀积室底部之外,在与例7中类似的条件下,30 在半导体形成真空容器212的淀积室中产生辉光放电,并且这个状态保持与例7

中相同的时间（对比例5）。

在例7的衬底上形成厚度为  $1.5\ \mu\text{m}$  的硅基薄膜，但是在对比例5中的衬底上无硅基薄膜形成。在X射线衍射装置中用CuK $\alpha$ 线对例7中形成的硅基薄膜进行衍射峰值测量，研究（220）面衍射强度相对于总衍射强度的比例。而且，  
5 从（220）面反射的衍射峰值的半峰值确定根据谢勒公式获得的晶粒半径。结果，（220）面衍射强度相对于总衍射强度的比例为85%，根据谢勒公式获得的晶粒半径为40nm。并且对例7中制备的硅基薄膜进行拉曼散射光谱测量，用于研究在  $520\text{cm}^{-1}$  附近（来自晶体成分）相对于在  $480\text{cm}^{-1}$  附近（来自非晶成分）的拉曼强度的比例。结果是，从晶体成分得到的拉曼散射强度是从非晶成分得到  
10 的拉曼散射强度的14倍。

这些结果表明例7的条件可以淀积在对比例5的条件下中不能淀积的硅基薄膜，并且例7中形成的硅基薄膜在（220）面的取向、晶粒尺寸和结晶度上是优异的，而且用于硅基薄膜的本发明的形成方法具有优异特征。

（例8）

15 利用图7所示的淀积膜形成装置201通过以下程序形成硅基薄膜。

类似于例6制备带状导电衬底204并安装在淀积膜形成装置201中，并且衬底馈送箱202、半导体形成真空容器211-216和衬底卷起箱203被图中未示出的包括真空泵的抽气系统充分抽空到  $5 \times 10^{-6}\text{Torr}$  ( $6.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ) 或更低。在这个状态下，通过熔融和固化硅晶粒形成的硅板安放在半导体形成真空容器212的  
20 淀积室中的高频引入部分242上。

上述硅板是用如图11A-11D所示的下列方式制备的。

粉末状金属级硅602（纯度为98%）通过在  $120^\circ\text{C}$  加热的盐酸/过氧化氢混合溶液以便滤出杂质，然后漂洗、干燥、并填充在碳石墨模具601的凹槽中，如图11A所示。模具601的凹槽的内表面预先用在粉末状的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  分散其中的硅  
25 醇溶液涂敷，并在  $400^\circ\text{C}$  下进行热处理，用于形成释放膜。

将模具放在电炉中并保持高于硅的熔点的  $1500^\circ\text{C}$  的恒定温度。处于这个状态20分钟之后，以  $-10^\circ\text{C}/\text{min}$  的温度下降率使模具逐渐冷却，由此形成片状硅板603。

如此制备的硅板603放在碳舟605中，如图11D所示。然后由锡构成的金属溶剂606放在硅板603上并与硅板603接触，并将该系统放在电炉中。电炉  
30

的内部保持在  $1050^{\circ}\text{C}$ ，以便将硅板 603 的表面层溶解到锡溶剂中。当锡溶剂充分被硅饱和时，如此控制电炉以便以  $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度降低温度，由此将溶剂中的硅再沉淀到硅板 603 上并形成沉淀层 604。沉淀 1 小时之后，舟滑动以除去锡溶剂。利用这种方式形成的是非取向的结晶硅板 603。

- 5        然后，在抽气系统工作下，从气体引入管 232 向半导体形成真空容器 212 输送源气体。而且，从气体引入管向除了真空容器 212 以外的半导体形成真空容器以  $200\text{cm}^3/\text{min}$ （正常情况下）引入  $\text{H}_2$  气，并从图中未示出的门气输送管同时向每个气门以  $500\text{cm}^3/\text{min}$ （正常情况下）输送  $\text{H}_2$  气，作为门气。在这个状态下，调整抽气系统的抽气功率，以便将半导体形成真空器 212 内的压强调节到所期望的值。膜形成条件示于表 11 中。

当半导体形成真空容器 212 内的压强稳定时，导电衬底 204 开始从衬底馈送箱 202 输送向衬底卷起箱 203。

- 15        然后，从高频源 252 向真空容器 212 的高频引入部分 242 引入高频电功率，并在半导体形成真空容器 212 的淀积室中产生辉光放电，由此在导电衬底 204 上形成硅基薄膜（例 8）。在这个操作中，通过高频引入部分 242 向真空容器 212 中引入频率为  $100\text{MHz}$ 、功率密度为  $400\text{mW}/\text{cm}^3$  的高频电功率。

然后，除了通过熔融和固化硅晶粒形成的硅板没有安装在半导体形成真空容器 212 的淀积室底部之外，在与例 8 类似的条件下在半导体形成真空容器 212 的淀积室中产生辉光放电，并且保持这个状态与例 8 中相同的时间（对比例 6）。

- 20        在例 8 的衬底的几乎整个表面上形成厚度为  $2.0\mu\text{m}$  的硅基薄膜，但是在  $0.2\text{--}1.0\mu\text{m}$  范围内的非均匀厚度的硅基薄膜形成在对比例 6 中的衬底上。在 X 射线衍射装置中用  $\text{CuK}\alpha$  线对例 8 和对比例 6 中形成的硅基薄膜进行衍射峰值测量，研究（220）面衍射强度相对于总衍射强度的比例。而且，从（220）面反射的衍射峰值的半峰值确定根据谢勒公式获得的晶粒半径。并且对例 8 和对比例 6 中制备的硅基薄膜进行拉曼散射光谱测量，用于研究在  $520\text{cm}^{-1}$  附近（来自晶体成分）和在  $480\text{cm}^{-1}$  附近（来自非晶成分）之间的拉曼强度的比例。结果示于表 12 中。

- 25        这些结果表明例 8 的条件可以以比在对比例 6 的条件下淀积的更高的速度和更均匀的膜厚淀积硅基薄膜，并且例 8 中形成的硅基薄膜在（220）面的取向、晶粒尺寸和结晶度上是优异的，而且用于硅基薄膜的本发明的形成方法具有优

异特征。

(例9)

图9中所示的pin型光伏元件是利用图7中所示的淀积膜形成装置201通过下列程序形成的。图9是表示包括本发明的硅基薄膜的光伏元件的例子的示意剖面图,其中与图6中的部件相同的部件用相同标号表示,并且不再进一步说明。这个光伏元件的半导体层由非晶n型半导体层1102-1A、含有晶相的i型半导体层1102-2、和微晶p型半导体层1102-3A构成。这样,这个光伏元件就是所谓的pin型单元光伏元件。

与例6类似制备带状导电衬底204,并安装在淀积膜形成装置201中,并且衬底馈送箱202、半导体形成真空容器211-216和衬底卷起箱203被图中未示出的包括真空泵的抽气系统充分抽空到 $5 \times 10^{-6}$ Torr ( $6.7 \times 10^{-4}$ Pa)或更低。在这个状态下,单晶硅晶片放在半导体形成真空容器212的淀积室的底部。

然后,在抽气系统工作下,穿过气体引入管231-233向半导体形成真空容器211-213引入源气体和稀释气体。

而且从气体引入管向除了容器211-213以外的半导体形成真空容器以200sccm输送 $H_2$ 气,并从图中未示出的门气输送管以500sccm向每个气门同时输送 $H_2$ 气,作为门气。在这个状态下,调整抽气系统的抽气功率,以便将半导体形成真空器211-213内的压力调节到所期望的值。膜形成条件示于表13中。

当半导体形成真空容器211-213的内部压强稳定时,导电衬底204开始从衬底馈送箱202开始向衬底卷起箱203输送。

然后,从高频源251-253向真空容器211-213的高频引入部分241-243引入高频电功率,并在半导体形成真空容器211-213的淀积室中产生辉光放电,由此在导电衬底204上形成非晶n型半导体层(厚度为30nm)、含有晶相的i型半导体层(1.5 $\mu$ m)和微晶p型半导体层(10nm厚),由此完成光伏元件。在这个操作中,通过高频引入部分241向真空容器211中引入频率为13.56MHz、功率密度为5mW/cm<sup>3</sup>的高频电功率,通过高频引入部分242向真空容器212引入频率为60MHz、功率密度为500mW/cm<sup>3</sup>的功率,通过高频引入部分243向真空容器213引入频率为13.56MHz、功率密度为30mW/cm<sup>3</sup>的功率。然后,采用图中未示出的连续组件形成装置将如此形成的带状光伏元件形成为36cm $\times$ 22cm的太阳能电池组件(例9)。

然后,除了单晶硅晶片没有安装在半导体形成真空容器 212 的淀积室的底部之外,用与例 9 一样的方式制备 pin 型单元光伏元件,并且用与例 9 一样的方式形成太阳能电池组件(对比例 7)。

在这个操作中,由于在对比例 7 的 i 型半导体层形成时的淀积率比例 9 中的低,因此通过增加孔的长度来获得相同的膜厚。

用太阳能模拟器(AM 1.5,100mW/cm<sup>3</sup>)测量例 9 和对比例 7 中制备的太阳能电池组件的光电转换效率。当例 9 的太阳能电池组件的光电转换效率标准化为 1 时,对比例 7 的光电转换效率为 0.88。

并且,通过十字切割带(切口之间的间隙为 1mm,总数为 100 方格)测试观察导电衬底和半导体层之间的粘附性。而且,通过保持太阳能电池组件在温度为 85° C 和湿度为 85% 的黑暗地方 30 分钟,然后超过 70 分钟的时间将温度降低到 -20° C 并保持这个温度 30 分钟,之后超过 70 分钟返回到 85° C 的温度和 85% 的湿度并重复这个循环 100 次,并且再次测量光电转换效率,由此观察光电转换效率变化的周期性温度-湿度测试,这是在测量初始光电转换效率之前进行的。而且,通过对太阳能电池组件进行用 AM 1.5 和 100mW/cm<sup>2</sup> 的太阳能模拟光在 50° C 照射 500 小时,和通过再次测量光电转换效率,进行光退化测试中的光电转换效率的变化测量,这是在初始光电转换效率测量之前进行的。得到的结果示于表 14 中。

前述结果表明包括本发明的光伏元件的太阳能电池组件具有优异的特征。

(例 10)

图 10 中所示的光伏元件是利用图 7 中所示的淀积膜形成装置 201 通过下列程序形成的。图 10 是表示包括本发明的硅基薄膜的光伏元件的例子的示意剖面图,其中与图 6 中相同的部件用相同的标号表示,并且不再进一步说明。这个光伏元件的半导体层由非晶 n 型半导体层 1102-1A、含有晶相的 i 型半导体层 1102-2、微晶 p 型半导体层 1102-3A、非晶 n 型半导体层 1102-4、非晶 i 型半导体层 1102-5 和微晶 p 型半导体层 1102-6 构成。这样,这个光伏元件就是所谓的 pin 型双单元光伏元件。

与例 6 类似制备带状导电衬底 204,然后安装在淀积膜形成装置 201 中,并且衬底馈送箱 202、半导体形成真空容器 211-216 和衬底卷起箱 203 由图中未示出的包括真空泵的抽气系统充分抽空到  $5 \times 10^{-6}$  Torr ( $6.7 \times 10^{-4}$  Pa) 或更低。

然后,在抽气系统工作下,穿过气体引入管 231-236 向半导体形成真空容器 211-216 引入源气体和稀释气体。

从图中未示出的门气输送管以 500sccm 同时向每个气门输送  $H_2$  气,作为门气。在这个状态下,调整抽气系统的抽气功率,以便将半导体形成真空器 211-216 5 内的压力调节到期望值。用于底部单元和顶部单元的膜形成条件示于表 15 中。当半导体形成真空容器 211-216 的内部压力稳定时,导电衬底 204 开始从衬底馈送箱 202 输送向衬底卷起箱 203。

然后,从高频源 251-256 向真空容器 211-216 的高频引入部分 241-246 引入高频电功率,并在半导体形成真空容器 211-216 的淀积室中产生辉光放电,由此 10 在导电衬底 204 上形成非晶 n 型半导体层(厚度为 30nm)、含有晶相的 i 型半导体层( $2.0\mu m$ )和微晶 p 型半导体层(10nm 厚),以便形成底部单元,然后形成非晶 n 型半导体层(厚度为 30nm)、非晶 i 型半导体层( $0.5\mu m$ )和微晶 p 型半导体层(10nm 厚),以便形成顶部单元,由此完成双单元光伏元件。在这个操作中,通过高频引入部分 241-244 向真空容器 211-214 中引入频率为 15 13.56MHz、功率密度为  $5mW/cm^3$  的高频电功率,通过高频引入部分 242 向真空容器 212 引入频率为 60MHz、功率密度为  $500mW/cm^3$  的功率,通过高频引入部分 243 和 246 向真空容器 213 和 216 引入频率为 13.56MHz、功率密度为  $30mW/cm^3$  的功率,通过高频引入部分 245 向真空容器 215 引入频率为 13.56MHz、功率密度为  $5mW/cm^3$  的功率。然后,采用图中未示出的连续组件 20 形成装置将如此形成的带状光伏元件形成为  $36cm \times 22cm$  的太阳能电池组件(例 10)。

然后,在测量初始光电转换效率之后,在例 10 中制备的太阳能电池组件保持在  $50^\circ C$  并用  $AM1.5,100mw/cm^3$  的太阳能模拟光连续照射,同时不时地测量光电转换效率。结果是,例 10 的太阳能电池组件的光电转换效率是例 9 的光电 25 转换效率的 1.2 倍。而且,例 10 的太阳能电池组件在温度-湿度测试和光退化测试中的粘附性和耐久性优异的,并且前述结果表明本发明的包括光伏元件的太阳能电池组件具有优异的特征。

如上所述,本发明人已经发现利用以下方法高速形成优异结晶度和结晶特性及对下层的满意粘附性的硅基薄膜,特别是在形成大面积硅基薄膜的情况下可以形成均匀硅基薄膜是可能的,该方法包括: 30

向真空容器内部引入含有卤化硅和氢的源气体,至少内部的一部分用含硅固体覆盖;

在真空容器的内部空间中产生等离子体; 和

在设置在真空容器内部的衬底上形成硅基薄膜;

5 其中含硅固体优选是具有至少由硅构成的表面部件;

该部件更优选是选自板形硅、硅晶粒、和具有涂敷在表面的至少一部分的硅膜的固体。

而且,本发明人已经发现,通过在衬底上在包括至少一组 **pin** 结的光伏元件中的至少 **i** 型半导体层的至少一部分中采用前述硅基薄膜,以低成本形成具有优异光电转换效率和满意粘附性及环境耐久性的光伏元件是可能的。

10

表 1

|              |      |                                                               |
|--------------|------|---------------------------------------------------------------|
| 容器 212 的形成条件 | 源气体  | <b>SiF<sub>4</sub>:50sccm</b><br><b>H<sub>2</sub>:300sccm</b> |
|              | 衬底温度 | <b>400° C</b>                                                 |
|              | 压强   | <b>3.0Torr(400Pa)</b>                                         |

表 2

|              |      |                                                                                                |
|--------------|------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 容器 212 的形成条件 | 源气体  | <b>SiF<sub>4</sub>:50sccm</b><br><b>SiH<sub>4</sub>:20sccm</b><br><b>H<sub>2</sub>:500sccm</b> |
|              | 衬底温度 | <b>400° C</b>                                                                                  |
|              | 压强   | <b>2.0Torr(270Pa)</b>                                                                          |

5 表 3

|                                                      | 例 2      | 对比例 2       |
|------------------------------------------------------|----------|-------------|
| (220)面衍射强度相对于总衍射强度的比例                                | <b>1</b> | <b>0.7</b>  |
| (220)面的根据谢勒公式获得的晶粒半径                                 | <b>1</b> | <b>0.65</b> |
| 拉曼强度比<br>(520cm <sup>-1</sup> /480cm <sup>-1</sup> ) | <b>1</b> | <b>0.55</b> |

表 4

|              |      |                                                                                                          |
|--------------|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 容器 211 的形成条件 | 源气体  | SiH <sub>4</sub> :20sccm<br>H <sub>2</sub> :100sccm<br>PH <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到 2%):30sccm  |
|              | 衬底温度 | 300° C                                                                                                   |
|              | 压强   | 1.0mTorr(133mPa)                                                                                         |
| 容器 212 的形成条件 | 源气体  | SiF <sub>4</sub> :50sccm<br>SiH <sub>4</sub> :20sccm<br>H <sub>2</sub> :300sccm                          |
|              | 衬底温度 | 400° C                                                                                                   |
|              | 压强   | 2.0Torr(270Pa)                                                                                           |
| 容器 213 的形成条件 | 源气体  | SiH <sub>4</sub> :10sccm<br>H <sub>2</sub> :800sccm<br>BF <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到 2%):100sccm |
|              | 衬底温度 | 200° C                                                                                                   |
|              | 压强   | 1.2Torr(160Pa)                                                                                           |

表 5

|                                   | 例 3 | 对比例 3 |
|-----------------------------------|-----|-------|
| 初始光电转换效率                          | 1   | 0.85  |
| 十字切割带测试中剩余方格数量                    | 1   | 0.85  |
| 在温度-湿度测试中的光电转换效率的改变(测试之后的效率/初始效率) | 1.0 | 0.90  |
| 光退化测试中的光电转换效率的改变(测试之后的效率/初始效率)    | 1.0 | 0.90  |

考虑到例 3 的值, 将初始光电转换效率的值和十字切割带测试中剩余方格的

数量标准化为 1。

表 6

|              |      |                                                                                                             |
|--------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 容器 211 的形成条件 | 源气体  | SiH <sub>4</sub> :20sccm<br>H <sub>2</sub> :100sccm<br>PH <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到<br>2%):30sccm  |
|              | 衬底温度 | 300° C                                                                                                      |
|              | 压强   | 1.0mTorr(133mPa)                                                                                            |
| 容器 212 的形成条件 | 源气体  | SiF <sub>4</sub> :50sccm<br>SiH <sub>4</sub> :20sccm<br>H <sub>2</sub> :300sccm                             |
|              | 衬底温度 | 400° C                                                                                                      |
|              | 压强   | 100mTorr(13Pa)                                                                                              |
| 容器 213 的形成条件 | 源气体  | SiH <sub>4</sub> :10sccm<br>H <sub>2</sub> :800sccm<br>BF <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到<br>2%):100sccm |
|              | 衬底温度 | 200° C                                                                                                      |
|              | 压强   | 1.2Torr(160Pa)                                                                                              |
| 容器 214 的形成条件 | 源气体  | SiH <sub>4</sub> :20sccm<br>H <sub>2</sub> :100sccm<br>PH <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到<br>2%):30sccm  |
|              | 衬底温度 | 300° C                                                                                                      |
|              | 压强   | 1.0Torr(133Pa)                                                                                              |
| 容器 215 的形成条件 | 源气体  | SiH <sub>4</sub> :20sccm<br>H <sub>2</sub> :100sccm                                                         |
|              | 衬底温度 | 300° C                                                                                                      |
|              | 压强   | 1.0Torr(133Pa)                                                                                              |
| 容器 216 的形成条件 | 源气体  | SiH <sub>4</sub> :10sccm<br>H <sub>2</sub> :800sccm<br>BF <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到<br>2%):100sccm |
|              | 衬底温度 | 200° C                                                                                                      |
|              | 压强   | 1.2Torr(160Pa)                                                                                              |

表 7

|              |      |                                                                                                 |
|--------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 容器 212 的形成条件 | 源气体  | SiF <sub>4</sub> :50sccm<br>H <sub>2</sub> :200sccm                                             |
|              | 衬底温度 | 350° C                                                                                          |
|              | 压强   | 30mTorr(4Pa)(例 5-1)<br>50mTorr(6.7Pa)(例 5-2)<br>750mTorr(100Pa)(例 5-3)<br>2.0Torr(270Pa)(例 5-4) |

表 8

|                                                      | 例 5-1        | 例 5-2          | 例 5-3           | 例 5-4          |
|------------------------------------------------------|--------------|----------------|-----------------|----------------|
| 压强                                                   | 30mTorr(4Pa) | 50mTorr(6.7Pa) | 750mTorr(100Pa) | 2.0Torr(270Pa) |
| (220)面衍射强度<br>相对于总衍射强<br>度的比例                        | 1            | 1.20           | 1.30            | 1.35           |
| (220)面的根据谢<br>勒公式获得的晶<br>粒半径                         | 1            | 1.05           | 1.30            | 1.40           |
| 拉曼强度比<br>(520cm <sup>-1</sup> /480cm <sup>-1</sup> ) | 1            | 1.20           | 1.25            | 1.25           |

考虑例 5-1 的值,将(220)面衍射强度相对于总衍射强度的比例、(220)面的根  
5 据谢勒公式获得的晶粒半径和拉曼强度比标准化为 1。

表 9

|              |      |                                                                                                      |
|--------------|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 容器 212 的形成条件 | 源气体  | SiF <sub>4</sub> :150cm <sup>3</sup> /min (正常情况下)<br>H <sub>2</sub> :300cm <sup>3</sup> /min (正常情况下) |
|              | 衬底温度 | 400° C                                                                                               |
|              | 压强   | 200Pa ( 1.5 Torr )                                                                                   |

表 10

|              |      |                                                                                                      |
|--------------|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 容器 212 的形成条件 | 源气体  | SiF <sub>4</sub> :200cm <sup>3</sup> /min (正常情况下)<br>H <sub>2</sub> :500cm <sup>3</sup> /min (正常情况下) |
|              | 衬底温度 | 400° C                                                                                               |
|              | 压强   | 150Pa (1.12 Torr)                                                                                    |

表 11

|              |      |                                                                                                                                                          |
|--------------|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 容器 212 的形成条件 | 源气体  | SiF <sub>4</sub> :200cm <sup>3</sup> /min (正常情况下)<br>SiH <sub>4</sub> :40cm <sup>3</sup> /min (正常情况下)<br>H <sub>2</sub> :400cm <sup>3</sup> /min (正常情况下) |
|              | 衬底温度 | 400° C                                                                                                                                                   |
|              | 压强   | 200Pa (1.5 Torr)                                                                                                                                         |

5 表 12

|                                                   | 例 8 | 对比例 6 |
|---------------------------------------------------|-----|-------|
| (220)面衍射强度相对于总衍射强度的比例                             | 1   | 0.70  |
| (220)面的根据谢勒公式获得的晶粒半径                              | 1   | 0.60  |
| 拉曼强度比 (520cm <sup>-1</sup> /480cm <sup>-1</sup> ) | 1   | 0.60  |

考虑到例 8 的值，将 (220) 面的衍射强度对于总衍射强度的比例，(220) 面的根据谢勒公式获得的晶粒半径和拉曼强度比标准化为 1。

表 13

|              |      |                                                                                                                                                      |
|--------------|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 容器 211 的形成条件 | 源气体  | SiH <sub>4</sub> :20sccm<br>H <sub>2</sub> :100sccm<br>PH <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到<br>2%):30sccm                                           |
|              | 衬底温度 | 300° C                                                                                                                                               |
|              | 压强   | 133Pa(1.0Torr)                                                                                                                                       |
| 容器 212 的形成条件 | 源气体  | SiF <sub>4</sub> :200cm <sup>3</sup> /min(正常情况)<br>SiH <sub>4</sub> :30 cm <sup>3</sup> /min(正常情况)<br>H <sub>2</sub> :500 cm <sup>3</sup> /min(正常情况) |
|              | 衬底温度 | 400° C                                                                                                                                               |
|              | 压强   | 200Pa(1.5Torr)                                                                                                                                       |
| 容器 213 的形成条件 | 源气体  | SiH <sub>4</sub> :10sccm<br>H <sub>2</sub> :800sccm<br>BF <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到<br>2%):100sccm                                          |
|              | 衬底温度 | 200° C                                                                                                                                               |
|              | 压强   | 160Pa(1.2Torr)                                                                                                                                       |

表 14

|                                   | 例 9 | 对比例 7 |
|-----------------------------------|-----|-------|
| 初始光电转换效率                          | 1   | 0.88  |
| 在十字切割带测试中的剩余方格数量                  | 1.0 | 0.83  |
| 在温度-湿度测试中的光电转换效率的改变(测试之后的效率/初始效率) | 1.0 | 0.87  |
| 光退化测试中的光电转换效率的改变(测试之后的效率/初始效率)    | 1.0 | 0.90  |

考虑到例9的值,将初始光电转换效率和十字切割带测试中的剩余方格数量标准化为1。

表15

|              |      |                                                                                                                                                         |
|--------------|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 容器 211 的形成条件 | 源气体  | SiH <sub>4</sub> :20sccm<br>H <sub>2</sub> :100sccm<br>PH <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到 2%):30sccm                                                 |
|              | 衬底温度 | 300° C                                                                                                                                                  |
|              | 压强   | 133Pa (1.0Torr)                                                                                                                                         |
| 容器 212 的形成条件 | 源气体  | SiF <sub>4</sub> :200cm <sup>3</sup> /min (正常情况)<br>SiH <sub>4</sub> :30 cm <sup>3</sup> /min (正常情况)<br>H <sub>2</sub> :500 cm <sup>3</sup> /min (正常情况) |
|              | 衬底温度 | 400° C                                                                                                                                                  |
|              | 压强   | 200Pa (1.5Torr)                                                                                                                                         |
| 容器 213 的形成条件 | 源气体  | SiH <sub>4</sub> :10sccm<br>H <sub>2</sub> :800sccm<br>BF <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到 2%):100sccm                                                |
|              | 衬底温度 | 200° C                                                                                                                                                  |
|              | 压强   | 160Pa (1.2Torr)                                                                                                                                         |
| 容器 214 的形成条件 | 源气体  | SiH <sub>4</sub> :20sccm<br>H <sub>2</sub> :100sccm<br>BF <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到 2%):30sccm                                                 |
|              | 衬底温度 | 300° C                                                                                                                                                  |
|              | 压强   | 133Pa (1.0Torr)                                                                                                                                         |
| 容器 215 的形成条件 | 源气体  | SiH <sub>4</sub> :20sccm<br>H <sub>2</sub> :100sccm                                                                                                     |
|              | 衬底温度 | 300° C                                                                                                                                                  |
|              | 压强   | 133Pa (1.0Torr)                                                                                                                                         |
| 容器 216 的形成条件 | 源气体  | SiH <sub>4</sub> :10sccm<br>H <sub>2</sub> :800sccm<br>BF <sub>3</sub> (用 H <sub>2</sub> 稀释到 2%):100sccm                                                |
|              | 衬底温度 | 200° C                                                                                                                                                  |
|              | 压强   | 160Pa (1.2Torr)                                                                                                                                         |

图 1

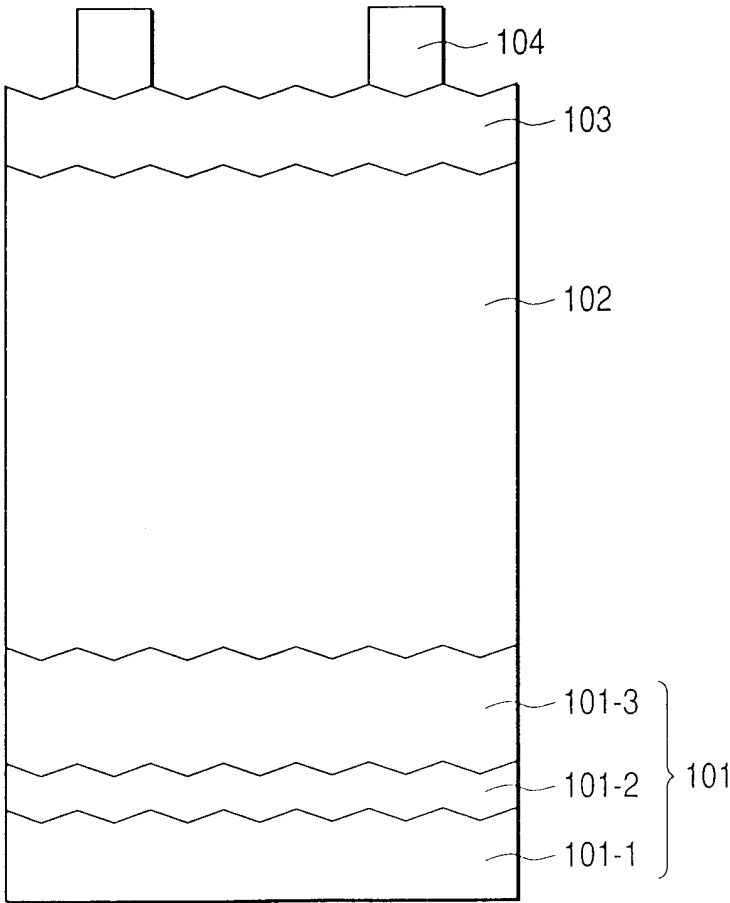


图2

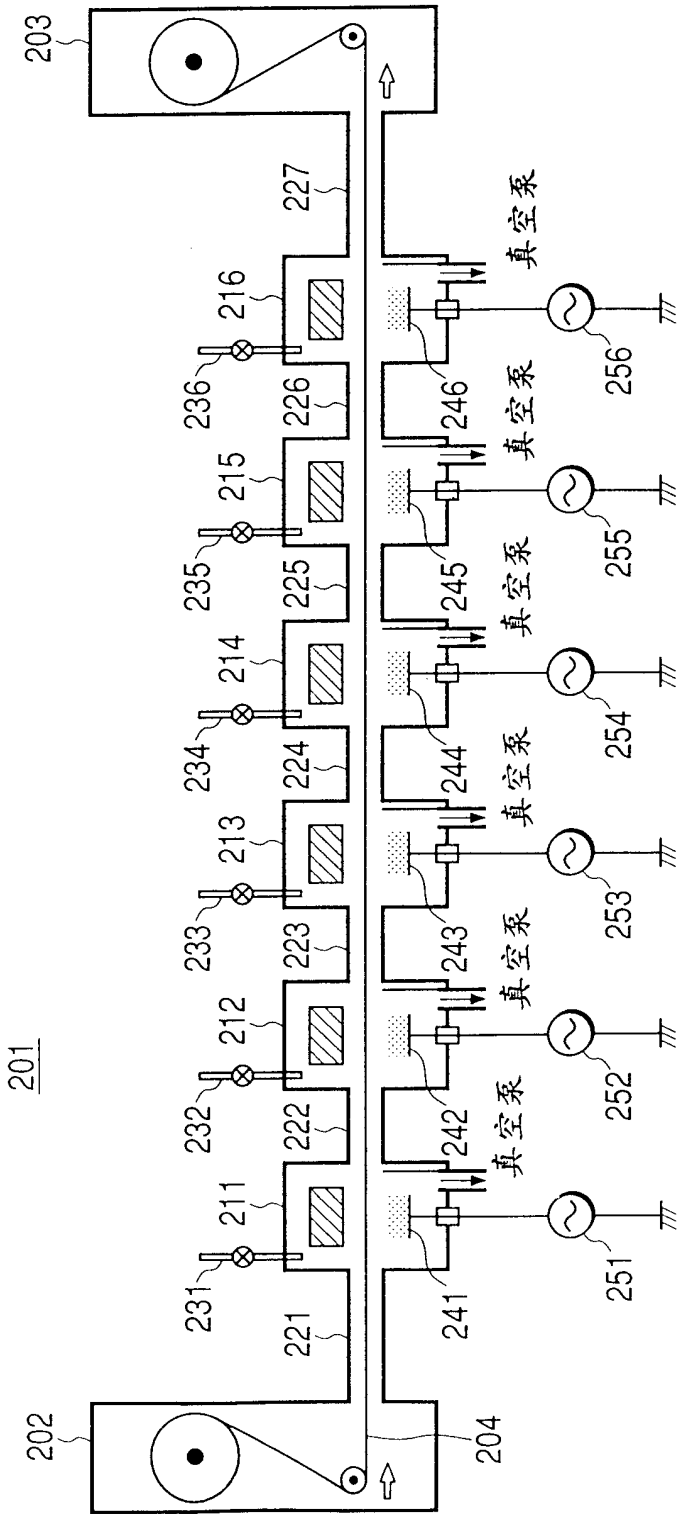


图3

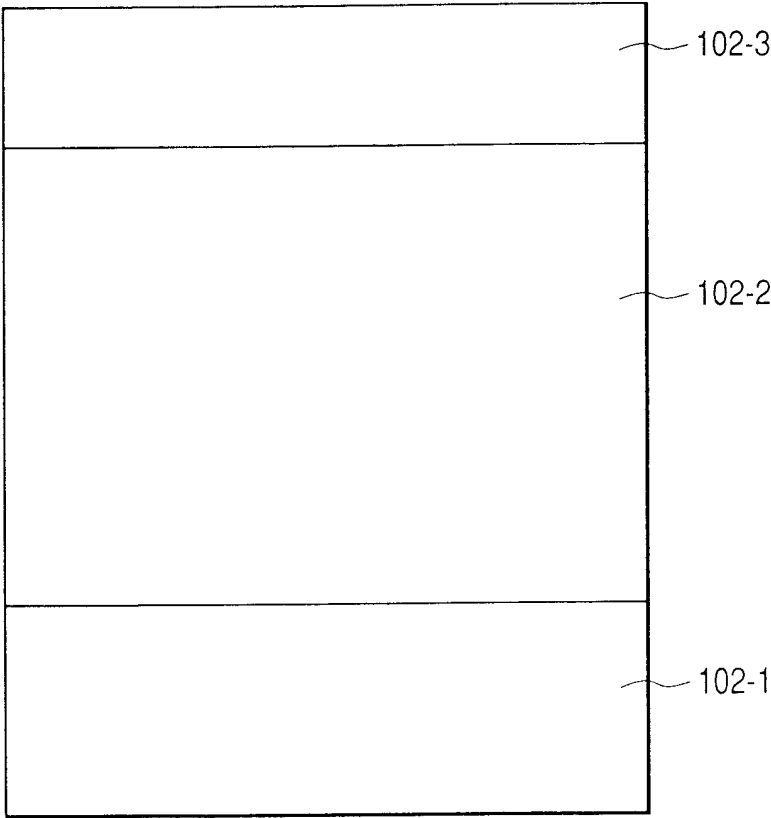


图4

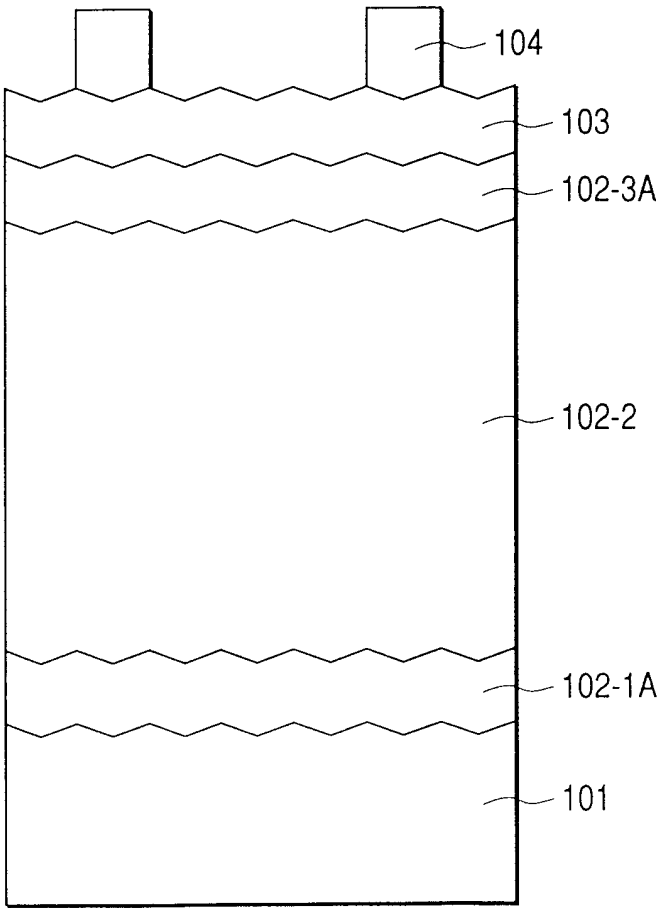


图5

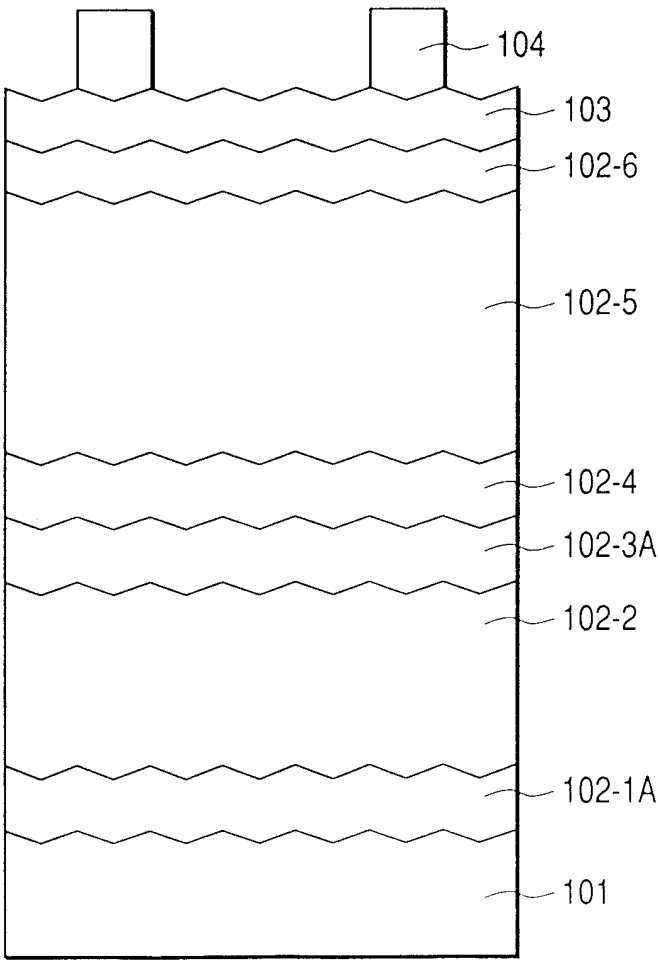


图6

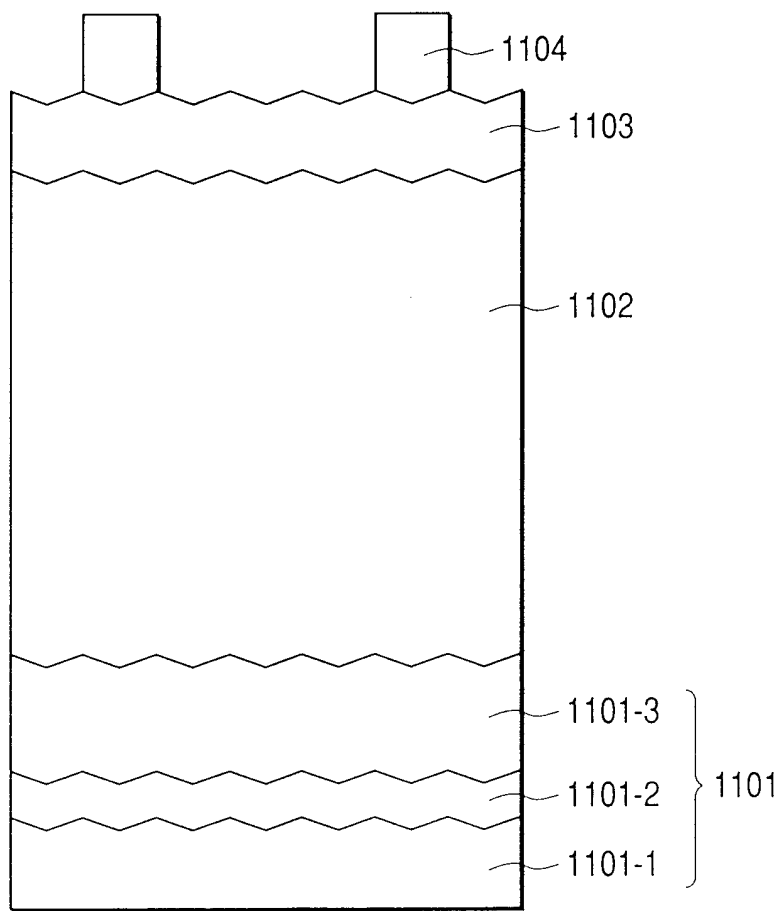


图7

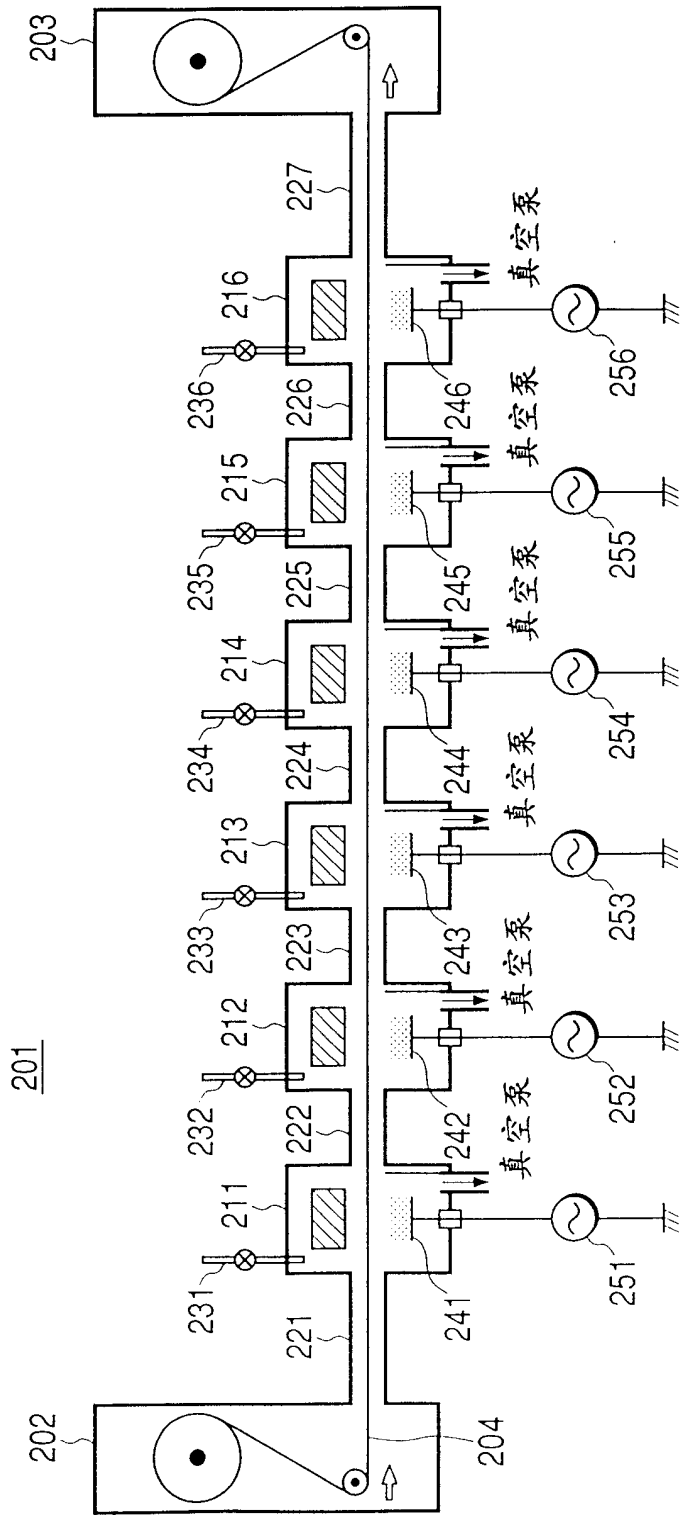


图8

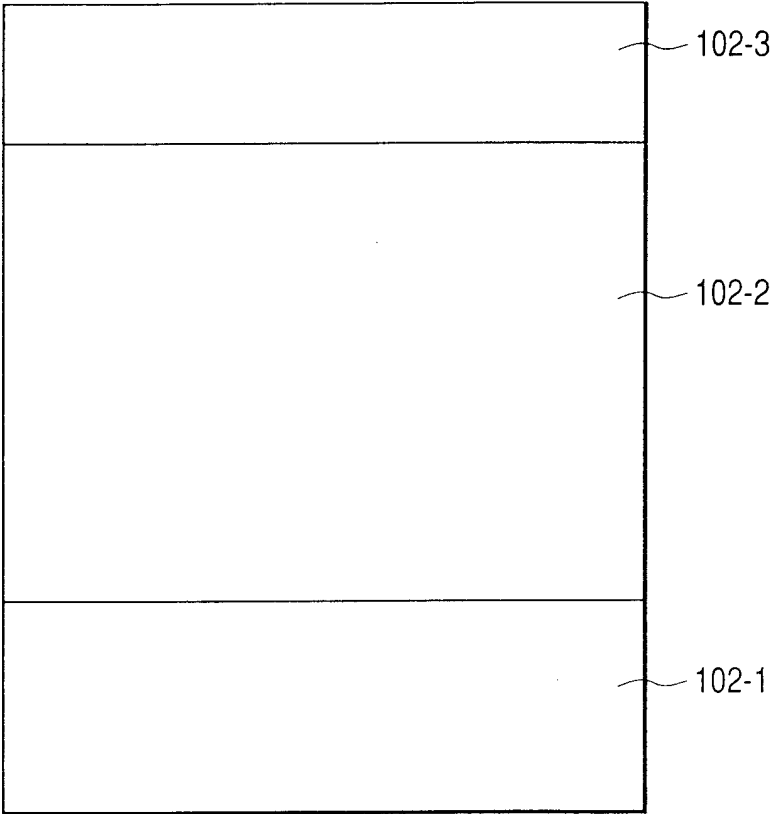


图9

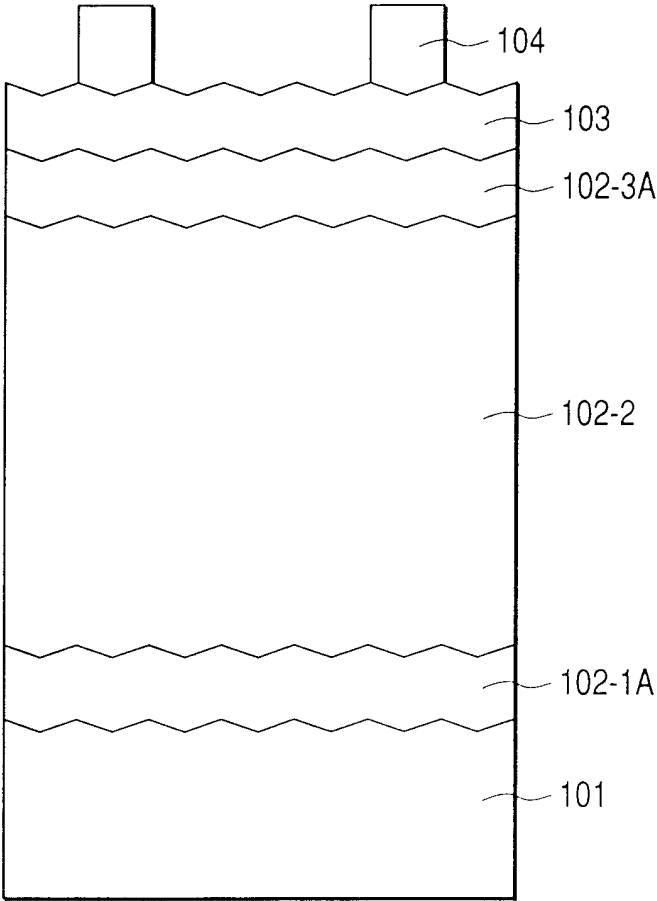


图10

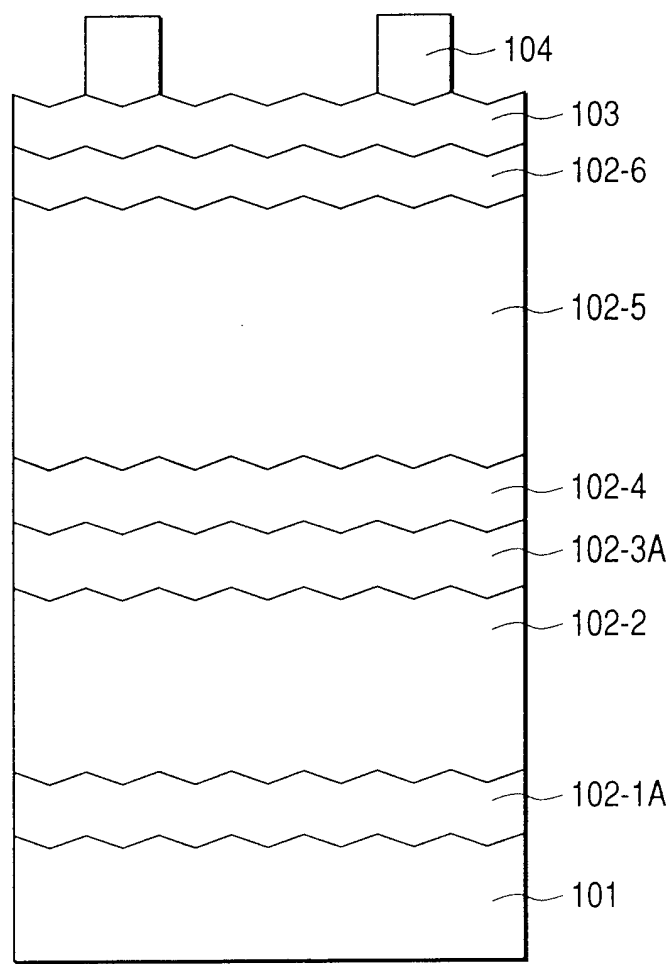


图11A

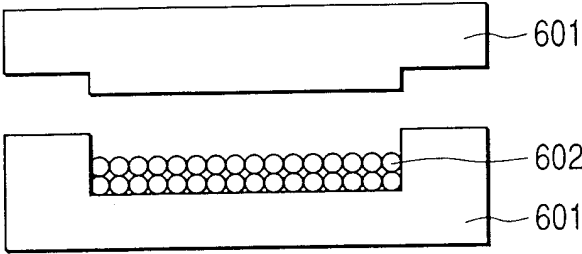


图11B

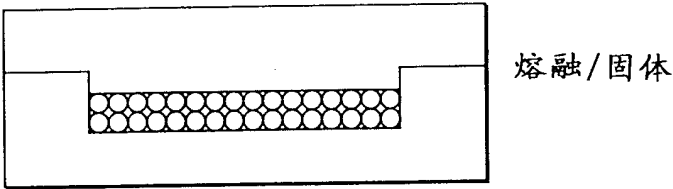


图11C

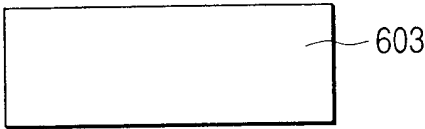


图11D

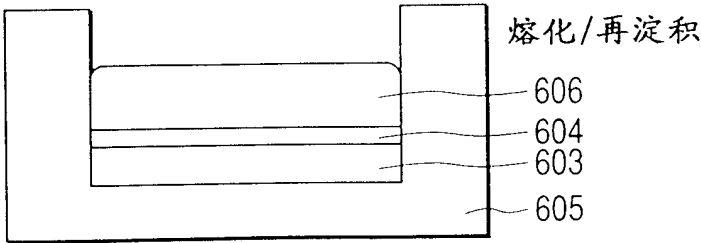


图12

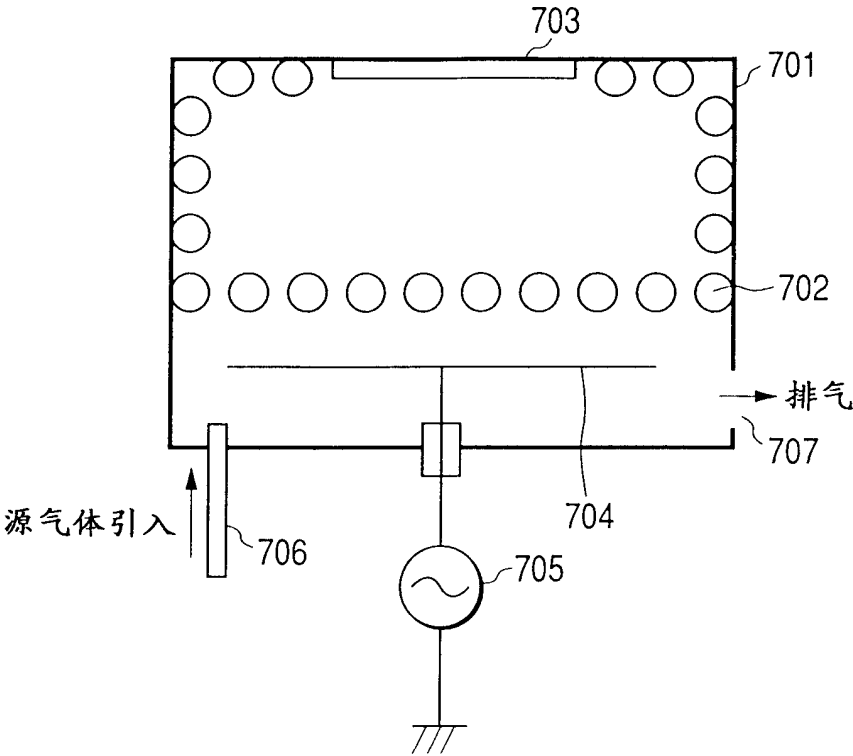


图13

