

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-206168
(P2002-206168A)

(43) 公開日 平成14年 7 月26日 (2002. 7. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 2 3 C 16/24		C 2 3 C 16/24	4 K 0 3 0
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 5
31/04		31/04	V 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2001-325691 (P2001-325691)
(22) 出願日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)
(31) 優先権主張番号 特願2000-323524 (P2000-323524)
(32) 優先日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号
(72) 発明者 近藤 隆治
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノ
ン株式会社内
(72) 発明者 山下 敏裕
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノ
ン株式会社内
(74) 代理人 100088096
弁理士 福森 久夫

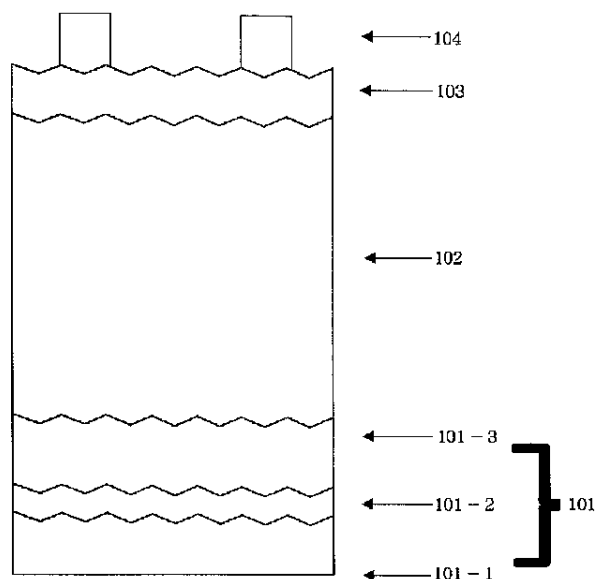
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン系薄膜の形成方法、シリコン系半導体層の形成方法及び光起電力素子

(57) 【要約】

【課題】 産業的に実用レベルにある成膜速度で、光電特性の優れたシリコン半導体層の形成方法と、それによって形成されたシリコン系半導体層を用いた光起電力素子を提供すること。

【解決手段】 本発明は、真空容器内に原料ガスを導入し、前記真空容器内に導入した基板の上にプラズマ C V D 法を用いて微結晶を含んだシリコン系半導体層を形成する方法であって、ハロゲン原子を含む原料ガスを用い第 1 の領域を形成する第 1 の工程と、前記第 1 の領域の上に前記ハロゲン原子を含む原料ガスが前記第 1 の工程よりも少ない条件で第 2 の領域を形成する第 2 の工程とを有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空容器内に原料ガスを導入し、前記真空容器内に導入した基板上にプラズマCVD法を用いてScherrer半径が10nm以上の結晶粒径の微結晶を含んだシリコン系薄膜を形成する方法であって、まずハロゲン化シリコン及び水素を含んでいる原料ガスを用いマイクロ波を用いた高周波プラズマCVD法により第一のシリコン系薄膜領域を形成し、次にVHFを用いた高周波プラズマCVD法により、前記第一のシリコン系薄膜領域の上に第二のシリコン系薄膜領域を積層することを特徴とするシリコン系薄膜の形成方法。

【請求項2】 請求項1に記載のシリコン系薄膜の形成方法において、前記第一のシリコン系薄膜領域の膜厚が、前記第二のシリコン系薄膜領域の膜厚よりも小さいことを特徴とするシリコン系薄膜の形成方法。

【請求項3】 請求項1に記載のシリコン系薄膜の形成方法において、前記第一のシリコン系薄膜領域の形成を、前記第二のシリコン系薄膜領域の形成時よりも、エッチング反応に富む形成条件で行うことを特徴とするシリコン系薄膜の形成方法。

【請求項4】 請求項1に記載のシリコン系薄膜の形成方法において、前記第二のシリコン系薄膜領域の形成を、シラン系ガス及び水素からなる原料ガスを用いて行うことを特徴とするシリコン系薄膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1に記載のシリコン系薄膜の形成方法において、前記ハロゲン化シリコンがフッ素原子、塩素原子の少なくとも一つを含むことを特徴とするシリコン系薄膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1に記載のシリコン系薄膜の形成方法において、前記シリコン系薄膜が、結晶成分に起因するラマン散乱強度がアモルファス成分に起因するラマン散乱強度の3倍以上であることを特徴とするシリコン系薄膜の形成方法。

【請求項7】 請求項1に記載のシリコン系薄膜の形成方法において、前記シリコン系薄膜が、エックス線又は電子線回折による(220)の回折強度の割合が全回折強度に対して50%以上であることを特徴とするシリコン系薄膜の形成方法。

【請求項8】 請求項1に記載のシリコン系薄膜の形成方法において、前記第一のシリコン系薄膜領域のシリコン系薄膜領域を形成するときの、前記真空容器内の圧力が6.67Pa(50mTorr)以上であることを特徴とするシリコン系薄膜の形成方法。

【請求項9】 基板上に少なくとも一組のpin接合からなる半導体層を含んだ光起電力素子の少なくとも一つのi型半導体層が、真空容器内に原料ガスを導入し、前記真空容器内に導入した基板上にプラズマCVD法を用いてScherrer半径が10nm以上の結晶粒径の微結晶を含んだシリコン系薄膜を形成する方法において、まずハロゲン化シリコン及び水素を含んでいる原料

ガスを用いマイクロ波を用いた高周波プラズマCVD法により第一のシリコン系薄膜領域を形成し、次にVHFを用いた高周波プラズマCVD法により、第一のシリコン系薄膜領域の上に第二のシリコン系薄膜領域を積層することを特徴とした、シリコン系薄膜の形成方法によって形成されたシリコン系薄膜を含むことを特徴とする光起電力素子。

【請求項10】 請求項9に記載の光起電力素子において、前記第一のシリコン系薄膜領域の膜厚が、前記第二のシリコン系薄膜領域の膜厚よりも小さいことを特徴とする光起電力素子。

【請求項11】 請求項9に記載の光起電力素子において、前記第一のシリコン系薄膜領域の形成条件が、前記第二のシリコン系薄膜領域の形成条件よりも、エッチング反応に富むことを特徴とする光起電力素子。

【請求項12】 請求項9に記載の光起電力素子において、前記第二のシリコン系薄膜領域の形成条件が、原料ガスがシラン系ガス及び水素からなることを特徴とした、光起電力素子。

【請求項13】 請求項9に記載の光起電力素子において、前記ハロゲン化シリコンがフッ素原子、塩素原子の少なくとも一つを含むことを特徴とする光起電力素子。

【請求項14】 請求項9に記載の光起電力素子において、前記シリコン系薄膜が、結晶成分に起因するラマン散乱強度がアモルファス成分に起因するラマン散乱強度の3倍以上であることを特徴とする光起電力素子。

【請求項15】 請求項9に記載の光起電力素子において、前記シリコン系薄膜が、エックス線又は電子線回折による(220)の回折強度の割合が全回折強度に対して50%以上であることを特徴とする光起電力素子。

【請求項16】 請求項9に記載の光起電力素子において、前記第一のシリコン系薄膜領域を形成するときの、前記真空容器内の圧力が6.67Pa(50mTorr)以上であることを特徴とする光起電力素子。

【請求項17】 真空容器内に原料ガスを導入し、前記真空容器内に導入した基板上にプラズマCVD法を用いて微結晶を含んだシリコン系半導体層を形成する方法であって、ハロゲン原子を含む原料ガスを用い第1の領域を形成する第1の工程と、前記第1の領域の上に前記ハロゲン原子を含む原料ガスが存在しない条件、または前記第1の工程よりも前記ハロゲン原子を含む原料ガスが少ない条件で第2の領域を形成する第2の工程とを有することを特徴とするシリコン系半導体層の形成方法。

【請求項18】 前記ハロゲン原子がフッ素原子または塩素原子であることを特徴とする請求項17記載のシリコン系半導体層の形成方法。

【請求項19】 前記第1の領域の形成条件を、前記第2の領域の形成条件よりも、エッチング反応に富む形成条件で行うことを特徴とする請求項17に記載のシリコン系半導体層の形成方法。

【請求項20】 前記第1の領域の形成条件を、前記第2の領域の形成条件よりも、原料ガスの分解反応に富む形成条件で行うことを特徴とする請求項17に記載のシリコン系半導体層の形成方法。

【請求項21】 前記第1の領域の形成条件を、前記第2の領域の形成条件よりも、核成長に富む形成条件で行うことを特徴とする請求項17に記載のシリコン系半導体層の形成方法。

【請求項22】 前記第1の工程が、核形成工程であり、前記第2の工程が成長工程であることを特徴とする請求項17～21のいずれかに記載のシリコン系半導体層の形成方法。

【請求項23】 前記第1の領域と前記第2の領域が、同一導電型であることを特徴とする請求項17～22のいずれかに記載のシリコン系半導体層の形成方法。

【請求項24】 前記第2の工程においてハロゲン原子を含む原料ガスを用いないことを特徴とする請求項17～23のいずれかに記載のシリコン系半導体層の形成方法。

【請求項25】 少なくとも第1の領域と、第1の領域の上に第2の領域とを積層してなる微結晶を含んだシリコン系半導体層を含む光起電力素子であって、前記第1の領域にはハロゲン原子を含み、前記第2の領域には前記第1の領域よりもハロゲン原子の含有量が少ないことを特徴とする光起電力素子。

【請求項26】 前記第1の領域と第2の領域が同一導電型であることを特徴とする請求項25に記載の光起電力素子。

【請求項27】 前記ハロゲン原子がフッ素原子または塩素原子であることを特徴とする請求項25記載の光起電力素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、シリコン系半導体層の形成方法、及び該方法を用いて作製した光起電力素子にあって、特にpin接合（もしくはnip接合）を1組以上堆積され、変換効率が高く、屋外での長時間の使用でも変換効率の経年変化が少ない太陽電池、センサー等の光起電力素子及びその製造方法、建築材料並びに発電装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気機器の独立電源として、また、系統電力の代替エネルギー源として、様々な光起電力素子がすでに利用されている。しかしながら、特に系統電力の代替としては、光起電力素子の発電量当たりのコストが依然高い状態である。そこで、現在も引き続き盛んに光起電力素子に関する研究や開発がなされている。

【0003】例えば、光電気変換を担う最も重要な部分の材料に関して、結晶型光起電力素子や薄膜型光起電力素子の技術研究・開発がある。結晶型光起電力素子は、

単結晶或多結晶のシリコンを用いたものであり、薄膜型光起電力素子は、非晶質や微結晶質のシリコン、シリコンゲルマニウム、シリコンカーバイド、あるいは化合物半導体を用いたものである。微結晶シリコンについては従来から研究や開発が進められてきたが、結晶材料や非結晶材料に比べて実用化が遅れていた。

【0004】しかし、近年、微結晶シリコンについては、良好な光電気変換効率を得られ、光劣化が全く見られないという、J.Meier、P.Torres、R.Platz、H.Keppner、A.Shah等の報告(Mat.Res.Soc.Symp.Proc.第420巻、3頁、1996年)により、注目を浴びている。(以下、文献1とする。)

この文献1では、大量の水素で希釈したシランガスに、周波数70MHzの高周波電力を供給するプラズマCVD法により、光起電力素子が作製される。この光起電力素子は、1組の半導体接合を持つ構成である。そして、この光起電力素子において、7.7%の光電気変換効率を得られており、光劣化が全く見られないことが報告されている。更に文献1によれば、非晶質シリコンと微結晶シリコンとを積層した積層型光起電力素子を作製することによって、初期光電気変換効率13.1%、光劣化率-12.4%が得られたとの記載もある。

【0005】これとは別に、K.Yamamoto、A.Nakashima、T.Suzuki、M.Yoshimi、H.Nishio、M.Izuminaによる報告(Jpn.J.Appl.Phys.Vol.33(1994)pp.L1751-L1754、Part2、No.12B、15December1994)に記載された光起電力素子がある。この報告(以下、文献2とする。)では、ホウ素を高濃度にドーピングしたp層をレーザーアニールし、この上に柱状の微結晶構造を設ける例が示されている。

【0006】また、結晶性を示すシリコン半導体層の形成方法としては、従来からキャスト法等の液相から成長させる方法が行われてきたが、高温処理が必要であり、量産性・低コスト化に向けての課題があった。

【0007】キャスト法以外の結晶性を示すシリコン半導体層の形成方法としては、特開平5-136062号公報(以下、文献3とする)に記載のアモルファスシリコン形成後に水素プラズマ処理を行い、これを繰り返すことにより多結晶シリコン膜を形成する方法が開示されている。

【0008】一般的に結晶性を示すシリコン半導体層を用いた光起電力素子では、結晶粒界におけるシリコンのダングリングボンド等の影響、結晶粒界近傍に生じるひずみ、結晶自体の不完全性等によってキャリアの走行性が妨げられ、光起電力素子としての光電特性に悪影響を与えることが知られている。上記の影響を軽減する為の対策として、結晶化度及び結晶性の向上や、結晶粒径を増大させ結晶粒界密度を低下させることが有効であると考えられる。前記を実現する為の手段として、成膜速度を低下させまたは、シリコン膜の形成と水素雰囲気でのアニールを繰り返しながら膜形成を行う等の工夫を要し

ている。

【0009】また、特開平3-177077号公報（以下、文献4とする）には、アモルファスシリコンからなるi型半導体層を2つの異なる半導体層（a）と（b）とからなる積層構成とする技術が開示されている。そして一方の半導体層（a）がシリコン原子を母体とし、0.1～10atomic%の量の水素原子と0.01～0.5atomic%の量のフッ素原子を含有する層とし、他方の半導体層（b）がシリコン原子を母体とし、20～40atomic%の量の水素原子を含有する層とし、膜厚を10～100Åとすることにより、膜の表面欠陥を補償し、特性の優れた光電変換素子を得ることができるものである。この技術により、アモルファスシリコン膜の特性を大幅に向上させることが可能となった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、文献1乃至4による技術には、次のような問題がある。つまり文献1の微結晶光起電力素子では、光劣化は全く見られないが、膜厚が3600nmで短絡電流が25.4mA/cm²、光電変換効率が7.7%という低い変換効率しか達成されていない。さらにμc-Si層の膜厚が3600nmと厚いうえに、堆積速度が0.12nm/secと遅い為形成時間が8時間程度必要になる。よって産業的に実用レベルではないという問題がある。

【0011】また、文献2では、膜厚が2000nmで短絡電流が14.3mA/cm²、光電変換効率が2.5%という、さらに低い変換効率しか達成されていない。

【0012】また、文献3に開示の技術は、成膜時間を長くし、コストを高める要因となっている。

【0013】さらに、文献4に開示の技術は半導体層がアモルファスシリコンであるために光劣化の問題に対しては必ずしも十分な解決策とはならず、さらなる改善の余地が存在する。

【0014】ところで、近年、文献2を報告したグループが、技術を発展させ、膜厚3500nmで短絡電流が26.12mA/cm²、光電変換効率が9.8%を報告(14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 30June-4July1997, p.1018-1021)しているが、まだ、変換効率と生産性が共に不十分である。

【0015】本発明の目的は、これらの問題点を解決し、電流が多く発生し、変換効率が高い光起電力素子及びその製造方法を提供するものである。また堆積速度が速く、比較的薄くても変換効率の良い、しかも、低温で安価に製造できる、生産性に優れた光起電力素子及びその製造方法を提供するものである。さらに、長時間の使用において比較的安価な、総合的に優れた光起電力素子及びその製造方法、建築材料並びに発電装置を提供する

ものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、真空容器内に原料ガスを導入し、前記真空容器内に導入した基板上にプラズマCVD法を用いてScherrer半径が10nm以上の結晶粒径の微結晶を含んだシリコン系薄膜を形成する方法であって、まずハロゲン化シリコン及び水素を含んでいる原料ガスをういマイクロ波を用いた高周波プラズマCVD法により第一のシリコン系薄膜領域を形成し、次にVHFを用いた高周波プラズマCVD法により、前記第一のシリコン系薄膜領域の上に第二のシリコン系薄膜領域を積層することを特徴とするシリコン系薄膜の形成方法を提供する。

【0017】また、本発明は、基板上に少なくとも一組のpin接合からなる半導体層を含んだ光起電力素子の少なくとも一つのi型半導体層が、真空容器内に原料ガスを導入し、前記真空容器内に導入した基板上にプラズマCVD法を用いてScherrer半径が10nm以上の結晶粒径の微結晶を含んだシリコン系薄膜を形成する方法において、まずハロゲン化シリコン及び水素を含んでいる原料ガスをういマイクロ波を用いた高周波プラズマCVD法により第一のシリコン系薄膜領域を形成し、次にVHFを用いた高周波プラズマCVD法により、第一のシリコン系薄膜領域の上に第二のシリコン系薄膜領域を積層することを特徴とした、シリコン系薄膜の形成方法によって形成されたシリコン系薄膜を含むことを特徴とする光起電力素子を提供する。

【0018】さらに、本発明は、真空容器内に原料ガスを導入し、前記真空容器内に導入した基板上にプラズマCVD法を用いて微結晶を含んだシリコン系半導体層を形成する方法であって、ハロゲン原子を含む原料ガスをうい第1の領域を形成する第1の工程と、前記第1の領域の上に前記ハロゲン原子を含む原料ガスが存在しない条件、または前記第1の工程よりも前記ハロゲン原子を含む原料ガスが少ない条件で第2の領域を形成する第2の工程とを有することを特徴とするシリコン系半導体層の形成方法を提供する。

【0019】加えて本発明は、少なくとも第1の領域と、第1の領域の上に第2の領域とを積層してなる微結晶を含んだシリコン系半導体層を含む光起電力素子であって、前記第1の領域にはハロゲン原子を含み、前記第2の領域には前記第1の領域よりもハロゲン原子の含有量が少ないことを特徴とする光起電力素子を提供する。

【0020】

【作用及び発明の実施の形態】前述した課題を解決する為に鋭意研究を重ねた結果本発明者らは、真空容器内に原料ガスを導入し、前記真空容器内に導入した基板上にプラズマCVD法を用いて微結晶を含んだシリコン系半導体層を形成する方法についてハロゲン化シリコンがシリコン膜に与える影響に注目して鋭意検討を行った。

【0021】その結果、微結晶を含んだシリコン系半導体層を形成する初期の工程（第1工程）ではハロゲン化シリコンがフッ素原子または塩素原子の少なくとも1つを含む形成条件で第1の領域を形成し、後期の工程（第2の工程）では前記第1の領域の上に前記フッ素原子または塩素原子の少なくとも1つを含む原料ガスが前記第1の工程よりも少ない条件で第2の領域を積層することにより、結晶化度、結晶性、配向性に優れ、下地層との密着性も良好なシリコン系半導体層を、高速で成膜することが可能であることを見出した。さらに上記のシリコン系半導体層が少なくとも1つのi層として用いられることにより、良好な光電変換効率を持ち、密着性、耐環境性に優れた光起電力素子を、低コストで形成することが可能になったことを見出した。

【0022】（本発明における微結晶を含む半導体層）本発明において微結晶を含むシリコン系半導体層とは、特に限定はないが、Scherrer半径が10nm以上の結晶粒径の微結晶を含むことが特性面から好ましい。

【0023】上記の構成にすることにより、以下の作用効果を得ることができる。

【0024】高周波を用いたプラズマCVD法により微結晶（結晶相）を含むシリコン系半導体層を形成する方法は、固相反応と比較してプロセス時間が短く、プロセス温度も低くすることが可能なため低コスト化に有利である。特にpin接合（またはnip接合）を有する光起電力素子において、i層の形成工程に本発明を用いた場合、第1のi型半導体領域（層）がSiの核を形成し、第2以降のi型半導体領域（層）が前記Siの核を成長させる形成条件とすることで、この効果は大きく発揮される。この効果は、pin接合（またはnip接合）を2つ以上積層した光起電力素子において、さらに大きく発揮される。

【0025】pin接合（またはnip接合）を有する光起電力素子においては、実質的に光吸収層として機能するi型半導体層が結晶相を含むi型半導体層とした場合には、アモルファスの場合に問題となるステブラー-ロンスキー（Staebler-Wronski）効果による光劣化現象を抑制することができるというさらなる効果がある。

【0026】一方で、結晶相を含むシリコン系半導体層をi型半導体層に採用した場合の問題点として、結晶粒界が多数キャリア、少数キャリア双方に影響を与えて性能を劣化させることが知られている。結晶粒界の影響を抑制する為には、i型半導体層内の結晶粒径を大きくして結晶密度を低下させることが有効な手段の1つであると考えられる。特にキャリアの走行方向に結晶粒径が大きい形状であることが好ましく、キャリアの走行方向を面法線としたときのScherrer半径が10nm以上であることが好ましい。

【0027】結晶粒径を大きくする為の要素としては、結晶の配向性を高めることが挙げられる。ランダムな結晶方位で膜の堆積が進行した場合には、成長の過程でそれぞれの結晶粒が衝突し合い相対的に結晶粒の大きさが小さくなると考えられるが、特定の方位に配向させ結晶成長の方向性を揃えることで、結晶粒同士のランダムな衝突を抑制することができ、その結果、結晶粒径をより大きくすることが可能であると考えられる。また、pin接合（またはnip接合）を有する光起電力素子において、第1のi型半導体層がSiの核を形成し、第2以降のi型半導体層が前記Siの核を成長させる形成条件とし、さらに特定の方向に配向させ成長の方向性をそろえることで、結晶粒同士のランダムな衝突を抑制することができ、その結果結晶粒径をより大きくすることが可能であると考えられる。

【0028】また、ダイヤモンド構造をとる結晶性シリコンにおいては、(220)面は、面内の原子密度が最も高く、成長最表面内のシリコン原子は、4本の結合手のうち3本を他のシリコン原子と共有結合で結合されている構造の為、この面を成長面とした場合に、密着性及び耐候性の良好なシリコン系半導体層を形成することができるものと考えられ、好ましいものである。

【0029】ASTMカードから、無配向の結晶性シリコンでは、低角側から11反射分の回折強度の総和に対する(220)面の回折強度の割合は約23%であり、(220)面の回折強度の割合が23%を上回る構造は、この面方向に配向性を有することになる。特に(220)面の回折強度の割合が50%以上の構造においては、上記の効果がより促進され特に好ましいものである。

【0030】（第1のシリコン系半導体層領域）高周波を用いたプラズマCVD法を用いて、結晶化度、結晶性、(220)配向性に優れたシリコン系半導体層を形成する場合には、良好な結晶核の形成過程、結晶核を種にした結晶成長の過程というそれぞれの段階において、適切な反応形態が存在するものと考えられる。その状態を実現する為に、使用する高周波の周波数や、原料ガスの種類等の製法を、それぞれの段階で組み合わせて行うことで、シリコン系半導体層の形成はより効果的に行うことができる。

【0031】結晶相が形成される過程は、結晶化することによる自由エネルギーの変化と、表面積を作る為の自由エネルギー変化の兼ね合いによって決まる臨界半径より大きな核の形成がまず起こり、さらに、結晶核が形成された後は、表面積エネルギーの増加を伴う新しい結晶核の発生よりも、既存の結晶核の周りに結晶が成長する方がエネルギー的に有利である場合には、新たな結晶核の発生よりも、結晶核の構造を引き継ぐような形で結晶核の成長が進行していくものと考えられる。

【0032】結晶粒径の大きなシリコン系半導体層を得

る為には、結晶成長の初期段階では、結晶核密度が小さく(220)配向を持つ結晶核を形成することがまず必要で、次に結晶核から成長したそれぞれの結晶粒が接する程度の大きさに成長したときには、それぞれの結晶粒は厚さ方向への配向性は揃っているものの、面内の回転方向にはランダムな配向性を持っている為に、結晶粒間の構造の不整合を低減する為に、面内の回転方向に関して原子の再配置が起こることが望ましいと考えることができる。

【0033】このようにして形成される第1のシリコン系半導体層領域では、この後に続く結晶の成長領域となる第2のシリコン系半導体層領域に比べると、相対的にエッチング効果や、原子の再配置をより引き起こしやすい活性状態のより富んだ形成条件でシリコン系半導体層の形成を行うことが望ましいものであると考えられる。

【0034】第1のシリコン系半導体層領域の形成方法としては、上記のごとく膜堆積反応に加えて同時にエッチング反応も行う反応機構を用いる、フッ素化珪素等のハロゲン化シリコン及び水素を含む原料ガスを用いた高周波プラズマCVD法が好ましいものである。この方法では、プラズマ内に SiX_nH_m ($0 \leq n, m \leq 4$)、 HX 、 X 、 H (X はハロゲン原子)等の種々の活性種が形成される。これらの活性種の果たす機能の詳細は不明であるが、シリコン系半導体層の堆積に寄与する活性種に加えてエッチング反応に寄与する活性種もある点が特徴であり、相対的に結合力の弱い $Si-Si$ 結合をエッチングしながら膜の堆積が進むようにプラズマプロセスを制御することによって、(220)面を選択的に成長面とすることが可能になると考えられる。

【0035】また、エッチング反応の過程では、結合が切断されることに伴いラジカルが形成され、これにより構造緩和が促進される為、下地層の構造にとらわれずに、より低温のプロセス温度下での良質なシリコン系半導体層の形成が可能になると考えられる。同時に、下地層との結合力の弱い領域がエッチングされる為、下地層との密着性に優れたシリコン系半導体層の形成も可能になると考えられる。これらの活性種を形成する為には、 SiX_4 (X はハロゲン原子)等のハロゲン含有化合物と水素ラジカルの活発な反応過程が必要となると考えられる。また水素ラジカルは堆積膜中の過剰な X 原子の脱離を促進し、成長面近傍を拡散することによる構造緩和を活発化させることにより、結晶性を高め、また原子の再配置を引き起こす作用があると考えられる。

【0036】以上のことから、第1のシリコン系半導体層領域の形成時には、基板近傍に多くの水素ラジカルが存在することも重要であり、その為には周波数が大きく、結合の切断能力の高い高周波を使用することが好ましいものである。なお、本発明において用いられる高周波の範囲としては、10Hzより大きく10GHz以下の範囲が好ましいものである。一方、第1のシリコン系

半導体層領域の形成時には、500MHzより大きく10GHz以下のマイクロ波を使用することが好ましく、700MHz~5GHzのマイクロ波を使用することがさらに好ましい。

【0037】さらに、多くの水素ラジカルを存在させる為に、原料ガス中の水素ガスの比率を高めたり、高周波導入手段と基板間の距離を小さくしたり、原料ガスの導入手段とは別の導入手段によって、水素ラジカルを基板近傍に導入すること等の手段も付加するのも好ましいものである。

【0038】なお、高周波の投入法としては、例えば、同軸ケーブルを用いた金属電極によって高周波を導入する一般的な平行平板型の投入方法を用いれば良い。金属電極が、表面に複数の穴を有していて、ここからシャワー状にガスを導入する機能をもっているのも好ましい。

【0039】(第2のシリコン系半導体層領域)第2のシリコン系半導体層領域を高周波プラズマCVD法によって作成することで、第1のシリコン系半導体層領域上に、均一性が高く、第1のシリコン系半導体層を継続した構造の結晶相を高速で成膜することが可能になる。これは前述のように第1の領域がエッチング反応を伴う条件で形成された結晶性が高く高品質の結晶核となっているため、その上に形成される第2の領域は高速で堆積させても(下地となる第1の領域の結晶性が高いため)結晶性を損なうことなく結晶成長を継続することができるという本発明者らの知見に基づくものである。

【0040】なお、上記高周波の投入法としては、上記第1のシリコン系半導体層領域の形成時の投入法と同様であることが好ましい。

【0041】また、上記高周波としては、マイクロ波、VHF、RF等が用いられる。そこで各々の高周波についての投入法を補足する。

【0042】マイクロ波を用いた高周波プラズマ法では、石英、アルミナ、窒化アルミニウムなどの誘電体窓を利用して高周波電力を投入する無電極放電が一般的であるが、VHF及びRFを用いた高周波プラズマ法では、同軸ケーブルを用いた金属電極によって高周波電力投入を行う為、電極両極の大型化や電極形状を工夫により均一性の高いシリコン系半導体層を広い面積に対して形成することが相対的に容易である。さらに、ロール・ツー・ロール方式を組み合わせた場合には、放電空間あたりに必要な高周波電源の数を抑制することができる為、装置コストの低減も可能となる。この効果は、シリコン系半導体層にしろ第2のシリコン系半導体層領域が、第1のシリコン系半導体層領域よりも厚い構成の場合には特に有効である。

【0043】また、第2のシリコン系半導体層領域では、第1のシリコン系半導体層領域と比較して、新たな核形成や、原子の再配置よりも、良質な結晶相を高速で

成膜することの方がより優先される。マイクロ波を用いた高周波プラズマ法ではプラズマ中で高周波に追従した運動を行なえるのは専ら電子であると考えられるが、それに対して、VHF及びRFを用いた高周波プラズマでは、少なくともイオンの一部は高周波に追従し、電極やアース面に対する打ち込み作用も活発に行われ、相対的に大きな自己バイアスが形成される。この為、エッチング作用を必要とする反応は活発には行われない反面、堆積速度は増大する効果が高まる。特に、VHF周波数の高周波を用いた場合には、堆積速度を増大させる効果が大きい。

【0044】ここでVHFの範囲としては30MHz～500MHzの高周波を用いると、結晶成長表面及び内部への水素の打ち込み効果が活発になることにより粒界の不活性化が進み、第1のシリコン系半導体層を継続した構造の良質な結晶相を形成が可能になり、好ましいものである。より好ましい周波数範囲は40MHz～200MHz、さらに好ましい周波数範囲は50MHz～150MHzである。

【0045】また、第2のシリコン系半導体層領域に用いられる原料ガスは、シラン系ガス及び水素からなる原料ガスを用いた場合には、エッチング作用を行う活性種の比率が特に小さいので、高速成膜を行う場合には特に好ましいものである。

【0046】第2のシリコン系半導体層領域の形成方法としては、上記同様にフッ素化珪素等のハロゲン化シリコンを含む原料ガスを導入しても同等の効果は得ることが出来る。しかしながら生産性を考慮し、堆積速度を挙げる為には、上記のようなエッチング反応を行わない堆積手段を行うことが好ましい。従って第2の工程では、フッ素化珪素等のハロゲン化シリコンを含む原料ガスを導入せず、SiH₄等のハロゲンを含有しないガスを用いた高周波プラズマCVD法が好ましいものである。

【0047】アモルファス成分に起因するステブラー-ロンスキー（Staebler-Wronski）効果による劣化現象の抑制、及び結晶粒界密度の低下の点を鑑みて、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、前記シリコン系半導体層の結晶成分に起因するラマン散乱強度（典型的な例として520cm⁻¹付近）が、アモルファスに起因するラマン散乱強度（典型的な例として480cm⁻¹付近）の3倍以上であることが好ましく、さらに（220）面の回折強度の割合が全回折強度の50%以上である構造においては上記の効果がより促進され特に好ましいものであることを見出した。

【0048】また、高速成膜を行う為には、投入電力を増加させて、原料ガスの分解効率を高めることが効果的であるが、投入電力の増加は同時に過剰なイオンの発生をもたらすことが考えられる。イオンはシース領域において静電引力によって加速される為、過剰なイオンは、堆積膜にイオン衝撃として結晶格子を歪ませたり、膜中

にボイドを作る要因となる等の高品質のシリコン系半導体層の形成の為の障害となり、下地層との密着性や、耐環境性を低下させるという悪影響を及ぼすこと等が考えられる。ここで、圧力の高い条件下でプラズマを生起させると、プラズマ中のイオンは、他のイオン、活性種などとの衝突機会が増加することによって、基板へのイオン衝撃が低下し、同時に、水素ラジカルによる基板表面近傍の反応が活発になると考えられる。具体的には、成膜時の圧力を6.67Pa（50mTorr）以上とすることは、イオン衝撃を低下させることができる点で好ましい。

【0049】次に本発明の光起電力素子の構成要素について説明する。図1は本発明の光起電力素子の一例を示す模式的な断面図である。図中101は基板、102は半導体層、103は第2の透明導電層、104は集電電極である。また、101-1は基体、101-2は金属層、101-3は第1の透明導電層である。これらは基板101の構成部材である。但し、101-2は金属層、101-3は第1の透明導電層は必要に応じて設ける層であって必須ではない。

【0050】（基板）基体101-1としては、金属、樹脂、ガラス、セラミックス、半導体バルク等からなる板状部材やシート状部材が好適に用いられる。その表面には微細な凸凹を有していても良い。透明基板を用いて基板側から光が入射する構成としても良い。また、基板を長尺の形状とすることによってロール・ツー・ロール法を用いた連続成膜を行うことができる。特にステンレス、ポリイミド等の可撓性を有する材料は基体101-1の材料として好適である。

【0051】（金属層）金属層101-2は電極としての役割と、基体101-1にまで到達した光を反射して半導体層102で再利用させる反射層としての役割とを有する。その材料としては、Al、Cu、Ag、Au、CuMg、AlSi等を好適に用いることができる。その形成方法としては、蒸着、スパッタ、電析、印刷等の方法が好適である。金属層101-2は、その表面に凸凹を有することが好ましい。それにより反射光の半導体層102内での光路長を伸ばし、短絡電流を増大させることができる。基体101-1が導電性を有する場合には金属層101-2は形成しなくても良い。

【0052】（第1の透明導電層）第1の透明導電層101-3は、入射光及び反射光の乱反射を増大し、半導体層102内での光路長を伸ばす役割を有する。また、金属層101-2の元素が半導体層102へ拡散あるいはマイグレーションを起こし、光起電力素子がシャントすることを防止する役割を有する。さらに、適度な抵抗をもつことにより、半導体層のピンホール等の欠陥によるショートを防止する役割を有する。さらに、第1の透明導電層101-3は、金属層101-2と同様にその表面に凸凹を有していることが望ましい。第1の透明導

電層101-3は、ZnO、ITO等の導電性酸化物からなることが好ましく、蒸着、スパッタ、CVD、電析等の方法を用いて形成されることが好ましい。これらの導電性酸化物に導電率を変化させる物質を添加しても良い。

【0053】また、第1の透明導電層として酸化亜鉛膜を用いる場合、その形成方法としては、スパッタ、電析等の方法、あるいはこれらの方法を組み合わせて形成されることが好ましい。

【0054】スパッタ法によって酸化亜鉛膜を形成する条件は、方法やガスの種類と流量、内圧、投入電力、成膜速度、基板温度等が大きく影響を及ぼす。例えばDCマグネトロンスパッタ法で、酸化亜鉛ターゲットを用いて酸化亜鉛膜を形成する場合には、ガスの種類としてはAr、Ne、Kr、Xe、Hg、O₂などが挙げられ、流量は、装置の大きさと排気速度によって異なるが、例えば成膜空間の容積が20リットルの場合、1cm³/min(normal)から1001cm³/min(normal)が望ましい。また成膜時の内圧は1.33×10⁻²Pa(1×10⁻⁴Torr)から13.3Pa(0.1Torr)が望ましい。投入電力は、ターゲットの大きさにもよるが、直径15cmの場合、10Wから100kWが望ましい。また、基板温度は、成膜速度によって好適な範囲が異なるが、1000nm/hで成膜する場合は、70℃から450℃であることが望ましい。

【0055】また、電析法によって酸化亜鉛膜を形成する条件は、耐腐食性容器内に、硝酸イオン、亜鉛イオンを含んだ水溶液を用いるのが好ましい。硝酸イオン、亜鉛イオンの濃度は、0.001mol/lから1.0mol/lの範囲にあるのが望ましく、0.01mol/lから0.5mol/lの範囲にあるのがより望ましく、0.1mol/lから0.25mol/lの範囲にあるのがさらに望ましい。硝酸イオン、亜鉛イオンの供給源としては特に限定するものではなく、両方のイオンの供給源である硝酸亜鉛でも良いし、硝酸イオンの供給源である硝酸アンモニウムなどの水溶性の硝酸塩と、亜鉛イオンの供給源である硫酸亜鉛などの亜鉛塩の混合物であっても良い。

【0056】さらに、これらの水溶液に、異常成長を抑制したり密着性を向上させる為に、炭水化物を加えることも好ましいものである。炭水化物の種類は特に限定されるものではないが、グルコース(ブドウ糖)、フルクトース(果糖)等の単糖類、マルトース(麦芽糖)、サッカロース(ショ糖)等の二糖類、デキストリン、デンプン等の多糖類や、これらを混合したものをを用いることができる。

【0057】水溶液中の炭水化物の量は、炭水化物の種類にもよるが、概ね、0.001g/lから300g/lの範囲にあるのが望ましく、0.005g/lから1

00g/lの範囲にあるのがより望ましく、0.01g/lから60g/lの範囲にあることがさらに望ましい。電析法により酸化亜鉛膜を堆積する場合には、前記の水溶液中に酸化亜鉛膜を堆積する基板を陰極にし、亜鉛、白金、炭素などを陽極とするのが好ましい。このとき負荷抵抗を通して流れる電流密度は、10mA/dm²から10A/dm²であることが好ましい。

【0058】以上の方法により、基体101-1上に必要に応じて、金属層101-2、第一の透明導電層101-3を積層して基板101を形成する。また、素子の集積化を容易にする為に、基板101に中間層として絶縁層を設けても良い。

【0059】(半導体層)本発明によるシリコン系半導体層の形成方法として、nip接合の順で積層される半導体層について以下に記載するが、これに限定されるものではなく、例えばpin接合の順で堆積される半導体層や、nip/nip接合、pin/pin接合等の多層型シリコン系半導体層であっても良い。

【0060】本発明のシリコン系半導体層がその一部を構成する半導体層102の主たる材料としては、アモルファス相あるいは結晶相、さらにはこれらの混相系のSiが用いられる。Siに代えて、SiとC又はGeとの合金を用いても構わない。半導体層102には同時に、水素及び/又はハロゲン原子が含有される。その好ましい含有量は0.1~40原子%である。さらに半導体層102は、酸素、窒素等を含有しても良い。半導体層をp型半導体層とするにはIII族元素、n型半導体層とするにはV族元素を含有する。p型層及びn型層の電気特性としては、活性化エネルギーが0.2eV以下のものが好ましく、0.1eV以下のものが最適である。また比抵抗としては100Ωcm以下が好ましく、1Ωcm以下が最適である。スタックセル(pin接合を複数有する光起電力素子)の場合、光入射側に近いpin接合のi型半導体層はバンドギャップが広く、遠いpin接合になるに随いバンドギャップが狭くなるのが好ましい。

【0061】光入射側のドーブ層(p型層もしくはn型層)は光吸収の少ない結晶性の半導体か、又はバンドギャップの広い半導体が適している。pin接合を2組積層したスタックセルの例としては、i型シリコン系半導体層の組み合わせとして、光入射側から(アモルファス半導体層、結晶相を含む半導体層)、(結晶相を含む半導体層、結晶相を含む半導体層)となるものが挙げられる。

【0062】また、pin接合を3組積層した光起電力素子の例としてはi型シリコン系半導体層の組み合わせとして、光入射側から(アモルファス半導体層、アモルファス半導体層、結晶相を含む半導体層)、(アモルファス、結晶相を含む半導体層、結晶相を含む半導体層)、(結晶相を含む半導体層、結晶相を含む半導体層、結晶相を含む半導体層)

10

20

30

40

50

層、結晶相を含む半導体層)となるものが挙げられる。
i型半導体層としては光(630nm)の吸収係数
(α)が 5000 cm^{-1} 以上、ソーラーシミュレータ
(AM1.5、 100 mW/cm^2)による擬似太陽
光照射化の光伝導度(σ_p)が $10 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$
以上、暗伝導度(σ_d)が $10 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ 以
下、コンスタントフォトルレントメソッド(CPM)に
よるアーバックエナジーが55meV以下であるのが好
ましい。i型半導体層としては、わずかにp型、n型に
なっているものでも使用することができる。

【0063】本発明の構成要素である半導体層102に
ついてさらに説明を加える。

【0064】図3は本発明の光起電力素子の一例とし
て、一組のpin接合をもつ半導体層102(102-
1、102-2A、102-2B、102-3)を示す
模式的な断面図である。図中102-1は第1の導電型
を示し結晶相を含む半導体層であり、さらに、本発明の
シリコン系半導体層からなる結晶相を含むi型半導体層
102-2、第2の導電型を示す非単結晶半導体層10
2-3を積層する。また結晶相を含むi型半導体層10
2-2は、第1のシリコン系半導体層領域102-2
A、第2のシリコン系半導体層領域102-2Bからな
っている。pin接合を複数持つ半導体層においては、
そのなかのうちの少なくとも一つが前記の構成であるこ
とが好ましい。結晶相を含むi型半導体層102-2の
別の形態としては、第1のシリコン系半導体層領域10
2-2A、第2のシリコン系半導体層領域102-2B
に加えて、非晶質のシリコン系半導体層領域など別の形
態の実質的にi型半導体層として機能する構成を含ん
でいるものでも構わない。

【0065】(半導体層の形成方法)本発明のシリコン
系半導体層を有する半導体層102(102-1、10
2-2A、102-2B、102-3)を形成するに
は、高周波プラズマCVD法が適している。ただ、本発
明においては、ハロゲン化シリコン及び水素を含んでい
る原料ガスを用いた高周波CVD法により、第1の工程
で前記ハロゲン化シリコンがフッ素原子または塩素原子
の少なくとも一つを含む原料ガスでシリコン系半導体層
領域102-2Aを形成し、第2の工程でSiH₄等の
シリコン及び水素を含んでいる原料ガスを用い高周波プ
ラズマCVD法により、前記第1のシリコン系半導体層
領域の上に第2のシリコン系半導体層領域102-2B
を積層する。このとき、フッ素原子または塩素原子の少
なくとも一つを含む原料ガスが前記第1の工程よりも少
ない、または全く含まない条件とすることが重要であ
る。

【0066】このように第1の工程と第2の工程とでフ
ッ素原子または塩素原子の少なくとも一つを含む原料ガ
スの導入量を調整することにより、結晶性が高い微結晶
を含むシリコン系半導体層を高速で形成する、即ち品質

と生産性を高いレベルで両立させることが可能となる。

【0067】以下、高周波プラズマCVD法によって半
導体層102を形成する手順の好適な例を示す。

【0068】(1)減圧状態にできる半導体形成用真空
容器内を所定の堆積圧力に減圧する。

(2)堆積室内に原料ガス、希釈ガス等の材料ガスを導
入し、堆積室内を真空ポンプによって排気しつつ、堆積
室内を所定の堆積圧力に設定する。

(3)基板101をヒーターによって所定の温度に設定
10 する。

(4)高周波電源によって発振された高周波を前記堆積
室に導入する。前記堆積室への導入方法は、高周波がマ
イクロ波の場合には導波管によって導き石英、アルミ
ナ、窒化アルミニウムなどの誘電体窓を介して堆積室内
に導入したり、高周波がVHFやRFの場合には同軸ケ
ーブルによって導き、金属電極を介して堆積室内に導入
したりする方法がある。

(5)堆積室内にプラズマを生起させて原料ガスを分解
し、堆積室内に配置された基板101上に堆積膜を形成
20 する。この手順を必要に応じて複数回繰り返して半導体
層102を形成する。

【0069】半導体層102の形成条件としては、堆積
室内の基板温度は100~450℃、圧力は0.067
Pa(0.5mTorr)~1333Pa(10Torr)、高周波パワー密度は0.001~1W/cm²
(投入電力/堆積室体積)が好適な条件として挙げら
れる。

【0070】本発明のシリコン系半導体層及び半導体層
102の形成に適した原料ガスとしては、SiH₄、S
i₂H₆等のシリコン原子を含有したガス化しうる化合
物、SiF₄、Si₂F₆、SiH₂F₂、SiH₂Cl₂、SiCl₄、Si₂Cl₆等のハロゲン化シリ
コンが挙げられる。常温で気化しているものはガスボン
ベを用い、液化しているものは不活性ガスによるバブリ
ングを行って使用する。合金系にする場合にはさらに、G
eH₄やCH₄などのようにGeやCを含有したガス化
しうる化合物を原料ガスに添加することが望ましい。原
料ガスは、希釈ガスで希釈して堆積室内に導入すること
が望ましい。希釈ガスとしては、H₂やHeなどが挙げ
られる。さらに窒素、酸素等を含有したガス化しうる化
合物を原料ガス乃至希釈ガスとして添加しても良い。半
導体層をp型層とする為のドーパントガスとしてはB₂
H₆、BF₃等が用いられる。また、半導体層をn型層
とする為のドーパントガスとしては、PH₃、PF₃等
が用いられる。結晶相の半導体層や、SiC等の光吸収
が少ないバンドギャップの広い層を堆積する場合に
は、原料ガスに対する希釈ガスの割合を増やし、比較的
高いパワー密度の高周波を導入するのが好ましい。

【0071】(第2の透明導電層)第2の透明導電層1
03は、光入射側の電極であるとともに、その膜厚を適

当に設定することにより反射防止膜の役割をかねることができ。第2の透明導電層103は、半導体層102の吸収可能な波長領域において高い透過率を有することと、抵抗率が低いことが要求される。好ましくは550nmにおける透過率が80%以上、より好ましくは85%以上であることが望ましい。抵抗率は $5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下であることが好ましい。第2の透明導電層103の材料としては、ITO、ZnO、 In_2O_3 等を好適に用いることができる。その形成方法としては、蒸着、CVD、スプレー、スピノン、浸漬などの方法が好適である。これらの材料に導電率を変化させる物質を添加しても良い。

【0072】(集電電極)集電電極104は集電効率を向上する為に透明電極103上に設けられる。その形成方法として、マスクを用いてスパッタによって電極パターンの金属を形成する方法や、導電性ペーストあるいは半田ペーストを印刷する方法、金属線を導電性ペーストで固着する方法などが好適である。

【0073】なお、必要に応じて光起電力素子の両面に保護層を形成することがある。同時に光起電力素子の裏面(光入射側と反射側)などに銅板等の補強材を併用しても良い。

【0074】

【実施例】以下の実施例では、光起電力素子として太陽電池を例に挙げて本発明を具体的に示すが、これらの実施例は本発明の内容を何ら限定するものではない。

【0075】(実施例1)図2に示した堆積膜形成装置201を用い、以下の手順でシリコン系薄膜を形成した。

【0076】図2は、本発明のシリコン系薄膜及び光起電力素子を製造する堆積膜形成装置の一例を示す模式的な断面図である。図2に示す堆積膜形成装置201は、基板送り出し容器202、半導体形成用真空容器211~217、基板巻き取り容器203が、ガスゲート221~228を介して結合することによって構成されている。この堆積膜形成装置201には、各容器及び各ガスゲートを貫いて帯状の導電性基板204がセットされる。帯状の導電性基板204は、基板送り出し容器202に設置されたボビンから巻き出され、基板巻き取り容器203で別のボビンに巻き取られる。

【0077】半導体形成用真空容器211~217は、それぞれ堆積室を有しており、該放電室内の高周波導入部241~247に高周波電源251~257から高周波電力を印加することによってグロー放電を生起させ、それによって原料ガスを分解し導電性基板204上に半導体層を堆積させる。また、各半導体形成用真空容器211~217には、原料ガスや希釈ガスを導入するためのガス導入管231~237が接続されている。

【0078】図2に示した堆積膜形成装置201は、半

導体形成用真空容器を7個具備しているが、以下の実施例においては、すべての半導体形成用真空容器でグロー放電を生起させる必要はなく、製造する光起電力素子の層構成にあわせて各容器でのグロー放電の有無を選択することができる。また、各半導体形成用真空容器には、各堆積室内での導電性基板204と放電空間との接触面積を調整するための、不図示の成膜領域調整板が設けられており、これを調整することによって各容器で形成される各半導体膜の膜厚を調整することができるようになっている。

【0079】まず、ステンレス(SUS430BA)からなる帯状の基体(幅40cm、長さ200m、厚さ0.125mm)を十分に脱脂、洗浄し、不図示の連続スパッタリング装置に装着し、Ag電極をターゲットとして、厚さ100nmのAg薄膜をスパッタ蒸着させた。さらにZnOターゲットを用いて、厚さ1.2μmのZnO薄膜をAg薄膜の上にスパッタ蒸着し、帯状の導電性基板204を形成した。

【0080】次に基板送り出し容器202に、導電性基板204を巻いたボビンを装着し、導電性基板204を搬入側のガスゲート、半導体形成用真空容器211、212、213、214、215、216、217、搬出側のガスゲートを介し、基板巻き取り容器203まで通し、帯状の導電性基板204がたるまないように張力調整を行った。そして、基板送り出し容器202、半導体形成用真空容器211、212、213、214、215、216、217、基板巻き取り容器203を不図示の真空ポンプからなる真空排気系により、 $6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$)以下まで充分に真空排気した。

【0081】次に、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器212、213へガス導入管232、233から原料ガス及び希釈ガスを供給した。

【0082】また、半導体形成用真空容器212、213以外の半導体形成用真空容器にはガス導入管から200 cm^3/min (normal)の H_2 ガスを供給し、同時に不図示の各ゲートガス供給管から、各ガスゲートにゲートガスとして500200 cm^3/min (normal)の H_2 ガスを供給した。この状態で真空排気系の排気能力を調整して、半導体形成用真空容器212、213内の圧力を所望の圧力に調整した。形成条件は表1に示す通りである。

【0083】半導体形成用真空容器212、213内の圧力が安定したところで、基板送り出し容器202から基板巻き取り容器203の方向に、導電性基板204の移動を開始した。

【0084】次に、半導体形成用真空容器212、213内の高周波導入部242、243に高周波電源252、253より高周波を導入し、半導体形成用真空容器212、213内の堆積室内にグロー放電を生起し、導

電性基板204上に、第一のシリコン系薄膜領域（膜厚200nm）、第二のシリコン系薄膜領域（膜厚1.5μm）を形成しシリコン系薄膜を形成した（実施例1）。

【0085】ここで、半導体形成用真空容器212には周波数2.45GHz、パワー密度50mW/cm³のマイクロ波を導波管によって導き、アルミナ誘電体からなる高周波導入部242を介して堆積室内に導入し、半導体形成用真空容器213には周波数100MHz、パワー密度30mW/cm³のVHFをAl製の金属電極からなる高周波導入部243から導入した。

【0086】次に、第一のシリコン系薄膜領域（膜厚200nm）の成膜条件を、膜厚以外は第二のシリコン系薄膜領域と同一のものに変更した以外は、実施例1と同様にしてシリコン系薄膜を形成した（比較例1）。

【0087】実施例1と比較例1で作成したシリコン系薄膜をエックス線回折装置によりCuKα線を用いて回折ピークを測定し、全回折強度に対する（220）の回折強度の割合を調べ、さらに（220）反射の回折ピークの半値幅よりScherrer半径を求めた。また、実施例1と比較例1で作成したシリコン系薄膜のラマン散乱スペクトルを測定し、520cm⁻¹付近（結晶成分に起因）と480cm⁻¹付近（アモルファスに起因）のラマン強度比を調べた。以上の結果を表2に示す。

【0088】以上のことから、実施例1の条件下では比較例1の条件下と比較して、結晶化度、結晶性、配向性に優れ、結晶粒径の大きなシリコン系薄膜の堆積が可能であり、本発明のシリコン系薄膜の形成方法は優れた特徴をもつことがわかる。

【0089】（実施例2）図2に示した堆積膜形成装置201を用い、以下の手順でシリコン系薄膜を形成した。

【0090】実施例1と同様に、帯状の導電性基板204を作成し、堆積膜形成装置201に装着し、基板送り出し容器202、半導体形成用真空容器211、212、213、214、215、216、217、基板巻き取り容器203を不図示の真空ポンプからなる真空排気系により、 6.7×10^{-4} Pa（ 5×10^{-6} Torr）以下まで十分に真空排気した。

【0091】次に、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器212、213へガス導入管232、233から原料ガス及び希釈ガスを供給した。

【0092】また、半導体形成用真空容器212、213以外の半導体形成用真空容器にはガス導入管から200cm³/min（normal）のH₂ガスを供給し、同時に不図示の各ゲートガス供給管から、各ガスゲートにゲートガスとして500cm³/min（normal）のH₂ガスを供給した。この状態で真空排気系の排気能力を調整して、半導体形成用真空容器212、

213内の圧力を所望の圧力に調整した。形成条件は表3に示す通りである。

【0093】半導体形成用真空容器212、213内の圧力が安定したところで、基板送り出し容器202から基板巻き取り容器203の方向に、導電性基板204の移動を開始した。

【0094】次に、半導体形成用真空容器212、213内の高周波導入部242、243に高周波電源252、253より高周波を導入し、半導体形成用真空容器212、213内の堆積室内にグロー放電を生じし、導電性基板204上に、第一のシリコン系薄膜領域（膜厚200nm）、第二のシリコン系薄膜領域（膜厚1.5μm）を形成しシリコン系薄膜を形成した（実施例2）。ここで、半導体形成用真空容器212には周波数2.45GHz、パワー密度50mW/cm³のマイクロ波を導波管によって導き、アルミナ誘電体からなる高周波導入部242を介して堆積室内に導入し、半導体形成用真空容器213には周波数100MHz、パワー密度30mW/cm³のVHFをAl製の金属電極からなる高周波導入部243から導入した。

【0095】実施例2と比較例1で作成したシリコン系薄膜をエックス線回折装置によりCuKα線を用いて回折ピークを測定し、全回折強度に対する（220）の回折強度の割合を調べ、さらに（220）反射の回折ピークの半値幅よりScherrer半径を求めた。また、実施例1と比較例1で作成したシリコン系薄膜のラマン散乱スペクトルを測定し、520cm⁻¹付近（結晶成分に起因）と480cm⁻¹付近（アモルファスに起因）のラマン強度比を調べた。以上の結果を表4に示す。

【0096】以上のことから、実施例2の条件下では比較例1の条件下と比較して、結晶化度、結晶性、配向性に優れ、結晶粒径の大きなシリコン系薄膜の堆積が可能であり、本発明のシリコン系薄膜の形成方法は優れた特徴をもつことがわかる。

【0097】（実施例3）図2に示した堆積膜形成装置201を用い、以下の手順で図4に示した光起電力素子を形成した。図4は本発明のシリコン系薄膜を有する光起電力素子の一例粗示す模式的な断面図である。図中、図1と同様の部材には同じ符号を付して説明を省略する。この光起電力素子の半導体層は、アモルファスn型半導体層102-1Aと結晶相を含むi型半導体層102-2と微結晶p型半導体層102-3Aとからなっている。また結晶相を含むi型半導体層102-2は、第一のシリコン系薄膜領域102-2A、第二のシリコン系薄膜領域102-2Bからなっている。すなわち、この光起電力素子はいわゆるpin型シングルセル光起電力素子である。

【0098】実施例1と同様に、帯状の導電性基板204を作成し、堆積膜形成装置201に装着し、基板送り

出し容器202、半導体形成用真空容器211、212、213、214、215、216、217基板巻き取り容器203を不図示の真空ポンプからなる真空排気系により、 6.7×10^{-4} Pa (5×10^{-6} Torr) 以下まで十分に真空排気した。

【0099】次に、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器211、212、213、214へガス導入管231、232、233、234から原料ガス及び希釈ガスを供給した。

【0100】また、半導体形成用真空容器211、212、213、214以外の半導体形成用真空容器にはガス導入管から200 cm³/min (normal) のH₂ガスを供給し、同時に不図示の各ゲートガス供給管から、各ガスゲートにゲートガスとして500 cm³/min (normal) のH₂ガスを供給した。この状態で真空排気系の排気能力を調整して、半導体形成用真空容器211、212、213、214内の圧力を所望の圧力に調整した。形成条件は表5に示す通りである。

【0101】半導体形成用真空容器211、212、213、214内の圧力が安定したところで、基板送り出し容器202から基板巻き取り容器203の方向に、導電性基板204の移動を開始した。

【0102】次に、半導体形成用真空容器211～214内の高周波導入部241～244に高周波電源251～254より高周波を導入し、半導体形成用真空容器211～214内の堆積室内にグロー放電を生起し、導電性基板204上に、アモルファスn型半導体層（膜厚30 nm）、第一のシリコン系薄膜領域（膜厚300 nm）、第二のシリコン系薄膜領域（膜厚2.0 μm）、微結晶p型半導体層（膜厚10 nm）を形成し光起電力素子を形成した。ここで、半導体形成用真空容器211には周波数13.56 MHz、パワー密度5 mW/cm²の高周波電力をA1製の金属電極からなる高周波導入部241から、半導体形成用真空容器212には周波数2.45 GHz、パワー密度50 mW/cm²の高周波電力を導波管によって導き、アルミナ誘電体からなる高周波導入部242から、半導体形成用真空容器213には周波数100 MHz、パワー密度30 mW/cm²の高周波電力ををA1製の金属電極からなる高周波導入部243から、半導体形成用真空容器214には周波数13.56 MHz、パワー密度30 mW/cm²の高周波電力をA1製の金属電極からなる高周波導入部244から導入した。次に不図示の連続モジュール化装置を用いて、形成した帯状の光起電力素子を36 cm×22 cmの太陽電池モジュールに加工した（実施例3）。

【0103】次に、第一のシリコン系薄膜領域（膜厚200 nm）の成膜条件を、膜厚以外は第二のシリコン系薄膜領域と同一のものに変更してした以外は実施例3と同様の方法で、pin型シングルセル光起電力素子を作成し、実施例3と同様の方法で太陽電池モジュールに加工した（比較例2）。

工した（比較例2）。

【0104】実施例3及び比較例2で作成した太陽電池モジュールの光電変換効率をソーラーシミュレーター（AM1.5、100 mW/cm²）を用いて測定した。実施例3の太陽電池モジュールの光電変換効率を1に規格化したときの、比較例2で作成した太陽電池モジュールの光電変換効率の値は0.80となった。

【0105】また碁盤目テープ法（切り傷の隙間間隔1 mm、ます目の数100）を用いて導電性基板と半導体層との間の密着性を調べた。またあらかじめ初期光電変換効率を測定しておいた太陽電池モジュールを、温度85℃、湿度85%の暗所に設置し30分保持、その後70分かけて温度-20℃まで下げ30分保持、再び70分かけて温度85℃湿度85%まで戻す、このサイクルを100回繰り返した後に再度光電変換効率を測定し、温湿度試験による光電変換効率の変化を調べた。また、あらかじめ初期光電変換効率を測定しておいた太陽電池モジュールを50℃に保持した状態で、AM1.5、100 mW/cm²の擬似太陽光を500時間照射した後に、再度光電変換効率を測定し、光劣化試験による光電変換効率の変化を調べた。これらの結果を表6に示す。

【0106】以上のことより、本発明の光起電力素子を含む太陽電池モジュールは、優れた特長を持つことがわかる。

【0107】（実施例4）図2に示した堆積膜形成装置201を用い、以下の手順で図5に示した光起電力素子を形成した。図5は本発明のシリコン系薄膜を有する光起電力素子の一例粗示す模式的な断面図である。図中、図1と同様の部材には同じ符号を付して説明を省略する。この光起電力素子の半導体層は、アモルファスn型半導体層102-1Aと、結晶相を含むi型半導体層102-2と微結晶p型半導体層102-3A、アモルファスn型半導体層102-4と、アモルファスi型半導体層102-5と微結晶p型半導体層102-6、とからなっている。また結晶相を含むi型半導体層102-2は、第一のシリコン系薄膜領域102-2A、第二のシリコン系薄膜領域102-2Bからなっている。すなわち、この光起電力素子はいわゆるpinpin型ダブルセル光起電力素子である。

【0108】実施例1と同様に、帯状の導電性基板204を作成し、堆積膜形成装置201に装着し、基板送り出し容器202、半導体形成用真空容器211、212、213、214、215、216、217、基板巻き取り容器203を不図示の真空ポンプからなる真空排気系により、 6.7×10^{-4} Pa (5×10^{-6} Torr) 以下まで十分に真空排気した。

【0109】次に、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器211～217へガス導入管231～237から原料ガス及び希釈ガスを供給した。

【0110】また、不図示の各ゲートガス供給管から、各ガスゲートにゲートガスとして $500\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)の H_2 ガスを供給した。この状態で真空排気系の排気能力を調整して、半導体形成用真空容器211~217内の圧力を所望の圧力に調整した。形成条件はボトムセル、トップセルとも表7に示す通りに行なった。

【0111】半導体形成用真空容器211~217内の圧力が安定したところで、基板送り出し容器202から基板巻き取り容器203の方向に、導電性基板204の移動を開始した。

【0112】次に、半導体形成用真空容器211~217内の高周波導入部241~247に高周波電源251~257より高周波を導入し、半導体形成用真空容器211~217内の堆積室内にグロー放電を生起し、導電性基板204上に、導電性基板204上にアモルファスn型半導体層(膜厚30nm)、第一のシリコン系薄膜領域(膜厚300nm)、第二のシリコン系薄膜領域(膜厚2.0 μm)、微結晶p型半導体層(膜厚10nm)を形成してボトムセルを作成し、さらにアモルファスn型半導体層(膜厚30nm)、アモルファスi型半導体層(膜厚0.5 μm)、微結晶p型半導体層(膜厚10nm)を形成してトップセルを作成してダブルセルの光起電力素子を形成した。ここで、半導体形成用真空容器211、215には周波数13.56MHz、パワー密度5mW/ cm^3 の高周波電力をA1製の金属電極からなる高周波導入部241、245から、半導体形成用真空容器212には周波数2.45GHz、パワー密度50mW/ cm^3 の高周波電力を導波管によって導き、アルミナ誘電体からなる高周波導入部242から、半導体形成用真空容器213には周波数100MHz、パワー密度30mW/ cm^3 の高周波電力をA1製の金属電極からなる高周波導入部243から、半導体形成用真空容器214、217には周波数13.56MHz、パワー密度30mW/ cm^3 の高周波電力をA1製の金属電極からなる高周波導入部244、247から、半導体形成用真空容器216には周波数13.56MHz、パワー密度5mW/ cm^3 の高周波電力をA1製の金属電極からなる高周波導入部245から導入した。次に不図示の連続モジュール化装置を用いて、形成した帯状の光起電力素子を36cm $\times$ 22cmの太陽電池モジュールに加工した(実施例4)。

【0113】次に、実施例4の太陽電池モジュールの初期光電変換効率を測定し、その後太陽電池モジュールを50℃に保持した状態で、適宜光電変換効率を測定しながら、AM1.5、100mW/ cm^2 の擬似太陽光を連続照射した。その結果、実施例4の太陽電池モジュールは、実施例3の太陽電池モジュールと比べて1.1倍の光電変換効率を示し、また、実施例4の太陽電池モジュールは、密着性、温湿度試験や光劣化試験に対する耐

久性に優れており、以上のことより本発明の光起電力素子を含む太陽電池モジュールは、優れた特長を持つことが分かる。

【0114】(実施例5)図2に示した堆積膜形成装置201を用い、以下の手順でシリコン系薄膜を形成した。

【0115】実施例1と同様に、帯状の導電性基板204を作成し、堆積膜形成装置201に装着し、基板送り出し容器202、半導体形成用真空容器211、212、213、214、215、216、217、基板巻き取り容器203を不図示の真空ポンプからなる真空排気系により、 $6.7 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ ($5 \times 10^{-6}\text{ Torr}$)以下まで充分に真空排気した。

【0116】次に、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器212、213へガス導入管232、233から原料ガス及び希釈ガスを供給した。

【0117】また、半導体形成用真空容器212、213以外の半導体形成用真空容器にはガス導入管から200 $\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)の H_2 ガスを供給し、同時に不図示の各ゲートガス供給管から、各ガスゲートにゲートガスとして $500\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)の H_2 ガスを供給した。この状態で真空排気系の排気能力を調整して、半導体形成用真空容器212、213内の圧力を所望の圧力(実施例5-1の圧力)に調整した。形成条件は表8に示す通りである。

【0118】半導体形成用真空容器212、213内の圧力が安定したところで、基板送り出し容器202から基板巻き取り容器203の方向に、導電性基板204の移動を開始した。

【0119】次に、半導体形成用真空容器212、213内の高周波導入部242、243に高周波電源252、253より高周波を導入し、半導体形成用真空容器212、213内の堆積室内にグロー放電を生起し、導電性基板204上に、第一のシリコン系薄膜領域(膜厚200nm)、第二のシリコン系薄膜領域(膜厚1.5 μm)を形成しシリコン系薄膜を形成した(実施例5-1)。ここで、半導体形成用真空容器212には周波数2.45GHz、パワー密度50mW/ cm^3 のマイクロ波を導波管によって導き、アルミナ誘電体からなる高周波導入部242を介して堆積室内に導入し、半導体形成用真空容器213には周波数100MHz、パワー密度30mW/ cm^3 のVHFをA1製の金属電極からなる高周波導入部243から導入した。同様に、圧力を表8のように変化させながらシリコン系薄膜を形成した(実施例5-2、5-3)。

【0120】実施例5-1、5-2、5-3で作成したシリコン系薄膜をエックス線回折装置によりCuK α 線を用いて回折ピークを測定し、全回折強度に対する(220)の回折強度の割合を調べ、さらに(220)反射の回折ピークの半値幅よりScherrer半径を求め

た。ラマン散乱スペクトルを測定し、 520 cm^{-1} 付近（結晶成分に起因）と 480 cm^{-1} 付近（アモルファスに起因）のラマン強度比を調べた。以上の結果を表9に示す。

【0121】実施例5-1、5-2、5-3で作成したシリコン系薄膜は、配向性、結晶粒径、結晶性に優れていたが、とくに6.7 Pa (50 mTorr) 以上の圧力で形成した実施例5-2、5-3で作成したシリコン系薄膜の特性は特にすぐれていた。

【0122】（実施例6）図6に示した堆積膜形成装置601を用い、以下の手順でシリコン系半導体層を形成した。

【0123】図6は、本発明のシリコン系半導体層及び光起電力素子を製造する堆積膜形成装置の一例を示す模式的な断面図である。図6に示す堆積膜形成装置601は、基板送り出し容器202、半導体形成用真空容器211~218、基板巻き取り容器203が、ガスゲート221~229を介して結合することによって構成されている。この堆積膜形成装置601には、各容器及び各ガスゲートを貫いて帯状の導電性基板204がセットされる。帯状の導電性基板204は、基板送り出し容器202に設置されたボビンから巻き出され、基板巻き取り容器203で別のボビンに巻き取られる。

【0124】半導体形成用真空容器211~218は、それぞれ堆積室を有しており、該放電室内の高周波導入部241~248に高周波電源251~258から高周波電力を印加することによってグロー放電を生起させ、それによって原料ガスを分解し導電性基板204上に半導体層を堆積させる。また、各半導体形成用真空容器21~218には、原料ガスや希釈ガスを導入する為のガス導入管231~238が接続されている。

【0125】図6に示した堆積膜形成装置601は、半導体形成用真空容器を8個具備しているが、以下の実施例においては、すべての半導体形成用真空容器でグロー放電を生起させる必要はなく、製造する光起電力素子の層構成にあわせて各容器でのグロー放電の有無を選択することができる。また、各半導体形成用真空容器には、各堆積室内での導電性基板204と放電空間との接触面積を調整する為の、不図示の成膜領域調整板が設けられており、これを調整することによって各容器で形成される各半導体膜の膜厚を調整することができるようになっている。

【0126】まず、ステンレス (SUS430 2D) からなる帯状の基体 (幅40 cm、長さ200 m、厚さ0.125 mm) を十分に脱脂、洗浄し、不図示の連続スパッタリング装置に装着し、Ag電極をターゲットとして、厚さ100 nmのAg (金属層) をスパッタ蒸着させた。さらにZnOターゲットを用いて、厚さ120 nmのZnO (透明導電層) をAg (金属層) の上にスパッタ蒸着し、帯状の導電性基板204を形成した。

【0127】次に、基板送り出し容器202に、導電性基板204を巻いたボビンを装着し、導電性基板204を搬入側のガスゲート、半導体形成用真空容器211、212、213、214、215、216、217、218、搬出側のガスゲートを介し、基板巻き取り容器203まで通し、帯状の導電性基板204がたるまないように不図示の張力機構により張力調整を行った。そして、基板送り出し容器202、半導体形成用真空容器211、212、213、214、215、216、217、218、基板巻き取り容器203を真空ポンプ261、262、263、264、265、266、267、268からなる真空排気系により、 6.7×10^{-4} Pa (5×10^{-6} Torr) 以下まで十分に真空排気した。

【0128】次に、半導体形成用真空容器212にはガス導入管232から $3000\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) の H_2 ガスと、 $500\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) の SiF_4 及び $150\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) の SiH_4 を供給した。

【0129】次に、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器213へガス導入管233から $3000\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) の H_2 ガス及び $375\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) の SiH_4 を供給した。

【0130】また、半導体形成用真空容器212、213以外の半導体形成用真空容器にはガス導入管から $500\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) の H_2 ガスを導入し、同時に不図示の各ガス供給管から、各ガスゲートにゲートガスとして $1000\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) の H_2 ガスを供給した。この状態で真空排気系の排気能力を調整して、半導体形成用真空容器212、213内の圧力を所望の圧力に調整した。形成条件は表10に示す通りである。

【0131】半導体形成用真空容器212、213内の圧力が安定したところで、基板送り出し容器202から基板巻き取り容器203の方向に、導電性基板204の移動を開始した。

【0132】次に、半導体形成用真空容器212、213内の高周波導入部242、243に周波数50 MHz、パワー密度 $18\text{ mW}/\text{cm}^2$ のVHFをAl製の金属電極からなる高周波導入部242、243を介して堆積室内に導入し、半導体形成用真空容器212、213内の堆積室内にグロー放電を生起し、導電性基板204上に、第1のシリコン系半導体層領域 (膜厚200 nm)、第2のシリコン系半導体層領域 (膜厚1500 nm) を形成しシリコン系半導体層を形成した。

【0133】（比較例3）ここで、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器212へガス導入管223から $3000\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) の H_2 ガス及び $375\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) のSi

H₄ を供給した。

【0134】次に、半導体形成用真空容器213にはガス導入管から3000cm³/min(normal)のH₂ガスと、500cm³/min(normal)のSiF₄及び150cm³/min(normal)のSiH₄を供給し、同時に不図示の各ガス供給管からガスを供給した。

【0135】また、半導体形成用真空容器212、213内の高周波導入部242、243に周波数60MHz、パワー密度18mW/cm³のVHFをAl製の金属電極からなる高周波導入部242、243を介して堆積室内に導入し、半導体形成用真空容器212、213内の堆積室内にグロー放電を生起し、導電性基板204上に、第1のシリコン系半導体層領域(膜厚200nm)、第2のシリコン系半導体層領域(膜厚1500nm)を形成しシリコン系半導体層を形成した。この様に、第1のシリコン系半導体層領域の成膜条件と第2のシリコン系半導体層領域の成膜条件を入れ替えた以外は、実施例6と同様にしてシリコン系半導体層を形成した。

【0136】実施例6と比較例3で作成したシリコン系半導体層をエックス線回折装置によりCuKα線を用いて回折ピークを測定し、全回折強度に対する(220)の回折強度の割合を調べ、さらに(220)反射の回折ピークの半値幅よりScherrer半径を求めた。また、実施例6と比較例3で作成したシリコン系半導体層のラマン散乱スペクトルを測定し、520cm⁻¹付近(結晶成分に起因)と480cm⁻¹付近(アモルファスに起因)のラマン強度比を調べた。以上の結果を表11に示す。

【0137】以上のことから、実施例6の条件下では比較例3の条件下と比較して、第1のシリコン系半導体層領域が、フッ素原子を含む雰囲気中で放電されることで、Siの核が形成され、第2のシリコン系半導体層領域により成長されると考える。その結果、結晶化度、結晶性、配向性に優れ、結晶粒径の大きなシリコン系半導体層の堆積が可能であり、本発明のシリコン系半導体層の形成方法は優れた特徴をもつことがわかる。

【0138】(実施例7)図6に示した堆積膜形成装置601を用い、以下の手順でシリコン系半導体層を形成した。

【0139】実施例6と同様に、帯状の導電性基板204を作成し、堆積膜形成装置601に装着し、基板送り出し容器202、半導体形成用真空容器211、212、213、214、215、216、217、218、基板巻き取り容器203を真空ポンプ261~268からなる真空排気系により、 6.7×10^{-4} Pa (5×10^{-6} Torr)以下まで充分に真空排気した。

【0140】次に、半導体形成用真空容器212にはガ

ス導入管から3000cm³/min(normal)のH₂ガスと、500cm³/min(normal)のSiF₄及び150cm³/min(normal)のSiH₄を供給し、同時に不図示の各ガス供給管からガスを供給した。

【0141】次に、半導体形成用真空容器213にはガス導入管から3000cm³/min(normal)のH₂ガスと、100cm³/min(normal)のSiF₄及び150cm³/min(normal)のSiH₄を供給した。

【0142】また、半導体形成用真空容器212、213以外の半導体形成用真空容器にはガス導入管から500cm³/min(normal)のH₂ガスを供給し、同時に不図示の各ガス供給管から、各ガスゲートにゲートガスとして1000cm³/min(normal)のH₂ガスを供給した。この状態で真空排気系の排気能力を調整して、半導体形成用真空容器212、213内の圧力を所望の圧力に調整した。形成条件は表12に示す通りである。

【0143】半導体形成用真空容器212、213内の圧力が安定したところで、基板送り出し容器202から基板巻き取り容器203の方向に、導電性基板204の移動を開始した。

【0144】次に、半導体形成用真空容器212、213内の高周波導入部242、243に高周波電源252、253より高周波を導入し、半導体形成用真空容器212、213内の堆積室内にグロー放電を生起し、導電性基板204上に、第1のシリコン系半導体層領域(膜厚200nm)、第2のシリコン系半導体層領域(膜厚1.5μm)を形成しシリコン系半導体層を形成した。

【0145】この様に、第2のシリコン系半導体層領域にて、100cm³/min(normal)のSiF₄を供給し、第1のシリコン系半導体層領域に比べ第2のシリコン系半導体層領域のSiF₄量を減少させた以外は、実施例6と同様にしてシリコン系半導体層を形成した。

【0146】実施例7で作成したシリコン系半導体層をエックス線回折装置によりCuKα線を用いて回折ピークを測定し、全回折強度に対する(220)の回折強度の割合を調べ、さらに(220)反射の回折ピークの半値幅よりScherrer半径を求めた。また、実施例7で作成したシリコン系半導体層のラマン散乱スペクトルを測定し、520cm⁻¹付近(結晶成分に起因)と480cm⁻¹付近(アモルファスに起因)のラマン強度比を調べた。上記結果と実施例6の比較結果を表13に示す。

【0147】表13の結果から、実施例7の結果は実施例6の結果と比較してほぼ同等の結果が得られた。このことから、第1のシリコン系半導体層領域より、第2の

10

20

30

40

50

シリコン系半導体層領域に含まれる SiF_4 量を少なくする、本発明のシリコン系半導体層の形成方法により優れた特性を得ることができる。

【0148】(実施例8)図6に示した堆積膜形成装置601を用い、以下の手順でシリコン系半導体層を形成した。

【0149】実施例6と同様に、帯状の導電性基板204を作成し、堆積膜形成装置601に装着し、基板送り出し容器202、半導体形成用真空容器211、212、213、214、215、216、217、218、基板巻き取り容器203を真空ポンプ261~268からなる真空排気系により、 $6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$)以下まで充分に真空排気した。

【0150】次に、半導体形成用真空容器212にはガス導入管から $3000 \text{ cm}^3 / \text{min (normal)}$ の H_2 ガスと、 $450 \text{ cm}^3 / \text{min (normal)}$ の SiCl_2H_2 を供給した。

【0151】次に、半導体形成用真空容器213にはガス導入管から $3000 \text{ cm}^3 / \text{min (normal)}$ の H_2 ガスと、 $375 \text{ cm}^3 / \text{min (normal)}$ の SiH_4 を供給し、同時に不図示の各ガス供給管からガスを供給した。

【0152】また、半導体形成用真空容器212、213以外の半導体形成用真空容器にはガス導入管から $200 \text{ cm}^3 / \text{min (normal)}$ の H_2 ガスを供給し、同時に不図示の各ガス供給管から、各ガスゲートにゲートガスとして $500 \text{ cm}^3 / \text{min (normal)}$ の H_2 ガスを供給した。この状態で真空排気系の排気能力を調整して、半導体形成用真空容器212、213内の圧力を所望の圧力に調整した。形成条件は表14に示す通りである。

【0153】半導体形成用真空容器212、213内の圧力が安定したところで、基板送り出し容器202から基板巻き取り容器203の方向に、導電性基板204の移動を開始した。

【0154】次に、半導体形成用真空容器212、213内の高周波導入部242、243に高周波電源252、253より高周波を導入し、半導体形成用真空容器212、213内の堆積室内にグロー放電を生起し、導電性基板204上に、第1のシリコン系半導体層領域(膜厚 200 nm)、第2のシリコン系半導体層領域(膜厚 $1.5 \mu\text{m}$)を形成しシリコン系半導体層を形成した。

【0155】この様に、第1のシリコン系半導体層領域にて、 $450 \text{ cm}^3 / \text{min (normal)}$ の SiCl_2H_2 を供給した以外は、実施例6と同様にしてシリコン系半導体層を形成した。

【0156】(比較例4)ここで、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器212へガス導入管22

3から原料ガス及び希釈ガスを供給した。本比較例において、212の形成は、実施例8における $\text{SiCl}_2\text{H}_2 : 450 \text{ cm}^3 / \text{min (normal)}$ を、 $\text{SiH}_4 : 450 \text{ cm}^3 / \text{min (normal)}$ に変えて行った。

【0157】また、半導体形成用真空容器212、213内の高周波導入部242、243に周波数 60 MHz 、パワー密度 $18 \text{ mW} / \text{cm}^3$ のVHFをAl製の金属電極からなる高周波導入部242、243を介して堆積室内に導入し、半導体形成用真空容器212、213内の堆積室内にグロー放電を生起し、導電性基板204上に、第1のシリコン系半導体層領域(膜厚 200 nm)、第2のシリコン系半導体層領域(膜厚 1500 nm)を形成しシリコン系半導体層を形成した。

【0158】この様に、第1及び第2のシリコン系半導体層領域の成膜条件がハロゲン化シリコンのフッ素原子または塩素原子を含まない原料ガスを使用する以外は、実施例8と同様にしてシリコン系半導体層を形成した。

【0159】ここで、半導体形成用真空容器212、213には周波数 60 MHz 、パワー密度 $18 \text{ mW} / \text{cm}^3$ のVHFをAl製の金属電極からなる高周波導入部243から導入した。

【0160】実施例8と比較例4で作成したシリコン系半導体層をエックス線回折装置により $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて回折ピークを測定し、全回折強度に対する(220)の回折強度の割合を調べ、さらに(220)反射の回折ピークの半値幅よりScherrer半径を求めた。また、実施例8と比較例4で作成したシリコン系半導体層のラマン散乱スペクトルを測定し、 520 cm^{-1} 付近(結晶成分に起因)と 480 cm^{-1} 付近(アモルファスに起因)のラマン強度比を調べた。以上の結果を表15に示す。

【0161】以上のことから、本発明のシリコン系半導体層の形成方法は優れた特徴をもつことがわかる。

【0162】即ち、実施例6、実施例7及び実施例8より第1のシリコン系半導体層領域が、ハロゲン化シリコンのフッ素原子または塩素原子を含む雰囲気中で放電されることで、Siの核が形成されることが重要であると言える。

【0163】(実施例9)図6に示した堆積膜形成装置601を用い、以下の手順で図4に示した光起電力素子を形成した。図4は本発明のシリコン系半導体層を有する光起電力素子の一例を示す模式的な断面図である。図中、図1と同様の部材には同じ符号を付して説明を省略する。この光起電力素子の半導体層は、アモルファスn型半導体層102-1Aと結晶相を含むi型半導体層102-2と微結晶p型半導体層102-3Aとからなっている。また結晶相を含むi型半導体層102-2は、第1のシリコン系半導体層領域102-2A、第2のシリコン系半導体層領域102-2Bからなっている。す

なわち、この光起電力素子はいわゆるpin型シングルセル光起電力素子である。

【0164】実施例6と同様に、帯状の導電性基板204を作成し、堆積膜形成装置601に装着し、基板送り出し容器202、半導体形成用真空容器211、212、213、214、215、216、217、218基板巻き取り容器203を真空ポンプ261~268からなる真空排気系により、 6.7×10^{-4} Pa (5×10^{-6} Torr) 以下まで充分に真空排気した。

【0165】次に、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器212にはガス導入管から3000 cm³/min (normal) のH₂ガスと、500 cm³/min (normal) のSiF₄及び150 cm³/min (normal) のSiH₄を供給し、同時に不図示の各ガス供給管からガスを供給した。

【0166】次に、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器211、213、214へガス導入管から211、213、214原料ガス及び希釈ガスを供給した。

【0167】また、半導体形成用真空容器211、212、213、214以外の半導体形成用真空容器にはガス導入管から500 cm³/min (normal) のH₂ガスを供給し、同時に不図示の各ガス供給管から、各ガスゲートにゲートガスとして1000 cm³/min (normal) のH₂ガスを供給した。この状態で真空排気系の排気能力を調整して、半導体形成用真空容器211、212、213、214内の圧力を所望の圧力に調整した。形成条件は表16に示す通りである。

【0168】半導体形成用真空容器211、212、213、214内の圧力が安定したところで、基板送り出し容器202から基板巻き取り容器203の方向に、導電性基板204の移動を開始した。

【0169】次に、半導体形成用真空容器211~214内の高周波導入部241~244に高周波電源251~254より高周波を導入し、半導体形成用真空容器211~214内の堆積室内にグロー放電を生起し、導電性基板204上に、アモルファスn型半導体層(膜厚30 nm)、第1のシリコン系半導体層領域(膜厚300 nm)、第2のシリコン系半導体層領域(膜厚2000 nm)、微結晶p型半導体層(膜厚10 nm)を形成し40 光起電力素子を形成した。ここで、半導体形成用真空容器211には周波数13.56 MHz、パワー密度5 mW/cm²の高周波電力をAl製の金属電極からなる高周波導入部241から、半導体形成用真空容器、212、213には周波数60 MHz、パワー密度18 mW/cm²の高周波電力をAl製の金属電極からなる高周波導入部243から、半導体形成用真空容器214には周波数13.56 MHz、パワー密度30 mW/cm²の高周波電力をAl製の金属電極からなる高周波導入部244から導入した。次に不図示の連続モジュール化装

置を用いて、形成した帯状の光起電力素子を36 cm×22 cmの太陽電池モジュールに加工した。

【0170】(比較例5)ここで、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器212へガス導入管223から原料ガス及び希釈ガスを供給した。すなわち、本例では、375 cm³/min (normal) のSiH₄と3000 cm³/min (normal) のH₂ガスを供給した。

【0171】次に、半導体形成用真空容器213にはガス導入管から3000 cm³/min (normal) のH₂ガスと、500 cm³/min (normal) のSiF₄及び150 cm³/min (normal) の供給し、同時に不図示の各ガス供給管からガスを供給した。

【0172】また、半導体形成用真空容器212、213内の高周波導入部242、243に周波数60 MHz、パワー密度18 mW/cm²のVHFをAl製の金属電極からなる高周波導入部242、243を介して堆積室内に導入し、半導体形成用真空容器212、213内の堆積室内にグロー放電を生起し、導電性基板204上に、第1のシリコン系半導体層領域(膜厚2000 nm)、第2のシリコン系半導体層領域(膜厚300 nm)を形成しシリコン系半導体層を形成した。

【0173】この様に、第1のシリコン系半導体層領域の成膜条件と第2のシリコン系半導体層領域の成膜条件を入れ替えた以外は、実施例9と同様の方法で太陽電池モジュールに加工した。

【0174】実施例9及び比較例5で作成した太陽電池モジュールの光電変換効率をソーラーシミュレーター(AM1.5、100 mW/cm²)を用いて測定した。実施例9の太陽電池モジュールの光電変換効率を1に規格化したときの、比較例5で作成した太陽電池モジュールの光電変換効率の値は0.70%となった。

【0175】また、盤目テープ法(切り傷の間隔1 mm、ます目の数100)を用いて導電性基板と半導体層との間の密着性を調べた。またあらかじめ初期光電変換効率を測定しておいた太陽電池モジュールを、温度85℃、湿度85%の暗所に設置し30分保持、その後70分かけて温度-20℃まで下げ30分保持、再び70分かけて温度85℃、湿度85%まで戻す、このサイクルを100回繰り返した後に再度光電変換効率を測定し、温湿度試験による光電変換効率の変化を調べた。また、あらかじめ初期光電変換効率を測定しておいた太陽電池モジュールを50℃に保持した状態で、AM1.5、100 mW/cm²の擬似太陽光を500時間照射した後に、再度光電変換効率を測定し、光劣化試験による光電変換効率の変化を調べた。これらの結果を表17に示す。

【0176】以上のことより、本発明の光起電力素子を含む太陽電池モジュールは、優れた特長を持つことがわ

【0188】半導体形成用真空容器212、213内の圧力が安定したところで、基板送り出し容器202から基板巻き取り容器203の方向に、導電性基板204の移動を開始した。

【0189】次に、半導体形成用真空容器212、213内の高周波導入部242、243に高周波電源252、253より高周波を導入し、半導体形成用真空容器212、213内の堆積室内にグロー放電を生起し、導電性基板204上に、第1のシリコン系半導体層領域（膜厚200nm）、第2のシリコン系半導体層領域（膜厚1500nm）を形成しシリコン系半導体層を形成した（実施例11-1）。ここで、半導体形成用真空容器212、213には周波数60MHz、パワー密度18mW/cm³のVHFをAl製の金属電極からなる高周波導入部242、243から導入した。同様に、圧力を表19のように変化させながらシリコン系半導体層を形成した（実施例11-2、11-3）。

【0190】実施例11-1、11-2、11-3で作成したシリコン系半導体層をエックス線回折装置によりCuK α 線を用いて回折ピークを測定し、全回折強度に対する（220）の回折強度の割合を調べ、さらに（220）反射の回折ピークの半値幅よりScherrer半径を求めた。ラマン散乱スペクトルを測定し、520cm⁻¹付近（結晶成分に起因）と480cm⁻¹付近（アモルファスに起因）のラマン強度比を調べた。以上の結果を表20に示す。

【0191】実施例11-1、11-2、11-3で作成したシリコン系半導体層は、配向性、結晶粒径、結晶性に優れていたが、とくに400Pa（2.9Torr）以上の圧力で形成した実施例11-2、11-3で作成したシリコン系半導体層の特性は特に優れていた。

【0192】（実施例12）図6に示した堆積膜形成装置601を用い、以下の手順でシリコン系半導体層を形成した。

【0193】実施例6と同様に、帯状の導電性基板204を作成し、堆積膜形成装置601に装着し、基板送り出し容器202、半導体形成用真空容器211、212、213、214、215、216、217、218基板巻き取り容器203を真空ポンプ261、262、263、264、265、266、267、268からなる真空排気系により、 6.7×10^{-4} Pa（ 5×10^{-6} Torr）以下まで充分に真空排気した。

【0194】次に、半導体形成用真空容器212の半導体形成用真空容器にはガス導入管から3000cm³/min（normal）のH₂ガスと、500cm³/min（normal）のSiF₄及び150cm³/min（normal）のSiH₄を供給し、同時に不図示の各ガス供給管からガスを供給した。

【0195】次に、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器213へガス導入管233から原料ガス

及び希釈ガスを表21に記載した条件で供給した。

【0196】また、半導体形成用真空容器212、213以外の半導体形成用真空容器にはガス導入管から200cm³/min（normal）のH₂ガスを供給し、同時に不図示の各ガス供給管から、各ガスゲートにゲートガスとして500cm³/min（normal）のH₂ガスを供給した。

【0197】半導体形成用真空容器212、213内の圧力が安定したところで、基板送り出し容器202から基板巻き取り容器203の方向に、導電性基板204の移動を開始した。

【0198】次に、半導体形成用真空容器212、213内の高周波導入部242、243に高周波電源252、253より高周波を導入し、半導体形成用真空容器212、213内の堆積室内にグロー放電を生起し、導電性基板204上に、第1のシリコン系薄膜領域（膜厚200nm）、第2のシリコン系薄膜領域（膜厚1500nm）を形成しシリコン系薄膜を形成した。

【0199】実施例12-1、12-2、12-3、12-4、12-5で作成したシリコン系半導体層を実施例10と同様に、（220）反射の回折ピークの半値幅よりScherrer半径を求めた。結果を表21に示す。

【0200】実施例12-1、12-2、12-3、12-4、12-5で作成したシリコン系薄膜は、配向性、結晶粒径、結晶性に優れていたが、とくにSiF₄流量が500cm³/min以下で形成した実施例12-1、12-2、12-3のシリコン系半導体層の特性が良く、さらに好ましくはSiF₄流量が0cm³/minで形成した実施例12-1であった。

【0201】即ち、第2の工程条件におけるSiF₄流量は第1の工程条件以下にすることが本発明の半導体層を形成する上で重要である。

【0202】（実施例13）図6に示した堆積膜形成装置601を用い、以下の手順でシリコン系半導体層を形成した。

【0203】実施例6と同様に、帯状の導電性基板204を作成し、堆積膜形成装置601に装着し、基板送り出し容器202、半導体形成用真空容器211、212、213、214、215、216、217、218基板巻き取り容器203を真空ポンプ261、262、263、264、265、266、267、268からなる真空排気系により、 6.7×10^{-4} Pa（ 5×10^{-6} Torr）以下まで充分に真空排気した。

【0204】次に、半導体形成用真空容器212の半導体形成用真空容器にはガス導入管から3000cm³/min（normal）のH₂ガスと、500cm³/min（normal）のSiF₄及び150cm³/min（normal）のSiH₄を供給し、同時に不図示の各ガス供給管からガスを供給した。

【0205】次に、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器213へガス導入管233から原料ガス及び希釈ガスを供給した。

【0206】また、半導体形成用真空容器212、213以外の半導体形成用真空容器にはガス導入管から200 cm³/min (normal) のH₂ガスを供給し、同時に不図示の各ガス供給管から、各ガスゲートにゲートガスとして500 cm³/min (normal) のH₂ガスを供給した。

【0207】半導体形成用真空容器212、213内の10 圧力が安定したところで、基板送り出し容器202から基板巻き取り容器203の方向に、導電性基板204の移動を開始した。

【0208】次に、半導体形成用真空容器212、213内の高周波導入部242、243に高周波電源252、253より高周波を導入し、半導体形成用真空容器212、213内の堆積室内にグロー放電を生起し、導電性基板204上に、第1のシリコン系半導体層領域（膜厚200 nm）、第2のシリコン系半導体層領域（膜厚1500 nm）を形成しシリコン系薄膜を形成した。20 本実施例13では、前記第1のシリコン系半導体層領域の形成時に、圧力を100 Pa～700 Pa、さらに電極間距離を5 mm～25 mmとしマトリックス実験を実施した。

【0209】実施例13で作成したシリコン系半導体層を実施例12と同様に、(220)反射の回折ピークの半値幅よりScherrer半径を求めた。結果を表22に示す。

【0210】実施例13で作成したシリコン系薄膜は、配向性、結晶粒径、結晶性に優れていたが、とくに圧力300 Pa～600 Pa、電極間距離20 mm以下で形成したシリコン系半導体層の特性が良好であった。30

【0211】（実施例14）図6に示した堆積膜形成装置601を用い、前述と同様に、図4に示した光起電力素子を形成した。この光起電力素子の半導体層は、n型半導体層102-1Aとi型半導体層102-2と微結晶p型半導体層102-3Aとからなっている。この光起電力素子はいわゆるpin型シングルセル光起電力素子である。

【0212】前記同様に、帯状の導電性基板204を作成し、堆積膜形成装置601に装着し、基板送り出し容器202、半導体形成用真空容器211、212、213、214、215、216、217、218基板巻き取り容器203を真空ポンプ261～268からなる真空排気系により、 6.7×10^{-4} Pa (5×10^{-6} Torr) 以下まで十分に真空排気した。40

【0213】次に、真空排気系を作動させつつ、n型半導体層102-1Aを作成するため、半導体形成用真空容器211の半導体形成用真空容器にはガス導入管から2000 cm³/min (normal) のH₂ガス

と、120 cm³/min (normal) のSiH₄と、90 cm³/min (normal) のPH₃と、300 cm³/min (normal) のSiF₄を供給し、同時に不図示の各ガス供給管からガスを供給した。すなわち前述との違いは、n型半導体層102-1Aの形成時に、SiF₄を供給することである。

【0214】また、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器212の半導体形成用真空容器にはガス導入管から3000 cm³/min (normal) のH₂ガスと、375 cm³/min (normal) のSiH₄を供給し、同時に不図示の各ガス供給管からガスを供給した。

【0215】次に、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器213へガス導入管213からガス及び希釈ガスを供給した。

【0216】また、半導体形成用真空容器211、212、213以外の半導体形成用真空容器にはガス導入管から500 cm³/min (normal) のH₂ガスを供給し、同時に不図示の各ガス供給管から、各ガスゲートにゲートガスとして1000 cm³/min (normal) のH₂ガスを供給した。この状態で真空排気系の排気能力を調整して、半導体形成用真空容器211、212、213、214内の圧力を所望の圧力に調整した。形成条件は表23に示す通りである。

【0217】ここで本実施例の形成方法についてさらに詳細に述べる。図6に示す半導体形成用真空容器211、212、213、214内の圧力が安定したところで、基板送り出し容器202から基板巻き取り容器203の方向に、導電性基板204の移動を開始した。

【0218】次に、半導体形成用真空容器211～214内の高周波導入部241～244に高周波電源251～254より高周波を導入し、半導体形成用真空容器211～214内の堆積室内にグロー放電を生起し、導電性基板204上に、n型半導体層（膜厚30 nm）、シリコン系半導体層領域（膜厚2300 nm）、微結晶p型半導体層（膜厚10 nm）を形成し光起電力素子を形成した。ここで、半導体形成用真空容器211には周波数13.56 MHz、パワー密度5 mW/cm²の高周波電力をA1製の金属電極からなる高周波導入部241から、半導体形成用真空容器、212、213には周波数60 MHz、パワー密度18 mW/cm²の高周波電力をA1製の金属電極からなる高周波導入部243から、半導体形成用真空容器214には周波数13.56 MHz、パワー密度30 mW/cm²の高周波電力をA1製の金属電極からなる高周波導入部244から導入した。次に不図示の連続モジュール化装置を用いて、形成した帯状の光起電力素子を36 cm×22 cmの太陽電池モジュールに加工した。

【0219】実施例14で作成した太陽電池モジュールの光電変換効率をソーラーシミュレーター（AM1、

5、100mW/cm²)を用いて測定した。

【0220】結果、実施例9の太陽電池モジュールの光電変換効率を1に規格化したときの、実施例14で作成した太陽電池モジュールの光電変換効率の比率は0.93とほぼ同等であった。

【0221】また碁盤目テープ法（切り傷の隙間間隔1mm、ます目の数100）を用いて導電性基板と半導体層との間の密着性を調べた。またあらかじめ初期光電変換効率を測定しておいた太陽電池モジュールを、温度85℃、湿度85%の暗所に設置し30分保持、その後70分かけて温度-20℃まで下げ30分保持、再び70分かけて温度85℃、湿度85%まで戻す、このサイクルを100回繰り返した後に再度光電変換効率を測定し、温湿度試験による光電変換効率の変化を調べた。また、あらかじめ初期光電変換効率を測定しておいた太陽電池モジュールを50℃に保持した状態で、AM1.5、100mW/cm² の擬似太陽光を500時間照射した後に、再度光電変換効率を測定し、光劣化試験によ*

＊る光電変換効率の変化を調べた。これらの結果を表24に示す。

【0222】以上より、i型半導体層に限らず、n型半導体層の形成時にSiF₄を添加することでも本発明の同様の効果が得られることがわかる。

【0223】

【発明の効果】本発明の好適な態様によれば、結晶化度、結晶性、配向性に優れ、下地層との密着性も良好なシリコン系半導体層を、高速で成膜することが可能であり、本発明の好適な態様にかかるシリコン系半導体層を基板上に少なくともpin接合（もしくはnip接合）からなる半導体層含んだ光起電力素子を1組以上堆積したi型半導体層を用いることにより、良好な光電変換効率を持ち、密着性、耐環境性に優れた光起電力素子を、低コストで形成することが可能になる。

【0224】

【表1】

212 の形成条件	原料ガス	SiF ₄ : 100cm ³ /min(normal) H ₂ : 200cm ³ /min(normal)
	基板温度	350℃
	圧力	53.3Pa(400mTorr)
213 の形成条件	原料ガス	SiH ₄ : 30cm ³ /min(normal) H ₂ : 400cm ³ /min(normal)
	基板温度	350℃
	圧力	26.7Pa(200mTorr)

【0225】

※ ※【表2】

	実施例1	比較例1
全回折強度に対する (220)の回折強度の割合	1	0.7
(220)のScherrer半径	1	0.6
ラマン強度比 (520cm ⁻¹ /480cm ⁻¹)	1	0.45

全回折強度に対する(220)の回折強度の割合、(220)のScherrer半径、ラマン強度比は、実施例1の値を1に規格化した値。

【0226】

【表3】

212 の形成条件	原料ガス	SiF ₄ : 100 cm ³ / min (normal) H ₂ : 200 cm ³ / min (normal)
	基板温度	350℃
	圧力	53.3 Pa (400 mTorr)
213 の形成条件	原料ガス	SiF ₄ : 200 cm ³ / min (normal) H ₂ : 200 cm ³ / min (normal)
	基板温度	400℃
	圧力	26.7 Pa (200 mTorr)

【0227】

＊ ＊【表4】

	実施例2	比較例1
全回折強度に対する (220) の回折強度の割合	1	0.65
(220) の Scherrer 半径	1	0.55
ラマン強度比 (520cm ⁻¹ /480cm ⁻¹)	1	0.45

全回折強度に対する (220) の回折強度の割合、(220) の Scherrer 半径、ラマン強度比は、実施例2の値を1に規格化した値。

【0228】

【表5】

211 の形成条件	原料ガス	SiH ₄ : 20 cm ³ /min (normal) H ₂ : 100 cm ³ /min (normal) PH ₃ (H ₂ で2%に希釈) : 30 cm ³ /min (normal)
	基板温度	300℃
	圧力	133 Pa (1.0 Torr)
212 の形成条件	原料ガス	SiF ₄ : 100 cm ³ /min (normal) H ₂ : 300 cm ³ /min (normal)
	基板温度	350℃
	圧力	40 Pa (300 mTorr)
213 の形成条件	原料ガス	SiH ₄ : 50 cm ³ /min (normal) H ₂ : 400 cm ³ /min (normal)
	基板温度	350℃
	圧力	26.7 Pa (200 mTorr)
214 の形成条件	原料ガス	SiH ₄ : 10 cm ³ /min (normal) H ₂ : 800 cm ³ /min (normal) BF ₃ (H ₂ で2%に希釈) : 100 cm ³ /min (normal)
	基板温度	200℃
	圧力	160 Pa (1.2 Torr)

【0229】

＊ ＊【表6】

	実施例3	比較例2
初期光電変換効率	1	0.80
碲盤目テープ法による生存碲盤目数	1	0.95
温湿度試験による光電変換効率の変化 (試験後の効率／初期効率)	1.0	0.90
光劣化試験による光電変換効率の変化 (試験後の効率／初期効率)	1.0	0.90

初期光電変換効率、碲盤目テープ法による生存碲盤目数
は実施例3の値を1に規格化した値。

【0230】
【表7】

211 の形成条件	原料ガス	SiH ₄ : 20 cm ³ /min (normal) H ₂ : 100 cm ³ /min (normal) PH ₃ (H ₂ で2%に希釈) : 30 cm ³ /min (normal)
	基板温度	300℃
	圧力	133 Pa (1.0 Torr)
212 の形成条件	原料ガス	SiF ₄ : 100 cm ³ /min (normal) H ₂ : 400 cm ³ /min (normal)
	基板温度	400℃
	圧力	13.3 Pa (100 mTorr)
213 の形成条件	原料ガス	SiF ₄ : 150 cm ³ /min (normal) SiH ₄ : 100 cm ³ /min (normal) H ₂ : 300 cm ³ /min (normal)
	基板温度	350℃
	圧力	13.3 Pa (100 mTorr)
214 の形成条件	原料ガス	SiH ₄ : 10 cm ³ /min (normal) H ₂ : 800 cm ³ /min (normal) BF ₃ (H ₂ で2%に希釈) : 100 cm ³ /min (normal)
	基板温度	200℃
	圧力	160 Pa (1.2 Torr)
215 の形成条件	原料ガス	SiH ₄ : 20 cm ³ /min (normal) H ₂ : 100 cm ³ /min (normal) PH ₃ (H ₂ で2%に希釈) : 40 cm ³ /min (normal)
	基板温度	300℃
	圧力	133 Pa (1.0 Torr)
216 の形成条件	原料ガス	SiH ₄ : 20 cm ³ /min (normal) H ₂ : 100 cm ³ /min (normal)

217 の形成条件	基板温度	300℃
	圧力	133Pa (1.0 Torr)
	原料ガス	SiH ₄ : 10 cm ³ / min (normal) H ₂ : 800 cm ³ / min (normal) BF ₃ (H ₂ で2%に希釈) : 100 cm ³ / min (normal)
	基板温度	200℃
	圧力	160Pa (1.2 Torr)

【0231】

* * 【表8】

212 の形成条件	原料ガス	SiF ₄ : 100 cm ³ / min (normal) H ₂ : 300 cm ³ / min (normal)
	基板温度	350℃
	圧力	4.0 Pa (30mTorr) (実施例5-1) 6.7 Pa (50mTorr) (実施例5-2) 13.3 Pa (100mTorr) (実施例5-3)
212 の形成条件	原料ガス	SiH ₄ : 50 cm ³ / min (normal) H ₂ : 400 cm ³ / min (normal)
	基板温度	350℃
	圧力	13.3 Pa (100mTorr)

【0232】

※ ※ 【表9】

	実施例5-1	実施例5-2	実施例5-3
圧力	4.0 Pa (30mTorr)	6.7 Pa (50mTorr)	13.3 Pa (100mTorr)
全回折強度に対する (220)の回折強度の割合	1	1.2	1.3
(220)のScherrer半径	1	1.2	1.3
ラマン強度比 (520cm ⁻¹ /480cm ⁻¹)	1	1.2	1.4

全回折強度に対する(220)の回折強度の割合、(220)のScherrer半径、ラマン強度比は、実施例5-1の値を1に規格化した値。

【0233】
【表10】

212の形成条件	原料ガス H_2 : $3000\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$ SiH_4 : $150\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$ SiF_4 : $500\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$
	基板温度 175°C
	圧力 $400\text{Pa}(2.9\text{Torr})$
213の形成条件	原料ガス H_2 : $3000\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$ SiH_4 : $375\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$
	基板温度 175°C
	圧力 $400\text{Pa}(2.9\text{Torr})$

【0234】

【表11】

	実施例6	比較例3
全回折強度に対する(220)の回折強度の割合	1	0.65
(220)のScherrer半径	1	0.6
ラマン強度比(221) ($520\text{cm}^{-1}/480\text{cm}^{-1}$)	1	0.4

※ 全回折強度に対する(220)の回折強度の割合、(220)のScherrer半径、ラマン強度比は、実施例6の値を1に規格化した値。

【0235】

【表12】

20

*

212の形成条件	原料ガス H_2 : $3000\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$ SiH_4 : $150\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$ SiF_4 : $500\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$
	基板温度 175°C
	圧力 $400\text{Pa}(2.9\text{Torr})$
213の形成条件	原料ガス H_2 : $3000\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$ SiH_4 : $150\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$ SiF_4 : $100\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$
	基板温度 175°C
	圧力 $400\text{Pa}(2.9\text{Torr})$

【0236】

【表13】

	実施例6	実施例7
全回折強度に対する(220)の回折強度の割合	1	0.98
(220)のScherrer半径	1	0.97
ラマン強度比(221) ($520\text{cm}^{-1}/480\text{cm}^{-1}$)	1	0.99

※ 全回折強度に対する(220)の回折強度の割合、(220)のScherrer半径、ラマン強度比は、実施例6の値を1に規格化した値。

【0237】

【表14】

40

※

212の形成条件	原料ガス SiCl_2H_2 : $450\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$ H_2 : $3000\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$
	基板温度 175°C
	圧力 $400\text{Pa}(2.9\text{Torr})$
213の形成条件	原料ガス SiH_4 : $375\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$ H_2 : $3000\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$
	基板温度 200°C
	圧力 $400\text{Pa}(2.9\text{Torr})$

【0238】

*【0239】

【表15】

【表16】

	実施例 8	比較例 4
全回折強度に対する(220)の回折強度の割合	1	0.6
(220)のScherrer半径	1	0.5
ラマン強度比(221) ($520\text{cm}^{-1}/480\text{cm}^{-1}$)	1	0.45

10

*

211の形成条件	原料ガス	SiF ₄ : $120\text{cm}^3/\text{min}$ (normal) H ₂ : $2000\text{cm}^3/\text{min}$ (normal) PH ₃ (H ₂ で2%に希釈): $90\text{cm}^3/\text{min}$ (normal)
	基板温度	380°C
	圧力	400Pa(2.9Torr)
212の形成条件	原料ガス	SiF ₄ : $500\text{cm}^3/\text{min}$ (normal) SiH ₄ : $150\text{cm}^3/\text{min}$ (normal) H ₂ : $3000\text{cm}^3/\text{min}$ (normal)
	基板温度	175°C
	圧力	400Pa(2.9Torr)
213の形成条件	原料ガス	SiH ₄ : $375\text{cm}^3/\text{min}$ (normal) H ₂ : $3000\text{cm}^3/\text{min}$ (normal)
	基板温度	200°C
	圧力	400Pa(2.9Torr)
214の形成条件	原料ガス	SiH ₄ : $10\text{cm}^3/\text{min}$ (normal) H ₂ : $5000\text{cm}^3/\text{min}$ (normal) BF ₃ (H ₂ で2%に希釈): $150\text{cm}^3/\text{min}$ (normal)
	基板温度	160°C
	圧力	400Pa(2.9Torr)

【0240】

初期光電変換効率、碁盤目テープ法による生存碁盤目数は実施例9の値を1に規格化した値。

【表17】

	実施例9	比較例5
初期光電変換効率	1	0.7
碁盤目テープ法による生存碁盤目数	1	0.9
温湿度試験による光電変換効率の変化 (試験後の効率/初期効率)	1	0.9
光劣化試験による光電変換効率の変化 (試験後の効率/初期効率)	1	0.85

30 【0241】

【表18】

211の形成条件	原料ガス	SiH ₄ :120cm ³ /min(normal) H ₂ :2000cm ³ /min(normal) PH ₃ (H ₂ で2%に希釈):90cm ³ /min(normal)
	基板温度	380°C
	圧力	400Pa(2.9Torr)
212の形成条件	原料ガス	SiF ₄ :500cm ³ /min(normal) SiH ₄ :150cm ³ /min(normal) H ₂ :3000cm ³ /min(normal)
	基板温度	175°C
	圧力	400Pa(2.9Torr)
213の形成条件	原料ガス	SiH ₄ :375cm ³ /min(normal) H ₂ :3000cm ³ /min(normal)
	基板温度	200°C
	圧力	400Pa(2.9Torr)
214の形成条件	原料ガス	SiH ₄ :10cm ³ /min(normal) H ₂ :5000cm ³ /min(normal) BF ₃ (H ₂ で2%に希釈):150cm ³ /min(normal)
	基板温度	160°C
	圧力	400Pa(2.9Torr)
215の形成条件	原料ガス	SiH ₄ :120cm ³ /min(normal) H ₂ :2000cm ³ /min(normal) PH ₃ (H ₂ で2%に希釈):90cm ³ /min(normal)
	基板温度	250°C
	圧力	400Pa(2.9Torr)
216の形成条件	原料ガス	SiH ₄ :375cm ³ /min(normal) H ₂ :3000cm ³ /min(normal)
	基板温度	200°C
	圧力	400Pa(2.9Torr)
217の形成条件	原料ガス	SiH ₄ :10cm ³ /min(normal) H ₂ :5000cm ³ /min(normal) BF ₃ (H ₂ で2%に希釈):150cm ³ /min(normal)
	基板温度	160°C
	圧力	400Pa(2.9Torr)

【0242】

* * 【表19】

212の形成条件	原料ガス	SiF ₄ :500cm ³ /min(normal) SiH ₄ :150cm ³ /min(normal) H ₂ :3000cm ³ /min(normal)
	基板温度	175°C
	圧力	(実施例11-1) 300Pa(2.2Torr) (実施例11-2) 400Pa(2.9Torr) (実施例11-3) 500Pa(3.7Torr)
213の形成条件	原料ガス	SiH ₄ :375cm ³ /min(normal) H ₂ :3000cm ³ /min(normal)
	基板温度	200°C
	圧力	400Pa(2.9Torr)

【0243】

※ ※ 【表20】

	実施例11-1	実施例11-2	実施例11-3
圧力	300Pa (2.2Torr)	400Pa (2.9Torr)	500Pa (3.7Torr)
全回折強度に対する(220) の回折強度の割合	1	1.3	1.2
(220)のScherrer半径	1	1.3	1.2
ラマン強度比(221) (520cm ⁻¹ /480cm ⁻¹)	1	1.4	1.3

全回折強度に対する(220)の回折強度の割合、(220)のScherrer半径、ラマン強度比は、実施例11-1の値を1に規格化した値。
※

	実施例12-1	実施例12-2	実施例12-3	実施例12-4	実施例12-5
SiF ₄ 流量 cm ³ /min(normal)	0	250	500	750	1000
全回折強度に対する(220)の回折強度の割合	1.3	1.2	1.2	1	1
(220)のScherrer半径	1.3	1.2	1.2	1.1	1
ラマン強度比(221) (520cm ⁻¹ /480cm ⁻¹)	1.4	1.2	1.1	1	1

全回折強度に対する(220)の回折強度の割合、(220)のScherrer半径、ラマン強度比は、実施例12-5の値を1に規格化した値。
※

圧力(Pa)	電極間距離(mm)				
	5	10	15	20	25
100	1	1.1	1	1.1	1
200	1.1	1.1	1	1	1
300	1.2	1.1	1.2	1.2	1.1
400	1.4	1.4	1.4	1.3	1.2
500	1.4	1.4	1.3	1.3	1.1
600	1.3	1.4	1.3	1.2	1.2
700	1.2	1.1	1.1	1.1	1

上記は(220)のScherrer半径について、電極間距離5mm、圧力100Paの条件の値を1に規格化した値。
★

211の形成条件	原料ガス	H ₂ :2000cm ³ /min(normal) SiH ₄ :120cm ³ /min(normal) SiF ₄ :300cm ³ /min(normal) PH ₃ (H ₂ で2%に希釈):90cm ³ /min(normal)
	基板温度	380℃
	圧力	400Pa(2.9Torr)
212の形成条件	原料ガス	H ₂ :3000cm ³ /min(normal) SiH ₄ :150cm ³ /min(normal)
	基板温度	175℃
	圧力	400Pa(2.9Torr)
213の形成条件	原料ガス	H ₂ :5000cm ³ /min(normal) SiH ₄ :10cm ³ /min(normal) BF ₃ (H ₂ で2%に希釈):150cm ³ /min(normal)
	基板温度	160℃
	圧力	400Pa(2.9Torr)

【0247】

【表24】

	実施例 9	比較例 5	実施例 14
初期光電変換効率	1	0.7	0.93
基盤目テープ法による 生存基盤目数	1	0.9	0.95
温湿度試験による光電変換 効率の変化 (試験後の効率／初期効率)	1	0.9	0.97
光劣化試験による光電変換 効率の変化 (試験後の効率／初期効率)	1	0.85	0.95

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光起電力素子の一例を示す模式的な断面図

【図2】本発明のシリコン系半導体層及び光起電力素子を製造する堆積膜形成装置の一例を示す模式的な断面図

【図3】本発明の半導体層の一例を示す模式的な断面図

【図4】本発明のシリコン系半導体層を含む光起電力素子の一例を示す模式的な断面図

【図5】本発明のシリコン系半導体層を含む光起電力素子の一例を示す模式的な断面図

【図6】本発明のシリコン系半導体層及び光起電力素子を製造する堆積膜形成装置の一例を示す模式的な断面図

【符号の説明】

101：基板
 101-1：基体
 101-2：金属層
 101-3：透明導電層
 102：半導体層
 102-1：第1の導電型を示す半導体層
 102-1A：アモルファスn型半導体層

*102-2：結晶相を含むi型半導体層

102-2A：第1のシリコン系半導体層領域

102-2B：第2のシリコン系半導体層領域

102-3：第2の導電型を示す半導体層

102-3A：微結晶p型半導体層

102-4：アモルファスn型半導体層

102-5：アモルファスi型半導体層

102-6：微結晶p型半導体層

103：透明電極

104：集電電極

201、601：堆積膜形成装置

202：基板送り出し容器

203：基板巻き取り容器

204：導電性基板

211～218：半導体形成用真空容器

221～229：ガスゲート

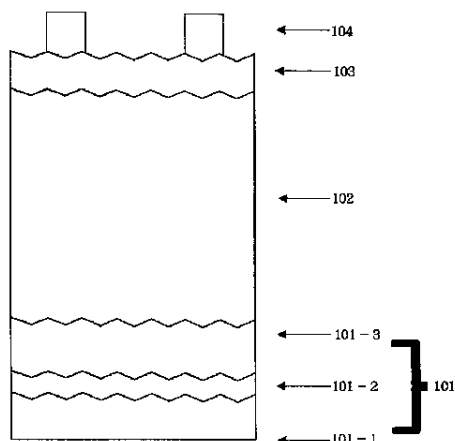
231～238：ガス導入管

241～248：高周波導入部

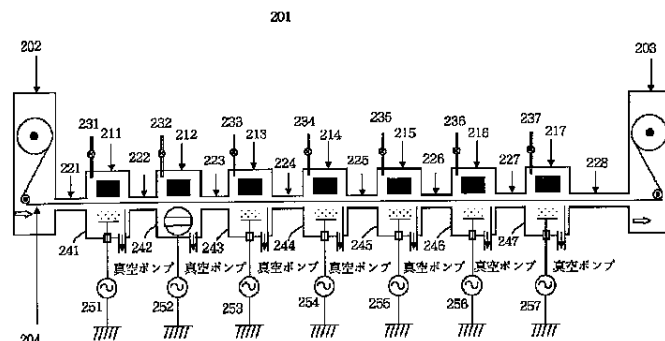
251～258：高周波電源

* 261～268：真空ポンプ

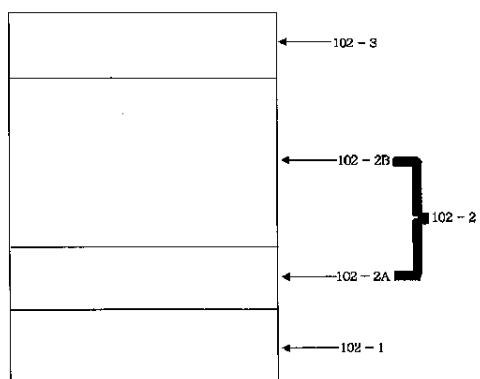
【図1】



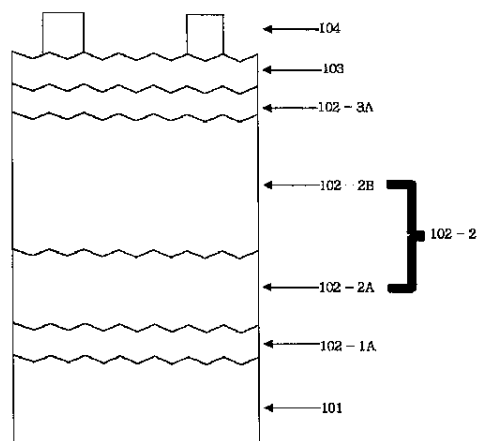
【図2】



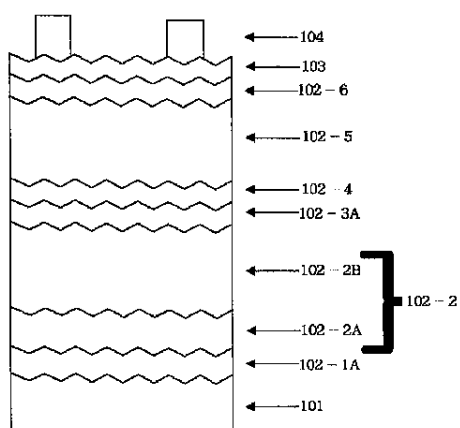
【図3】



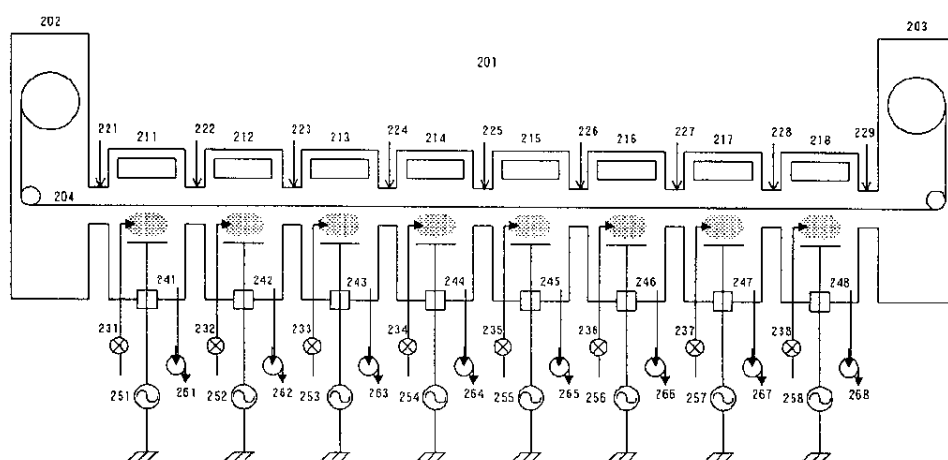
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 佐野 政史
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャノ
ン株式会社内

(72)発明者 林 享
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャノ
ン株式会社内

(72)発明者 ▲高▼井 康好
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャノ
ン株式会社内

(72)発明者 酒井 明
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャノ
ン株式会社内

F ターム(参考) 4K030 AA02 AA06 BA29 BB04 CA02
CA17 FA03 JA18 LA16
5F045 AA09 AB03 AC01 AC02 AC03
AC19 AD07 AE17 AF03 AF10
DQ05 EH20
5F051 AA04 CA07 CA16 CA35