

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710151040.6

[51] Int. Cl.

H01L 31/042 (2006.01)

H01L 31/045 (2006.01)

H01L 31/02 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

[43] 公开日 2009年6月17日

[11] 公开号 CN 101459200A

[22] 申请日 2007.12.14

[21] 申请号 200710151040.6

[71] 申请人 中国电子科技集团公司第十八研究所
地址 300381 天津市南开区李七庄凌庄子道
18号

[72] 发明人 方小红

[74] 专利代理机构 天津市鼎和专利商标代理有限公司
代理人 李 凤

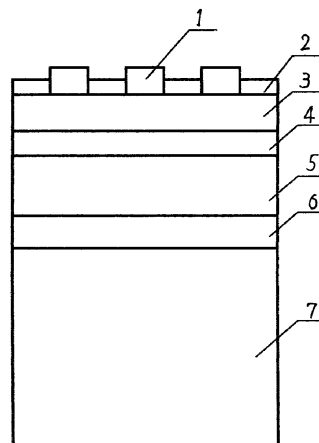
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

[54] 发明名称

柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池及其吸收层的制备方法

[57] 摘要

本发明属于柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池及其吸收层的制备方法，柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池，为多层膜结构，包括衬底、底电极、吸收层、缓冲层、窗口层、减反射膜和上电极，其特点是：衬底层为柔性金属材料或聚酰亚胺；柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池的吸收层制备方法，其特点是：衬底用柔性金属或聚酰亚胺膜，磁控溅射沉积 $0.5 - 1.5 \mu\text{m}$ 厚的底电极 Mo，再在 Mo 薄膜上制备金属预制层，真空密封，放入炉中升温，固态硒源所在区域温度控制在 $180 - 300^\circ\text{C}$ ，进行硒化处理，使金属预制层转变半导体薄膜。通过采用在真空密封石英管中的硒或硫的饱和蒸汽压下进行硒化或硫化，工艺过程可控重复性好，减少了硒或硫的用量，过程可控，设备简单。



1. 柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池，为多层膜结构，包括衬底、底电极、吸收层、缓冲层、窗口层、减反射膜和上电极，其特征在于：衬底层为柔性金属材料或聚酰亚胺。
2. 根据权利要求1所述的柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池，其特征在于：衬底厚为 $10-100\mu\text{m}$ ，柔性金属材料为钛箔、不锈钢箔、钼箔或铝箔。
3. 根据权利要求1所述的柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池，其特征在于：衬底上有双层膜底电极 Mo 和铜铟镓金属预制层。
4. 根据权利要求1所述的柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池的吸收层制备方法，其特征在于：衬底用柔性金属或聚酰亚胺膜，磁控溅射沉积 $0.5-1.5\mu\text{m}$ 厚的底电极 Mo，再在 Mo 薄膜上用 CuIn 和 CuGa 合金靶材以磁控溅射法制备金属预制层，厚度为 $0.6-1.2\mu\text{m}$ ；将沉积有底电极 Mo 和铜铟镓金属预制层的基片置于石英管中，同时在管中置于 $0.5-5\text{g}$ 的固态硒源，真空密封；放入可分段程序控温的管式炉中，快速、均匀的升温，使得基片所在区域温度控制在 $400-590^\circ\text{C}$ ，固态硒源所在区域温度控制在 $180-300^\circ\text{C}$ ，依据金属预制层的厚度，进行 $10-30\text{min}$ 的硒化处理，使金属预制层完全转变为 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 化合物半导体薄膜。
5. 根据权利要求3所述的柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法，其特征在于：衬底用柔性金属或聚酰亚胺膜，磁控溅射沉积 $0.5-1.5\mu\text{m}$ 厚的底电极 Mo，再在 Mo 薄膜上用 CuIn 和 CuGa 合金靶材以磁控溅射法制备金属预制层，厚度为 $0.6-1.2\mu\text{m}$ ；将沉积有底电极 Mo 和铜铟镓金属预制层的基片置于石英管中，同时在管中置于 $0.5-5\text{g}$ 的固态硫源，真空密封；放入可分段程序控温的管式炉中，快速、均匀的升温，使得基片所在区域温度控制在 $400-590^\circ\text{C}$ ，固态硫源所在区域温度控制在 $180-300^\circ\text{C}$ ，依据金属预制层的厚度，进行 $10-30\text{min}$ 的硫化处理，使金属预制层完全转变为 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ 化合物半导体薄膜。
6. 根据权利要求5所述的柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池的吸收层制备方法，其特征在于：衬底用柔性金属或聚酰亚胺膜，磁控溅射沉积 $0.5-1.5\mu\text{m}$ 厚的底电极 Mo，再在 Mo 薄膜上用 CuIn 和 CuGa 合金靶材以磁控溅射法制备金属预制

层，厚度为 $0.6-1.2\mu\text{m}$ ；将沉积有底电极 Mo 和铜铟镓金属预制层的基片置于石英管中，同时在管中置于 $0.5-5\text{g}$ 的固态硒源，真空密封；放入可分段程序控温的管式炉中，快速、均匀的升温，使得基片所在区域温度控制在 $400-590^\circ\text{C}$ ，固态硒源所在区域温度控制在 $180-300^\circ\text{C}$ ，依据金属预制层的厚度，进行 $10-30\text{min}$ 的硒化处理，使金属预制层完全转变为 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 化合物半导体薄膜，再用硫源代替硒源，进行硫化过程，最终形成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ 化合物半导体薄膜。

7. 根据权利要求 6 所述的柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池的吸收层制备方法，其特征在于：衬底用柔性金属或聚酰亚胺膜，磁控溅射沉积 $0.5-1.5\mu\text{m}$ 厚的底电极 Mo，再在 Mo 薄膜上用 CuIn 和 CuGa 合金靶材以磁控溅射法制备金属预制层，厚度为 $0.6-1.2\mu\text{m}$ ；将沉积有底电极 Mo 和铜铟镓金属预制层的基片置于石英管中，同时在管中置于 $0.5-5\text{g}$ 的固态硫源，真空密封；放入可分段程序控温的管式炉中，快速、均匀的升温，使得基片所在区域温度控制在 $400-590^\circ\text{C}$ ，固态硫源所在区域温度控制在 $180-300^\circ\text{C}$ ，依据金属预制层的厚度，进行 $10-30\text{min}$ 的硫化处理，使金属预制层完全转变为 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ 化合物半导体薄膜，再用硒源代替硫源，进行硒化处理，最终形成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ 化合物半导体薄膜。

柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池及其吸收层的制备方法

技术领域

本发明属于太阳能电池技术领域，特别是涉及一种柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池及其吸收层的制备方法。

背景技术

以黄铜矿结构的化合物半导体铜铟硒即 CuInSe_2 ，简称为 CIS 系列混溶晶体为直接带隙材料，以其作为吸收层的薄膜太阳能电池，被认为是最有发展前景的第三代化合物光伏电池之一，其组成包括： CuInSe_2 ， $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ， CuInS_2 ， $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ， $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ 等。现有的铜铟镓硒或硫薄膜太阳能电池，是在 20 世纪 80 年代后期开发出来的新型太阳能电池，是在钠钙玻璃、金属箔，如：不锈钢箔、钛箔、钼箔、铝箔等，或聚酰亚胺膜衬底上分别沉积多层薄膜构成的光伏器件，典型结构为如下的多层膜结构：衬底/底电极/吸收层/缓冲层/窗口层/减反射膜/上电极。

研究表明，吸收层 CIGS 薄膜对电池性能起着决定性的作用。由于元素成分多、结构复杂，主要由 Cu、In、Ga、Se 或/和 S 四种或五种元素合成，是由多种相互固溶的化合物构成，光学吸收层中个元素的化学配比及其分布是决定电池性能的重要因素。

CIGS 吸收层的制备方法主要分为两类：第一类方法是多元共蒸发法，以 Cu、In、Ga 和 Se 为源在真空室中进行反应共蒸发，或将 $\text{Cu} + \text{Se}$ 、 $\text{In} + \text{Se}$ 、 $\text{Ga} + \text{Se}$ 等二元分布共蒸发。共蒸发法要求每种元素的蒸发速率和在衬底上的沉积量都要求精确控制，才能得到均匀的薄膜；第二种方法是金属预制层后硒化法，先在衬底上按配比沉积 Cu、In、Ga 层，再在 Se 气氛中 Se 化，最终形成满足配比要求的 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 多晶薄膜。同样用硫替代硒，进行硫化反应或先硒后硫分布法的化学热处理，形成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ 或 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ 。金属预制层成膜方法有溅射、蒸发、电沉积、溅射和蒸发相结合的方法等，其薄膜均匀性较易控制，沉积厚度已于掌握，是较成熟的制备工艺，工艺设备

的造价不高。其中磁控溅射方法工艺简便、元素成分易于控制，是很有效的成膜方法。后硒化或硫化工艺主要包括化学气相沉积法和化学固态硒或硫蒸发法。前者由于需采用剧毒的硒化氢或硫化氢气体且国内并无硒化氢气体供应而较难实施；后者就目前的技术而言，采用固态源且设备造价较低而广泛采用。

常规固态源硒化或硫化是在真空室中将硒或硫加热使其汽化成蒸汽，达到一定温度后与金属预制层反应生成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 或 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ，由于真空室中整个温区的均匀性不可控，且需硒或硫蒸汽布满整个真空室，在真空室壁遇冷则冷凝，导致硒化工艺不稳定，不可控导致吸收层薄膜性能不佳，影响薄膜太阳能电池的性能。若通过加入反应气体氢气或氩气+氢气，则生产了剧毒的硒化氢，尾气处理是一大问题；若仅仅通入惰性气体（如：氩气），则不能控制硒蒸汽或硫蒸汽的压强，导致硒化工艺不稳定，可控性差。

发明内容

本发明为解决现有技术中存在的问题，提供了一种设备简单、过程可控、工艺重复性好的柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池及其吸收层的制备方法。

本发明为解决公知技术中存在的技术问题所采用的技术方案是：

柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池，为多层膜结构，包括衬底、底电极、吸收层、缓冲层、窗口层、减反射膜和上电极，其特点是：衬底层为柔性金属材料或聚酰亚胺。

柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池的吸收层制备方法，其特点是：衬底用柔性金属或聚酰亚胺膜，磁控溅射沉积 $0.5-1.5\mu\text{m}$ 厚的底电极 Mo，再在 Mo 薄膜上用 CuIn 和 CuGa 合金靶材以磁控溅射法制备金属预制层，厚度为 $0.6-1.2\mu\text{m}$ 。将沉积有底电极 Mo 和铜铟镓金属预制层的基片置于石英管中，同时在管中置于 $0.5-5\text{g}$ 的固态硒源，真空密封。放入可分段程序控温的管式炉中，快速、均匀的升温，使得基片所在区域温度控制在 $400-590^\circ\text{C}$ ，固态硒源所在区域温度控制在 $180-300^\circ\text{C}$ ，依据金属预制层的厚度，进行 $10-30\text{min}$ 的硒化处理，使金属预制层完全转变为 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 化合物半导体薄膜。

本发明还可以采用如下技术措施来实现：

柔性铜铟镓硒薄膜太阳电池，其特点是：衬底厚为 10-100 μm ，柔性金属材料为钛箔、不锈钢箔、钼箔或铝箔。

柔性铜铟镓硒薄膜太阳电池，其特点是：衬底上有双层膜底电极 Mo 和铜铟镓金属预制层。

柔性铜铟镓硒薄膜太阳电池吸收层的制备方法，其特点是：衬底用柔性金属或聚酰亚胺膜，磁控溅射沉积 0.5-1.5 μm 厚的底电极 Mo，再在 Mo 薄膜上用 CuIn 和 CuGa 合金靶材以磁控溅射法制备金属预制层，厚度为 0.6-1.2 μm 。将沉积有底电极 Mo 和铜铟镓金属预制层的基片置于石英管中，同时在管中置于 0.5-5g 的固态硫源，真空密封。放入可分段程序控温的管式炉中，快速、均匀的升温，使得基片所在区域温度控制在 400 - 590 $^{\circ}\text{C}$ ，固态硫源所在区域温度控制在 180 - 300 $^{\circ}\text{C}$ ，依据金属预制层的厚度，进行 10-30min 的硫化处理，使金属预制层完全转变为 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ 化合物半导体薄膜。

柔性铜铟镓硒薄膜太阳电池的吸收层制备方法，其特点是：衬底用柔性金属或聚酰亚胺膜，磁控溅射沉积 0.5-1.5 μm 厚的底电极 Mo，再在 Mo 薄膜上用 CuIn 和 CuGa 合金靶材以磁控溅射法制备金属预制层，厚度为 0.6-1.2 μm 。将沉积有底电极 Mo 和铜铟镓金属预制层的基片置于石英管中，同时在管中置于 0.5-5g 的固态硒源，真空密封。放入可分段程序控温的管式炉中，快速、均匀的升温，使得基片所在区域温度控制在 400 - 590 $^{\circ}\text{C}$ ，固态硒源所在区域温度控制在 180 - 300 $^{\circ}\text{C}$ ，依据金属预制层的厚度，进行 10-30min 的硒化处理，使金属预制层完全转变为 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 化合物半导体薄膜，再用硫源代替硒源，进行硫化过程，最终形成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ 化合物半导体薄膜。

柔性铜铟镓硒薄膜太阳电池的吸收层制备方法，其特点是：衬底用柔性金属或聚酰亚胺膜，磁控溅射沉积 0.5-1.5 μm 厚的底电极 Mo，再在 Mo 薄膜上用 CuIn 和 CuGa 合金靶材以磁控溅射法制备金属预制层，厚度为 0.6-1.2 μm 。将沉积有底电极 Mo 和铜铟镓金属预制层的基片置于石英管中，同时在管中置于 0.5-5g 的固态硫源，真空密封。放入可分段程序控温的管式炉中，快速、均匀的升温，使得基片所在区域温度控制在 400 - 590 $^{\circ}\text{C}$ ，固态硫源所在区域温度控制在 180 - 300 $^{\circ}\text{C}$ ，依据金属预制层的厚度，进行 10-30min 的硫化处理，使金属预制层完全转变为 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ 化合物半导体薄膜，再用硒源代替

硫源，进行硒化过程，最终形成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ 化合物半导体薄膜。

本发明具有的优点和积极效果是：通过采用在真空密封石英管中的硒或硫的饱和蒸汽压下进行硒化或硫化，工艺过程可控重复性好，减少了硒或硫的用量，过程可控，设备简单。

附图说明

图 1 为本发明柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池结构示意图。

图中的标号分别为：1. 上电极；2. 减反射膜；3. 窗口层；4. 缓冲层；5. 吸收层；6. 底电极；7. 衬底。

具体实施方式

为能进一步了解本发明的发明内容、特点及功效，兹列举以下实施例，并配合附图详细说明如下：

请参照图 1：

铜铟镓硒薄膜太阳能电池，由衬底、底电极、吸收层、缓冲层、窗口层、减反射膜和上电极构成，所述衬底为柔性衬底，包括柔性钛箔或不锈钢或聚酰亚胺，在吸收层的制备方面，铜铟镓硒薄膜太阳能电池以柔性钛箔、不锈钢箔或聚酰亚胺膜等柔性材料作为衬底，在柔性衬底上用磁控溅射法制备双层膜或者增加金属/金属氧化物过渡层的方法制备底电极 Mo，而后采用溅射法制备铜铟镓金属预制层，再在闭管中加热进行硒化或硫化的反应，所述衬底厚为 $10-100\mu\text{m}$ ，柔性金属材料为钛箔或不锈钢箔；所述衬底上有双层膜底电极 Mo；在镀钼的柔性金属衬底或聚酰亚胺膜衬底上以溅射法制备铜铟镓金属预制层，而后将基片置于真空封闭的玻璃管中，再在特定的温度下以固态硒源或/硫源在硒化，保证在硒或硫的饱和蒸气压下硒化，设备简单，过程可控，硒化或硫化彻底、完全、均匀，使金属预制层转变为铜铟镓硒或硫吸收层，满足薄膜太阳能电池的要求。在该方法中，可采取以下两种方式之一对金属预制层进行硒化或/和硫化。

第一种方法：在镀钼的柔性金属衬底或聚酰亚胺膜衬底上以溅射法制备铜铟镓金属预制层，而后将基片和固态硒源置于石英管中，真空密封，而后置于可分段控温的管式炉中，使得基片所在区域加热至 $400-590^\circ\text{C}$ ，固态硒

源所在区域温度加热至 180 - 300 °C, 使得硒原子与铜铟镓金属原子进行反应, 同时使硒原子沿着铜铟镓金属预制层薄膜的深度扩散, 铜铟镓原子向薄膜表面扩散, 从而铜铟镓预制层发生质变, 直至形成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 化合物半导体薄膜。将固态硒源换成硫源, 其它条件不变, 则形成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ 化合物半导体薄膜。

第二种方法, 分两步对铜铟镓金属预制层进行硒化和硫化处理, 即先用固态硒源对铜铟镓金属预制层进行硒化处理后用固态硫源进行光硫化处理, 或先用固态硫源对铜铟镓金属预制层进行硫化处理后用固态硒源进行光硒化处理其工艺条件和要求与第一种方法相同, 最终形成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ 化合物半导体薄膜。

实施例 1: 在 20-100 μm 钛箔上以直流磁控溅射法制备双层膜底电极 Mo, 底电极的厚度为 0.5-1.5 μm , 再在 Mo 薄膜上用 CuIn 和 CuGa 合金靶材以磁控溅射法制备金属预制层, 厚度为 0.6-1.2 μm 。将沉积有底电极 Mo 和铜铟镓金属预制层的基片置于石英管中, 同时在管中置于 0.5-5g 的固态硒源, 真空密封。放入可分段程序控温的管式炉中, 快速、均匀的升温, 使得基片所在区域温度控制在 400 - 590°C, 固态硒源所在区域温度控制在 180 - 300 °C, 依据金属预制层的厚度, 进行 10-30min 的硒化处理, 使金属预制层完全转变为 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 化合物半导体薄膜。

实施例 2: 将衬底材料换成不锈钢箔, 其它条件与实施例 1 相同, 制得 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 化合物半导体薄膜。

实施例 3: 将固态硒源换成固态硫源, 其它条件与实施例 1 相同, 制得 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ 化合物半导体薄膜。

实施例 4: 将衬底材料换成聚酰亚胺膜, 基片所在区域温度控制在 400 - 450°C, 其它条件与实施例 1 相同, 制得 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 化合物半导体薄膜。

实施例 5: 在实施例 1 的硒化后期, 按实施例 3 的方法增加硫化过程, 使得 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 部分硒原子被硫原子取代, 制得 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ 化合物半导体薄膜。

实施例 6: 在实施例 3 的硫化后期, 按实施例 3 的方法增加硒化过程,

使得 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ 部分硫原子被硒原子取代，制得 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ 化合物半导体薄膜。

实施例 7：将衬底材料换成钼箔，其它条件与实施例 1 相同，制得 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 化合物半导体薄膜。

实施例 8：将衬底材料换成铝箔，其它条件与实施例 1 相同，制得 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 化合物半导体薄膜。

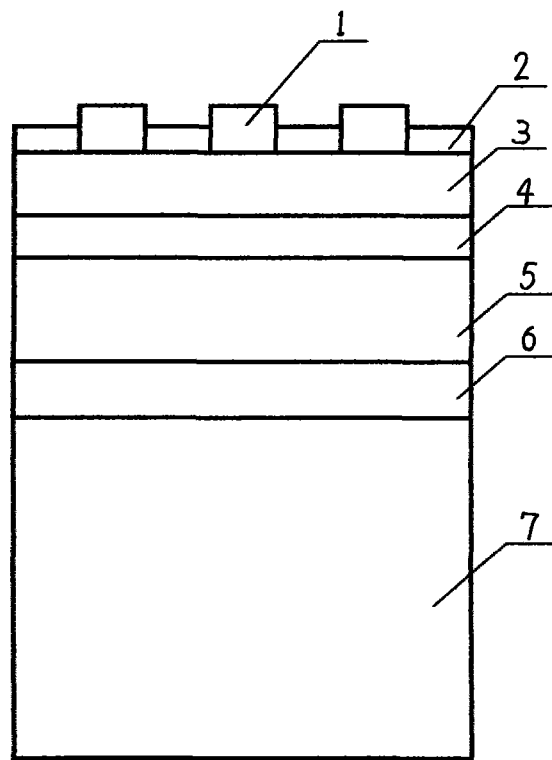


图 1