[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 31/04 (2006.01)
H01L 31/032 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580013692.2

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100524838C

[22] 申请日 2005.3.4
[21] 申请号 200580013692.2
[30] 优先权
[32] 2004. 3. 5 [33] SE [31] 0400582 - 3
[86] 国际申请 PCT/SE2005/000333 2005.3.4
[87] 国际公布 WO2005/086238 英 2005.9.15
[85] 进入国家阶段日期 2006.10.30
[73] 专利权人 索里布罗研究公司
地址 瑞典乌普萨拉
[72] 发明人 L·斯托尔特 J·克斯勒
[56] 参考文献
US2003/0082834A1 2003.5.1
US5439575A 1995.8.8
EP0683532A2 1995.11.22
CN1367536A 2002.9.4
JP9 - 312409A 1997.12.2
审查员 施曙东
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 曾祥夌 张志醒

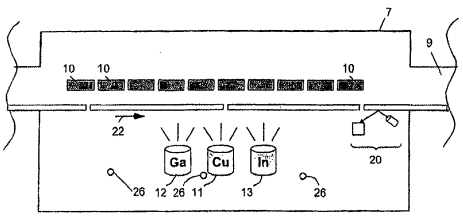
权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图 5 页

[54] 发明名称

对 CIGS 工艺进行直列式过程控制的方法和装置

[57] 摘要

描述了一种直列式生产装置和方法，所述装置和方法用于控制通过共蒸沉积工艺制造的铜铟镓硒(CIGS)太阳能电池的成分。沉积条件使得沉积的含有过量铜的总成分转变为最终的 CIGS 膜的缺乏铜的总成分。具有钼层的基底(21)以恒定速度移动通过 CIGS 加工室(7)。使用传感器检测基底上的从富含铜的成分至缺乏铜的成分的转变，该传感器检测与所述转变相关的物理参数(如发射率)。在本发明的可替代的优选实施例中，传感器(20)设置为检测沉积层中的元素成分。连接到所述传感器的控制器(17)调节来自蒸发剂源(11，12，13)的流量，以在基底的宽度方向上提供成分和厚度均匀的 CIGS 层。使用两行蒸发源可调节基底的宽度方向上的 CIGS 层的元素成分和厚度。



1.一种用于控制在加工室中通过共蒸沉积工艺制造的铜铟镓硒(CIGS)太阳能电池的成分的方法，沉积条件使得所沉积的包含过量铜的总成分转变为缺少铜的总成分，所述方法的特征在于

a.在直列式的连续基底流水生产系统的加工室中进行所述共蒸工艺，

b.通过使用与富含铜的成分至缺少铜的成分的转变相关的物理参数来检测转变在何处发生，并将该点称为参考转变点，

c.使用所述物理参数来检测从所述参考转变点到实际转变点的偏移，以及

d.调节蒸汽流量来使所述实际转变点回到所述参考转变点。

2.根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在所述基底的宽度方向上看去的至少一个位置处执行所述检测。

3.根据权利要求 2 所述的方法，其中，设有钼的后接触层的基底移动通过所述 CIGS 加工室，其特征在于，在两个点处监视所述物理参数，这两点分别位于所述 CIGS 层处于所述参考转变点时在所述加工室中的位置的两侧，以检测所述转变发生的位置，所述位置称为参考位置。

4.根据权利要求 3 所述的方法，其中，加热元件被设置在所述转变发生位置的两侧，其特征在于，将提供给所述基底的功率保持恒定，并测量所述参考位置处的两个相邻加热元件的温差。

5.根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，通过将各单独控制的功率提供给加热元件而将所述基底和沉积的 CIGS 膜的温度保持恒定，并测量提供给所述参考位置处的两个相邻加热元件的功率差。

6.根据权利要求 3 所述的方法，其中，在所述加工室的宽度方向上分布的若干对传感器被用于所述两个点处的检测，其特征在于，为各个传感器对分别分配一组蒸发源，并单独调节各组蒸发源中的蒸发

流量，以便使各转变点回到它们的参考转变位置。

7.根据权利要求 6 所述的方法，其中一对传感器被用于所述两个点处的检测，其特征在于，调节各个蒸发源组中的铜流量。

8.根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述物理参数与所述 CIGS 层的发射率有关。

9.根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述物理参数为比热或电阻率。

10.根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述物理参数是由所述沉积的 CIGS 膜反射的光强度或通过该膜的光强度。

11.根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述物理参数是有关反射光强度的镜面反射光强度。

12.根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法，其特征在于，该方法还包括检测所述 CIGS 膜的组分沉积量的步骤。

13.根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法，其特征在于，在基底(21)的宽度方向上成行地设置蒸发源组(11，12，13)，并控制各行中的蒸发流量。

14.根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，该方法还包括检测所述 CIGS 膜的组分的沉积量的步骤。

15.一种包括 CIGS 加工室(7)的、用于制造铜铟镓硒(CIGS)太阳能电池的直列式连续基底流水生产装置，在所述加工室中，设有钼的后接触层(3)的基底(2)连续移动通过所述 CIGS 加工室中的沉积区(DZ)，所述加工室包括多个相互分隔的加热元件(10)，其特征在于，至少一个传感器(18，19；30，31)设置在沉积区中，并连接到控制器，所述传感器适于测量与沉积的 CIGS 膜从包含过量铜的成分至缺少铜的成分的转变相关的物理参数，所述转变在所述基底移动通过所述加工室时在所述加工室中的参考转变点(27)处发生，所述传感器通过测量所述沉积的 CIGS 膜在所述参考转变点处的物理参数来检测所述移动基底上的实际转变点相对于所述参考转变点的偏移，所述控制器(17)适

于将所述传感器的输出信号作为其输入来接收，并传送作为其输出的、调节所述蒸发流量的矫正信号，从而使得所述实际转变点回到所述参考转变点。

16.根据权利要求 15 所述的直列式生产装置，其特征在于，一起形成传感器对的两个传感器(18，19)设置在所述转变点的两侧，所述传感器对中的各个传感器连接到所述控制器的各个输入，且所述传感器对与所述蒸发源设置在同一行中。

17.根据权利要求 15 或 16 所述的直列式生产装置，其特征在于用以检测所述 CIGS 膜的组分的沉积量的设备。

18.根据权利要求 15 所述的直列式生产装置，其中，传感器对与单独的一组蒸发源(11-13)关联，其特征在于，从所述加工室的宽度方向看去，两个传感器对(18，19)设置在不同位置，各个传感器对与其关联的一组蒸发源设置在各自的行中，且各个传感器对与其同一行的蒸发源组连接到各自的控制器(17)，以调节各组蒸发源中的蒸发流量。

19.根据权利要求 18 所述的直列式生产装置，其中设有两个行，每个行包括一组蒸发源(11-13)，其特征在于，在基底流过沉积室(7)的路径的两侧和该路径的外侧设置所述两行蒸发源。

20.根据权利要求 18 或 19 所述的直列式生产装置，其特征在于用以检测所述 CIGS 膜的组分的沉积量的设备。

21.根据权利要求 17 所述的直列式生产装置，其特征在于，所述用以检测所述CIGS膜的组分的沉积量的所述设备为XRF(X射线荧光)设备、EDX(能量色散X射线光谱仪)设备或表面光度仪。

22.根据权利要求 18 所述的直列式生产装置，其特征在于，在所述两行之间的某一位置处成行地设置附加的传感器对和相关的蒸发源(11-13)。

23.根据权利要求 22 所述的直列式生产装置，其特征在于，一个或者多个附加的传感器(30，31)连接到各自控制器(17)的输入端，所述附加的传感器设置成测量所述参考转变点的上游和/或下游的所述物

理参数。

24.根据权利要求 15 所述的直列式生产装置，其特征在于所述控制器(17)适于改变铜相对于铟+镓的相对数量。

25.根据权利要求 15 所述的直列式生产装置，还包括 x 射线荧光成分测量设备(20)，所述设备适于测量各元素(铜、镓、铟、硒)的总沉积量，从而适于测量沉积的 CIGS 层的厚度和成分。

26.根据权利要求 25 所述的直列式生产装置，其特征在于，所述控制器(17)连接到所述 x 射线荧光成分测量设备(20)，并且所述控制器（17）适于调节铜的总沉积量和/或镓+铟的总沉积量，以使沉积的 CIGS 层的厚度保持为恒定。

对 CIGS 工艺进行直列式过程控制的方法和装置

技术领域

本发明涉及一种通过共蒸沉积工艺在加工室中制造铜铟镓硒(CIGS)太阳能电池的方法和装置。本发明也涉及一种控制所沉积的CIGS 层的厚度和成分的方法和装置。

背景技术

因为它是一种可再生技术，因而太阳能电池提供了对环境影响最小的电能产生方法。为了在商业上获得成功，太阳能电池需要具有高效、低成本、耐久等特点，且不增加其他环境问题。

当前的主流太阳能电池技术是建立在晶体硅基础上的。它满足了许多上述要求，但是，目前尚不能以足够低的成本制造这种电池来获得成本效率方面的优势。而且，在生产过程中它还需要相对大量的能量，而这对于环境是不利的。

已开发了基于薄膜技术的太阳能电池。它们提供了大幅降低成本的可能性，但是，它们也通常具有更低的转换效率和更差的耐久性。一种非常有前途的薄膜太阳能电池技术建立在半导体 Cu(In,Ga)Se2 (CIGS)的基础上，它已在工作中显示了很高的效率(其小型样品的效率为 16.6%)和耐久性。

图 1 中示出 CIGS 太阳能电池包括基底材料 2(如玻璃片或者金属箔)上的 CIGS 层 1，在基底上涂覆了钼层 3。该层用作太阳能电池的后接触层。在生长 CIGS 后，通过沉积缓冲层 4(通常为 50nm 的 CdS)、高电阻率的 ZnO 薄层 5(某些时候省略)以及由透明的导电氧化物 6 构成的前接触层 6 来形成 pn 结。获得具有很高的光电转换效率的太阳能电池的一个关键因素是 CIGS 材料的质量。

美国专利 6310281 中描述了使用三个或者五个蒸发皿作为待沉积元素的扩散源的高真空共沉积法。在使用三个蒸气源的方法中，涂覆了钼的条状基底材料在加工室中通过蒸汽沉积区。该材料上的各点首先直接通过铜源，其后通过镓源，然后通过铟源，最后通过硒源。

控制来自坩锅/蒸发皿的铜、镓以及铟蒸汽的扩散速率，使得蒸汽沉积区的入口端富含铜，该区域的中部富含镓，且该区域的出口端富含铟。通过建立适当的铜、镓、铟扩散速率，CIGS 薄膜的成分沿沉积区按如下方式变化：(a)，在沉积区的入口端，(铜)/(镓+铟)的比率一般约为 3.4，且(镓)/(镓+铟)的比率一般约为 0.46；(b)，在沉积区中部，(铜)/(镓+铟)的比率一般约为 1.9，且(镓)/(镓+铟)的比率一般约为 0.43；以及(c)，在沉积区的出口端，(铜)/(镓+铟)的比率一般在 0.8 至 0.92 之间，在优选情况下，该比率约为 0.88，且(镓)/(镓+铟)的比率通常在 0.25 至 0.3 之间，在优选情况下，该比率为 0.275。

所形成的 CIGS 层的内部组成或成分大约是：铜原子百分比为 23.5%，铟原子百分比为 19.5%，镓原子百分比为 7%，硒原子百分比为 50%。

根据所述专利，通过控制来自坩锅喷嘴的蒸汽扩散速率和控制坩锅储池中熔融金属的温度，控制了各种元素的沉积。

所述专利未公开用于检测从富含铜的 CIGS 成分至缺乏铜的 CIGS 成分的转变的任何方法。所述专利也未公开用于控制 CIGS 层的沉积的任何方法。

所述专利还公开了一种五阶段工艺。根据该工艺，薄膜表面的各点在 CIGS 室中顺次经历富含镓/铟的区域、富含铜的区域，并最终经历另一富含铟/镓的区域。

美国专利 5633033 涉及一种制造太阳能电池的黄铜薄膜的方法，以及一种监视所述薄膜的电学或者光学性质来确定前一方法步骤的终止点的方法，在此终止点处，所述薄膜的电学或者光学性质呈现

特定变化。一旦检测到所述终止点，便停止所述工艺。

发明内容

本发明的一个目标是提供一种在制造 CIGS 太阳能电池的直列式系统中准确控制共沉积的 CIGS 层的控制方法，其中，设有钼的后接触层的基底连续通过 CIGS 加工室。

本发明的另一个目标是在基底的宽度方向上均匀沉积 CIGS 层(在基底通过加工室的传送方向上看)。而这是通过使用至少两行蒸发源实现的(在基底通过加工室的传送方向上看)，其中，或多或少地独立于其他行的蒸发源来控制一个行中的蒸发源，以提供所述 厚度和成分均匀的 CIGS 层。

本发明的又一目标是提供使用传感器的控制方法，该传感器检测所沉积的 CIGS 层中的转变点或检测所沉积的 CIGS 层的厚度和成分。

根据本发明的一种控制方法基于如下事实，即当 CIGS 层从包含过量 Cu 的成分转变至缺少 Cu 的成分时，CIGS 材料的几种物理和化学性质会发生突变。特别地，移动中的 CIGS 层由包含 Cu(In,Ga)Se2 和 CuxSe 成分的双相材料转变为包含 Cu(InGa)Se2 成分的单相材料。上述控制方法独立于制造上述 CIGS 层所使用的方法。根据本发明，检测了 CIGS 加工室中发生上述转变的位置(该位置被称为参考转变点)。而且，通过检测发生上述转变的位置(该位置被称为实际转变点)相对于上述参考转变位置的偏移，并采取矫正措施来使上述实际转变点回到上述参考转变点，可精确控制上述 CIGS 层的成分。

对上述转变点的检测是通过使用至少一个适于测量表示上述转变的物理参数的传感器来进行的。由接收和处理传感器信号的控制器执行控制动作，且该控制器提供调节蒸发物流量的校正信号，使得上述转变点回到其在加工室中的参考位置。在上述引用的美国专利 5633033 中，当检测到所述转变时即停止控制程序，而根据本发

明，所述转变检测过程一直在进行，并产生用于生成矫正信号的控制参数，且该矫正信号使所述转变点回到其参考位置。

为检测上述转变点，可以使用构成传感器对的两个传感器。在上述转变点的各侧设置一对传感器。为检测各自的转变点，在加工室的宽度方向上可以设置两个或更多的传感器对。将一组蒸发源与各个传感器对进行关联。并将各个传感器对与其关联的蒸发源组连接到各自的控制器。控制器调节任何与其关联的蒸发源，以将其各自的转变点大致保持静止。通过调节送往相关的蒸发源加热器的功率，可以进行上述控制。使用设置在加工室的宽度方向上的若干传感器对提高了 CIGS 层沉积的精度(在加工室的宽度方向上看)。

通过在上述参考转变点的下游提供 X 射线荧光成分测量装置(以下称为 XRF 设备)，可以精确地控制 CIGS 材料的厚度和成分，从而能高速输出具有精确控制的成分和厚度的基底。

上述方法提供了快速反馈环，以实现良好的控制动态性能。

附图说明

图 1 为 CIGS 太阳能电池的截面图，

图 2 为设有根据本发明的控制的 CIGS 加工室的截面图，

图 3 类似于图 2，它示出了所沉积的元素的蒸发速率曲线，

图 4 类似于图 2，它示出了加工室中 CIGS 薄膜成分与时间/位置的关系，

图 5 类似于图 2，它示出了为显示 CIGS 薄膜放射率与时间/位置的关系，

图 6 示出了控制器，

图 7 示出了铜/镓+铟与时间的关系图中的急剧转变点，

图 8 是 CIGS 加工室的示意的仰视图，并示出了沉积和控制系统的第二个实施例，

图 9 是 CIGS 加工室的示意的仰视图，并示出了对各基底加热器

处的若干传感器的使用，

图 10 是 CIGS 加工室的示意的仰视图，并示出了控制系统的第二个实施例，

图 11 是加工室的示意的仰视图，它公开了本发明的优选实施例，

图 12 是图 11 中所示的加工室的侧视图，

图 13 示出了沿图 12 所示的实施例中的基底平面内的行区域的元素流量，

图 14 示出了来自图 12 中所示的检测设备的输出信号，

图 15 是加工室的示意的仰视图，它公开了本发明的另一个实施例，以及

图 16 是加工室的截面图。

具体实施方式

参考图 1，常用的制造 CIGS 太阳能电池的方法包括在涂覆了钼层 3 的基底材料 2(例如玻璃片或者金属箔)上生长 CIGS 层 1。上述钼层作为太阳能电池的后接触层。在生长 CIGS 后，通过沉积缓冲层 4(通常为 50nm 的 CdS)、可选择的高电阻率的 ZnO 薄层 5 以及由透明的导电氧化物 6 构成的前接触层来形成 pn 结。获得具有很高的光电转换效率的太阳能电池的一个关键因素是 CIGS 材料的质量。

尽管结合水平沉积系统描述了本发明，但是应当理解，本发明也可以使用垂直沉积系统。在图 2 中，沉积系统包括用于制造本发明的 CIGS 层的加工室 7。如图所示，该加工室包括入口 8，出口 9，多个基底加热器 10，铜蒸发源 11，镓蒸发源 12，铟蒸发源 13，以及各个蒸发源加热器 14、15、16。在加工室 7 内，特别在沉积区 DZ 内，执行了共蒸工艺以形成 CIGS 层。设置热电偶 14'、15'和 16'，以测量各个蒸发源的温度。未示出的温度控制器用于保持各个蒸发源的温度恒定。本发明的控制系统包括连接到传感器 18、19 和蒸发源加热器 14-16 的控制器 17。XRF 设备 20 测量所沉积的 CIGS 层的成

分和厚度。设定硒源 26 的位置，以便在沉积区中的所有生长位置提供过量的硒，并在整个沉积区中相当均匀地分配硒蒸汽。

在本发明的优选实施例中，上述基底为约 120cm 宽和约 60cm 长的玻璃板，上述传感器为热电偶且上述基底加热器包括许多分段，在基底的移动方向上，这些分段通常为 10cm 宽。准确的宽度取决于加工室的整体几何形状和尺寸。所述基底加热器可以为 IR 灯。为了使读者一般地理解加工室中进行的过程，结合本发明以简短而不完全的方式给出了以下的事实：将加工室保持为真空，玻璃板进入加工室时约为 500℃，源加热器将包含各元素的坩锅加热到约 1000 至 1500℃的温度。

在箭头 22 所示方向上，处于未示出的传送机构上的涂覆了钼的基底 21 以匀速移动通过沉积区 DZ。

将所述传送机构设计成使得各基底连续通过沉积区，且一个基底的前缘与前一基底的后缘间隔最小。在沉积区中，最好将上述蒸发源的位置设定为使得上述基底在遇见铟源之前遇见铜源。如图 3 所示，最好将蒸发量小于铟的镓(通常高性能的 CIGS 膜的镓/(镓+铟)比例为 0.15 至 0.40)的位置设为：在基底通往沉积区的入口处附近，提供比出口处的镓沉积速率更高的镓沉积速率。

在图 3 中，示出了基底的移动方向上的基底平面中不同位置处的元素流量。特别的，曲线 23 示出了铜蒸发流量，曲线 24 示出了镓蒸发流量，曲线 25 示出了铟蒸发流量。这样，便在 CIGS 层的深度方向上引入了 Ga 梯度，从而改善了太阳能电池的性能。

随着基底移动通过沉积区，在入口端将沉积富含铜的低电阻率层。该层包括铜硒化合物 Cu_xSe 和 $Cu(In,Ga)Se_2$。沿此线继续，铜流量将下降，而铟流量将增加，随着基底进一步沿此线移动，富含铜的层遇到缺少铜的 $Cu(In,Ga)Se_2$，且前者通过将铜提供给后者而立刻与后者发生反应。从而，便消耗了富含铜的层中的铜。当在一般用 27 表示的转变点处消耗掉 CuxSe 中过量的铜后，所得的 CIGS 层通常包

含高电阻率、缺少铜的 $Cu(In,Ga)Se_2$ 层。

上述转变非常急剧，并且在传送方向上看来，这种转变发生在加工室中的短的、明确定义的位置或转变区内。在下文中，将该点称为参考转变点。对直列式生产线的操作员而言，不存在单一的发生转变的时刻，相反，在基底移动的整个过程中一直发生上述转变。然而，只要传送速度均匀且流量稳定，则参考转变点便不会在沉积区中移动。根据本发明，上述参考转变点用于控制 CIGS 成分的形成。

总之，上述源的配置情况使得沉积区的入口端处的铜过量且出口端处的铜较为缺乏。对各流量进行调节，以形成最终的 CIGS 膜成分，其中铜/(铟+镓)的比例处于 0.75-0.95 的区间内，且镓/(铟+镓)的比例处于约 0.10 至 0.45 之间。在图 7 中，示出铜/(铟+镓)的比例处于 0.75-0.95 的区间内的最终的 CIGS 膜成分。图 7 也示出了在 0.95 至 1.05 的区间中发生的急剧转变。

图 4 中示出了各种沉积元素的量。其中，示出了基底的特定位置处的 CIGS 膜的成分。图中也示出了该位置处的成分随基底移动通过加工室时的变化情况。在参考转变点的上游，铜与(铟+镓)的比例大于 1，而在转变点的下游，该比例小于 1。

在上述参考转变点的各侧，在 5-30cm 的距离处分别设置传感器 18 和 19 来监视与上述转变相关的物理性质，尤其是与 CIGS 材料成分的发射率、电阻率或者比热(heat capacitivity)相关的参数。

如果参考转变点趋向于离开其参考位置，则通过传感器检测该偏移。原则上，因铜或者(铟+镓)流量的变化可导致上述参考转变点的移动。将来自传感器的输出信号作为输入信号提供给控制器，其中，在所述控制器中具有软件程序 28，该程序处理上述输入信号和提供矫正的输出信号，并且，通过该输出信号来调节蒸发流量，以补偿上述偏移和使上述转变点回到上述参考位置。

上述传感器适于测量表示上述富含铜的层转变为缺少铜的层的物理参数。代表性的参数为发射率、电阻率、比热、由沉积的 CIGS

膜反射的光强度或者通过该膜的光强度，以及与反射光强度相关的镜面反射光强度。

以下，结合与图 3 和图 4 相关的图 5 描述了测量发射率的传感器。以恒定速度通过加工室的基底将使得来自发射率传感器的输出信号按发射率曲线 29 变化。由于速度是恒定的，因而在位置和时间之间存在线性关系(s = v t)。进入加工室的涂覆有钼的基底具有较低的发射率值，因为该金属会反射大部分来自基底加热器的热发射。随着富含铜的层的沉积的开始，发射率也得到增加，且该发射率将达到代表该富含铜的层的值。发射率将保持在该值，直到发生转变为止，在该转变时刻/位置，发射率发生急剧变化，如宽点线 29 所示。在该位置处，发射率、电阻率以及比热均发生明显变化。

使用传感器 18 来测量高的发射率值，且使用传感器 19 来测量低的发射率值。两个传感器均测量发射率。假定上述直列式过程已进行了一段时间，且已达到了转变点保持静止(即不移动)的状态。此时，如果因铜、镓或者铟流量中的任一流量开始变化而使得 CIGS 膜富含更多的铜，则这意味着该成分变为缺少铜的成分需要更长时间。因此，从上述参考位置起，转变点将在加工室中向下(即图 5 中向右的方向上)移动。来自传感器 19 的输出信号将增加。此时，通过上述两个传感器测量的发射率将变得很高。结果，在处理上述两个输入信号后，控制器程序将发送输出信号，以减少铜流量。这样，铜流量便得到减少，直到实际转变点移回上述参考转变点为止。如果来自传感器 18 的输出信号减小，则转变点向参考转变点的上方(即向图的左方)偏移，且铜流量得到增加，直到实际转变点移回参考位置为止。

通过调节提供给各个源的功率来控制来自各个蒸发源的流量。当调节功率时，温度也会得到相应的调节，且热电偶 14'、15'或 16'将会把其温度读数发送至控制器。

例如，控制器可命令将铜源的温度保持在 1500℃。然后，铜源

处的未示出的温度控制器将调节加热器 14，直到热电偶 14'报告其温度为 1500℃为止。此时，在图 2 中，如果参考转变点向左移动，则控制器中的程序将执行命令来使铜源的温度增加到 1502℃。这样，温度控制器便增加提供给加热器的功率，这导致了温度的上升，并且，使用热电偶 14'来检测这种情形，并将温度发送回控制器。

在上述情形中，假定转变点的偏移取决于发生变化的铜流量。然而，如上所述，原则上，由于铜的改变或者(铟+镓)流量的改变，可能会造成转变点的移动。为确保使控制器采取正确的矫正动作，还需要额外的信息。可以简单的认定这样的事实，即镓源和铟源通常比铜源更加稳定，因此总假定正确的校正动作便是对铜流量进行调节。具体而言，调节提供给铜源加热器 14 的功率。另一种可能性是使用设置在线路的更下方或设置在加工室外的 XRF 设备 20。传统上，XRF 设备测量总的成分，对 CIGS 薄层而言，它可以确定各沉积元素的总原子量。从而，使用 XRF 设备 20 便获得了 CIGS 层的厚度与 CIGS 层的元素成分的测量结果。不同于使用 XRF 设备，也可以使用任何其他测量 CIGS 层的成分和/或厚度的设备。

如果转变点保持静止，则这反映 CIGS 层的成分是正确的，且转变已经发生，但是它并不能反映 CIGS 层的厚度。理论上，该厚度可以为任何值。因此，需要进行厚度测量，并且，为此使用了 XRF 设备。

如上所述，应当清楚，尽管可通过 XRF 设备获得成分数据，但该设备主要用于厚度测量，且所述控制器适于控制蒸发源来获得成分和厚度均正确的 CIGS 层。

如果转变点向右移动，则在理论上，可以减少铟+镓流量来获得富含更多铜的沉积物，但是，此时 XRF 设备将检测到 CIGS 层开始变薄，且将把相应信号发送给控制器。然后，控制程序将找出，恰当的矫正动作是增加铜流量。这便提供了缓慢的反馈，但也增加了关于各种元素的总沉积量的信息，而不仅仅是关于组分的相对成分

的信息。总沉积量即厚度的处理窗远大于成分的处理窗。且镓/(镓+铟)比例的处理窗相对较大。这意味着可使用缓慢反馈来调整铟和镓流量的偏移，以及使用快速反馈通过改变铜流量来控制成分。

以下部分解释了为什么可以通过测量热电偶处的温度来检测转变点。由于上述工艺在真空中进行，因此，仅通过辐射方式来传递去往/来自基底与其沉积层的完整集合体的热量。传导方式的热传递在该集合体内部进行。在直列式系统的启动阶段后，在基底和基底加热器之间将出现辐射平衡状态。在这种情况下，基底加热器辐射热量，集合体的上表面(即面向基底加热器的表面)将反射一定热量，且集合体的下表面(即包含钼和 CIGS 层的表面)将辐射一定热量。随着沉积在下表面上的不断进行，从基底加热器看来未发生变化。基底加热器仍然只看到基底和钼层。假定提供给基底加热器的功率保持不变，则基底将继续吸收和反射相同数量的热量。

在下表面处，当发生转变时发射率会发生改变。当发射率较低时，假定提供给基底加热器的功率保持恒定，则下表面将辐射很少热量，且上述集合体变得更热(由于集合体内部的热传导的缘故)。当发射率较高时，下表面将辐射更多热量，且上述集合体变得更冷。

处于发射率较高的位置的传感器 18 将测量某一温度，而处于转变点之后(从而处于发射率较低的位置)的传感器 19 在转变点位于传感器 18、19 之间时将测量更高的温度。

不同于使提供给源加热器的功率保持恒定，可以单独控制提供给源加热器的功率和对它们进行调节，以使得基底温度保持恒定。这样，便需要对转变点各侧的加热器提供不同功率来保持基底温度为恒定。因此，这种功率差异将表明，转变点处于所述基底加热器之间。

作为使用温度传感器(它们是发射率传感器的具体实施例)的替代性方案，为检测转变点，可以使用上述美国专利 5633033 中描述的那一类光学传感器。

另一种替代性方案是使用测量由沉积的 CIGS 膜反射的光强度或通过该膜的光强度的传感器。

又一种替换性方案是使用测量镜面反射光强度和反射光强度的光学设备，其中，光以锐角入射在沉积的 CIGS 膜的上表面，且一个传感器测量反射光，而另一个传感器测量镜面反射光。

如果传感器采用绝对读数，则原则上可以仅使用一个传感器来检测转变点。使用两个或者更多传感器并比较它们的读数来检测转变点，从而便可以使用相对读数。然后，需要对控制器及其软件进行相应设计。在图 2 中，用虚线表示第三和第四传感器 30、31。使用这种第三和第四传感器可以确定转变点移动的方向和/或确定转变点偏移的大小。控制器使用该信息来作出恰当的矫正动作，以便使转变点回到其参考位置。当然，传感器 18、19、30、31 的系统也可以确定转变点的当前位置。

图 8 是 CIGS 加工室的俯视图，它示出了沉积系统的第二个实施例。不使用如图 2 所示的包括一对传感器 18、19，蒸发源 11、12、13，源加热器 14、15、16，源温度传感器 14'、15'、16'，XRF 源 20 和控制器 17 的单一控制系统，而使用如图 8 所示的双重控制系统。各控制系统包括一对传感器 18、19，蒸发源 11、12、13，源加热器 14、15、16，源温度传感器 14'、15'、16'，XRF 源 20 和控制器 17。这两个控制系统并排设置。从而，在基底材料的宽度方向上来看，转变点被控制在两个点处。如果观察图 8，将发现存在两行控制，尽管这种表达很概括并且不太准确。各控制系统在实质上(但非完全的)互相独立。因此，对一个转变点的控制在实质上独立于对另一个转变点的控制。如上所述，通过控制提供给源加热器的功率来控制转变点。通过这种配置，可以在基底宽度上准确地控制 CIGS 膜的沉积。

使用两行蒸发源便可调节 CIGS 层在基底宽度方向上 的元素成分和厚度。根据本发明，控制各行蒸发源的能力可提供调节(CIGS 层)在基底宽度方向上的厚度不均匀性与成分不均匀性的可能性 。这种

方案相对于使用不能提供这种调节的已知的线性蒸发源更具有优势，因为使用线性蒸发源不能相对于一侧的蒸发流量来控制另一侧的蒸发流量。

可以独立于一行蒸发源来控制另一行蒸发源。然而，也可以利用这些行之间的相关性来提高控制的准确度。例如，假定对一行(称为第一行)中的蒸发源进行测量。如果已知 90%的测量结果源自上述第一行中的蒸发源且 10%的测量结果来自另一行(称为第二行)中的蒸发源，则可以使用该信息来提供更明智的矫正动作。这是因为，可以根据这两行的测量结果来确定矫正动作。因此，对一行中的蒸发源的控制可以取决于对另一行中的蒸发源的控制。

对图 8 中的实施例进行的一种修改是使用并排设置在基底宽度方向上的三个或更多控制系统，并将转变点控制在三个或者更多位置。

在图 9 中示出了本发明的一种修改，其中，在各基底加热器处设有传感器 18 或 19，从而允许确定转变点在沉积区中的任何位置。如图所示，类似于图 8 中的配置，其中也设有两行控制系统，这便允许无论在何处检测到转变点均可以精确控制 CIGS 膜在基底的宽度方向上的沉积 。取决于基底加热器的实施情形，可以在各控制系统中的各基底加热器处设置两个或者更多传感器。

对图 9 中的实施例的一种修改是使用并排设置在基底的宽度方向上的三个或更多控制系统，并将转变点控制在三个或更多位置。

上述实施例基于对从富含铜的膜成分至缺乏铜的膜成分的急剧转变的检测。给定各种恒定条件，在加工室内相对固定的位置处测量上述急剧转变。接下来，将公开某些实施例，这些实施例并不基于对上述急剧转变的检测，而是基于对 CIGS 膜的成分的检测。因此，不需要检测转变点，而是可以在不同于转变点附近区域的多个位置处进行检测。下面将可以看出，检测可以在加工室的出口部分进行，并且，该检测甚至可以在加工室外进行。从而，就检测位置而言，

下面的实施例将提供更大的自由度。

图 10 公开了一种控制系统，其中省略了传感器 18、19、30、31，并在沉积区下游的出口附近设置多个 XRF 设备 20。与图 8 中的配置类似，在基底的宽度方向上可以设置若干行 XRF 设备。各行中的 XRF 设备连接到各自的适于控制所沉积的 CIGS 层的成分和厚度的控制器 17，并调节各个蒸发源 11-13，以获得在基底的宽度和长度方向上具有所希望的成分与厚度的 CIGS 层。

在图 10 的本发明的实施例中，对 CIGS 层中各种物质的数量和 CIGS 层的厚度进行检测。

XRF 设备能对 CIGS 层中各种元素的数量进行绝对测量。结果，也可以测量各种元素的总量和 CIGS 层的厚度。原则上，不需要测量硒的含量，因为它是自调节的。不同于使用 XRF 设备，也可以使用与电子显微镜中所用种类类似的 EDX(能量色散 X 射线光谱仪)设备。

如果不能用同一设备同时进行成分和厚度的测量，则可以使用单独的设备来进行与 CIGS 层的成分相关的直接或间接测量，和使用单独的设备来测量 CIGS 层的厚度，所述单独的设备可以设置在沉积系统外。例如，厚度测量设备是跟踪 CIGS 层的上表面的点(point)或针(needle)，这样的设备称为表面光度仪。也可以使用其他类型的设备，如光学设备。

对 CIGS 层的成分进行间接测量的一个实例是，相对于物理参数(如电阻)来标定元素成分，以获得各种元素铜、镓、铟和并非必需的硒的数量的测量值。

可以改变涂覆有钼的基底材料与各种元素源 11-13 的相遇顺序，且该顺序不一定是图 1-图 10 所示的顺序。在图 11 和图 12 中公开了一个实施例，在其中设有两行元素源 11-13 和 XRF 设备 20。基底首先遇到两个镓源 12，然后遇到两个铜源 11，最后遇到两个铟源 13。硒源 26 将为沉积区提供过量的硒蒸汽。各 XRF 设备连接到各自的控

制器 17。在图 13 中，示出了来自图 11 和图 12 中的元素源 11-13 的相对发射情况。横坐标为涂覆有钼的基底 21 在沉积区 DZ 中移动的距离。

在图 10、图 11 和图 12 中，不需满足应用在图 1-图 9 的实施例中的关系铜/(铟+镓)>1，因为没有进行独立的转变点检测。相反，使用 XRF 设备进行了更为循序渐进的成分检测，并且在沉积过程中的任何时刻，铜/(铟+镓)的比例关系不需大于 1。

处理了来自图 11 和图 12 中所用的 XRF 设备的输出信号，并在图 14 中示意性地示出了所得的控制信号。该控制信号测量浓度，并且，当沉积的 CIGS 层中实现了正确的元素比例时，该信号保持恒定。如果铜浓度过高，则控制器执行矫正动作，并减少提供给铜蒸发源 11 的加热器 14 的功率。在进行矫正后，控制信号返回到恒定值。在认定铜浓度过高之前，需要确定铜浓度升高的原因是否是由于镓和铟的浓度降低引起的。镓和铟浓度的降低本身表现为沉积的 CIGS 层的厚度减小。如果厚度过小，则必须在增加提供给铜源的加热器的功率之前，首先增加提供给镓源和铟源的加热器的功率和然后读取新的铜浓度读数。

在图 15 和图 16 中示出了本发明的又一个实施例，其中设置了两行蒸发源 11、12、13 以及 26，这些蒸发源不像前述实施例中那样设置在涂覆有钼的基底下方，而是被横向地设置，使得各行均设置在基底 21 的侧部并与基底 21 的边缘保持一定距离。如果沉积材料的瑕疵松动并掉落，或者，如果涂覆有钼的玻璃基底破裂，则不会有杂物掉落在蒸发源上而干扰沉积。

图 15 中的实施例的另一个特征是 XRF 设备 20 设置在沉积系统外，从而对加工室外侧的基底进行成分和厚度测量。作为对该特征的一种修改，可以使用从一个行位置移动到另一个行位置的单个 XRF 设备，其中，在一个行位置处，该设备对沿该行设置的蒸发源进行相关测量，而在另一行位置处，该设备对沿该行设置的蒸发源进行

相关测量。如果存在三行蒸发源，则 XRF 设备将在三个行位置之间移动，并在各个行位置处进行测量。

对图 15 的实施例的另一种修改是使用设置在铟蒸发源 13 下游的又一组镓蒸发源 12，如虚线所示。又一种修改是使用行进方向 22 上的如下顺序的蒸发源：铟-铜-镓。从而，可以使用若干镓源，并且，可相对于铜源移动镓源的位置。另一种修改是使用如下顺序：铟-铜-镓-铟。

图 16 示出了相对于移动通过加工室 7 的基底 21 的两个蒸发源 11 的配置和方位。各个源位于所传送的基底层面的下方，并位于该基底的一侧，同时与基底的较近边缘 31 保持一定距离。如图中的虚线所示，来自两个蒸发源的发射在基底的中间区域重叠，从而对该区域的沉积均有贡献。该中间区域外的区域主要通过一个源进行沉积。通过所示配置和方位的蒸发源，可以获得由所示蒸发源沉积的均匀厚度的层。

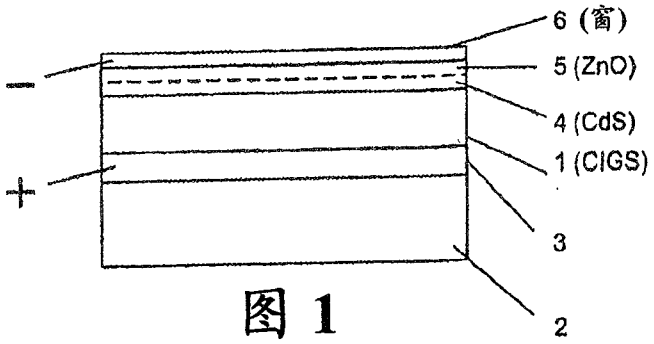

6 (窗)
5 (ZnO)
4 (CdS)
1 (CIGS)
3
2
−
+

图 1

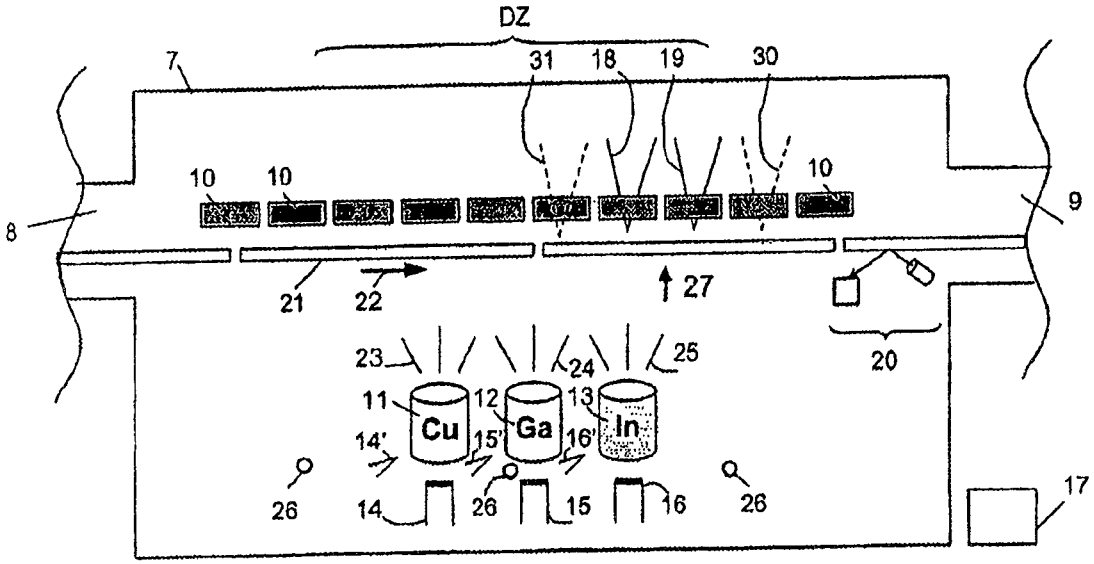

DZ
7
31
18
19
30
10
10
10
8
9
21
22
27
20
23
24
25
11
12
13
Cu
Ga
In
14'
15'
16'
26
14
26
15
16
26
17

图 2

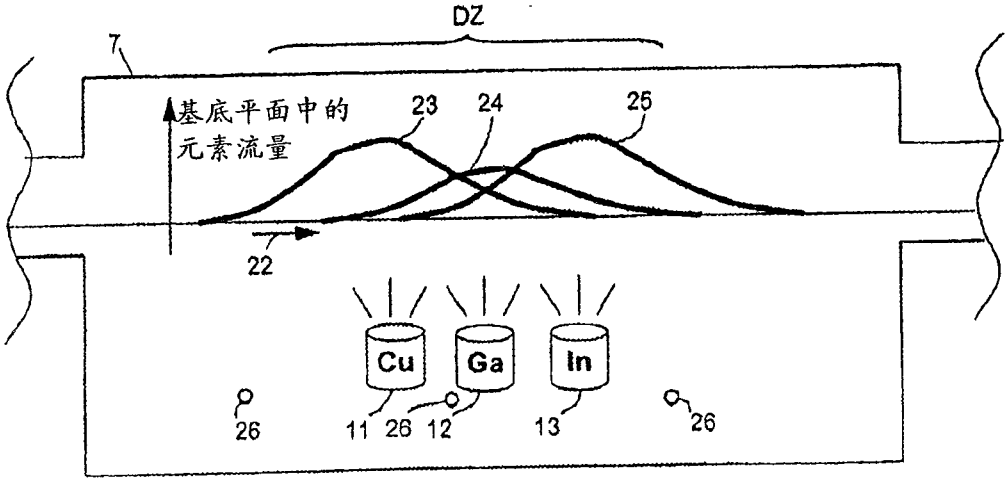

DZ
7
基底平面中的
元素流量
23
24
25
22
Cu
Ga
In
26
11
26
12
13
26

图 3

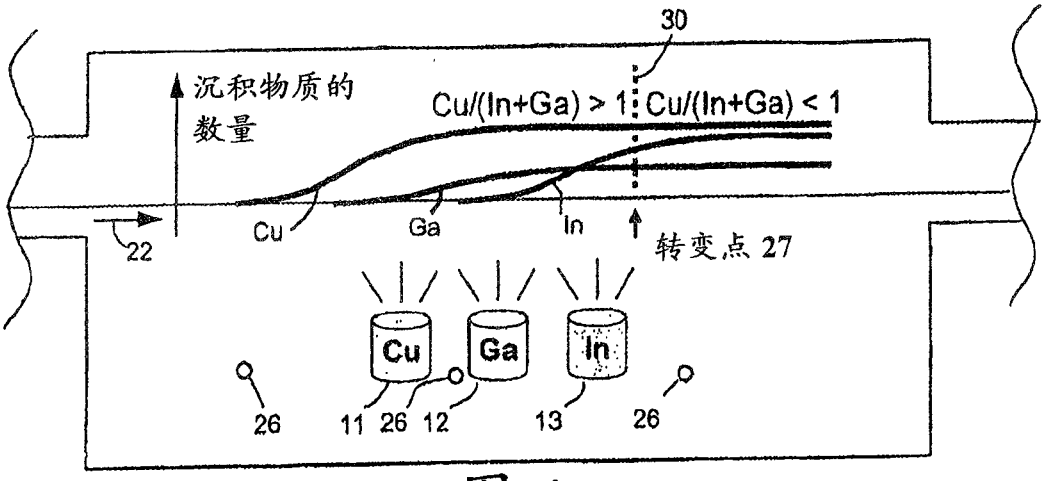

30
沉积物质的
数量
Cu/(In+Ga) > 1
Cu/(In+Ga) < 1
Cu
Ga
In
22
转变点 27
Cu
Ga
In
26
11
26
12
13
26

图 4

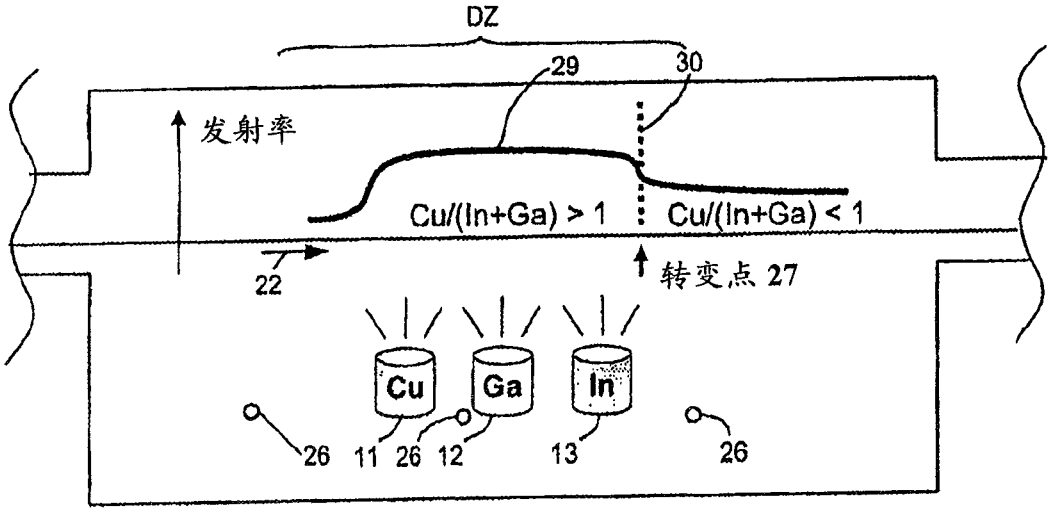

DZ
29
30
发射率
Cu/(In+Ga) > 1
Cu/(In+Ga) < 1
22
转变点 27
Cu
Ga
In
26
11
26
12
13
26

图 5

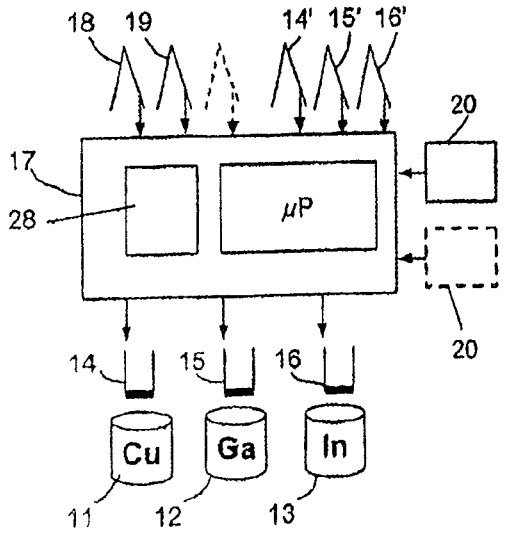

18
19
14'
15'
16'
20
17
28
μP
20
14
15
16
Cu
Ga
In
11
12
13

图 6

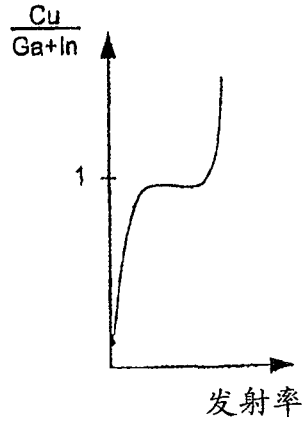
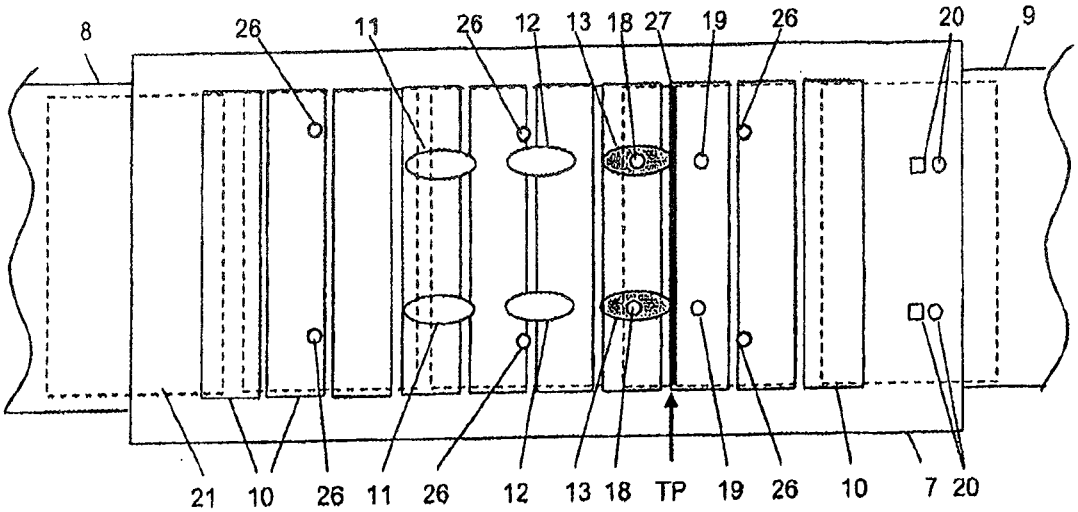

Cu
Ga+In
1
发射率

图 7

图 8


8
26
11
26
12
13
18
27
19
26
20
9
21
10
26
11
26
12
13
18
TP
19
26
10
7
20

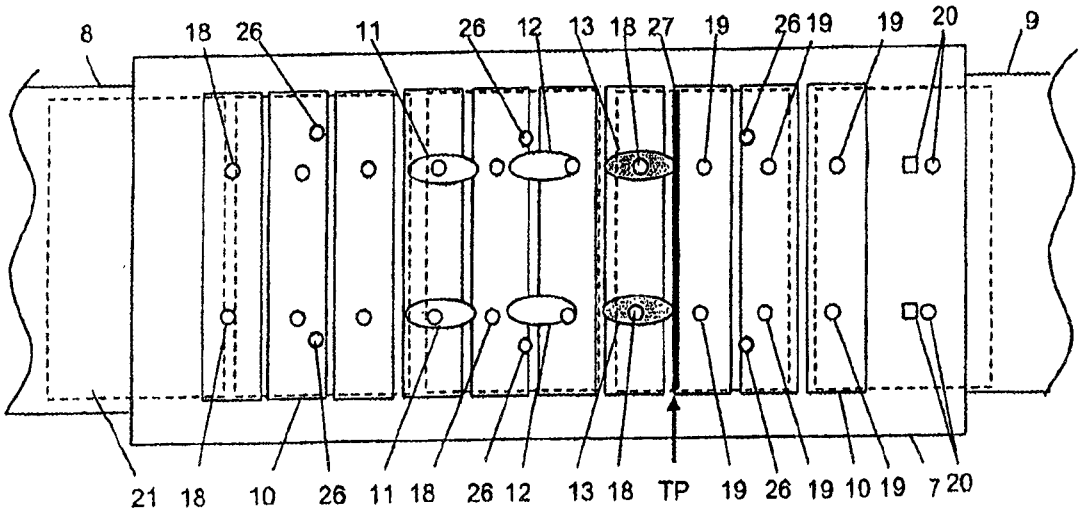

8
18
26
11
26
12
13
18
27
19
26
19
19
20
9
21
18
10
26
11
18
26
12
13
18
TP
19
26
19
10
19
7
20

图 9

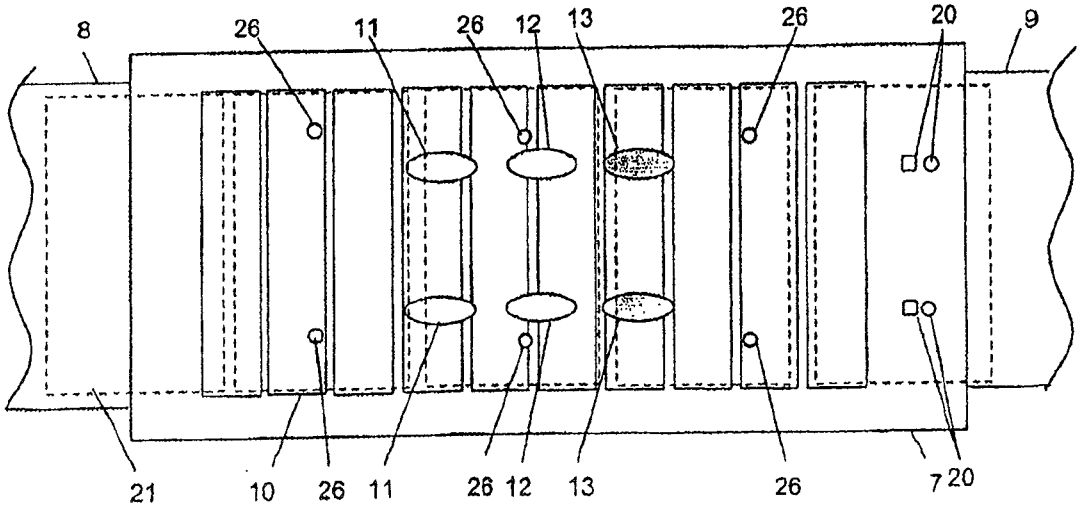
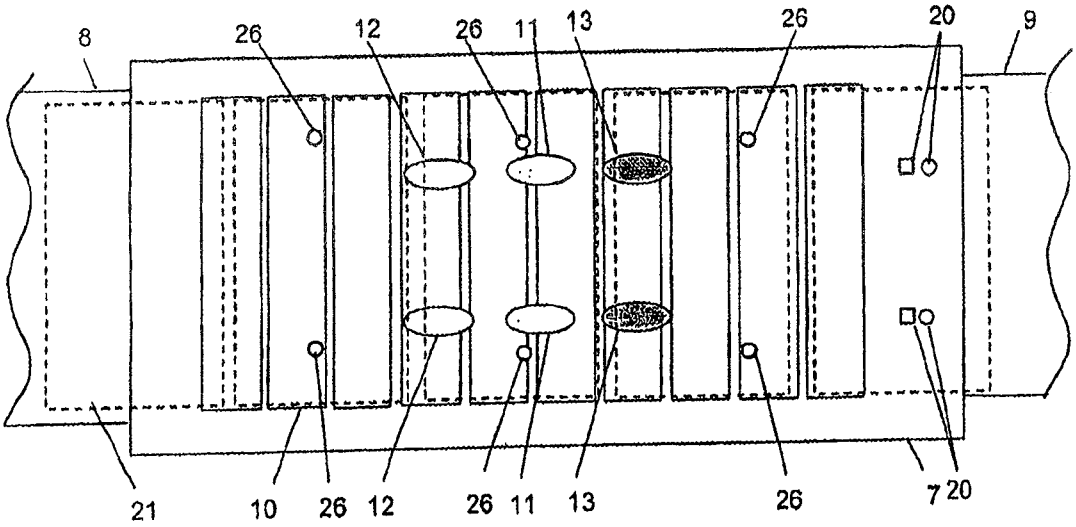

8
26
11
26
12
13
26
20
9
21
10
26
11
26
12
13
26
7
20

图 10

图 11


8
26
12
26
11
13
26
20
9
21
10
26
12
26
11
13
26
7
20

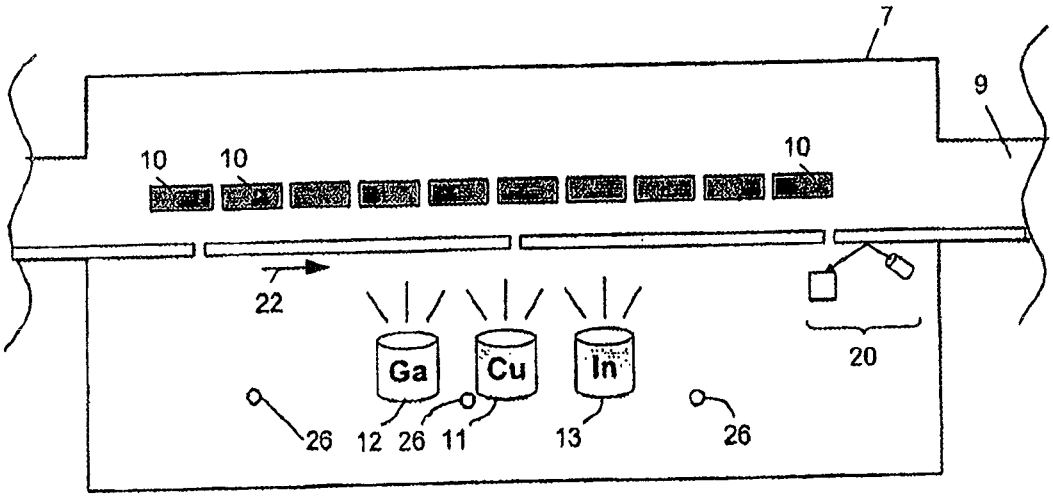

7
9
10
10
10
22
Ga
Cu
In
20
26
12
26
11
13
26

图 12

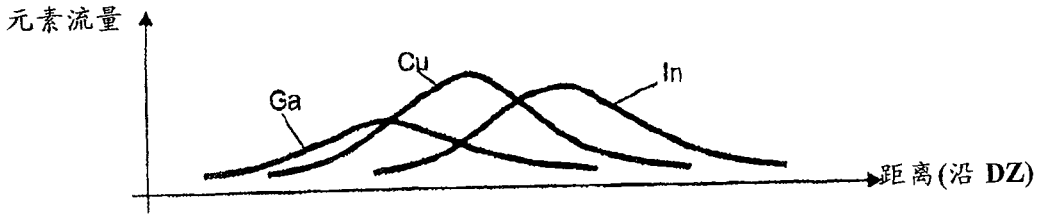
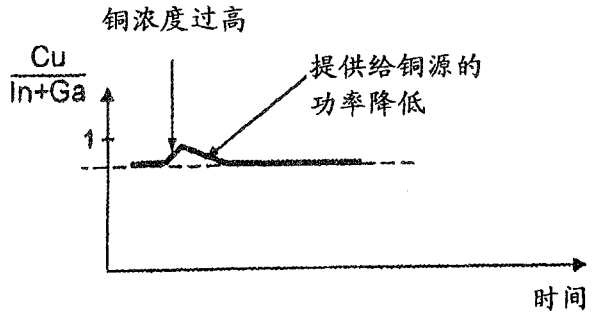

元素流量
Cu
In
Ga
距离(沿 DZ)

图 13

图 14


铜浓度过高
Cu
In+Ga
1
提供给铜源的
功率降低
时间

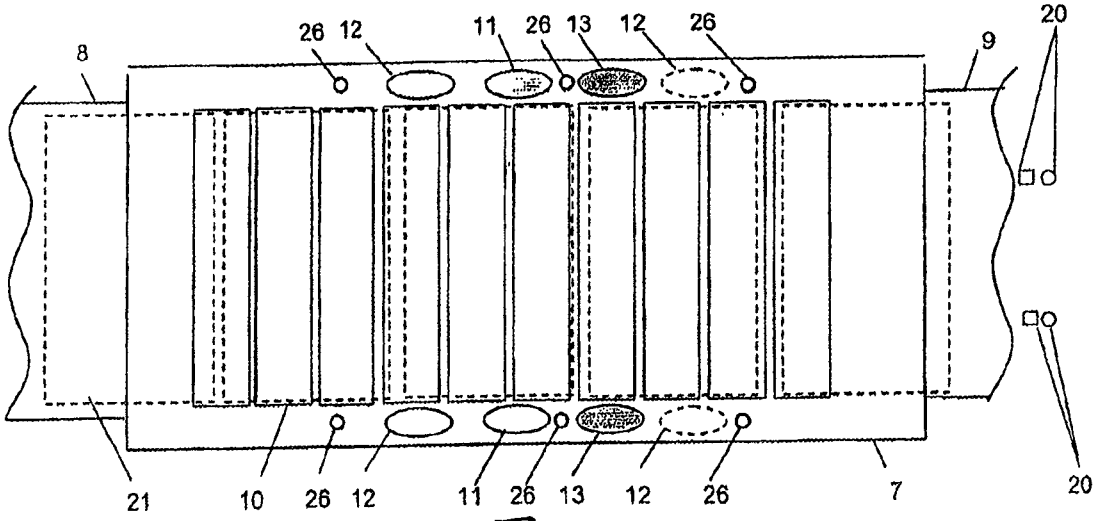

8
26
12
11
26
13
12
26
9
20
21
10
26
12
11
26
13
12
26
7
20

图 15

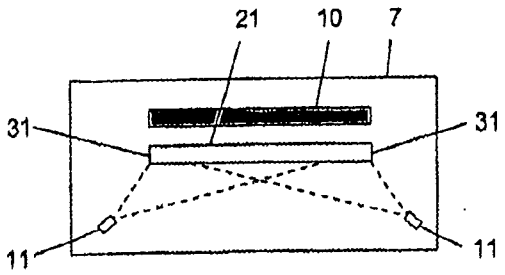

21
10
7
31
31
11
11

图 16