



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201324837 A1

(43) 公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：101145750

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 05 日

(51) Int. Cl. : *H01L31/18 (2006.01)*

H01L31/042 (2006.01)

(30) 優先權：2011/12/05 法國

1161172

(71) 申請人：奈克賽思公司 (法國) NEXCIS (FR)

法國

(72) 發明人：安吉兒 史蒂芬妮 (FR)；派瑞西 魯道維克 PARISSI, LUDOVIC (FR)

(74) 代理人：許世正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：7 共 26 頁

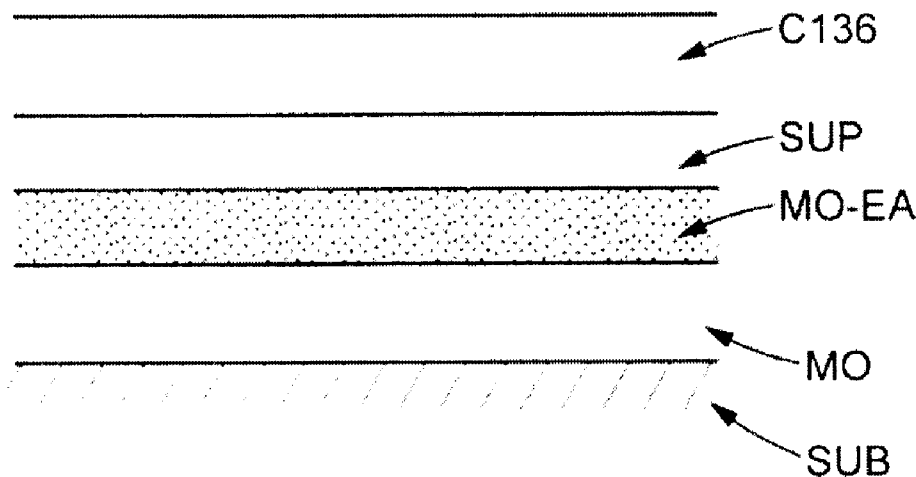
(54) 名稱

在一光電電池中之一 I-III-VI₂ 層和一後接觸層之間之改進介面

IMPROVED INTERFACE BETWEEN A I-III-VI₂ LAYER AND A REAR CONTACT LAYER, IN A PHOTOVOLTAIC CELL

(57) 摘要

本發明關於一種用於製造具有光電性能之一 I-III-VI₂ 層之方法，係包含：-沉積一金屬於一基板上以形成一接觸層；-沉積 I-III-VI₂ 層之一前體於接觸層上；-以及熱處理具有元素 VI 之一添加之前體以形成 I-III-VI₂ 層，在熱處理中，元素 VI 擴散至接觸層(MO)，並與金屬結合以形成一表面層(SUP)於接觸層上，其中，沉積一金屬包含一添加元素被添加至金屬以形成一化合物(MO-EA)之一步驟，在接觸層中，化合物用作對於元素 VI 之擴散之一障壁，其允許精確控制表面層之性能，尤其表面層之厚度。



C136：層

MO：鉬層

MO-EA：障壁/障壁層

SUB：基板

SUP：表面層



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201324837 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：101145750

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 05 日

(51)Int. Cl. : H01L31/18 (2006.01)

H01L31/042 (2006.01)

(30)優先權：2011/12/05 法國

1161172

(71)申請人：奈克賽思公司(法國) NEXCIS (FR)

法國

(72)發明人：安吉兒 史蒂芬妮 (FR)；派瑞西 魯道維克 PARISSI, LUDOVIC (FR)

(74)代理人：許世正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：7 共 26 頁

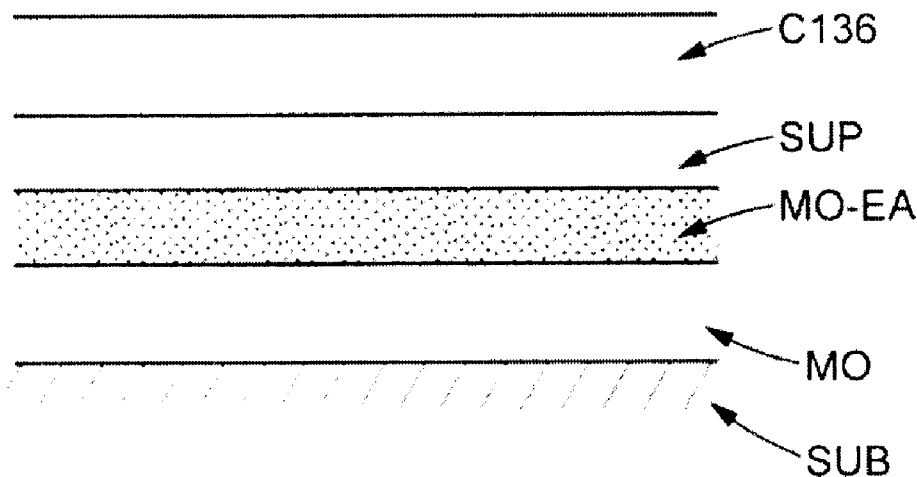
(54)名稱

在一光電電池中之一 I-III-VI₂ 層和一後接觸層之間之改進介面

IMPROVED INTERFACE BETWEEN A I-III-VI₂ LAYER AND A REAR CONTACT LAYER, IN A PHOTOVOLTAIC CELL

(57)摘要

本發明關於一種用於製造具有光電性能之一 I-III-VI₂ 層之方法，係包含：-沉積一金屬於一基板上以形成一接觸層；-沉積 I-III-VI₂ 層之一前體於接觸層上；-以及熱處理具有元素 VI 之一添加之前體以形成 I-III-VI₂ 層，在熱處理中，元素 VI 擴散至接觸層(MO)，並與金屬結合以形成一表面層(SUP)於接觸層上，其中，沉積一金屬包含一添加元素被添加至金屬以形成一化合物(MO-EA)之一步驟，在接觸層中，化合物用作對於元素 VI 之擴散之一障壁，其允許精確控制表面層之性能，尤其表面層之厚度。



C136：層

MO：鉬層

MO-EA：障壁/障壁層

SUB：基板

SUP：表面層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 101145150

※申請日： 2011.10.18

※IPC 分類： H01L 31/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 31/042 (2006.01)

在一光電電池中之一 I-III-VI₂ 層和一後接觸層之間之改進界面/
IMPROVED INTERFACE BETWEEN A I-III-VI₂ LAYER AND
A REAR CONTACT LAYER, IN A PHOTOVOLTAIC CELL

二、中文發明摘要：

本發明關於一種用於製造具有光電性能之一 I-III-VI₂ 層之方法，係包含：

-沉積一金屬於一基板上以形成一接觸層；

-沉積 I-III-VI₂ 層之一前體於接觸層上；

-以及熱處理具有元素 VI 之一添加之前體以形成 I-III-VI₂ 層，

在熱處理中，元素 VI 擴散至接觸層 (MO)，並與金屬結合以形成一表面層 (SUP) 於接觸層上，其中，沉積一金屬包含一添加元素被添加至金屬以形成一化合物 (MO-EA) 之一步驟，在接觸層中，化合物用作對於元素 VI 之擴散之一障壁，其允許精確控制表面層之性能，尤其表面層之厚度。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a method of manufacturing a I-III-VI₂ layer with photovoltaic properties, comprising:

- deposition of a metal on a substrate to form a contact layer,
- deposition of a precursor of the photovoltaic layer, on the contact layer, and
- heat treatment of the precursor with an addition of element VI to form the I III VI₂ layer.

The element VI usually diffuses into the contact layer (MO) during the heat treatment and combines with the metal to form a superficial layer (SUP) on the contact layer.

In the method of the invention, the metal deposition comprises a step during which an additional element is added to the metal to form a compound (MO-EA), in the contact layer, acting as a barrier to the diffusion of the element VI, which allows precisely controlling the properties of the superficial layer, particularly its thickness.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 5B 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

C136	層
SUP	表面層
MO-EA	障壁/障壁層
MO	鉬層
SUB	基板

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具有光電性能之一 I-III- VI₂ 層之製造，尤其但不限於在太陽能電池中之應用。

【先前技術】

以一光吸收薄膜之形式之具有類似於或等於 I-III- VI₂ 之一化學計量之一材料，係適合於這樣的電池之應用。元素 I 可以為例如銅 Cu (在週期分類中之行 I)。元素 III 可以為銦 In、鎵 Ga、或鋁 Al (在週期分類中之行 III)。元素 VI 可以為例如硫 S 或硒 Se (在週期分類中之行 VI)。I-III- VI₂ 合金通常被稱為銅銦鎵硒 (CIGS) (C 表示銅，I 表示銦，G 表示鎵，以及 S 表示硫和/或硒)。

在經濟的和容易執行工業之一有利方法中，元素 I 和元素 III 例如透過電解或濺射作為前體被沉積至通常由鉬 Mo (參考下面通用術語「金屬」) 所組成之一薄金屬電接觸層上。此接觸層例如透過濺射被事先沉積至一金屬基板上或一玻璃基板上 (以下透過更通用術語「基板」參考)。

然後元素 VI 透過具有 I-III 前體之一高溫反應而被添加，例如在包含硫和/或硒之一氣氛之一爐中。此步驟被稱為「硫化」或「硒化」。獲得的結晶合金具有組成 I-III- VI₂，並具有一黃銅礦結構；此化合物之形成以下被稱為「氧族元素化 (chalcogenization)」。這樣的一合金有利具有光電性能，以及此合金之整合作為一薄膜使它為用於光電電池之製造之一選擇材料。

在用於形成光電合金之硒化和/或硫化步驟中，可以觀察到由

在接觸層中之金屬和在此步驟中添加的元素 VI 之一化合物所形成之一化合物之一自然層之自發形成。例如，在接觸層之金屬係為鉬以及元素 VI 係為硒的情況下，利用與接觸層之 Mo 金屬之硒反應，在接觸層之鉬和上面 CIGS 之間之介面上，在硒化過程中可以觀察到硒化鉬 (MoSe_2) 之一層之自然形成。

在熱處理中元素 VI 因此可以擴散至接觸層中，透過與金屬化合以形成一表面層於接觸層上。

此表面層 (MoSe_2 作為一非限定示例) 由於許多原因係有利的。

例如，此表面層有利促進在 I-III- VI_2 和接觸層之金屬之間之一近似歐姆電接觸。在 I-III- VI_2 和接觸層之間之介面上之附著性能和電性能透過控制表面層之厚度和形態，尤其表面層之結晶取向而被決定。

表面層也在一鐳射蝕刻製程，特別 I-III- VI_2 層之優化中扮演一角色。

此表面層之性能，尤其形態和/或厚度，需要被管理以確保這些性能在表面層之平面中之均勻性 (在平面 (X, Y) 中之均勻性，由於 Z 軸係為表面層之生長軸)。

【發明內容】

本發明改善此情況。

本發明係提出一種用於製造具有光電性能之一 I-III- VI_2 層之方法，包含：

-沉積一金屬於一基板上以形成一接觸層，

-沉積 I-III-VI₂ 層之一前體於接觸層上，以及

-熱處理具有元素 VI 之一添加之前體以形成 I-III-VI₂ 層。

如上所指示，在熱處理中，元素 VI 擴散至接觸層，並與金屬結合以形成一表面層於接觸層上。

在本發明之方法中，沉積一金屬包含一添加元素被添加至金屬以形成一化合物之一步驟，在接觸層中，化合物用作對於元素 VI 之擴散之一障壁。

本發明之一優勢包含在普通金屬沉積操作中實際以一簡單方式所形成對於元素 VI 之擴散之障壁。例如，當金屬沉積在一真空腔中出現時，在金屬沉積步驟其中之一中，沒有暴露至大氣中，也沒有改變腔體，添加元素被整合至金屬層中。在障壁層沉積步驟中，足以簡單地引入添加元素至相同腔中，這一點將在下列給予的幾個實例中看出。

例如，使用具有一運載氣體（通常氬）之一冷電漿之濺射一靶之技術，金屬沉積可以在真空中出現。此技術通常被稱為濺射或物理化學氣相沉積（PVD）。在添加元素係為例如氮（或作為一變型為氧）之一實施例中，可以添加添加元素至運載電漿之氣體。這被稱為金屬靶之反應濺射法。

在沉積障壁層之上面步驟中，在電漿氣體中之一混合物包含：

-氬，以及

-例如氮

（例如以 10%至 50%之一比例，以及尤其在 15%至 25%氮之一範圍）。

既然作為一變型，也可以提供直接位於靶中之添加元素，添加元素因此被沉積至具有金屬之基板上，通常以透過靶之組成所定義之金屬元素/添加元素之比例。

在更通用的術語中，金屬透過濺射包含此金屬之一濺射靶而被沉積，濺射然後使用包含此添加元素之一電漿而被執行，以為形成障壁層，作為一變型，在形成障壁層之此步驟中，濺射包含鉬和添加元素之一濺射靶（例如諸如鈦之另一金屬，其當與鉬合金化時，也形成對於硒之一障壁）。

在一個可能實施例中，沉積障壁層之此步驟可以接著進行沒有添加元素之一金屬沉積，以控制表面層之性能。

作為一變型，沉積障壁層之此步驟結束接觸層之通常沉積。這樣的一變型允許限定表面層為一非常低厚度（在 MoSe_2 之特殊示例中，僅幾納米）

較佳地，此步驟位於沒有添加元素之一金屬沉積之前，尤其用於確保接觸層具有好的導電性能。

例如，在沒有離開真空的情況下，基板使幾個通道位於相同金屬靶之前面，或者使一個通道位於幾個金屬靶之前面之同時，金屬透過濺射可以被沉積至基板上。例如，在金屬靶前面之倒數第二個或最後一個通道使用反應濺射法可以出現以形成障壁層。

在一示例實施例中，接觸層之金屬可以為鉬（沉積在一玻璃基板或一金屬基板上）。但是可以為其他變型。例如，使用一金屬基板，鎳之一適應層可以被選擇，然後此接觸之金屬係為鎳。在其他變型中，鈦、鉻、金和/或鈦可以被使用（以形成這些金屬之

氮化物和/或氧化物，作為障壁材料)。

添加元素係為下列中之至少一種元素：

- 氮，以形成作為對於元素 VI 之障壁材料之一氮化物，
- 氧，以形成作為對於元素 VI 之障壁材料之一氧化物，以及
- 一金屬，以形成作為對於元素 VI 之障壁材料之一合金。

如上所示，元素 VI 係為硒（或硫或兩種類型之一混合物）。

金屬可以被沉積，例如，透過在一真空中濺射一靶。在添加元素為氮（或氧）之示例情況下，如上所指示，電漿氣體（通常氮）可以包含在例如 10%至 50%之一範圍內之氮（或氧）之一比例（例如在 15%至 25%之範圍內之大約 20%）。

例如，如果通常一基板被製造以在金屬之一濺射靶前面連續地經過幾次，除了出現在使用包含例如氮和氧之一混合物之一電漿所濺射之此金屬之一靶之前面之倒數第二個通道中之示例，這些不同的通道僅僅出現在氮電漿中。

接下來進行一「堆疊」，係包含：

- 一相對厚金屬層，例如鉬，確保用於一未來光電電池之良好的後接觸，
- 氮化鉬之一薄層，形成對於元素 VI 之擴散之一障壁，並位於厚金屬層上，以及
- 純鉬之另一薄層，其具有與元素 VI 反應以形成此表面層（如果元素 VI 係為硒，例如 MoSe_2 ）之目的。此薄層然被稱為一「犧牲」層。

通常基於元素 I 和 III 之前體，可以透過電解而沉積。例如，一種技術包含沉積一銅層，然後元素 III（銻和/或鎳）之一個或多個層，以及在元素 VI 之一環境中熱處理此堆疊。

但是，較佳地位於被使用以獲得接觸層之相同沉積腔中（再不用需要暴露至空氣，並隨後放置在一第二真空腔中），一可能的變型包含透過濺射沉積前體。當然，應該規定一絕對真空不能在一濺射腔中被獲得。短語「在一真空中之濺射」理解為表示足以避免在形成中金屬層之污染之一真空（例如在小於 10^{-5} 巴之腔中之壓力）。

因此，在一光電電池中，障壁層構成本發明之方法之實施之一性能特徵，以及尤其本發明也係關於這樣的一光電電池，包含：

- 元素 I、III 和 VI 之一合金層，合金層具有光電性能，以及
- 一接觸層，係包含一金屬並位於合金層下，
- 一中間層，係位於合金層和接觸層之間，並包含一金屬元素 VI 之化合物。

本發明之電池又包含，在金屬元素 VI 之化合物之層下，包含一添加元素使用金屬形成作為對於元素 VI 之一障壁之一化合物之一層。

本發明之電池之一局部代表可以為如「第 5B 圖」中所示，其將作為一示例實施例下面而描述。

【實施方式】

在一示例實施例中，例如透過濺射（或物體氣相沉積 PVD），一鉬 Mo 層（參考圖中之「MO」）被沉積作為一光電電池之一後

接觸層。鉬層的厚度係近似一微米，例如在 0.3 和 0.8 μm 之間。在執行此第一沉積中本發明之性能特點將參考「第 5A 圖」、「第 5B 圖」、「第 6 圖」和「第 7 圖」以下被描述。

接下來，元素 I 和 III 之幾層之一堆疊透過沉積（C1 表示之例如元素 I 之層，C3 表示之例如元素 III 之一層）被創建。堆疊可以被設置，進而元素 I 之層 C1 與元素 III 之層 C3 相間（如「第 1 圖」所表示）。

在如下所描述之一特別實施例中，下列堆疊透過電解而被沉積：

- 150nm 至 200nm 厚之一銅層，
- 300nm 至 500nm 厚之一鈿層，
- 100nm 至 200nm 厚之一鎳層。

使用大約 80°C 至 120°C 之一溫度之熱處理條件，和幾十分鐘之一持續（例如大約 30 分鐘），堆疊然後被熱處理（在「第 2 圖」中之箭頭 T°），以最後獲得 I-III 前體之一層 C13。

接下來，如在「第 3 圖」中所闡述，在添加諸如硫和/或硒（在「第 3 圖」中之箭頭「EL6」）之元素 VI 之同時，熱處理被施加。用於元素 VI 之添加之條件可以對應於使用例如硒氣 CAL 之注入，使用經過幾分鐘之從 500°C 至 700°C 之一遞增之熱處理。因此溫度被維持在 500°C 至 700°C 之同時，硒 EL6 能夠與層 C13 之銅、鈿、和/或鎳反應。如「第 4 圖」所示，獲得均勻的並具有良好質量之合金 I-III-VI₂ 之一層 C136。但是，元素 VI 也與接觸層之金屬反應，以及金屬元素 VI 之一化合物（例如 MoSe₂）之一

表面層 SUP 被自然創建。

在本發明中，期望以控制此表面層 SUP（特別厚度和形態）之性能。實現此之一實施例之一示例現在參考「第 6 圖」將被描述。在一薄膜沉積室中，基板 SUB 可以被沉積在一可移動樣品架上。此薄膜沉積室 CHAM 保證非常低壓力（「接近真空」，例如小於 10^{-5} 巴）之條件以避免瞬間被沉積之層中被不期望的物質污染。

薄膜沉積室包含即將被沉積之金屬（例如 Mo）之一源，源可以是暴露至氬氣 PN 或另一惰性氣體之一電漿之活動之一濺射靶 CT 之形式。使用這種方式所濺射之金屬原子（Mo）被沉積在基板 SUB 上。如上所指示，持有基板之裝置可以以確保在鉬層之沉積中之均勻性之一方式而被移動。例如，在源之前面可以有基板 SUB 之 N 個通路（例如具有 $N=4$ ）。在依照本發明之一實施例中，在這些通路之至少一個中（第 j 個通路），氬氣 P_N 之大約 20% 之一比例被引入電漿中。

在元素 VI 之添加前，由這樣的一實施例所造成薄膜之一堆疊被表示在「第 5A 圖」中之一剖視圖。特別地，鉬 Mo 之薄膜具有一結構，係包含：

- 位於基板 SUB 上之鉬 Mo（相對「純」或至少「導電」），
- 鉬和諸如這裡所描述之示例實施例中之氮之一添加元素之一混合物，在「第 3 圖」之熱處理中此混合物有利於形成對於元素 VI 之遷移之一障壁 MO-EA，
- 以及更包含 SAC 表示之鉬 Mo（「犧牲」），在熱處理前，

其位於具有未來層 I-III 之介面上。

在此示例實施例中，使用參考「第 6 圖」上述所使用之符號，使例如 $N=4$ 以及 $j=3$ 。

現在參考「第 5B 圖」，在熱處理後，一表面層 SUP 形成在障壁 MO-EA 之上，作為「犧牲」層 SAC 之鉬和例如由元素 VI（在一「硒化」步驟中）之添加所產生之硒之反應之一結果，表面層 SUP 具有通常觀察的化合物 MoSe_2 。

這係為一表面層 SUP，表面層的性能（特別厚度和形態）透過避免元素 VI 之擴散之障壁 MO-EA 之存在而緊密控制。

下列表提供依照「第 6 圖」所示之實施例之一鉬層沉積之詳細特徵，在鉬層沉積出現在元素 VI（「第 5A 圖」）之添加前時。

步驟	描述	模式； 功率； 精度	N ₂ 流量占總 流量之百分 比 Ar:N ₂	厚度
接近於基 板之鉬 Mo	「傳導」鉬之 PVD 之沉積	直流電 (DC) ； 5330W ； 5μ 巴	0%	450nm
障壁 MO-EA	部份氮化鉬之沉積	DC ； 5330W ； 5μ 巴	20% N ₂	100nm
犧牲層	欲與例如硒反應以 形成 MoSe ₂ 之鉬之 PVD 之沉積	DC ； 5330W ； 5μ 巴	0%	60nm

典型地，在硒化熱處理之前（「第 5A 圖」），與基板接觸之鉬層可以具有近似 450nm 之一厚度。然後障壁層 MO-EA 可以具有低於 100nm 之一厚度，以及犧牲層 SAC 可以具有大約 60nm 之一厚度。

在硒化熱處理之後（「第 5B 圖」），一表面層 SUP 係形成。依照使用透射電子顯微鏡（TEM）所進行之測量，在表面層之平面 x,y 中之厚度（z 為表面層厚度之軸）之變化係小於或接近等於

10%，。

對於一 MoSe_2 層（沒有障壁層），這樣的一變型相對於在習知技術中通常觀察到的非常輕微。特別地，在習知技術中之這樣的一 MoSe_2 層之顯示一非常不均形態。平面 x,y 中 MoSe_2 層之厚度以一非有序和非均勻之方式變化。相比，透過本發明之方法所獲得之 MoSe_2 層更薄，並顯示一更均勻的形態。

在「第 5A 圖」和「第 5B 圖」所闡述之這樣一實施例中，允許一給定厚度之一犧牲層 SAC 之存在。但是，在「第 5A 圖」和「第 5B 圖」所闡述之實施例之一變型中，可以「終止」具有障壁層 MO-EA 之鉬層（因此使用上面符號 $j=N$ ）。在這些條件下，透過 TEM 顯微鏡已經觀察到依然獲得 MoSe_2 之一表面層，但是表面層係非常薄（小於 10nm 厚）。

因此本發明允許控制表面層 SUP 之厚度，或甚至降低表面層 SUP 至近似幾納米之一厚度。

表面層之厚度因此可以依照實施選擇而被優化。如果障壁層係位於具有 I-III 前體之介面上，表面層可以降低至近似低於 10nm。這樣的一厚度已經足以給予期望的性能至此 Mo-VI 層（好的接觸性能，鐳射蝕刻之有效性，和/或其他）。

更通常地，表面層之厚度因此可以被控制得比習知技術中更加精確。如上面所指示，用於此層之透過 TEM 顯微鏡所獲得之厚度測量已經示出相比習知技術在層之表面中厚度之一提高的均勻性，具有小於 10% 之一平均偏差，測量也示出透過使用本發明之方法所獲得之表面層之形態上之一提高。

與基板接觸之 Mo 層之厚度通常近似 450nm，以為了保證良好導電性，並幫助實現在 I 和 III 前體之電沉積中之良好均勻性。但是，由於依照本發明使用一表面層 SUP 所獲得電沉積性能之提高，Mo 層之厚度可以被降低，其然後將降低製造費用（特別鉬沉積之費用）。

障壁層 MO-EA 可以具有 50nm 之一厚度。即使這樣，優化相對於障壁層之厚度之鉬氮化率可以允許降低障壁層之厚度，其更降低製造費用。為此目的，在維持用於製程之相同參數（電壓、功率等）之同時，在氬電漿體（百分比含量）中之 N₂ 氣之流量可以被控制。

「第 7 圖」係示出對於硒所執行之次級離子質譜分析法（SIMS）測量之比較曲線（具有障壁層：曲線 1，沒有障壁層：曲線 2），其中曲線 3 闡述對於鉬之測量（為了比較目的，並如虛線所示），以及曲線 4 闡述對於氮之測量。SIMS 曲線將要被解釋，同時記住曲線之開始（在左邊）對應於層之上表面，同時記住曲線之末端（在右邊）對應於層內部深處介面。很清楚的是監管對於鉬（曲線 3）具有一強大訊號水平，當沒有障壁時，對於硒（沒有障壁）之曲線 2 中所觀察之凸出係關於在鉬層中強烈存在硒。相反，在存在用於形成障壁層之氮時（曲線 4），觀察到硒存在之一明顯降低（曲線 1）。

當然，本發明不限於作為一產生示例之上述所描述之實施例，本發明延伸出其他變型。

形成具有鉬之一障壁之原子類型可以為在生長和形成元素 VI

之擴散之一障壁之一步驟中，用於與鉬化合之氮、或氧、鈦或鉻。

元素 VI 可以為如上所描述之硒，或硫。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係闡述依照上面所提出之方法之一實施例之作為前體之層 I 和 III 之一堆疊；

第 2 圖係闡述一第一熱處理被施加至前體以化合元素 I 和 III 之一示例實施例；

第 3 圖係闡述存在元素 VI 之一第二熱處理；

第 4 圖係闡述在第二熱處理後所最終獲得之 I-II-VI₂ 合金層（參考 C136）；

第 5A 圖係闡述在對應於第 1 圖之一堆疊中之在本發明之一示例實施例中之一接觸層之細節；

第 5B 圖係闡述在對應於第 3 圖之第二熱處理後本發明之接觸層之細節；

第 6 圖係示意闡述用於執行本發明之一安裝；以及

第 7 圖係闡述在障壁層之沉積中添加至鉬之元素係為氮之示例實施例中，對於硒所執行之次級離子質譜分析法（SIMS）測量之比較曲線（具有障壁層：曲線 1，沒有障壁層：曲線 2），其中曲線 3 闡述對於鉬之測量，以及曲線 4 闡述對於氮之測量。

【主要元件符號說明】

C3	元素 III 之層
C1	元素 I 之層
MO	鉬層
SUB	基板
C13	層
CAL	硒氣
C136	層
SUP	表面層
SAC	犧牲層
MO-EA	障壁/障壁層
PN	氫氣
CT	靶
CHAM	沉積室

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製造具有光電性能之一 I-III-VI₂ 層之方法，係包含：
 - 沉積一金屬於一基板上以形成一接觸層；
 - 沉積該 I-III-VI₂ 層之一前體於該接觸層上；以及
 - 熱處理具有元素 VI 之一添加之該前體以形成該 I-III-VI₂ 層，

在該熱處理中，該元素 VI 擴散至該接觸層，並與該金屬結合以形成一表面層於該接觸層上，

其中，沉積一金屬包含一添加元素被添加至該金屬以形成一化合物之一步驟，在該接觸層中，該化合物用作對於該元素 VI 之擴散之一障壁。
2. 如請求項第 1 項所述之用於製造具有光電性能之一 I-III-VI₂ 層之方法，其中該步驟接著進行沒有該添加元素之一金屬沉積。
3. 如請求項第 1 項所述之用於製造具有光電性能之一 I-III-VI₂ 層之方法，其中該步驟結束該接觸層之沉積。
4. 如上述請求項之任一項所述之用於製造具有光電性能之一 I-III-VI₂ 層之方法，其中該步驟位於沒有該添加元素之一金屬沉積之前。
5. 如上述請求項之任一項所述之用於製造具有光電性能之一 I-III-VI₂ 層之方法，其中在該步驟中，該金屬透過濺射包含該金屬之一靶而沉積，該濺射透過包含該添加元素之一電漿所協助。

6. 如上述請求項第 1 項至第 4 項之任一項所述之用於製造具有光電性能之一 I-III-VI₂ 層之方法，其中在該步驟中，該金屬透過濺射包含該金屬和該添加元素之一靶而沉積。
7. 如上述請求項之任一項所述之用於製造具有光電性能之一 I-III-VI₂ 層之方法，其中該金屬係為鉬。
8. 如上述請求項之任一項所述之用於製造具有光電性能之一 I-III-VI₂ 層之方法，其中該添加元素係為下列中之至少一種元素：

氮，以形成作為對於該元素 VI 之障壁材料之一氮化物，

氧，以形成作為對於該元素 VI 之障壁材料之一氧化物，

以及

一金屬，以形成作為對於該元素 VI 之障壁材料之一合金。

9. 如上述請求項之任一項所述之用於製造具有光電性能之一 I-III-VI₂ 層之方法，其中該元素 VI 係為硒。

10. 一種硒電池，係包含

元素 I、III 和 VI 之一合金層，該合金層具有光電性能，

以及

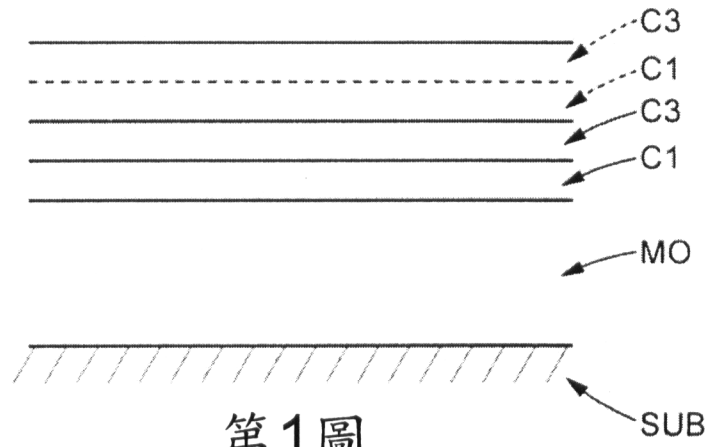
一接觸層，係包含一金屬並位於該合金層下，

一中間層，係位於該合金層和該接觸層之間，並包含一金

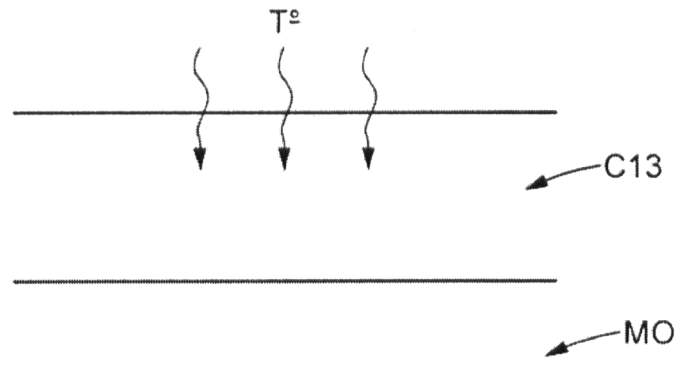
屬元素 VI 之化合物，

其中該硒電池又包含，在該金屬元素 VI 之化合物之層

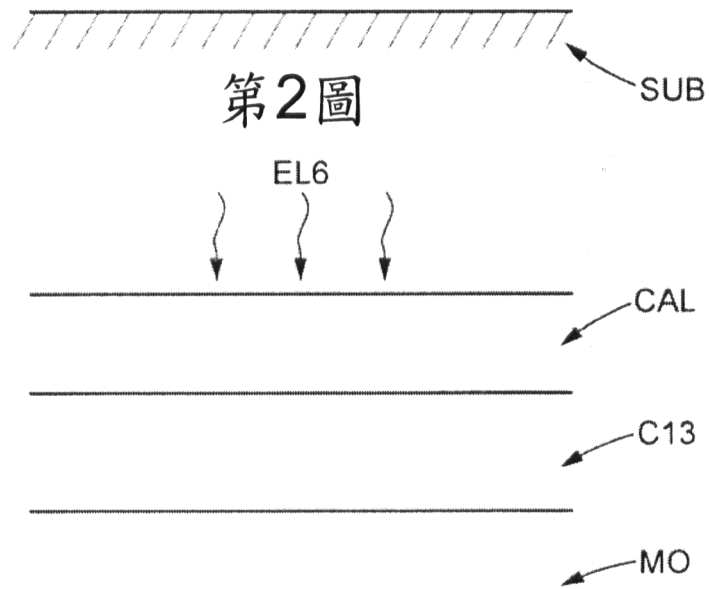
下，包含一添加元素使用該金屬形成作為對於該元素 VI 之一障壁之一化合物之一層。



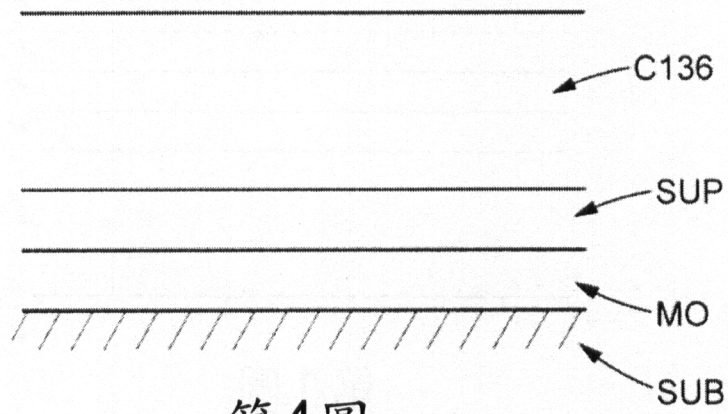
第1圖



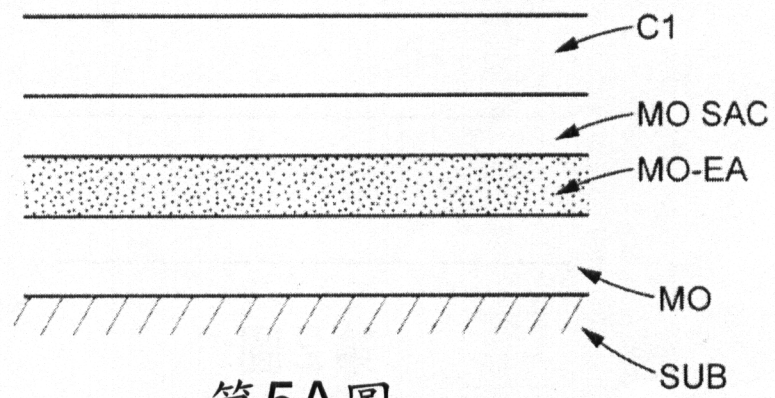
第2圖



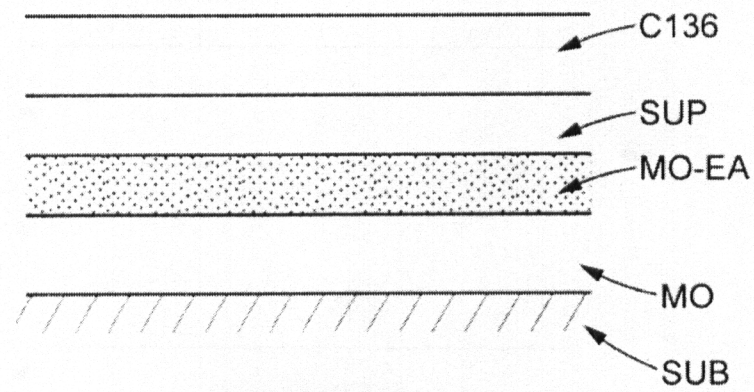
第3圖



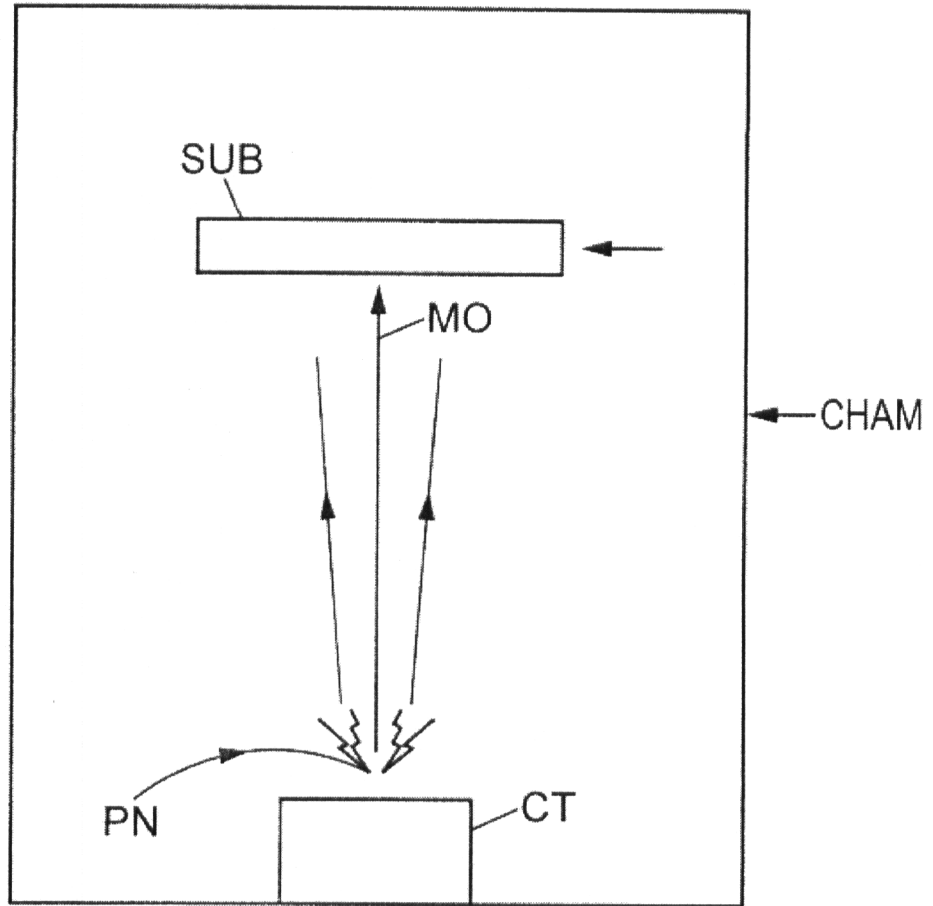
第4圖



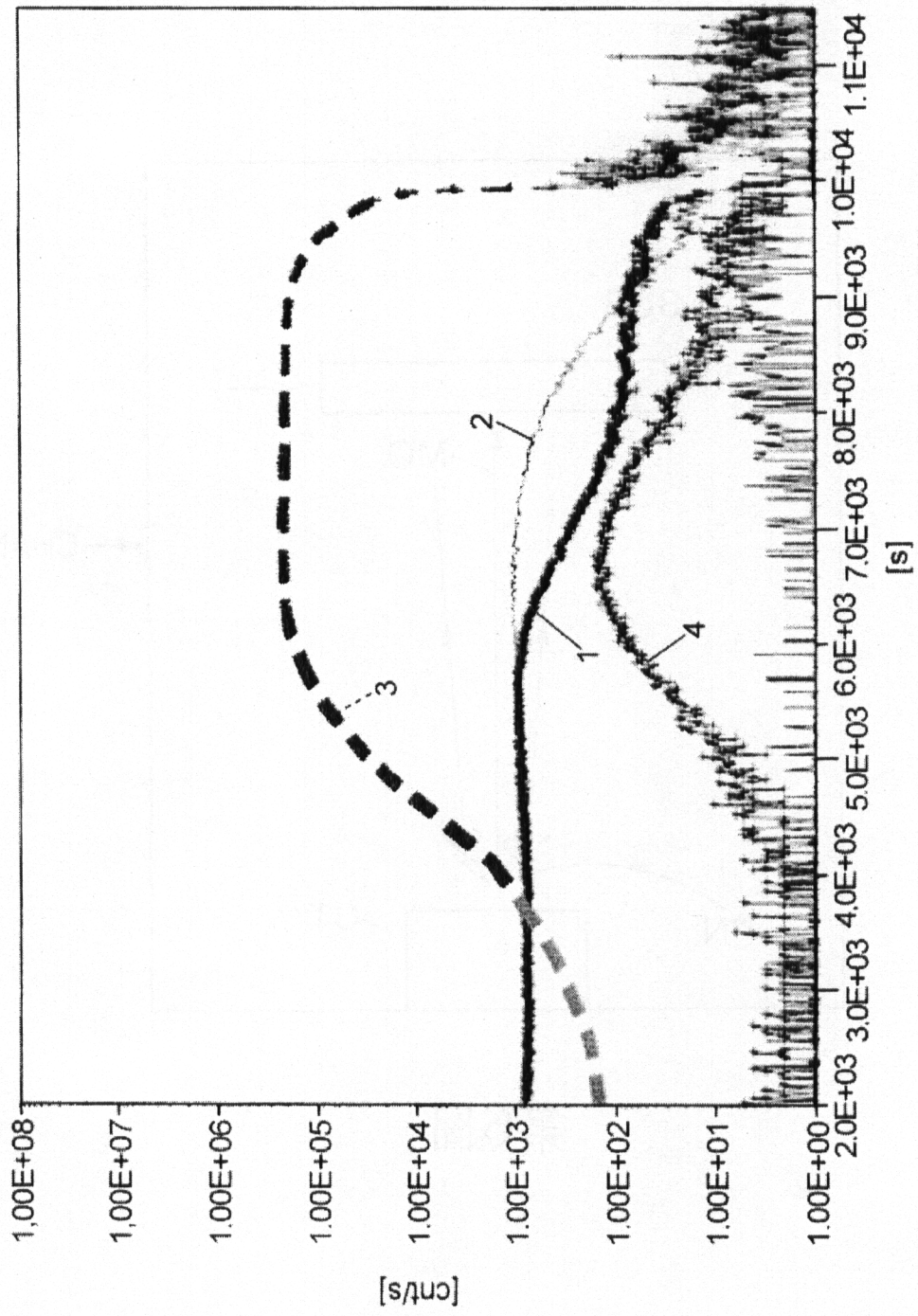
第5A圖



第5B圖



第6圖



第7圖