



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102031497 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 27

(21) 申请号 201010503974. 3

C23C 16/455 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 09. 28

(30) 优先权数据

12/568, 644 2009. 09. 28 US

(71) 申请人 思阳公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 罗伯特 D·维廷

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 李丙林 张英

(51) Int. Cl.

C23C 16/30 (2006. 01)

C23C 16/52 (2006. 01)

C23C 16/46 (2006. 01)

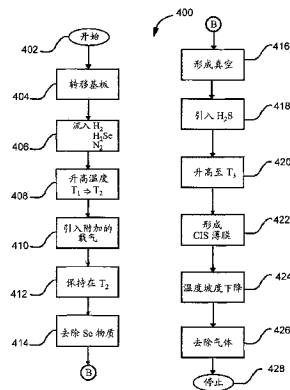
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 10 页

(54) 发明名称

用于薄膜光伏材料的硒化的大规模方法和熔炉系统

(57) 摘要

本发明提供一种用于制造铜镉二硒化物半导体薄膜的方法。根据一个实施方式,该方法包括提供多个基板,每个基板具有铜和镉复合结构。该方法还包括将多个基板转移至熔炉中,多个基板中的每一个相对于重力方向垂直定向而设置,用数字 N 限定多个基板,其中,N 大于 5。该方法进一步包括:将包括硒化物物质和第一载气的气态物质引入熔炉中,并将热能转移入熔炉中,以将温度从第一温度升高至第二温度,第二温度的范围是从约 350°C 到约 450°C,以至少在每个基板上开始由铜和镉复合结构形成铜镉二硒化物薄膜。本发明的系统和方法与传统系统兼容,实施起来可节省成本。在各种实施方式中,温度控制方法可保持基板的结构完整性。



1. 一种用于制造铜镉二硒化物半导体薄膜的方法,包括:
提供多个基板,每个所述基板具有铜和镉复合结构;
将所述多个基板转移至熔炉中,所述多个基板中的每一个相对于重力方向垂直定向而设置,用数字 N 限定所述多个基板,其中, N 大于 5;
将包括硒化物物质和第一载气的气态物质引入所述熔炉中,并将热能转移入所述熔炉中,以将温度从第一温度升高至第二温度,所述第二温度的范围是从约 350℃ 到约 450℃,以至少在每个所述基板上开始由所述铜和镉复合结构形成铜镉二硒化物薄膜;
将温度保持在大约所述第二温度一段时间;
从所述熔炉去除至少残余的硒化物物质;
将硫化物物质引入所述熔炉中;
将温度保持在预定水平,以允许所述多个基板达到预定水平的温度均匀度;以及
将温度升高至第三温度,所述第三温度的范围是从约 500℃ 到 525℃ 或更高,同时将所述多个基板保持在包括硫物质的环境中,以从所述铜镉二硒化物薄膜提取出一种或多种硒物质。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在所述时间段中引入第二载气。
3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述第二载气至少包括氮气物质。
4. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述第一载气和所述第二载气基本上包括相同的物质。
5. 根据权利要求 2 所述的方法,进一步包括在所述时间段后去除所述第二载气。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述预定水平的温度均匀度的特征在于,单个基板的区域上的温差小于 5%。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述预定水平的温度均匀度的特征在于,单个基板的区域上的温差为 25 摄氏度以下。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包括蒸发所述基板上的铜材料。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述第二温度的范围是从约 380℃ 到约 460℃。
10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述第一温度的范围是从室温到约 100℃。
11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述第二温度保持约 10 至 60 分钟。
12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述硒化物物质包括 H_2Se 气体。
13. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述硫化物物质包括 H_2S 气体。
14. 根据权利要求 1 所述的方法,其中, N 大于 40。
15. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述多个基板中的每一个间隔预定距离。
16. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述熔炉的特征在于具有大约小于 25 摄氏度的均匀度的温度分布。
17. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,每个所述基板保持为没有翘曲或损坏的基本上平面的构造。
18. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,去除至少残余的硒化物物质而终止反应,以形成所述铜镉二硒化物薄膜。
19. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述硫化物物质的引入包括,在将所述熔炉保持在所述第二温度的同时,回填所述熔炉。

20. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,从所述熔炉去除残余的硒化物物质,直至所述熔炉处于真空构造中。

21. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述基板进一步包括镓材料。

22. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述铜和铟复合结构包括铜和铟的合金材料。

23. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述铜和铟复合结构包括铜材料层和铟材料层。

24. 一种用于制造铜铟二硒化物半导体薄膜的方法,包括:

将多个基板转移至熔炉中,所述多个基板中的每一个相对于重力方向垂直定向而设置,用数字 N 限定所述多个基板,其中, N 大于 5,每个所述基板至少具有铜和铟复合结构;

将包括硒化物物质和包含氮气物质的载气的气态物质引入所述熔炉中;

将热能转移入所述熔炉中,以将温度从第一温度升高至第二温度,所述第二温度的范围是从约 350 摄氏度到约 450 摄氏度以至少在每个所述基板上开始由铜和铟复合结构形成铜铟二硒化物薄膜;

选择性地附加的载气引入所述熔炉中,以在转移所述热能或在所述熔炉内的另外的处理过程中,在所述熔炉内保持基本上均匀的温度分布。

25. 根据权利要求 24 所述的方法,其中,所述熔炉内的所述另外的处理包括将温度保持在大约所述第二温度一段时间。

26. 根据权利要求 24 所述的方法,其中,所述熔炉内的所述另外的处理包括从所述熔炉去除至少残余的硒化物物质。

27. 根据权利要求 24 所述的方法,其中,所述熔炉内的所述另外的处理包括将硫化物物质引入所述熔炉中。

28. 根据权利要求 24 所述的方法,其中,所述熔炉内的所述另外的处理包括将温度升高至第三温度,所述第三温度的范围是从约 500 到 525 摄氏度,同时将所述多个基板保持在包括硫物质的环境中,以从所述铜铟二硒化物薄膜提取出一种或多种硒物质。

29. 根据权利要求 24 所述的方法,其中,所述第二温度的范围是从约 390 摄氏度到约 410 摄氏度。

30. 根据权利要求 24 所述的方法,其中,所述第一温度的范围是从约室温到约 100 摄氏度。

31. 根据权利要求 24 所述的方法,其中, N 大于 40。

32. 根据权利要求 25 所述的方法,其中,通过至少选择性地引入所述附加的载气,将每个所述基板保持为没有翘曲或损坏的基本上平面的构造。

33. 根据权利要求 25 所述的方法,其中,所述附加的载气有助于冷却所述熔炉。

34. 根据权利要求 24 所述的方法,进一步包括提供温度传感器,以监测在所述熔炉内的一个或多个区域处的温度读数。

35. 根据权利要求 24 所述的方法,进一步包括提供多个温度控制器,每个所述温度控制器与所述熔炉内的一个或多个区域关联。

36. 根据权利要求 24 所述的方法,其中,所述熔炉包括一个或多个挡板。

用于薄膜光伏材料的硒化的大规模方法和熔炉系统

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及光伏技术。更具体地,本发明提供一种用于使用铜铟二硒化物(铜铟二硒,硒化铟铜)物质(CIS)、铜铟镓二硒化物(铜铟镓硒,二硒化铜铟镓)物质(CIGS)和/或其它的薄膜光伏器件的方法和结构。本发明可应用于光伏模块、柔性板(柔性片材)、建筑物或窗玻璃、汽车等。

背景技术

[0002] 在制造 CIS 和 / 或 CIGS 类型的薄膜的过程中,具有各种制造难题,例如,保持基板材料的结构完整性,确保薄膜材料的均匀性和粒度等。虽然,过去的传统技术已经致力于解决部分这些中的某些问题,但是其在各种情况中通常是不适合的。因此,期望获得改进的系统和方法用于制造薄膜光伏器件。

发明内容

[0003] 本发明总体上涉及光伏技术。更具体地,本发明提供一种用于使用铜铟二硒化物物质(CIS)、铜铟镓二硒化物物质(CIGS)和/或其它的薄膜光伏器件的方法和结构。本发明可应用于光伏模块、柔性板、建筑物或窗玻璃、汽车等。

[0004] 根据一个实施方式,本发明提供一种用于制造铜铟二硒化物半导体薄膜的方法。该方法包括提供多个基板,每个基板具有铜和铟复合结构。该方法还包括将多个基板转移至熔炉中,将多个基板中的每一个相对于重力方向垂直定向而设置,用数字 N 限定多个基板,其中,N 大于 5。该方法进一步包括:将包括硒化物物质和第一载气的气态物质引入熔炉中,并将热能转移入熔炉中,以将温度从第一温度升高至第二温度,第二温度的范围是从约 350°C 到约 450°C,以至少在每个基板上开始由铜和铟复合结构形成铜铟二硒化物薄膜。该方法另外包括将温度保持在约第二温度一段时间。该方法还包括从熔炉去除至少残余的硒化物物质。该方法进一步包括将硫化物物质引入熔炉中。而且,该方法包括将温度保持在预定水平,以允许多个基板达到预定水平的温度均匀度。该方法包括将温度升高至第三温度,第三温度的范围是从约 500°C 到 525°C,同时,将多个基板保持在包括硫物质的环境中,以从铜铟二硒化物薄膜提取出一种或多种硒物质。

[0005] 在一个可替换实施方式中,本发明提供一种用于制造铜铟二硒化物半导体薄膜的方法。该方法包括将多个基板转移至熔炉中。将多个基板中的每一个相对于重力方向垂直定向而设置。用数字 N 限定多个基板,其中,N 大于 5。每个基板至少具有铜和铟复合结构。该方法进一步包括:将包括硒化物物质和包含氮气物质的载气的气态物质引入熔炉中。另外,该方法包括将热能转移入熔炉中,以将温度从第一温度升高至第二温度。第二温度的范围是从约 350°C 到约 450°C,以至少在每个基板上开始用铜和铟复合结构形成铜铟二硒化物薄膜。此外,该方法包括选择性地将附加的载气引入熔炉中,以在转移热能或熔炉内的另外的处理过程中,在熔炉内保持基本均匀的温度分布。

[0006] 应明了的是,本发明相对于传统技术提供了多种益处。尤其是,本发明的系统和方

法与传统系统兼容,这使得实施起来可节省成本。在各种实施方式中,温度控制方法保持基板的结构完整性,同时允许发生各种反应。例如,当进行处理时,允许基板在相对均匀程度的温度下稳定化。其还具有其它益处。

附图说明

- [0007] 图 1 是根据本发明的一个实施方式的具有重叠电极层的透明基板的简化图；
- [0008] 图 2 和图 2A 是根据本发明的一个实施方式的包括铜铟薄膜的复合结构的简化图；
- [0009] 图 3 是根据本发明的一个实施方式的熔炉的简化图；
- [0010] 图 4 是根据本发明的一个实施方式的用于形成铜铟二硒化物层过程的简化图；
- [0011] 图 5 和图 5A 是根据本发明的一个实施方式的熔炉的温度分布的简化图；
- [0012] 图 6A 和图 6B 是根据本发明的不同实施方式的薄膜铜铟二硒化器件的简化图。
- [0013] 图 7 示出了根据本发明的一个实施方式的由原位热偶测量的示例性熔炉温度分布。
- [0014] 图 8 示出了根据本发明的一个实施方式的熔炉中的各区域处的示例性温度分布设定点。
- [0015] 图 9 示出了根据本发明的一个实施方式的示例性熔炉温度分布和基板温度均匀度。
- [0016] 图 10 示出了根据本发明的一个实施方式的熔炉中的十个基板的示例性电池断路电压分布。

具体实施方式

[0017] 本发明总体上涉及光伏技术。更具体地,本发明提供一种用于使用铜铟二硒化物物质 (CIS)、铜铟镓二硒化物物质 (CIGS) 和 / 或其它的薄膜光伏器件的方法和结构。本发明可应用于光伏模块、柔性板、建筑物或窗玻璃、汽车等。

[0018] 图 1 是根据本发明的一个实施方式的具有重叠电极层的透明基板的简化图。此图仅是一个实例,其不应限制本发明权利要求的范围。如所示出的,结构 100 包括透明基板 104。在一个实施方式中,基板 104 可以是玻璃基板,例如,钠钙玻璃 (soda lime glass)。然而,也可使用其它类型的基板。基板的实例包括硼硅酸玻璃、丙烯酸玻璃、糖玻璃、特制 Corning™ 玻璃等。如所示出的,在基板 104 上沉积包括金属电极层 102 的接触层。根据一个实施方式,金属电极层 102 包括由预定导电率表征的金属材料,该导电率对于基于薄膜的太阳能电池应用最优化。根据应用,可以以各种方式沉积金属电极层 102。例如,金属电极层 102 主要包括通过溅射来沉积的钼薄膜。例如,厚度的范围可能是从 200 至 700nm。可用溅射设备 (例如,DC 磁控管溅射设备) 在基板上沉积材料的薄膜。这种设备是众所周知的,并且是可在商业上获得的。但是,应理解,也可使用其它类型的设备和 / 或方法,例如,在基于真空的环境中蒸发。作为一个实例,下面描述溅射沉积方法。

[0019] 溅射沉积是一种通过从“靶 (目标)”或源溅射或喷射材料,然后将其沉积在基板上 (例如,硅片或玻璃) 来沉积薄膜的物理气相沉积 (PVD) 方法。从靶喷射的溅射原子具有较宽的能量分布,典型地高达数 10eV (100000K)。通过改变背景气压,可获得从高能弹

道冲击到低能量热能化运动的整个范围。溅射气体通常是惰性气体,例如氩气。为了有效地进行动量转移,溅射气体的原子量应接近靶的原子量,因此,对于溅射轻元素来说,氖气是优选的,同时,对于重元素来说,使用氦气或氙气。也可用活性(反应性)气体来溅射化合物。根据工艺参数,可在目标表面上、在飞行中或在基板上形成化合物。控制溅射沉积的许多参数的可用性使得其是一个复杂过程,但是,也允许熟练者或专家较大程度上控制薄膜的生长和微结构。

[0020] 图 2 是根据本发明的一个实施方式的包括铜铟材料的复合结构的简化图。此图仅是一个实例,其不应限制本发明权利要求的范围。在此实施方式中,结构 200 包括玻璃基板 208,优选地是钠钙玻璃,其厚度是约 1 至 3mm。例如,玻璃基板 208 用作支撑层。在基板 208 上沉积金属层 206。例如,金属层 206 用作金属电极层,以提供电接触。例如,层 206 主要包括钼薄膜,其已经通过溅射至从 200 至 700nm 的厚度而沉积。在一个特定实施方式中,在玻璃 208 上首先沉积初始铬膜。例如,铬用来确保整个结构与基板 208 的良好粘附。在阻挡层中也可使用其它类型的材料,例如,二氧化硅、氮化硅等。层 204 和 202 主要包括通过溅射处理而沉积在金属层 206 上的铜层和铟层。

[0021] 如图 2 所示,铟层覆盖铜层。但是,应理解,其它布置是可能的。在另一实施方式中,铜层覆盖铟层。作为一个实例,用溅射设备(例如,DC 磁控管溅射设备)在基板上沉积材料的薄膜(例如,层 202、204 和 / 或 206)。应理解,可使用各种类型的溅射设备。这类设备是众所周知的,并且是可在商业上获得的。也可使用其它材料。将理解,在本申请中描述的技术是可变通的,并且,也可使用其它类型的设备和 / 或方法,例如,在基于真空的环境中蒸发,来沉积铜和铟材料。在某些实施方式中,除了铜和铟材料以外,可能形成沉积镓材料(未在图 2 中示出)。根据一个实施方式,铜和铟 + 镓材料之间的比例小于 1(例如, $Cu/III < 0.92 \sim 0.96$, 这里 III 表示第 III 族);即,在每一份铟材料中,小于一份铜。

[0022] 作为一个实例,通过处理结构 100 来形成结构 200。例如,在结构 100 上沉积 Cu 和 In,以形成结构 200。如所描述的,用溅射处理来形成铜和 / 或铟层。在图 2 所示的实施方式中,将 Cu 膜和 In 膜示为两个单独的层。在另一实施方式中,在溅射处理的过程中形成 Cu/In 复合物或 Cu/In 合金,如图 2A 所示。应理解,在本申请中描述的技术是可变通的,并且,也可使用其它类型的设备和 / 或方法,例如,在基于真空的环境中蒸发,来沉积铜和铟材料。在某些实施方式中,除了铜和铟材料以外,可形成沉积镓材料(未在图 2 中示出)。

[0023] 图 2A 是根据本发明的另一实施方式的包括铜和铟复合薄膜的复合结构 210 的简化图。此图仅是一个实例,其不应限制本发明权利要求的范围。如所示出的,结构 210 包括透明基板 216。在一个实施方式中,基板 216 可以是玻璃基板,例如,钠钙玻璃。后触点(静合触点, back contact)包括沉积在基板 216 上的金属电极层 214。例如,层 214 主要包括通过溅射而沉积的钼材料的薄膜。在一个特定实施方式中,在沉积钼材料之前在玻璃 216 上沉积初始的铬膜,以提供整个结构与基板 210 的良好的粘附。层 212 主要包括铜(和镓)铟合金或铜(镓)铟复合材料。例如,铜铟的混合或合金化导致复合铜铟薄膜的改进的均匀性或有利的形态。在硒化步骤之后,将此改进的结构运载入期望的 CIS 薄膜中。根据一个实施方式,从扩散入每层中的铜(或 CuGa 合金)材料和铟材料的单独的层,形成铜(或 CuGa 合金)铟合金材料。例如,通过使结构在包含气态硒物质的环境中受到高温退火,来执行形成铜铟(或 CuInGa)合金材料的处理。

[0024] 图 3 是根据本发明的一个实施方式的熔炉的简化图。此图仅是一个实例,其不应限制本发明权利要求的范围。如所示出的,熔炉 300 包括处理室 302 和室盖 (chamber lid) 304。根据一个实施方式,反应室 302 的特征在于大于 200 升的容积。例如,用于研究相关应用的典型容积可低至几升,同时,生产熔炉可增加容积超过 2000 升。如图 3 所示,熔炉 300 包括真空泵送机 (vacuum pumping machine),其包括涡轮分子泵 310 和旋转泵 312。根据应用,真空泵送机可通过机械增压泵和干燥泵 (dry pump) 的组合方式来实现。例如,如果特定的应用和 / 或处理需要,那么可经由喷气管道 314 将原材料气体和 / 或稀释气体 (例如,氦气、氮气、氩气或氢气) 引入处理室 302。用涡轮分子泵 310 经由旋转泵 312 对腔室 302 抽真空,旋转泵 312 经由闸式阀和传导阀 318 与歧管 316 连接。例如,在歧管中或在反应熔炉中没有专用的隔板。在反应室 302 的外部安装加热元件 306。

[0025] 在一个特定实施方式中,用内嵌的温度控制元件来构造腔室的室盖 304。例如,温度控制元件包括用于产生热量并冷却水管以进行实际的温度控制的灯。盖 304 还包括石英挡板 (未示出),其用作控制腔室 302 的主要空间区域和盖 304 周围的空间区域之间的热量和质量 (气体) 交换的元件。通过控制经内嵌元件中的盖温度和经挡板的热量 / 质量流动,其中装载具有铜铟镓复合薄膜的基板的腔室的主要空间区域中的活性化学性质在控制之中。

[0026] 熔炉 300 可用于许多应用。根据一个实施方式,用熔炉 300 对各种类型的基板施加热能,并且,其中,引入各种类型的气态物质。在一个实施方式中,在腔室 302 的中心附近垂直地定位一个或多个玻璃板或基板。在一个可替换实施方式中,可将这些基板垂直地并且与室盖 304 平行、或成对角线地、或垂直地放置。在某些条件下,如果在适当的位置有适当的支撑以在热处理的过程中防止大玻璃板的翘曲,那么可以以水平构造装载基板。当然,精确的构造随着腔室设计和处理而改变。作为一个实例,基板 308 可与图 2 和图 2A 中描述的那些相似 (例如,在基板上覆盖金属接触层的 Cu/In 层或复合 Cu/In 层)。在存在包含硒的气体 (例如,硒化二氢 H_2Se) 的情况下,将这些层放在处理室中。在对材料进行给定时间段的退火之后,铜、铟和硒互相扩散并起反应,以形成高质量的铜铟二硒化物 (CIS) 薄膜和 / 或 CIGS 薄膜。

[0027] 图 4 是根据本发明的一个实施方式的用于形成铜铟二硒化物层的过程的简化图。此图仅是一个实例,其不应限制本发明权利要求的范围。本领域的普通技术人员会认识到许多其它变型、修改和等同替换。还将理解,这里描述的实施例和实施方式仅用于示例目的,并且,对本领域的技术人员暗示了根据其进行的各种修改或变化,其将包括在此方法的精神和范围以及所附权利要求的范围内。

[0028] 如图 4 所示,以下可简要地概述本方法。

[0029] 1. 开始;

[0030] 2. 提供多个具有铜和铟复合结构的基板;

[0031] 3. 将包括硒化物物质和载气的气态物质引入熔炉中;

[0032] 4. 将热能转移入熔炉中,以将温度从第一温度升高至第二温度;

[0033] 5. 将温度保持在约第二温度一段时间;

[0034] 6. 从熔炉去除至少残余的硒化物物质;

[0035] 7. 在处理室中形成真空,同时将温度保持预定时间;

- [0036] 8. 在预定时间中,将硫化物物质引入熔炉中;
- [0037] 9. 将温度升高至第三温度;
- [0038] 10. 在满足一个或多个预定条件之后,将温度升高至第三温度;
- [0039] 11. 以受控方式将温度从第三温度坡度下降 (ramp down) 至约第一温度;
- [0040] 12. 去除气体;以及
- [0041] 13. 停止。

[0042] 这些步骤仅是实例,并且,不应限制本发明权利要求的范围。本领域的普通技术人员会认识到许多其它变型、修改和等同替换。例如,可考虑在本发明的范围内的是,可增加、去除、修改、重新排列、重复和 / 或重叠以上概述的各种步骤。如所示出的,方法 400 在步骤 402 处开始。在本文中,该方法的使用者在处理室开始,例如上面提到的处理室,以及其它。在进行本方法之前,可将处理室保持在约室温下。

[0043] 将多个基板转移入处理室中,步骤 402。可将多个基板中的每个相对于重力垂直定向而设置。可用数字 N 限定多个基板,其中, N 大于 5。多个基板可包括 5 个或更多个单个基板。在另一实施方式中,多个基板可包括 40 个或更多个单个基板。例如,每个基板可具有 65cm 至 165cm 或更小的尺寸。但是,应理解,其它尺寸是可能的。将每个基板保持为基本上平面的结构,没有翘曲或损坏。例如,如果将基板设置在除了相对于重力垂直的方向以外的方向上,那么重力会导致基板下垂并翘曲。当基板材料达到软化温度时会出现此情况,有损基板的结构完整性。典型地,玻璃基板,尤其是钠钙玻璃基板,在 480°C 时开始软化。在一个实施方式中,基板也根据预定间隔而彼此隔离,以确保与将引入熔炉的气态物质的均匀加热和反应。

[0044] 在将基板定位在处理室中之后,在步骤 406 中,将气态物质 (包括硒化物物质,和 / 或载气) 引入处理室中。在一个实施方式中,气态物质至少包括 H_2Se 和氮气。在另一实施方式中,气态物质包括其它类型的化学惰性气体,包括氦气,氩气等。例如,将基板放在存在包含硒的气体 (例如, H_2Se) 条件下。在另一实施方式中,可在一段时间之后引入气态物质,使得在惰性气氛 (例如,氮气或氩气填充熔炉容积的至少 70%) 中将基板加热至预定温度。

[0045] 然后,在步骤 408 中,将熔炉加热至范围在从约 350°C 到 450°C 的第二温度。为了加热处理室的目的,可通过加热元件、加热线圈等来实现热能的转移。例如,其中,步骤 408,至少开始通过气态物质和每个基板上的铜和铟复合 (或分层) 结构之间的反应来形成铜铟二硒化物薄膜。在一个特定实施方式中,将铜和铟材料的单独的层扩散至彼此之中,以形成单层铜铟合金材料。在热处理间隔中,将第二温度保持在 350°C 和 450°C 之间约 10 至 90 分钟,步骤 410。在另一实施方式中,第二温度的范围可以从 390°C 到 410°C。例如,在步骤 410 提供用于保持温度的时间段,以允许形成 CIS 和 / 或 CIGS 薄膜材料。当温度增加时,熔炉内的压力也可能增加。在一个特定实施方式中,用压力释放阀将熔炉内的压力保持在约 650 托。

[0046] 在热能转移或熔炉内的另外的处理过程中,将附加的载气选择性地引入熔炉中。其中,载气用作填充气体,以将熔炉中的气体总量保持恒定,而且帮助保持处理室内的基本均匀的温度分布,步骤 410。在一个特定实施方式中,附加的载气可由氮气 N_2 组成。例如,其它类型的化学惰性气体可用作附加的载气,例如其中有氦气、氩气、二氧化碳。在又一特定

实施方式中,附加的载气可用来冷却熔炉,同时在处理室内保持均匀的温度分布。例如,如果 CIS 和 / 或 CIGS 薄膜的形成在不均匀的温度分布中出现,那么产生的薄膜在基板上将是不均匀的。例如,真空中的处理室内的温度分布具有变化,并且是不可预测的。通过选择性地引入正好足够的附加的载气(例如氮气),可使处理室内的温度分布稳定化,基本上不改变反应化学。根据各种实施方式,引入预定浓度水平的氮气。例如,氮气的浓度水平取决于其它气体的浓度水平。为了温度控制/稳定化的目的,可与熔炉一起使用各种类型的装置,或者,可将其作为熔炉的一部分,用于将载气转移入熔炉中的目的,其中,可控制浓度、转移速度、喷射时间,和 / 或其它参数,以确保最优结果。

[0047] 当将温度保持在第二温度时(步骤 410),或者至少当温度高于某一阈值时,在步骤 412 中,开始去除残余的硒化物物质。在步骤 414 中,通过真空泵在处理室中形成真空。一旦在处理室中产生真空(步骤 414),便引入硫化物物质,在步骤 416 中,同时将熔炉温度在预定的时间段内保持恒定,以允许基板达到其期望的温度。在一个特定实施方式中,残余硒化物的去除处理可继续进行,直到处理室在真空构造中。在已经改变熔炉中的气体环境使得去除硒化物物质并引入硫化氢物质之后,开始第二温度坡度上升(爬升, ramp up)处理,步骤 418。但是,可选的步骤可包括,在温度坡度上升之前等待,以允许改进腔室的主要空间区域中的所有基板的温度均匀度。在一个特定实施方式中,用氮气引入硫化物物质。氮气用作占据熔炉的约 70 至 75% 的载气。

[0048] 对于在基板和硫物质之间出现的反应,需要升高基板的温度。在各种实施方式中,在与硫物质的反应发生之前,允许使基板的温度均匀度稳定化。例如,基板的稳定化的温度允许薄膜更均匀地覆盖基板,并允许基板本身具有更好的结构完整性。在一个特定实施方式中,如果满足一个或多个前提,那么仅允许升高此点处的熔炉温度。例如,所述前提包括,基板的不同区域的温差可小至约 20°C。在一个特定实施方式中,使用特定的校准的稳定化周期。一旦确定基板已达到一定水平的温度均匀度,熔炉的温度便升高至范围从约 500°C 到 525°C 的第三温度。例如,对于熔炉中的硫化氢物质和基板之间的反应,而校准第三温度。

[0049] 在步骤 420,将温度保持在第三温度一定时间段,直到完成铜铟二硒化物 CIS(或 CISG,如果包括镓)的形成为止。为了从包括硫物质的熔炉的环境中的铜铟二硒化物薄膜提取出一种或多种硒物质的目的,设置该步骤。去除预定量的硒会是有益的。在一个特定实施方式中,从 CIS 薄膜去除约 5% 的硒,并用约 5% 的硫代替。根据一个实施方式,期望在硒和 CIS 薄膜之间进行完全反应。在去除残余的硒之后,在步骤 422 中,开始进行受控的温度坡度下降处理。在步骤 424 中,将熔炉冷却至约室温的第一温度,并从熔炉去除剩余的气态物质。例如,用真空泵送机去除气态物质。可在图 5 中的温度分布中示出上述温度顺序。

[0050] 在步骤 420 之后,根据期望的最终产品,可执行附加的步骤。例如,如果期望 CIS 或 CIGS 类型的薄膜太阳能电池,那么提供附加的处理,以提供附加的结构,例如透明材料层,例如覆盖 CIS 层的 ZnO。

[0051] 还应理解,这里描述的实施例和实施方式仅用于例示目的,并且,对本领域的技术人员会暗示根据其进行的各种修改或变化,其将包括在此申请的精神和范围以及所附权利要求要求的范围内。

[0052] 根据应用,在任何之前提到的步骤或任何其它处理的过程中,可进行附加载气的引入,步骤 410。例如,其它处理可包括,涉及温度的变化、气态物质的引入和去除、气态物质

的流速变化、处理室的压力变化,或任何其它参数的操作的处理。这些步骤仅是实例,并且,不应限制本发明权利要求的范围。本领域的普通技术人员将认识到许多其它变型、修改和等同替换。例如,考虑在本发明的范围之内的是,可能增加、去除、修改、重新排列、重复和/或重叠以上概述的各种步骤。

[0053] 还应理解,这里描述的实施例和实施方式仅用于例示目的,并且,对本领域的技术人员将暗示根据其进行的各种修改或变化,其将包括在此申请的精神和范围以及所附权利要求的范围内。

[0054] 图 5 是根据本发明的一个实施方式的熔炉的温度分布的简化图。此图仅是一个实例,其不应限制本发明权利要求的范围。温度分布进一步详细说明了上述方法概述(图 4)和说明书中的温度坡度变化过程。提供最优化的温度分布(图 5),以示出根据本发明的一个实施方式的加热处理。此最优化分布调节处理室,以防止大基板在高温时的翘曲。如果温度坡度上升过高过快,那么可能由于玻璃的软化而出现翘曲或损坏。另外,考虑基板可用的总热量预算(total thermal budget)来确定热能的总量,并保持玻璃基板的均匀性和结构完整性。例如,通过在步骤中周期性地控制加热处理的温度,基板保持一定水平的稳定和松弛,其中,保持必需的结构完整性。如上说明的,材料(例如玻璃)趋向于在 480°C 或更高的温度下变形,因此,要小心避免延长基板在高温下的暴露。

[0055] 参照图 5,在用包括硒化物物质和载气的气态物质保持处理室的环境的同时,将多个基板放入熔炉中。将多个基板相对于重力方向垂直定向而设置,用数字 N 限定多个基板,其中, N 大于 5。在某些实施方式中,数字 N 大于 40。在一个实施方式中,基板包括玻璃基板,例如钠钙玻璃。熔炉在约 30°C (即,约室温)的第一温度下开始进行处理。当然,熔炉可在更高的温度,例如 100°C 下启动。然后,将熔炉加热至范围从约 350°C 到 450°C 的第二温度。

[0056] 在热处理间隔中,将第二温度保持在 350°C 至 450°C 之间约 10 至 60 分钟。玻璃基板的大小可以是 20cm×20cm,直至 65cm×165cm。处理大基板的难题是基板在高温时翘曲。对于在基板和硫物质之间要发生的反应,基板的温度需要升高。在各种实施方式中,在与硫物质发生反应之前,允许使基板的温度均匀度稳定化。例如,基板的稳定化的温度允许薄膜更均匀地覆盖基板,并允许基板本身具有更好的结构完整性。在一个特定实施方式中,如果满足一个或多个前提,那么仅允许升高此点处的熔炉温度。例如,所述前提包括,基板的不同区域的温差可小至约 20°C。在一个特定实施方式中,使用特定的校准的稳定化周期。一旦确定基板已达到一定水平的温度均匀度,熔炉的温度便增加至范围从约 500°C 到 525°C 的第三温度。例如,对于熔炉中的硫化物物质和基板之间的反应,而校准第三温度。如果温度直接坡度上升至 T3,那么可能出现翘曲或损坏。如所示出的,校准从 T2 上升至 T3 的斜率,以减小和/或消除损坏基板的危险。通过将处理室中的温度保持在 T2 一段时间,基板可松弛并稳定化。根据从每个基板上的铜和铟复合结构至少开始形成铜铟二硒化物薄膜的目的,设置此间隔的保持时间。

[0057] 在保持第二温度的同时,改变熔炉的环境,使得去除硒化物物质并引入硫化物物质。

[0058] 在已经改变熔炉中的气体环境使得去除硒化物物质并引入硫化物物质之后,开始进行第二温度坡度上升处理。在此过程中,将熔炉的温度升高至范围从约 500°C 至 525°C 的

第三温度。

[0059] 在温度坡度上升过程之后,在热处理间隔中,将熔炉的温度保持在 500°C 至 525°C 之间 10 至 60 分钟。出于从铜铟二硒化物薄膜提取出一种或多种硒物质的目的,设置在包括硫物质(例如,硫化氢气体)的环境中具有平台期温度的时间间隔。特别地,可将残余的硒化物物质进行热裂解(crank)或热分解成元素的硒颗粒,可用对流气流将其从腔室的相对热的主要空间区域运至相对冷的区域(例如,室盖)。另外,进行交换反应,以用硫物质代替覆盖基板的薄膜中的硒物质。如上说明的,可提取预定量(例如,5 至 10%)的硒,以在 CIS 薄膜内提供适当量的硒浓度。

[0060] 在用硫部分地代替硒之后,开始受控的温度坡度下降处理,然后将熔炉冷却至约室温的第一温度。根据一个实施方式,具体地校准冷却处理。此处理的结果是,铜、铟和硒相互扩散并起反应,以形成高质量的铜铟二硒化物薄膜。

[0061] 图 5A 是根据本发明的一个实施方式的熔炉的温度分布的简化图。此图仅是一个实例,其不应限制本发明权利要求的范围。温度分布进一步详细说明了上述方法概述(图 4)和说明书中的温度坡度变化过程。提供最优化的温度分布(图 5A),以示出根据本发明的一个实施方式的加热处理。

[0062] 如图 5A 所示,T1 约为室温下。在此温度下,将基板装载入熔炉中。从熔炉抽出空气(例如,用真空装置),并将 H₂Se 和 N₂ 气体物质引入熔炉中。例如,将这些气体物质引入熔炉,使得达到约 650 托的压力。

[0063] 接下来,熔炉内的温度从 T1 升高至 T2。例如,优化温度坡度上升的速度,以允许硒与铜和铟(可能还有镓)之间相对均匀的反应。根据实施方式,T2 温度为约 350°C 和 450°C 之间。例如,熔炉在 T2 温度保持约 10 至 60 分钟。保持在 T2 温度的时间,以允许硒和铜铟材料之间的反应。在一个特定实施方式中,在与硒材料反应的同时,铜和铟材料的单独的层形成铜铟合金。如所示出的,在 T2 形成 CIS 和 / 或 CIGS 材料。在温度坡度上升过程中,控制熔炉内的压力,以维持约 650 托的相对均匀的压力水平。例如,当熔炉加热时,用放气阀来释放气体,其中,压力由于在高温下的气体膨胀而增大。

[0064] 在 CIS 或 CIGS 材料形成之后,再次从熔炉抽出各种气态物质。然后,将硫化物气体与惰性气体(例如,氮气、氩气、氦气等)一起引入熔炉,并且,熔炉内的温度从 T2 升高至 T3。如上说明的,对于在基板和硫物质之间要发生的反应,基板的温度需要升高。在各种实施方式中,在与硫物质发生反应之前,允许使基板的温度均匀度稳定化。例如,基板的稳定化的温度允许薄膜更均匀地覆盖基板,并允许基板本身具有更好的结构完整性。在一个特定实施方式中,如果满足一个或多个前提,那么仅允许升高此点处的熔炉温度。例如,所述前提包括,基板的不同区域的温差小至约 20°C。在一个特定实施方式中,使用特定的校准的稳定化周期。一旦确定基板已达到一定水平的温度均匀度,熔炉的温度便升高至范围从约 500°C 到 525°C 的第三温度。例如,对于熔炉中的硫化氢物质和基板之间的反应,而校准第三温度。例如,T3 是约 500 至 550 摄氏度。在一个特定实施方式中,温度保持在 T3,以允许硫化物气体与 CIGS 和 / 或 CIS 材料相互作用。例如,硫代替 CIGS 和 / 或 CIS 材料中的约 3 至 10% 的硒。在反应之后,在最后去除的硫化物气体的环境中,冷却熔炉。

[0065] 图 7 示出了根据本发明的一个实施方式的由原位热偶测量的示例性熔炉温度分布。此图仅是一个实例,其不应限制本发明权利要求的范围。如所示出的,将大熔炉选择为

在其中已装载有多个基板的处理室。在一个实施方式中,预先安装温度传感器,以监测底部、中部和顶部区域上的所有基板。图7示出了实际处理运行过程中所测量的温度分布。其示意性地示出了在图5或图5A中预设的温度分布的实现。当然,可存在许多变型、修改和等同替换。

[0066] 在一个实施方式中,如图7中可见,通过调节处理室周围的加热器,来控制熔炉温度分布。另外,根据内部结构设计和当装载于基板支架或晶舟(boat)中时的基板构造,温度分布可能不是均匀的。事实上,在实验中可确定几个温度区域。因此,可分别控制用于相应区域的温度分布设定点,以实现具有改善均匀性的实际的温度分布。图8仅示出了根据本发明的一个实施方式的熔炉中的各种区域处的示例性温度分布设定点。

[0067] 对于这种大尺寸基板(例如,65cm×165cm),为了实现期望的电池性能,以改善的温度均匀度控制处理是重要的。如上所述,一种方法是确定熔炉中的各个温度区域以设置独立的温度控制。其它改善温度均匀度的方法包括:设计合适的内部结构布置和基板装载构造。例如,增加熔炉的内表面内部的某些挡板,可部分地隔离主要处理区域,以实现更好的温度均匀度,并控制内部对流。对端帽(或盖)增加温度控制元件,使得其可用作处理室内部的“低温泵”,以减少污染并增强基板上的薄膜的活性退火的化学控制。图9示出了根据本发明的一个实施方式的示例性熔炉温度分布和基板温度均匀度。此图仅是一个实例,其不应限制本发明权利要求的范围。如所示出的,可通过对熔炉内表面增加某一结构性挡板并通过调节基板装载晶舟中的基板位置,来基本上改善由从基板底部至顶部的温差所描述的温度均匀度。当然,会存在许多变型、修改和等同替换。

[0068] 图6A是根据本发明的一个实施方式的薄膜铜铟二硒化物装置的简化图。此图仅是一个实例,其不应限制本发明权利要求的范围。如所示出的,在玻璃基板610上支撑结构600。根据一个实施方式,玻璃基板包括钠钙玻璃,其为约1至3mm厚。在基板610上沉积包括金属层608的后触点。根据一个实施方式,层608主要包括通过溅射而沉积的钼薄膜。结构600的第一有源区域包括半导体层606。在一个实施方式中,半导体层包括p型铜铟二硒化物(CIS)材料。将理解,其它半导体层可能包括其它类型的材料,例如CIGS。结构600的第二有源部分包括n型半导体材料的层604和602,例如CdS或ZnO。图6A示出了包括具有不同电阻率水平的两个CdS层602和604的结构600的第二活性部分。图6B中示出了另一实施方式,其中,结构的第二活性部分包括CdS层和ZnO层。

[0069] 图6B是根据本发明的另一实施方式的薄膜铜铟二硒化物装置的简化图。此图仅是一个实例,其不应限制本发明权利要求的范围。如所示出的,结构620支撑于玻璃基板630上。根据一个实施方式,玻璃基板包括钠钙玻璃,其约1至3mm厚。在基板630上沉积包括金属层628的后触点。根据一个实施方式,层628主要包括通过溅射而沉积的钼薄膜。结构620的第一有源区域包括半导体层626。在一个实施方式中,半导体层包括p型铜铟二硒化物(CIS)材料。将理解,其它半导体层可包括其它类型的材料,例如CIGS。结构620的第二有源部分包括n型半导体材料的层CdS 624和ZnO 622。

[0070] 将光伏电池,或太阳能电池(例如,上述装置600)构造为大面积p-n结。当太阳光中的光子撞击光伏电池时,可能反射光子,穿过透明电极层,或被吸收。半导体层吸收导致产生电子空穴对的能量。光子需要具有比带隙的能量更大的能量,以激发电子从价带进入导带。这允许电子流过材料,以产生电流。互补的正电荷或空穴,在与光伏电池中的电子

相对的方向上流动。具有许多光伏电池的太阳能电池板可将太阳能转化成直流电。

[0071] 对于薄膜太阳能电池应用来说,基于铜铟二硒化物(CIS)构造的半导体由于其较高的光吸收系数和通用的光学和电子特性而尤其引起关注。原则上,对于给定装置中的特定需要,可操作并调节这些特性。硒允许层上具有更好的均匀性,并由此减少薄膜中的重组位置的数量,这有利于提高量子效率并由此提高转换效率。

[0072] 本发明提供在用于太阳能电池板的大玻璃基板上制造基于CIS和/或基于CIGS的太阳能电池的方法。可将图6A和/或图6B中描述的装置结构成形为玻璃基板上的单独的太阳能电池,并相互连接以形成太阳能电池板。一种用于制造薄膜太阳能电池板的成本有效的方法。

[0073] 图10示出了从根据本发明的一个实施方式的熔炉中的十个基板的示例性电池断路电压分布。此图仅是一个实例,其不应限制本发明权利要求的范围。如所示出的,已将10个钠钙玻璃基板装载入上述熔炉中,并已执行一系列大规模硒化和硫化处理,以形成基于CIS的光伏吸收薄膜。结果,最终检测由这些薄膜制成的光伏电池的IV特性。对于由10个基板中的那些薄膜制成的电池,将一个关键参数(电池断路电压 V_{oc})测量为约0.5V。图10仅示出,在此大规模生产过程中, V_{oc} 值的分布在所有基板上均已实现期望的均匀性。

[0074] 应理解,不管铜和铟薄膜的沉积顺序如何,都可实现本发明的所有益处。也就是说,可首先沉积铟,或可将薄膜作为夹层结构或更薄的层的堆叠体而沉积。

[0075] 还应理解,这里描述的实施例和实施方式仅用于例示目的,并且,对本领域的技术人员将暗示根据其进行的各种修改或变化,其将包括在本申请的精神和范围以及所附权利要求的范围内。虽然上面已经总体上描述了用于CIS和/或CIGS薄膜电池的特定结构,但是,在不背离本文权利要求所描述的发明的前提下,也可使用其它特定的CIS和/或CIGS构造,例如,那些在已授权的美国专利No. 4,611,091和No. 4,612,411中提到的,其结合于此以供参考。

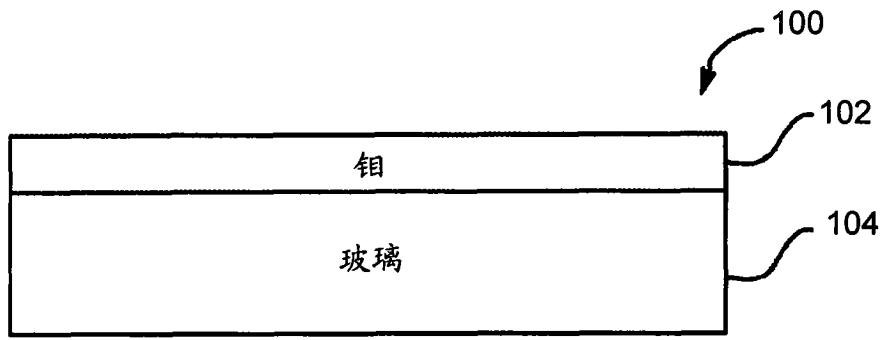


图 1

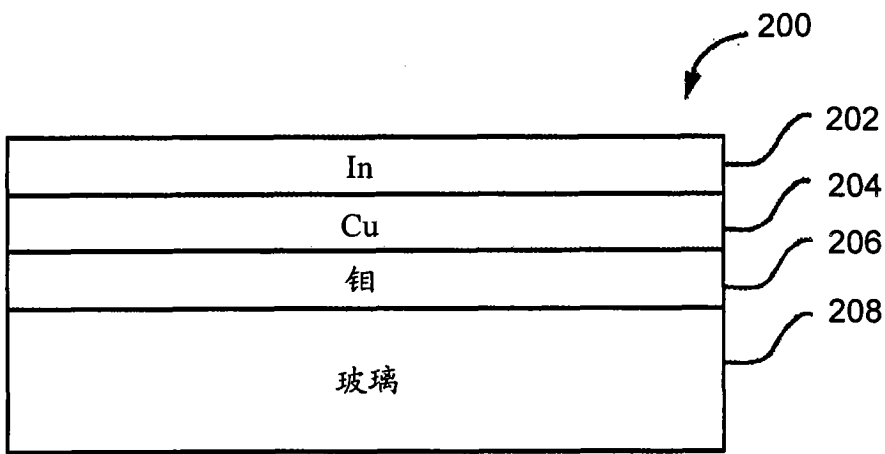


图 2

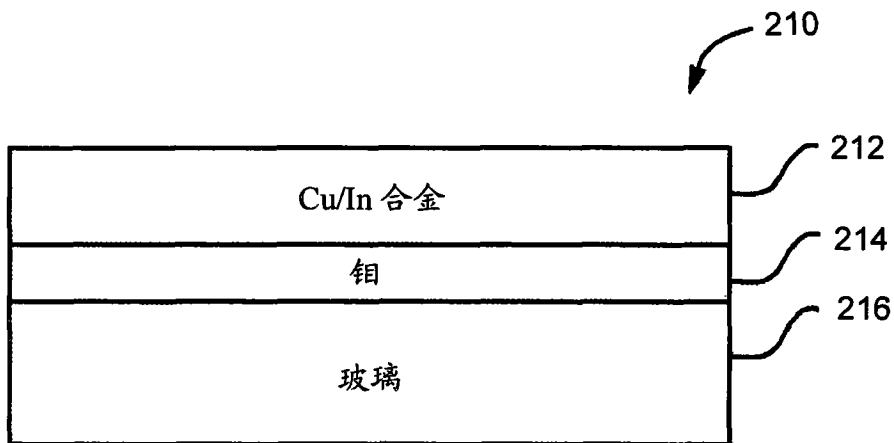


图 2A

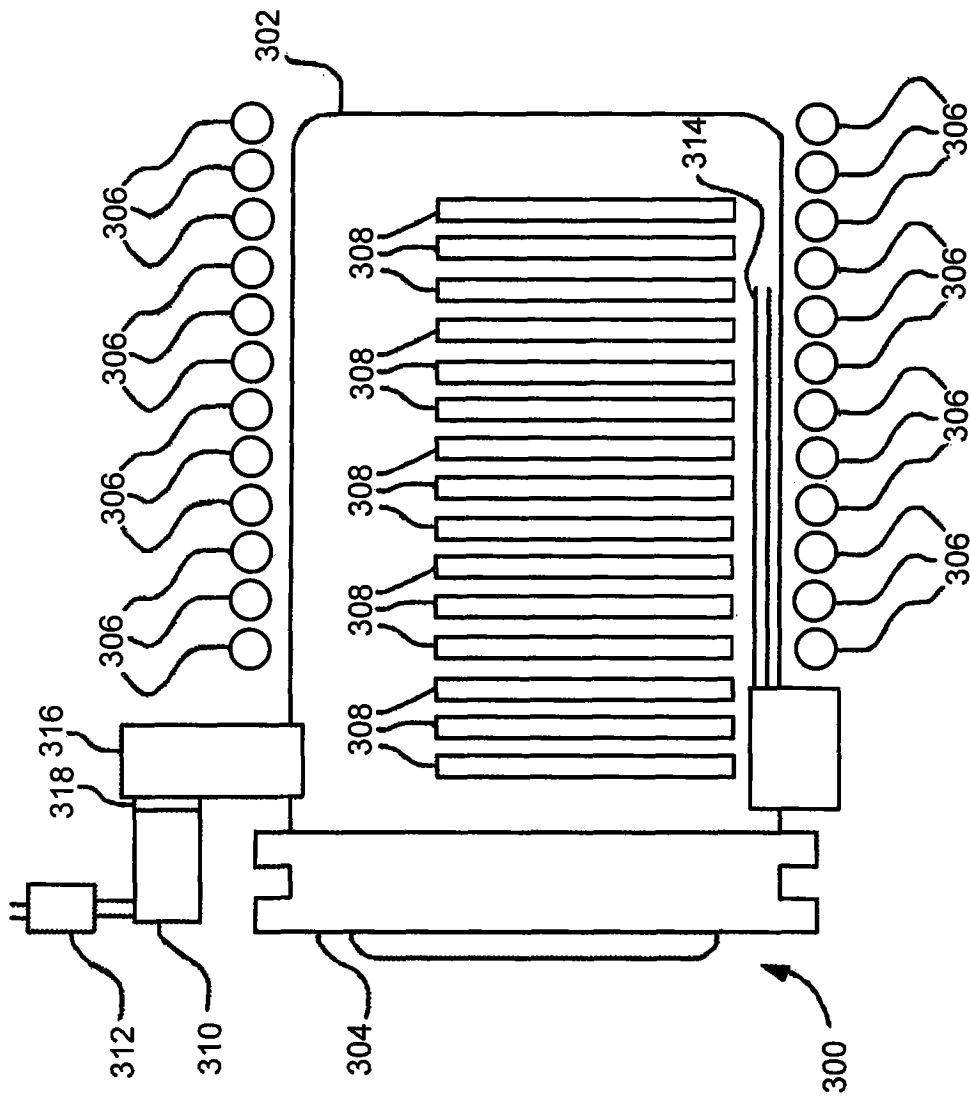


图 3

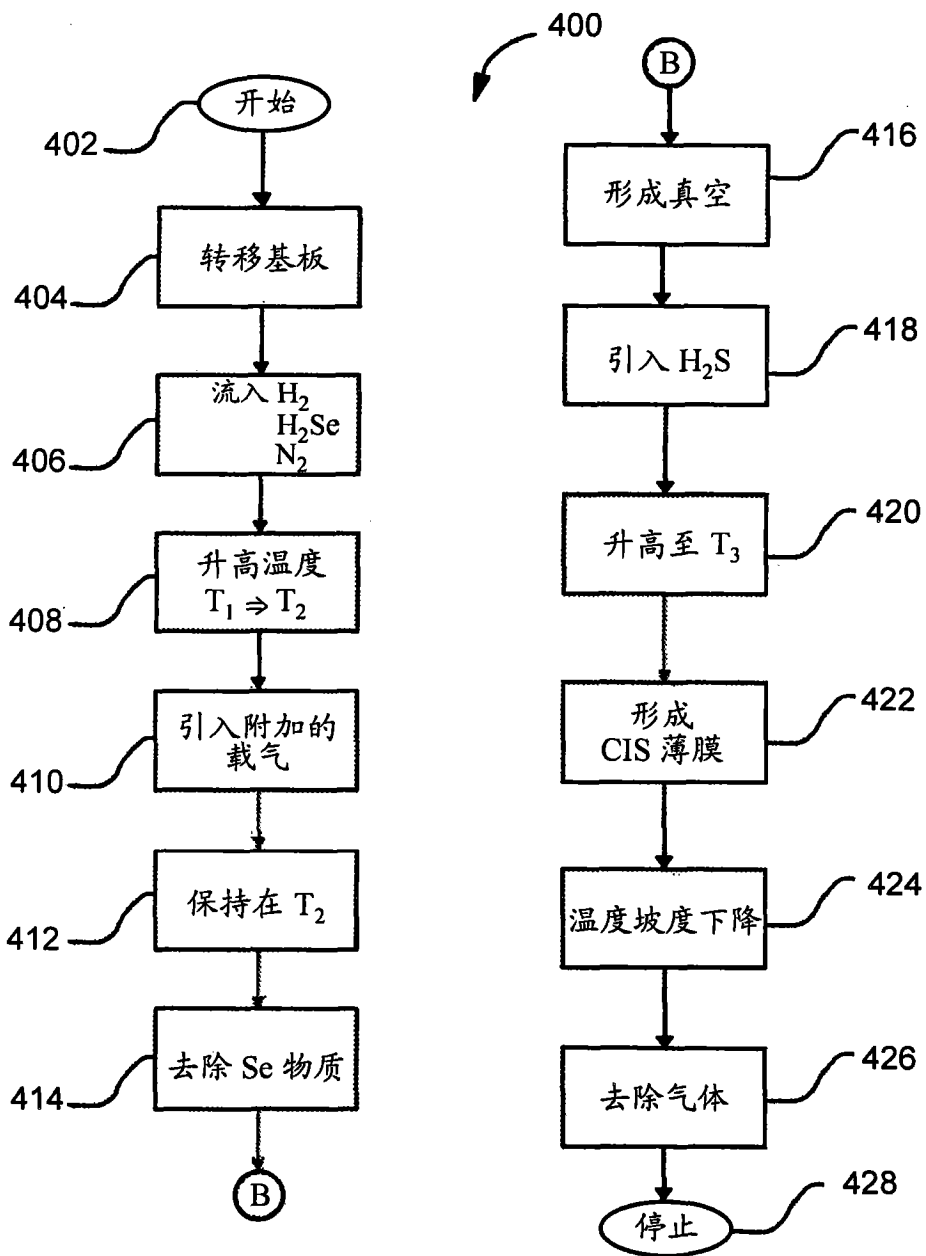


图 4

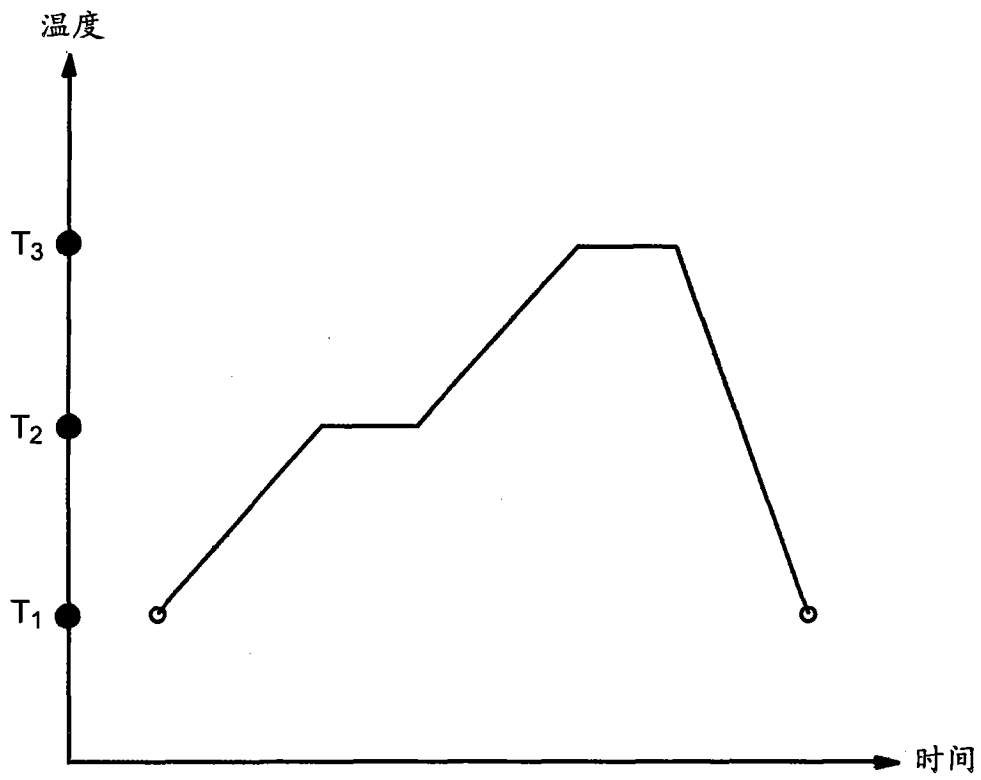


图 5

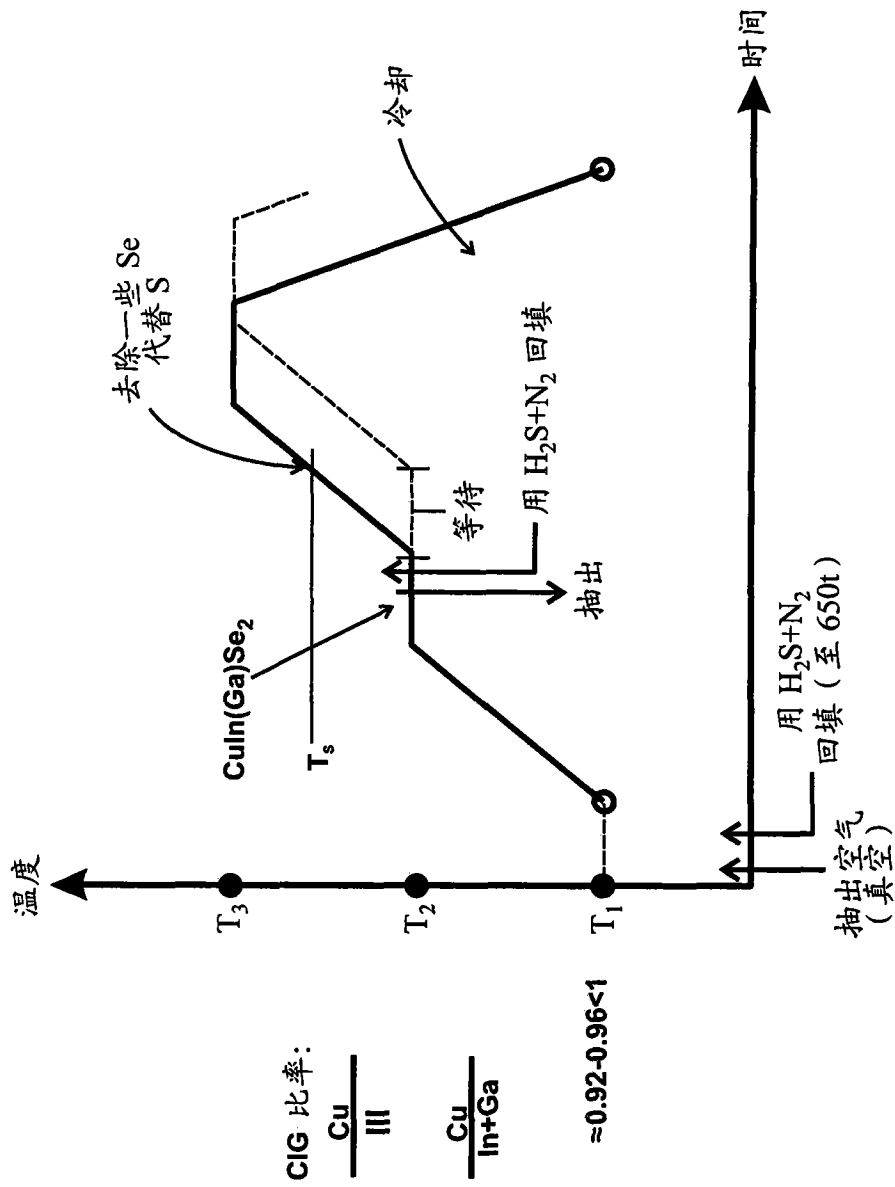


图 5A

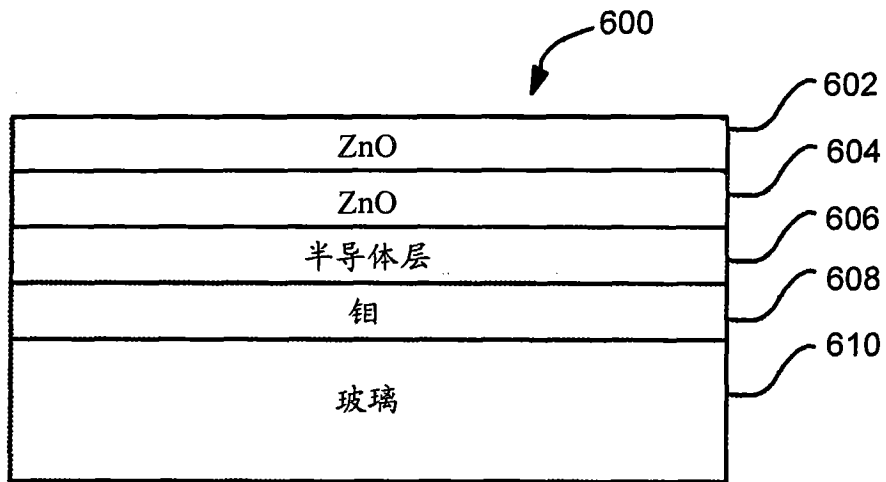


图 6A

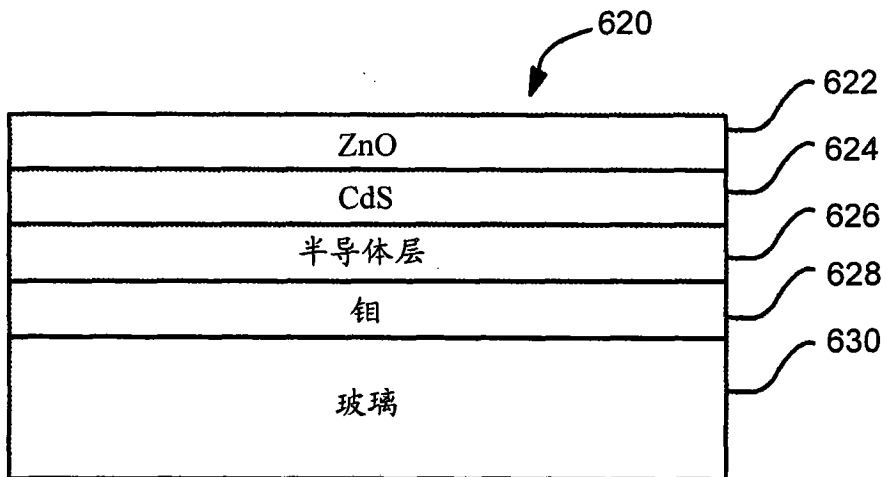


图 6B

如通过原位热偶测量的大熔炉的温度分布

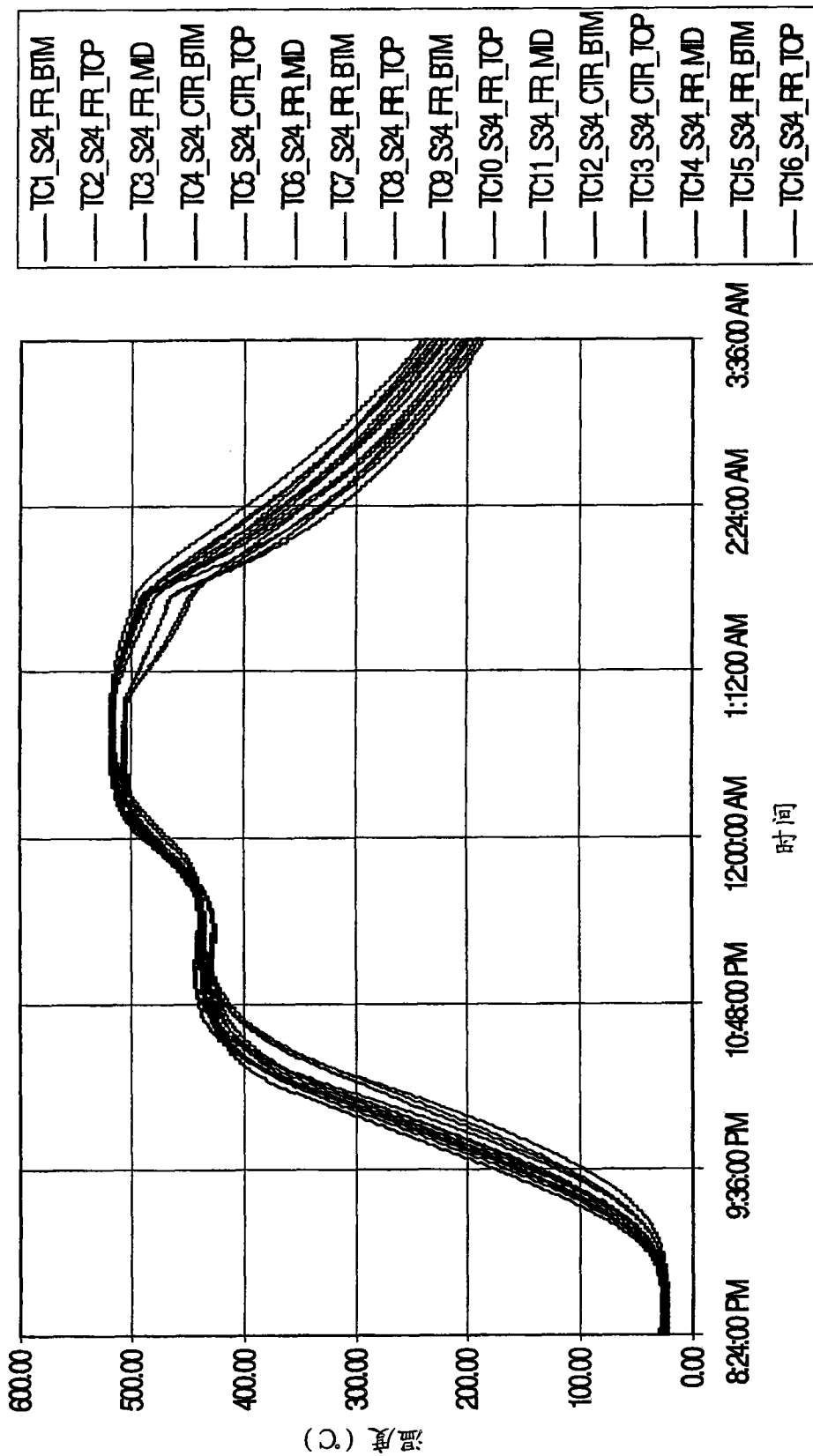
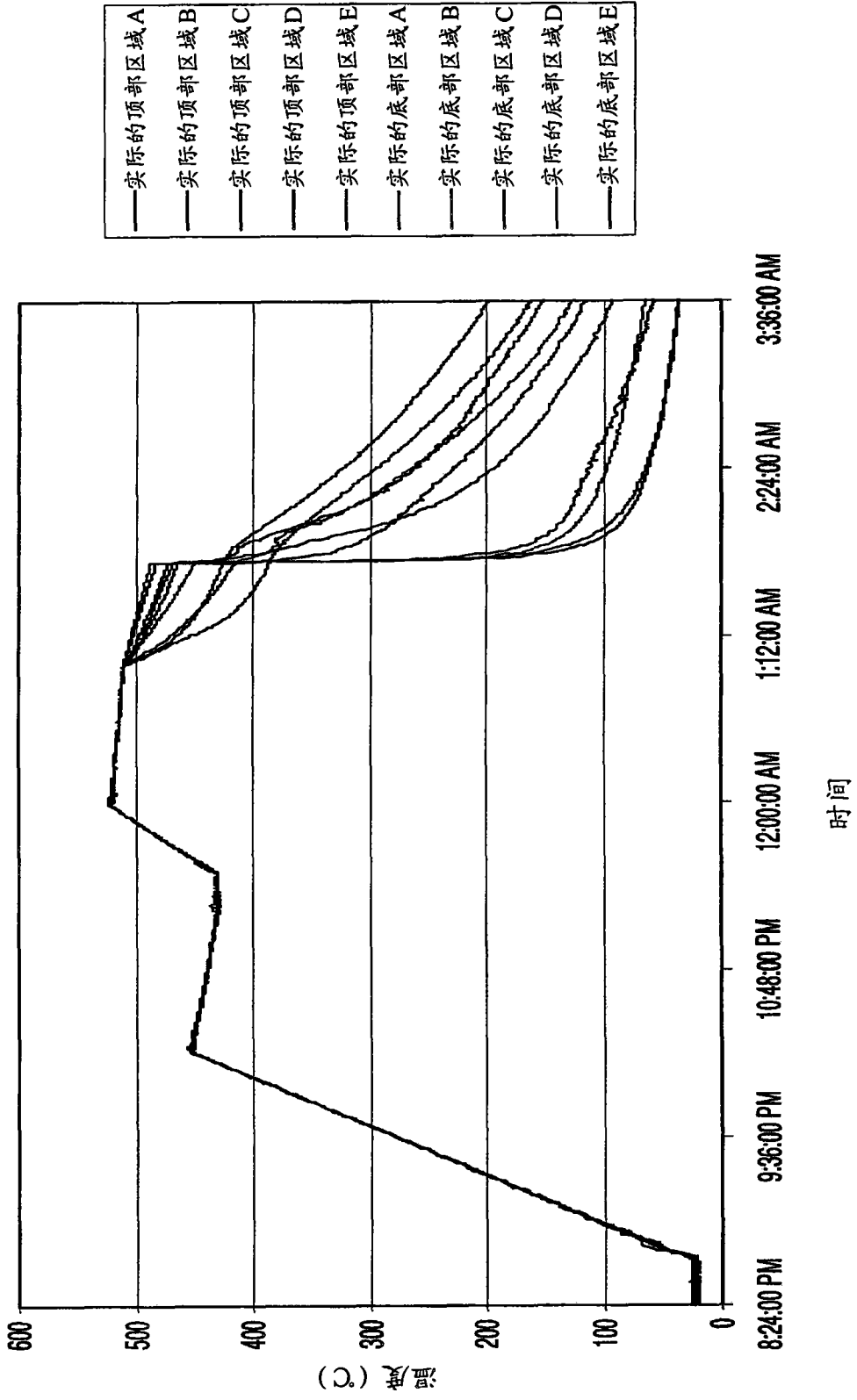


图 7

大熔炉的温度分布设定点



- 实际的顶部区域A
- 实际的顶部区域B
- 实际的顶部区域C
- 实际的顶部区域D
- 实际的顶部区域E
- 实际的底部区域A
- 实际的底部区域B
- 实际的底部区域C
- 实际的底部区域D
- 实际的底部区域E

图 8

具有新月形挡板的温度分布 - 凸起的船形构造

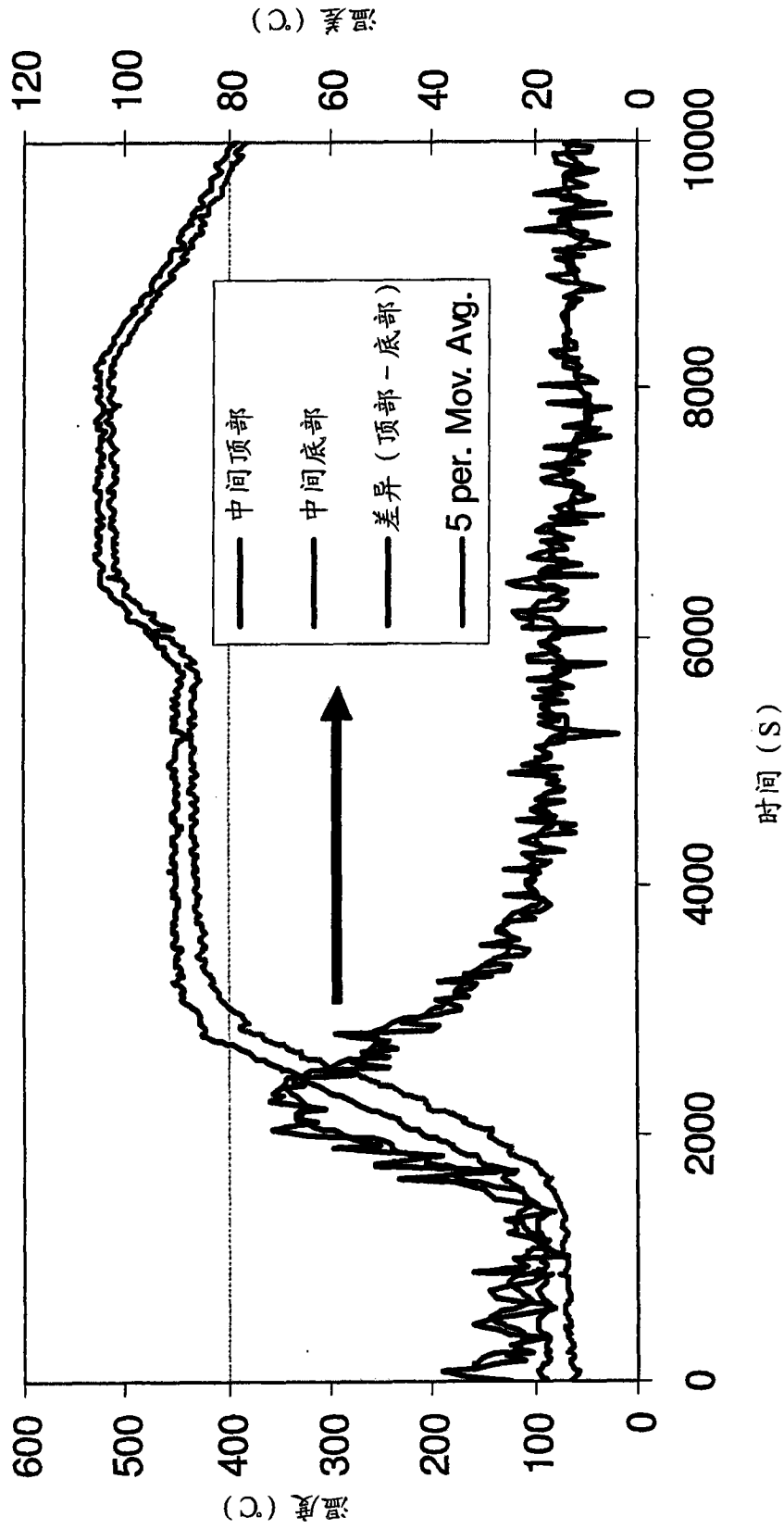


图 9

对于 10 个部分晶舟负载的电池 Voc 分布

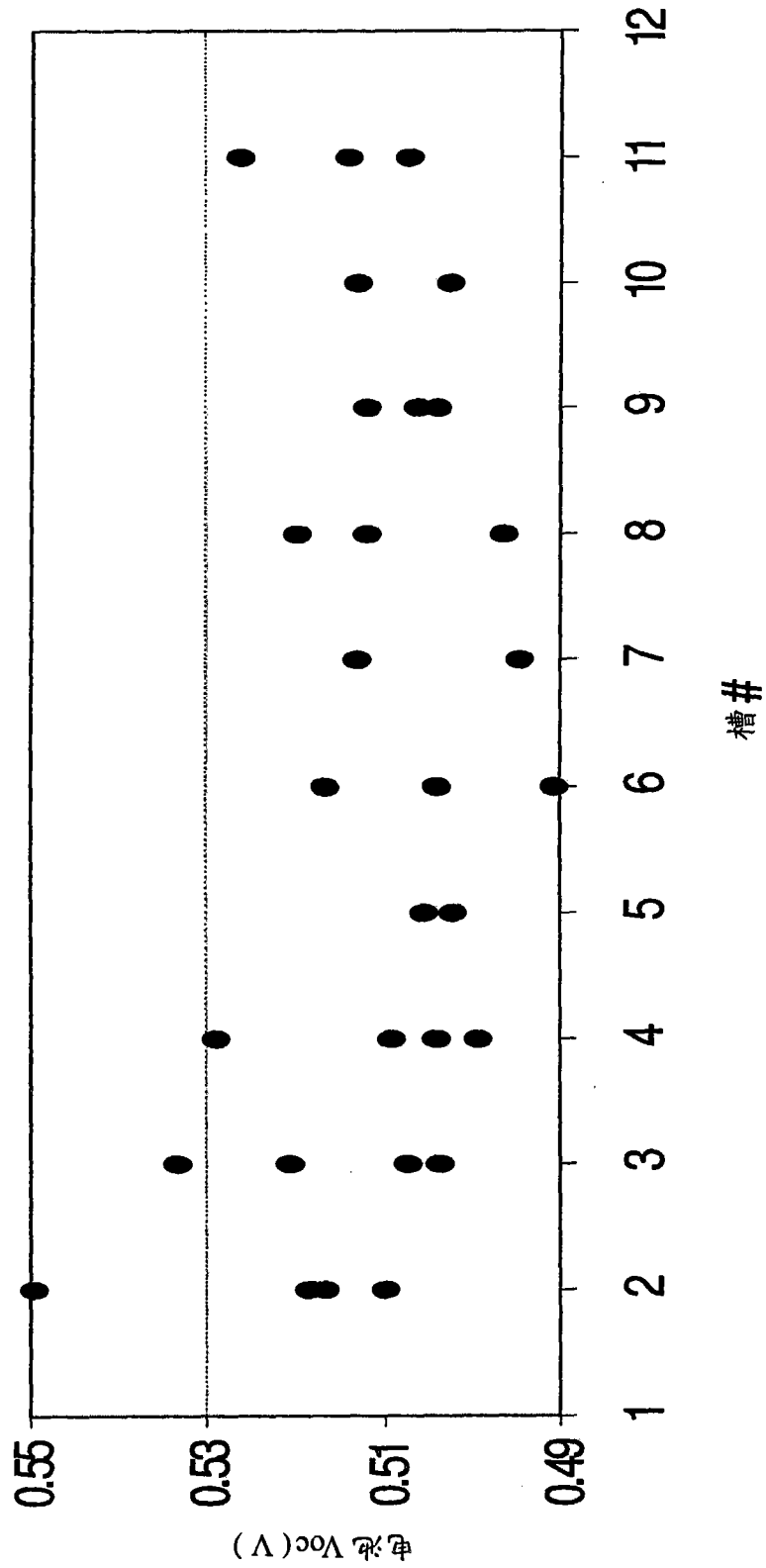


图 10