

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C25C 1/22 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780039172.8

[43] 公开日 2009 年 9 月 9 日

[11] 公开号 CN 101528987A

[22] 申请日 2007.9.25

[21] 申请号 200780039172.8

[30] 优先权

[32] 2006.9.27 [33] US [31] 11/535,927

[86] 国际申请 PCT/US2007/079356 2007.9.25

[87] 国际公布 WO2008/039736 英 2008.4.3

[85] 进入国家阶段日期 2009.4.21

[71] 申请人 索罗能源公司

地址 美国加利福尼亚

[72] 发明人 A·塞尔德尔 王家雄

B·M·巴索尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 李 帆

权利要求书 6 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

有效的镓薄膜电镀方法和化学组合物

[57] 摘要

本发明涉及以高镀覆效率和可再现性沉积均匀、无缺陷和平滑的 Ga 膜的镓 (Ga) 电镀方法和化学组合物。这些层可用于制造电子器件如薄膜太阳能电池。在一个实施方案中, 本发明提供了施加在导体上的溶液, 该溶液包含 Ga 盐、络合剂、溶剂, 并在将该溶液电沉积到导体上时形成具有亚微米厚度的 Ga 膜。该溶液还可以包含 Cu 盐和 In 盐之一或两者。

1. 用于在导体上施加亚微米厚的含 Ga 膜的溶液，其包含：
Ga 盐，
络合剂，
溶剂，且
其中该溶液在导体上提供亚微米厚的含 Ga 膜的电沉积。
2. 权利要求 1 的溶液，其中该含 Ga 膜是基本纯净的 Ga 膜。
3. 权利要求 1 的溶液，其中该溶液的 pH 值高于 7.0。
4. 权利要求 3 的溶液，其中 Ga 盐选自氯化镓、硫酸镓、乙酸镓和硝酸镓。
5. 权利要求 3 的溶液，其中络合剂选自柠檬酸盐、EDTA 和甘氨酸。
6. 权利要求 5 的溶液，其中络合剂是柠檬酸钠、柠檬酸锂、柠檬酸铵、柠檬酸钾和有机改性的柠檬酸盐中的至少一种。
7. 权利要求 4 的溶液，其中络合剂是柠檬酸钠、柠檬酸锂、柠檬酸铵、柠檬酸钾和有机改性的柠檬酸盐中的至少一种，其中溶剂是水且其中该溶液的 pH 值在 9-14 的范围内。
8. 权利要求 3 的溶液，其中溶剂是水。
9. 权利要求 1 的溶液，其中 Ga 盐选自氯化镓、硫酸镓、乙酸镓和硝酸镓。

10. 权利要求 1 的溶液，其中络合剂选自柠檬酸盐、EDTA 和甘氨酸。

11. 权利要求 10 的溶液，其中络合剂是柠檬酸钠、柠檬酸锂、柠檬酸铵、柠檬酸钾和有机改性的柠檬酸盐中的至少一种。

12. 权利要求 11 的溶液，其中溶剂是水。

13. 权利要求 1 的溶液，其中溶剂是水。

14. 权利要求 1 的溶液，还包含有机添加剂。

15. 权利要求 1 的溶液，还包括 Cu 盐和 In 盐中的至少一种，且其中该溶液的 pH 值为 7 或更高。

16. 权利要求 15 的溶液，其中该溶液的 pH 值在 9-14 的范围内。

17. 权利要求 15 的溶液，其中该溶液基本不含任何 VIA、VIIA 和 VIIIA 族元素及其化合物。

18. 权利要求 17 的溶液，其中络合剂选自柠檬酸盐、EDTA 和甘氨酸。

19. 权利要求 1 的溶液，还包括 Cu 盐和 In 盐两者，且其中该溶液的 pH 值为 7 或更高。

20. 权利要求 19 的溶液，其中该溶液的 pH 值在 9-14 的范围内。

21. 权利要求 19 的溶液, 其中该溶液基本不含任何 VIA、VIIA 和 VIIIA 族元素及其化合物。

22. 权利要求 21 的溶液, 其中络合剂选自柠檬酸盐、EDTA 和甘氨酸。

23. 在导体表面上获得具有亚微米厚度的含 Ga 膜的方法, 包括下列步骤:

获得包括 Ga 盐、络合剂和溶剂的溶液;
将该溶液施加到阳极和导体表面上,
在阳极和导体之间提供电势差, 和
在导体表面上电沉积含 Ga 膜至亚微米厚度。

24. 权利要求 23 的方法, 其中该含 Ga 膜是基本纯净的 Ga 膜。

25. 权利要求 23 的方法, 其中导体是铜。

26. 权利要求 23 的方法, 其中导体是钨。

27. 权利要求 23 的方法, 其中在获得步骤中得到的溶液具有高于 7.0 的 pH 值。

28. 权利要求 27 的方法, 其中该溶液的 pH 值在 9-14 的范围内。

29. 权利要求 27 的方法, 其中在获得步骤中得到的溶液包含选自氯化镓、硫酸镓、乙酸镓和硝酸镓的 Ga 盐。

30. 权利要求 27 的方法, 其中在获得步骤中得到的溶液包含选自柠檬酸盐、EDTA 和甘氨酸的络合剂。

31. 权利要求 30 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液包含柠檬酸钠、柠檬酸锂、柠檬酸铵、柠檬酸钾和有机改性的柠檬酸盐中的至少一种作为络合剂。

32. 权利要求 29 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液包含柠檬酸钠、柠檬酸锂、柠檬酸铵、柠檬酸钾和有机改性的柠檬酸盐中的至少一种作为络合剂,其中溶剂是水且其中该溶液的 pH 值在 9-14 的范围内。

33. 权利要求 27 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液包含水作为溶剂。

34. 权利要求 23 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液包含选自氯化镓、硫酸镓、乙酸镓和硝酸镓的 Ga 盐。

35. 权利要求 23 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液包含选自柠檬酸盐、EDTA 和甘氨酸的络合剂。

36. 权利要求 35 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液包含柠檬酸钠、柠檬酸锂、柠檬酸铵、柠檬酸钾和有机改性的柠檬酸盐中的至少一种作为络合剂。

37. 权利要求 36 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液包含水作为溶剂。

38. 权利要求 23 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液包含水作为溶剂。

39. 权利要求 23 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液还包含有机添加剂。

40. 权利要求 23 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液还包括 Cu 盐和 In 盐中的至少一种,且其中该溶液的 pH 值为 7 或更高。

41. 权利要求 40 的方法,其中该溶液的 pH 值在 9-14 的范围内。

42. 权利要求 41 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液基本不含任何 VIA、VIIA 和 VIIIA 族元素及其化合物。

43. 权利要求 42 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液包含选自柠檬酸盐、EDTA 和甘氨酸的络合剂。

44. 权利要求 23 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液还包含 Cu 盐和 In 盐两者,且其中该溶液的 pH 值为 7 或更高。

45. 权利要求 44 的方法,其中该溶液的 pH 值在 9-14 的范围内。

46. 权利要求 45 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液基本不含任何 VIA、VIIA 和 VIIIA 族元素及其化合物。

47. 权利要求 46 的方法,其中在获得步骤中得到的溶液包含选自柠檬酸盐、EDTA 和甘氨酸的络合剂。

48. 用于在导体上施加亚微米厚的含 Ga 膜的溶液,其包含:
溶于溶剂中的 Ga 源,
络合剂,和
将该溶液的 pH 值调节至高于 7 的值的 pH 调节剂。

49. 权利要求 48 的溶液, 其中 pH 值高于 10。

50. 权利要求 49 的溶液, 其中 Ga 源选自氯化镓、硫酸镓、乙酸镓和硝酸镓。

51. 权利要求 50 的溶液, 其中络合剂选自柠檬酸盐、EDTA 和甘氨酸。

52. 权利要求 51 的溶液, 其中溶剂是水。

53. 权利要求 52 的溶液, 其中 pH 调节剂是 NaOH 和 KOH 中的至少一种。

有效的镓薄膜电镀方法和化学组合物

相关申请的交叉引用：

本申请要求 2007 年 9 月 27 日提交的名为 “Efficient Gallium Thin Film Electroplating Methods and Chemistries” 的美国专利申请 no. 11/535,927 的优先权，通过引用将其并入本文。

发明领域：

[0001] 本发明涉及以高的镀覆效率和可再现性来沉积均匀、无缺陷和平滑的 Ga 膜的镓 (Ga) 电镀方法和化学组合物 (chemistry)。这样的层可用于制造电子器件如薄膜太阳能电池。

背景：

[0002] 镓是半导体和电子工业中使用的元素。镓通常作为副产物从含铝酸钠的拜耳 (Bayer) 工艺液回收 (参见例如美国专利 2,793,179 和美国专利 2,582,377)。尽管电沉积是用于从碱性或酸性溶液中回收块体 Ga (参见例如美国专利 3,904,497) 或用于纯化块体 Ga 的常见方法，但在以受控均匀性、形貌和厚度沉积薄膜的情况下，这种材料尚未大量应用。因此，只开发和报道了少数在用于电子应用的衬底上沉积 Ga 薄层的电镀浴化学组合物和方法。例如，S. Sundararajan 和 T. Bhat (J. Less Common Metals, 第 11 卷, 第 360 页, 1966) 评价了 pH 值在 0 至 5 之间不等的氯化镓溶液用于电镀 Ga 膜。其他研究人员研究了从包含水和/或甘油的高 pH 值溶液中沉积出 Ga。例如，Bockris 和 Enyo 使用含氯化镓和 NaOH 的碱性电解液 (J. Electrochemical Society, 第 109 卷, 第 48 页, 1962)，而 P. Andreoli 等人 (Journal of Electroanalytical Chemistry, 第 385 卷, 第 265 页, 1995) 研究了包含 KOH 和氯化镓的电解液。

[0003] 据报道,上述现有技术方法和镀覆浴都实现了 Ga 膜沉积。但是,仍存在与现有技术的电化学沉积法相关的一些常见问题。这些问题包括,由过度氢生成引起的低阴极沉积效率、部分地由差的阴极效率引起的该方法的不良可再现性、和沉积膜的不良品质例如其高表面粗糙度和差的形貌。这些问题对于块体 Ga 电镀或对于为了研究科学论题如沉积机制而沉积的 Ga 膜可能不重要。差的膜形貌或不足的厚度控制对于 Ga 层的电惰性用途(如其作为润滑涂层等的用途)可能也不重要。但是,对于 Ga 膜在电子器件(如太阳能电池)的活性(active)部分的形成中起到一定作用的某些新兴电子用途, Ga 膜的性质变得重要。

[0004] 采用在酸性或碱性 pH 值下工作的简单电解液的现有技术的 Ga 电镀技术出于各种原因不适合上述电子用途,所述原因包括,它们造成差的镀覆效率和具有粗糙形貌(表面粗糙度通常大于膜厚度的大约 20%)的膜。镓是难以在无过量氢生成的情况下在阴极上沉积的金属,因为 Ga 镀覆电势高。阴极上的氢生成造成沉积效率低于 100%,因为部分沉积电流被用于形成氢气而非在衬底或阴极上形成 Ga 膜。由于微小的氢气泡附着于沉积膜表面、遮蔽它们下方的微区域且因此阻碍在该微区域上的沉积,因此氢生成和析出也造成沉积膜上的不良形貌和微缺陷。这造成膜叠层中的具有少于最佳量 Ga 的微区域。差的镀覆效率固有地降低电沉积法的可再现性,因为氢生成现象本身强烈地取决于许多因素,包括电解液中的杂质、沉积电流密度、衬底表面的形貌或化学组合物的小变化、温度、质量传递等。由于这些因素中的至少一种可能随批次(run)而变,氢生成速率也可能改变,以致改变沉积效率。

[0005] 从低 pH 值水性电解液或溶液中电沉积 Ga 可能遭受由这样的电解液中高浓度的 H^+ 物质的存在而引起的低阴极效率。因此,可预计在较高 pH 值下氢气生成减少。但是,随着溶液中的 pH 值升高, Ga 形成可能沉淀的氧化物和氢氧化物,如文献中报道的那样。只有在极碱性 pH 值下,这些氧化物/氢氧化物才作为可溶 Ga 物质而溶解。因此,

如在浴配制剂中使用高浓度 KOH 和 NaOH 的现有技术中那样, 在含 Ga 盐的 $\text{pH} > 14$ 的浴中电沉积 Ga 变为可能。但是, 碱性物质的高浓度造成设备以及阴极材料本身的腐蚀问题。在 Ga 开始沉淀之前可以按酸性 Ga 盐 (GaCl_3 , $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 等) 形式溶解在这样的溶液中的 Ga 量也有限。因此, 需要再次通过进一步添加碱性物质如 NaOH 和 KOH 来调节 pH。如上指出, 难以处理包含大摩尔量苛性物质 (caustics) 的溶液且它们还具有高粘度。高粘度使得在阴极上形成的氢气泡更附着到阴极上, 以致极难通过搅拌或其它质量传递方式除去它们。如上所述, 阴极表面上的这些气泡提高了沉积的 Ga 层的缺陷性。

[0006]从前文的论述可以看出, 需要开发可以提供可用于电子用途 (如加工薄膜太阳能电池) 中的高品质电沉积 Ga 层的新型电镀化学组合物和方法。

发明概述

[0007]本发明涉及以高镀覆效率和可再现性沉积均匀、无缺陷且平滑的 Ga 膜的镓 (Ga) 电镀方法和化学组合物。这些层可用于制造电子器件如薄膜太阳能电池。

[0008]在一个实施方案中, 本发明提供了用于施加在导体上的溶液。该溶液包括 Ga 盐、络合剂和溶剂, 其中该溶液通过电沉积在导体上提供亚微米厚的含 Ga 膜。

[0009]在本发明的另一实施方案中, 该溶液还包括 Cu 盐和 In 盐中的一种或两种, 且该溶液的 pH 值基本为 7 或更高。

[0010]在本发明的另一实施方案中, 提供了在导体表面上获得具有亚微米厚度的含 Ga 膜的方法。

发明详述

[0011]本发明提供了以高沉积效率和可再现性在导电表面上电镀 Ga 膜的方法。本发明中所用的两种特定导电表面是 Cu 和 In 表面。通过在 Cu 和 In 表面上以有效方式电镀 Ga, 本发明可用于制造 Cu/In/Ga、

Cu/Ga/In、In/Ga/Cu 和其它金属叠层, 这些金属叠层进而可用于加工 CIGS (S) 型太阳能电池吸收体。

[0012]在这方, 本受让人 (包括发明人) 在薄膜太阳能电池技术中实现显著进步。已经出现铜-镉-硒化物 (硫化物) 或 CIGS (S) 和 IBIIIAVIA 族黄铜矿半导体系列中的相似材料, 它们作为用于薄膜多晶太阳能电池应用的重要化合物。在最近开发出的用于生长 CIGS (S) 薄膜的“两步”加工法中, 例如, 在基底如涂覆有导电接触层的衬底上以含 Cu、In 和 Ga 的薄膜叠层如 Cu/In/Ga、Cu/Ga/In、In/Cu/Ga、Ga/In/Cu、Ga/Cu/In、Cu/Ga/Cu/In、Cu/In/Cu/Ga 等叠层的形式来电沉积受控量的 Cu、In 和 Ga。这些叠层随后与 Se 和/或 S 反应以在接触层上形成 CIGS (S) 化合物的薄膜。这种处理方法的细节可见于下列专利申请, 特此通过引用将其中每一篇并入本文:

[0013]2006 年 1 月 6 日提交的美国临时申请 No. 60/756,750, 名为“Precursor Copper Indium and Gallium for Selenide (Sulfide) Compound Formation”;

[0014]2006 年 3 月 14 日提交的美国临时申请 No. 60/782,373, 名为: “Method and Apparatus for Converting Precursor Layers Into Photovoltaic Absorbers”;

[0015]2006 年 3 月 14 日提交的美国临时申请 No. 60/782,373, 名为“Method and Apparatus for Converting Precursor Layers Into Photovoltaic Absorbers”;

[0016]2006 年 7 月 26 日提交的美国临时申请 No. 60/820,479, 名为“Technique for Doping Compound Layers Used In Solar Cell Fabrication”;

[0017]2005 年 3 月 15 日提交的美国专利申请 No. 11/081,308, 名为“Technique and Apparatus for Depositing Thin Layers of Semiconductors For Solar Cell Fabrication”;

[0018]2005 年 11 月 2 日提交的美国专利申请 No. 11/266,013, 名为“Technique and Apparatus for Depositing Layers of

Semiconductors For Solar Cell and Module Fabrication”；和

[0019]2006年8月4日提交的美国专利申请 No. 11/462,685, 名为 “Technique For Preparing Precursor Films and Compound Layers for Thin Film Solar Cell Fabrication and Apparatus Corresponding Thereto”。

[0020]应该认识到,在这种加工技术中,对沉积层如 Cu、In 和 Ga 层的厚度控制极其重要。这样的叠层中的 Ga 层厚度通常为亚微米,更通常为 50-200 纳米。化合物半导体如 CIGS (S) 的电学和光学性质对该材料的组成或化学计量比非常敏感。具体而言,这些性质强烈地取决于整个膜中的 Cu/(In+Ga) 和 Ga/(Ga+In) 摩尔比。在这样的化合物半导体层上制成的太阳能电池的效率进而取决于所述层的光学和电学性质。因此,采用 Cu 层、In 层和 Ga 层中至少之一的两步加工和电沉积的太阳能电池制造方法的高生产率和可再现性强烈地取决于批次与批次之间(一个或多个)电镀层的沉积厚度的可再现性。此外,微观组成均匀性要求具有亚微米厚度的这些电沉积膜具有平滑形貌,具有通常小于膜厚度 10% 的表面粗糙度,并具有所需且可控的显微组织,这通常是具有亚微米尺寸晶粒的小晶粒显微组织。例如,采用具有粗糙表面形貌的 Ga 膜的叠层会造成整个膜中 Ga 含量在微观上的局部改变,尽管平均而言 Ga 含量可能在容许的范围内。应该指出,典型的可接受的 CIGS (S) 膜组合物具有 0.8-1.0 的 Cu/(In+Ga) 摩尔比,而 Ga/(Ga+In) 摩尔比可在 0.1-0.3。

[0021]使用这些薄膜叠层,可以在包含衬底的基底上电镀或溅射沉积铜层(或 In 层),该衬底在其表面上可具有导电接触膜,如 Mo 层和/或含 Ru 的层。该衬底可以是金属箔、玻璃或者聚合物片或网。衬底表面上的含 Ru 的层可以是 Ru 层、Ru-合金层、Ru 化合物层或者含 Ru 的叠层如 Mo/Ru 叠层或通常的 M/Ru 叠层,其中 M 是导体或半导体。可以使用本发明的电解液以各种电流密度如 5、10、20、30、40 和 50 mA/cm² 在 Cu 表面(或 In 表面)上进行镓电镀。直流和/或可变(如脉冲或渐变(ramped))电压/电流波形都可用于电镀 Ga 层。

[0022]特别地,本发明提供了含络合剂的一类 Ga 镀覆浴。络合剂在该浴中络合 Ga, 形成可以通常表示为 $\text{Ga}^{k+}(\text{L}^{m-})_n$ 的络合物。在镀覆过程中, 可能发生 $\text{Ga}^{k+}(\text{L}^{m-})_n + k\text{e}^- = \text{Ga} + n\text{L}^{m-}$ 的阴极反应, 导致在阴极表面上沉积 Ga 并释放络合物。 “k” 的值可为 3。络合剂可以起到多种目的。其中包括: i) 在该浴中降低游离 Ga 离子浓度, ii) 减少 Ga 盐沉淀, 和 iii) 维持稳定的 pH。借助于络合剂, 可以使 Ga 盐以 0.1-1.0M 的合理大的浓度溶于碱性溶液中而不沉淀, 由此减少氢生成并提高沉积效率。本发明的浴组合物的一些优点是: i) 由于 pH 值通常高于 7, 优选高于 9, 因此氢生成减少, ii) 由于 pH 值优选低于 14, 避免了过度腐蚀问题, iii) 络合的 Ga 物质以可再现的方式形成小晶粒的平滑 Ga 沉积物。

[0023]现在通过列举几个实施例来描述本发明。使用恒电位仪/恒电流仪 (EG&G Model 263 A) 进行这些实施例中的电镀实验。在镀覆过程中, 搅拌溶液。用于镀覆试验的衬底包括不锈钢和钠钙玻璃, 两者都涂覆有 500 纳米厚 Mo 层继之以厚度为 5-100 纳米的 Ru 层。首先, 在 Ru 表面上电镀 50-200 纳米的 Cu 层。然后在 Cu 表面上电镀镓并评价结果。衬底表面积从几平方厘米到几百平方厘米不等, 以理解该方法对大规模制造的适用性。在 Ga 沉积后, 通过溶解该膜的各部分并使用原子吸收光谱法测量溶解的样品中的 Ga 量来评价均匀性和镀覆效率。

实施例 1 (柠檬酸盐作为络合剂):

[0024]制备含 0.2-0.5 M GaCl_3 和 0.5-0.8 M 柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 的一组示例性水性镀覆浴。将 pH 值调节至 10-13。以 30-50 mA/cm^2 的电流密度在铜表面上电沉积镓。对于 100 纳米厚度, 获得表面粗糙度 <10 纳米的高附着性 Ga 膜。测量并发现镀覆效率在 85-100% 范围内, 电流密度越高, 则产生越有效的沉积过程。也使用含柠檬酸盐的络合浴在其它金属表面上镀覆镓。在 Ru 表面上的沉积直接产生 75-90% 的镀覆效率。在 In 表面上, Ga 沉积效率达到 100%。持续 50 小时的加速

试验证明该浴的化学组合物稳定且没有任何氧化物/氢氧化物沉淀,且沉积效率可再现。

实施例 2 (EDTA 作为络合剂):

[0025] 用 0.2 M GaCl_3 和 0.4 摩尔 EDTA 配制水性镀覆浴。使用 NaOH 将 pH 值调节至 12-14。以 $10\text{--}50\text{ mA/cm}^2$ 的电流密度在电镀铜表面上进行镀覆试验。所有 Ga 膜都有光泽并具有平滑形貌。对于 100 纳米厚的膜,表面粗糙度 <10 纳米。在这种情形中发现,在大约 $20\text{--}30\text{ mA/cm}^2$ 的电流密度下,与更低和更高的电流密度值相比,沉积效率较高。这些效率值在 75-95% 的范围内。

实施例 3 (甘氨酸作为络合剂):

[0026] 用 0.2 M GaCl_3 和 0.5M 甘氨酸配制水性镀覆浴。使用 NaOH 将 pH 值调节至 11-13。以 $10\text{--}50\text{ mA/cm}^2$ 的电流密度在电镀铜表面上进行镀覆试验。所有 Ga 膜都有光泽并具有平滑表面。对于 100 纳米厚的层,表面粗糙度 <10 纳米。在这种情形中发现,在 $20\text{--}30\text{ mA/cm}^2$ 下,沉积效率在 75-90% 的范围内。在更低和更高的电流密度值下,效率变低。

[0027] 尽管在上述实施例中使用了三种具体络合剂即柠檬酸盐、EDTA 和甘氨酸来配制浴,但为补充或代替所述的络合剂,还可以使用具有羧基螯合基团和/或氨基螯合基团的其它络合剂。所用柠檬酸盐可以是有机改性的,如柠檬酸三乙酯和柠檬酸三丁酯。其它络合剂包括但不限于,酒石酸盐(酯)(如酒石酸钠、酒石酸锂、酒石酸钾、酒石酸钠钾、酒石酸二乙酯、酒石酸二甲酯、酒石酸二丁酯、酒石酸二异丙酯和酒石酸铵)、草酸盐(如草酸钠、草酸钾和草酸锂)、氨和铵盐、乙二胺、次氨基三乙酸及其盐、羧乙基乙二胺三乙酸及其盐、氨基丁酸及其盐、氨基酸包括丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、脯氨酸(praline)、苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸、赖氨酸、精氨酸、组氨酸、天冬氨酸、谷氨酸盐、丝氨酸、苏氨酸(threomine)、半胱氨酸

酸、蛋氨酸、天冬酰胺和谷氨酰胺。

[0028]应该注意，尽管一些所述络合剂甚至在酸性溶液中也表现良好，但本发明的优选 Ga 镀覆浴组合物具有高于 7，优选高于 9，且最优选为 9-14 的 pH 值。上述实施例使用以水为溶剂的简单水性化学组合物。尽管水是本发明优选的 Ga 镀覆浴配制剂中的优选溶剂，然而应理解，也可以在该配制剂中加入有机溶剂，其部分或完全替代水。这类有机溶剂包括但不限于甘油、醇类、乙二醇、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、乙腈、甲酰胺、二甲亚砜、环丁砜等。

[0029]上述实施例在 Ga 电沉积过程中采用直流电压/电流。应该注意，也可以利用脉冲或其它可变电压/电流源采用本发明的 Ga 镀覆浴以获得高镀覆效率和高品质的 Ga 沉积物。根据溶剂的性质，Ga 电镀浴的温度可以为 5-150℃。优选保持该温度低于溶剂的沸点。水基配制剂的优选浴温为 10-60℃。最优选范围为 15-30℃。

[0030]本发明的电镀浴可以包含附加成分。这些附加成分包括但不限于晶粒细化剂、表面活性剂、掺杂剂、其它金属或非金属元素等。例如，该配制剂中可以包括有机添加剂如表面活性剂、抑制剂、匀平剂 (leveler)、加速剂等以便细化其晶粒组织和表面粗糙度。存在许多本领域中常用的此类添加剂。有机添加剂包括但不限于聚亚烷基二醇型聚合物、丙烷磺酸、香豆素、糖精、糠醛、丙烯腈、品红染料、胶粘剂、SPS、淀粉、右旋糖等。应该注意，该浴配制剂中可以包含其它材料以沉积 Ga 与其它材料的混合物或 Ga-合金的薄层。例如，在该浴配制剂中添加 Cu 物质 (例如硫酸铜、氯化铜等) 允许沉积 Cu-Ga 合金和/或包含 Cu 和 Ga 的混合物的薄膜。类似地，可以在该配制剂中加入 In 以获得 Ga-In 合金和/或包含 Ga 和 In 的混合物的膜。以受控量添加 In 和 Cu 可以产生包含 Cu、In 和 Ga 的沉积物。也可以按允许沉积“掺杂 Ga”膜的量添加掺杂剂。掺杂的 Ga 膜包含通常小于 1 原子%，优选小于 0.1 原子%的量的掺杂剂。这样的掺杂剂包括但不限于 Na、Li、K、S、Se、Sb、P 等。

[0031]使用本发明的浴组合物制成的 Ga 层用于在基底(该基底包

括涂覆有 Mo/Ru 或仅 Ru 层的不锈钢衬底)上制造示例性全电镀金属叠层。这些叠层具有各种沉积次序以产生基底/Cu/Ga/In、基底/Cu/Ga/Cu/In、基底/Cu/In/Cu/Ga 和基底/Cu/In/Ga 结构。采用 Indium Corporation of America 出售的氨基磺酸铟基镀覆浴用于 In 膜沉积。使该叠层于管式炉中在 500℃ 下与 Ar+H₂Se 气体混合物反应持续 50 分钟,形成 Cu(In, Ga)Se₂ 吸收体。使 Cu/(In+Ga)摩尔比保持在 0.88-0.94 范围内,同时这些样品中的 Ga/(Ga+In)摩尔比标称为 30%。在反应步骤后,在吸收体表面上形成 100 纳米厚的 CdS 层,以产生基底/Cu(In, Ga)Se₂/CdS 结构。使用公知的化学浸渍法从包含硫酸镉、硫脲(Thiorea)、三乙胺(TEA)和氨的溶液沉积 CdS。然后通过溅射技术在 CdS 膜上沉积 ZnO/ITO 透明导电层。通过在 ITO 层上蒸发 Ni 指形触点完成太阳能电池。由这些器件记录了高达 11% 的太阳能电池效率,证明了包含本发明的 Ga 层的电沉积叠层的品质。