



(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 201527589 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 16 日

(21) 申請案號：103143577 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 12 日

(51) Int. Cl. : C23C18/16 (2006.01) H01L31/0296(2006.01)
 H01L31/0304(2006.01) H01L31/073 (2012.01)
 H01L31/0735(2012.01)

(30) 優先權：2013/12/12 法國 1362537

(71) 申請人：法國電氣股份有限公司 (法國) ELECTRICITE DE FRANCE (FR)
 法國
 國家科學研究中心 (法國) CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
 SCIENTIFIQUE-CNRS- (FR)
 法國

(72) 發明人：海德布蘭特 塞保德 HILDEBRANDT, THIBAUD (FR)；納葛比 尼加 NAGHAVI,
 NEGAR (FR)；羅耐斯 尼可拉斯 LOONES, NICOLAS (FR)；史奈德 娜漢利亞
 SCHNEIDER, NATHANAELLE (FR)

(74) 代理人：許世正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：5 共 24 頁

(54) 名稱

過硫酸鹽浴與層的化學沈積方法

PERSULFATE BATH AND METHOD FOR CHEMICAL DEPOSITION OF A LAYER

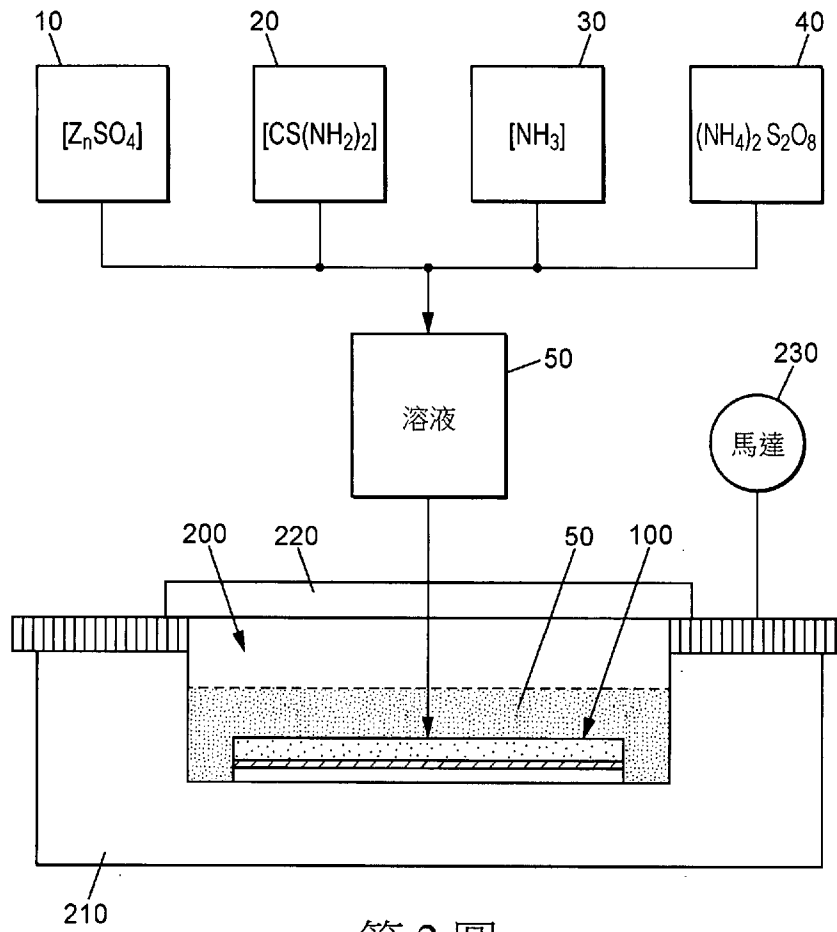
(57) 摘要

本案關於一種用於基於至少金屬與硫的層的沈積的化學浴。還關於一種這種層的沈積方法。這種浴的溶液包含：- 金屬鹽，包含從週期表的鋅族與鋁族元素至少其中一選擇的金屬，以及- 硫前驅物。

化學浴更包含過硫酸鹽化合物。

The invention relates to a chemical bath for the deposition of a layer based on at least metal and sulfur. It also relates to a method for the deposition of such a layer. This bath comprises, in solution: - a metal salt comprising a metal selected from among at least one of the elements of groups IIB and IIIA of the periodic table; and - a sulfur precursor.

The bath further comprises a persulfate compound.



- 100 . . . 取樣
- 10 . . . 金屬鹽
- 20 . . . 硫前驅物
- 30 . . . 氨
- 40 . . . 過硫酸鹽化合物
- 50 . . . 溶液
- 200 . . . 腔室
- 210 . . . 水槽
- 220 . . . 外殼
- 230 . . . 馬達

第 2 圖

發明摘要

※ 申請案號：103143577

※ 申請日：103.12.12

※ IPC 分類：

C23C18/16(2006.01)
H01L31/0296(2006.01)
H01L31/0304(2006.01)
H01L31/073(2012.01)
H01L31/0735(2012.01)

【發明名稱】 過硫酸鹽浴與層的化學沈積方法

PERSULFATE BATH AND METHOD FOR CHEMICAL
DEPOSITION OF A LAYER

【中文】

本案關於一種用於基於至少金屬與硫的層的沈積的化學浴。還關於一種這種層的沈積方法。這種浴的溶液包含：

- 金屬鹽，包含從週期表的鋅族與鋁族元素至少其中一選擇的金屬，以及

- 硫前驅物。

化學浴更包含過硫酸鹽化合物。

【英文】

The invention relates to a chemical bath for the deposition of a layer based on at least metal and sulfur. It also relates to a method for the deposition of such a layer. This bath comprises, in solution:

- a metal salt comprising a metal selected from among at least one of the elements of groups IIB and IIIA of the periodic table; and

- a sulfur precursor.

The bath further comprises a persulfate compound.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100	取樣
10	金屬鹽
20	硫前驅物
30	氨
40	過硫酸鹽化合物
50	溶液
200	腔室
210	水槽
220	外殼
230	馬達

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

【發明名稱】 過硫酸鹽浴與層的化學沈積方法

PERSULFATE BATH AND METHOD FOR CHEMICAL
DEPOSITION OF A LAYER

【技術領域】

【0001】 本發明係關於化學沈積浴之領域，用以沈積基於硫與金屬的層。本發明還關於基於金屬與硫的層的化學沈積方法。

【先前技術】

【0002】 化學浴沈積（chemical bath deposition；CBD）的方法通常用於工業，例如用於在薄層中產生合金。這些方法特別適合大規模沈積以覆蓋超出 60 x 30 平方公分的大面積。這種技術由於成本低且技術簡單被廣泛用於工業中。

【0003】 化學浴沈積可被考慮用於製造光敏裝置的特定薄層。更特別地，某些光敏裝置中包含的吸收劑層一般被所謂的緩衝層覆蓋，緩衝層由包含金屬與硫的合金製造。通常，此緩衝層由硫化鎘（cadmium sulfide；CdS）的合金組成。

【0004】 然而，鎘的毒性促進緩衝層的替代材料例如硫化鋅（zinc sulfide；ZnS）及其衍生物。任意表面上以及尤其其他薄層例如光吸收劑上的這些合金的沈積率並非最佳。依照工業需求基於化學手段的沈積需要較長時間，超出 15 分鐘或者甚至一個小時。這種沈積時間的延長導致製造成本更高以及影響裝置的整個生產線。

【0005】 爲此，特別關注尋找基於至少硫與金屬的層的化學浴沈積

的技術手段。

【0006】 爲了減少這種層的沈積時間，已知或者增加化學浴的反應物的濃度或溫度，或者將反應物預熱。然而，這三種途徑存在缺點，導致材料與能量的消耗增加。還可出現損壞沈積表面的風險，乃至涉及生產線的額外步驟，產生額外的成本。

【0007】 加速沈積率的另一解決方案係在化學浴中使用特定的硫前驅物。通常，用於沈積金屬與硫的層的化學浴使用硫脲（thiourea）的溶液作爲硫前驅物。文獻 US2013/0084401 提出了用硫乙醯胺（thioacetamide）代替硫脲。然而，這種替代物的缺點在於硫乙醯胺係爲一種高毒性的化合物，因此非常不適合工業應用。

【0008】 文獻 DE102009015063A1 中建議了另一種替代方式，將過氧化氫（hydrogen peroxide； H_2O_2 ）增加到用於基於硫與金屬的薄層的沈積的化學浴中。考慮到添加物過氧化氫的腐蝕性能，這種解決方案不適合沈積表面易損壞的工業應用。

【0009】 爲此，需要一種增加化學浴中層的沈積率的手段，其中層包含至少硫與金屬，以及這種手段可與廣泛的工業應用相容。

【發明內容】

【0010】 爲了解決上述問題，本發明提出了一種化學浴，用於沈積基於至少金屬與硫的層。這種浴溶液包含：

- 金屬鹽，包含從週期表的鋅族與鋁族的元素至少其一中選擇的金屬；以及
- 硫前驅物。

【0011】 此浴更包含過硫酸鹽化合物。

【0012】 透過向浴溶液中的混合物中增加過硫酸鹽化合物，包含硫以及週期表的鋅族或鋁族的金屬的層的化學沈積的浴由此被最佳化。過硫酸鹽的添加物產生對混合物產生功效，可與反應加速劑相比較。確實，過硫酸鹽表現為與硫前驅物相互作用，以及在沈積表面上加速形成硫-與金屬-基的合金。當金屬屬於鋁族或鋅族例如鋅或銦（In）時，這種功效表現得尤其顯著。

【0013】 除了增加沈積率以外，過硫酸鹽的添加產生基於金屬與硫的層，在大面積上方為均勻。由此，與沒有此添加物的浴的化學浴沈積相比，對化學浴添加過硫酸鹽在大表面面積上方提供了更加均勻的沈積。

【0014】 添加過硫酸鹽所提供的另一優勢功效在於無需預熱浴反應物即可完成沈積。透過消除先前的預熱步驟，可增加工業規模的生產速度。然而，也可進行反應物的預熱，這樣可在現有的生產線中準備上述浴。

【0015】 這些功效不受於其上進行沈積的表面的影響。特別地，舉個例子，上述最佳化的浴允許在玻璃、金屬基板或者半導體上沈積，以及允許在具有光伏特性的化合物例如吸收劑上沈積。

【0016】 在不同的試驗配置中已經觀察到這些同樣的功效，以及這些功效看起來不受化學浴中反應物的濃度或者浴溫度的影響。

【0017】 依照一個有益實施例，化合物選自係化學式 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 之過硫酸氨、化學式 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的過硫酸鈉（sodium persulfate）以及化學式 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的過硫酸鉀（potassium persulfate）組成的集合。

【0018】 這些化合物的優勢在於溶液與化學浴的其他反應劑互溶。

已經注意到當使用這些添加物至少其一時，獲得的層的沈積率與均勻性可採用特別可見的方式被最佳化。然而，無機添加物的活性物質看起來在過硫酸鹽中，以及可考慮其他的基於過硫酸鹽的化合物。

【0019】 依照一個實施例，對於濃度介於 0.05 莫耳／升 (mol/L) 與 1 mol/L 之間的硫化合物，浴中提供的過硫酸鹽的濃度介於 10^{-5} mol/L 與 1 mol/L 之間。

【0020】 浴中這種反應混合物對應所用反應物的品質與沈積率之間的綜合平衡。確實，透過保持少量的添加物與硫化合物，可在工業規模上的生產期間實現本質的節約。這涉及了反應物耗損量的減少。

【0021】 優點在於，包含金屬鹽的溶液可為從硫酸鋅 (zinc sulfate)、醋酸鋅 (zinc acetate) 與氯化鋅 (zinc chloride) 中選擇的一種溶液，具有介於 0.01 mol/L 與 1 mol/L 之間的濃度。

【0022】 金屬鹽包含週期表的鋅族與鋁族的其他金屬。然而，浴中的鋅金屬鹽尤其顯著減少了沈積時間。確實，比較沒有過硫酸鹽的浴與涉及鋅金屬鹽的浴的化學浴沈積，本發明允許實現高達八倍以上的沈積率。

【0023】 濃度介於 0.01 mol/L 與 10 mol/L 之間的金屬鹽允許降低用於沈積層的原料的數量。

【0024】 有益地，浴更包含氨溶液，具有 0.1 mol/L 與 10 mol/L 之間的濃度。

【0025】 氨溶液的使用為化學浴提供了鹼性的酸鹼度，引發硫前驅物的水解作用，從而與金屬鹽反應。

【0026】 依照一個實施例，包含硫化合物的溶液係為硫脲 (thiourea；

CS(NH₂)₂) 的溶液。

【0027】 硫脲係為硫前驅物，尤其適合包含硫化物的層的沈積。舉個例子，通常用於光敏裝置工業中。

【0028】 此外，硫脲允許在出現過硫酸鹽與金屬鹽時特別快速沈積。由此，對於 20 奈米厚的金屬硫化物或者氧硫化物的層，當使用硫脲時獲得的沈積率可少於 5 分鐘。

【0029】 更特別地，金屬可為鋅族的元素。

【0030】 鋅族的金屬對光敏裝置工業特別有利。這些裝置中，例如鎘或鋅的金屬出現在光敏電池的吸收劑與前電接觸之間的緩衝層中。因此，鋅族元素特別適合用於製造緩衝層的化學浴。

【0031】 依照一個特定實施例，金屬可為鋅。

【0032】 由於光學性質且無毒的緣故，硫化鋅或者氧硫化物層的化學浴沈積例如對光敏裝置工業有益。確實，這種合金製造的層有效且無毒，可替換硫化鎘緩衝層，且允許 50 奈米以下波長的更多輻射的透射。

【0033】 硫化鋅或者氧硫化無的層具有比硫化鎘層更高能量的能隙，由此允許低於 500 奈米以下波長的比硫化鎘層更多光線的透射。此外，硫化鋅或者氧硫化物的層具有與氧化鋅 (ZnO) 層同樣的光透射性質，氧化鋅層經常用於形成光敏裝置的前電接觸。

【0034】 本發明係關於基於至少金屬與硫的層的化學沈積方法，浴中的溶液包含：

- 金屬鹽，包含從週期表的鋅族與鋁族元素至少其中一選擇的一種金屬；以及

- 硫前驅物。

【0035】 此外，浴中提供過硫酸鹽化合物。

【0036】 過硫酸鹽被增加到化學浴，藉由化學浴沈積基於至少金屬與硫的層的沈積提供上述幾個優點。對浴添加過硫酸鹽增加了沈積率，獲得更均勻的層，以及透過消除先前可能的化學浴的反應物的預熱步驟以節省準備時間。

【0037】 依照一個特定實施例，層係基於金屬硫化物。

【0038】 金屬硫化物例如硫化鋅可為合金，特別適合光敏裝置中的應用。舉個例子，可用作光敏裝置的吸收劑上的緩衝層。

【0039】 另一實施例中，層係基於金屬硫氧化物。

【0040】 金屬硫氧化物例如 $Zn(S,O)$ 、 $Zn(S,O,OH)$ 或者 $In_x(S,O)_y$ 、 $In_x(S,O,OH)_y$ ，其中 $0 < x < 2$ 且 $0 < y < 3$ ，可具有特別適合光敏裝置工業需求的光學性質。還適合用作光敏層上的緩衝層。

【0041】 有益地，沈積期間的浴溫度介於 40°C 與 100°C 之間。

【0042】 低於 100°C 的沈積溫度，以及尤其低於 70°C 時允許工作環境對包含低熔點合金的裝置損害較少，不會對沈積有增加時間長度的不利後果。另外，透過降低反應介質的溫度，由於較少地加熱化學浴沈積的沈積槽，可節約能量。當槽的尺寸較大時，這種節省更顯著，因為這種尺寸在工業應用中可達到若干平方公尺。

【0043】 依照一個實施例，基於金屬與硫的層可被沈積於具有光伏打性質的層上，這種光伏打層形成薄膜太陽能電池吸收劑。

【0044】 採用這種方式，基於金屬與硫的層可為在光伏打電池的薄

膜吸收劑上沈積的緩衝層，以作為吸收劑與前電接觸的介面。光敏電池的吸收劑與緩衝層之間的連接品質對在獲得的裝置中獲得高轉換效率非常關鍵。對於吸收劑上的緩衝層的沈積，應用上述化學沈積方法提供均勻的層，具有在沒有過硫酸鹽的浴中沈積的緩衝層的缺陷的一半，沈積時間低於 10 分鐘且不會損失吸收劑本身。

【0045】 由於使用這種方法獲得的緩衝層的品質，生產的光伏打裝置可具有超出 14%的轉換效率。

【0046】 應該注意到對於在光伏打電池吸收劑上沈積緩衝層，在化學浴中使用過硫酸鹽作為添加物為反直覺。確實，過硫酸鹽尤其是過硫酸氨由於具有強氧化性質，通常在工業上用作清潔與蝕刻劑。對上述化學浴添加過硫酸鹽不會對浴產生腐蝕性能，避免沈積表面受到任何化學蝕刻的損壞。

【0047】 特別地，吸收劑係基於 $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ 、 $\text{Cu}_2(\text{Zn,Sn})(\text{S,Se})_4$ 及其衍生物中的黃銅礦化合物。

【0048】 舉個例子，這些化合物可包含 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 、 CuInSe_2 、 CuInS_2 、 CuGaSe_2 、 $\text{Cu}_2(\text{Zn,Sn})\text{S}_4$ 與 $\text{Cu}_2(\text{Zn,Sn})\text{Se}_4$ 。當這些吸收劑包含鋅與錫時，有時被稱為銅鋅錫硫（CZTS）。

【0049】 以上列出的太陽能電池吸收劑對應薄膜電池吸收劑銅銦鎵硒（CIGS）、銅鋅錫硫（CZTS）及其衍生物，具有可超出 20%的轉換效率。用於在這些吸收劑上沈積緩衝層的上述實施方法在其提供的性能增益特別有益。舉個例子，在基於黃銅礦化合物的吸收劑上藉由沈積採用這種方法沈積硫化鋅、 $\text{Zn}(\text{S,O})$ 或 $\text{Zn}(\text{S,O,OH})$ 的緩衝層，可獲得大於 14%的轉換效率，

最終裝置中的開路電壓與短路電流比其他沈積方法獲得的裝置中的大。

【圖式簡單說明】

【0050】

第 1 圖為用於接收金屬與硫的沈積層的取樣的示意圖。

第 2 圖為化學浴的準備程序的示意圖。

第 3 圖為依照三個不同製程獲得不同層厚度的測量沈積時間的比較圖形。

第 4 圖為光敏裝置的示意圖。

第 5 圖為依照接收的波長由不同材料製造的兩層的量子效率的比較圖形。

【實施方式】

【0051】 本發明係關於一種化學沈積浴以及一種改良的化學浴沈積方法。改良的目的特別在於顯著地增加了沈積率。本發明還獲得其他的優點功效，例如增加了沈積品質。

【0052】 例如以下既定的實施例中，將描述在光伏打特電池吸收劑上沈積緩衝層的化學浴沈積的特定實例。然而，本發明還可被應用到任何類型的表面上的沈積，以下將加以重複。

【0053】 將包含至少硫與金屬的薄層沈積的情況下，第 1 圖表示初始取樣 100 包含基板 101、後金屬接觸 102 以及吸收劑層 103 的例子。因此，圖中所示的初始取樣 100 表示薄膜光敏裝置的非終端部份。例如，用於轉換輻射為電流的吸收劑層 103 可為黃銅礦（chalcopyrite）化合物，例如為以下化合物其中之一： $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ 、 $\text{Cu}_2(\text{Zn,Sn})(\text{S,Se})_4$ 及其衍生物。這

些衍生物可包含例如 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 、 CuInSe_2 、 CuInS_2 、 CuGaSe_2 、 $\text{Cu}_2(\text{Zn,Sn})\text{S}_4$ 或者 $\text{Cu}_2(\text{Zn,Sn})\text{Se}_4$ ，更普遍被稱為銅銦鎵硒 (CIGS) 與銅鋅錫硫 (CZTS)。

【0054】 為了完成光敏裝置的製造，本發明提供了一種用於化學浴的反應器腔室 200，如第 2 圖所示。同用於化學浴沈積的在大多數化學浴一樣，腔室 200 可被外殼 220 封閉。這種腔室 200 包含溶液 50，由處於選擇濃度的反應物的混合物組成。取樣 100 位於溶液 50 中。提供用於加熱此反應介質的工具。第 2 圖中，這種工具表示為水槽 210，圍繞用於反應介質的腔室。還提供馬達 230 以運行攪拌機製從而混合溶液 50。第 2 圖還彙總了獲得溶液 50 的步驟，溶液用於形成反應混合物。

【0055】 第 2 圖所示的例子中，化學浴用以沈積光伏打裝置的緩衝層。為此，準備包含金屬鹽 10 的第一水溶液，表示為硫酸鋅 (zinc sulfate； ZnSO_4)。還提供包含硫前驅物 20 的第二水溶液。這種第二溶液表示為硫脲，化學式為 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 。還提供氨 (ammonia) 30，以給反應混合物鹼性的酸鹼度 (pH)。由於氨的出現而鹼性介質可促進前驅物與金屬鹽的反應。最後，準備第四水溶液，其中包含基於過硫酸鹽 (persulfate) 化合物 40 的無機添加物。這種第四溶液表示為包含過硫酸氨 (ammonium persulfate)，化學式為 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。

【0056】 可設想第一至第三溶液的替代物，以下將加以描述。

【0057】 然後，這四種溶液被混合以產生反應混合物。反應混合物係為浸沒取樣 100 的溶液 50。

【0058】 優點在於，過氧二硫酸鹽 (peroxydisulfate) 的添加顯著地降低了在吸收劑上實現硫化鋅 (ZnS) 的沈積所需要的時長。為了說明節省

的時間，第 3 圖的示意圖比較了在三種不同條件下測量薄層的化學浴沈積的沈積率。

【0059】 沈積的硫化鋅層包含氧以及形成 $Zn(S,O)$ 或 $Zn(S,O,OH)$ 的層。以下對硫化鋅層的進一步參考可被標記為純硫化鋅層以及 $Zn(S,O)$ 或 $Zn(S,O,OH)$ 的層。

【0060】 曲線 301 表示當反應混合物為傳統配置時，沈積各種厚度的硫化鋅層所需要的時間。「傳統」理解為意味著 0.65 mol/L 濃度的硫脲 (thiourea)、0.15 mol/L 濃度的 $ZnSO_4$ 以及 2 mol/L 濃度的氨。這些反應物在被放置到加熱為 80°C 溫度的腔室中前，全部被預熱到 80°C 的相同溫度。

【0061】 曲線 302 表示當反應混合物包含與特定優勢實施例對應的實驗室測試配置時，沈積不同厚度的硫化鋅層所需要的時間。特徵在於 0.4 mol/L 濃度的硫脲、0.1 mol/L 濃度的 $ZnSO_4$ 以及 2 mol/L 濃度的氨。未完成反應物的預熱，以及沈積溫度為 70°C。

【0062】 曲線 303 表示當反應混合物具有與曲線 302 相同特徵時但是添加 0.001 mol/L 濃度的過硫酸鹽時，沈積不同厚度的硫化鋅層所需要的時間。以下的表格 1 彙總了上述的三種配置。

硫化鋅層	硫脲 (mol/L)	硫酸鋅 (mol/L)	氨 (NH ₃) (mol/L)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (mol/L)	沈積溫度 (°C)
傳統沈積	0.65	0.15	2		80
具有添加物	0.4	0.1	2	0.001	70
沒有添加物	0.4	0.1	2		70

表格 1：第 3 圖中表示的三種沈積配置的彙總

【0063】 從第 3 圖的三條曲線 301、302 與 303 的演化顯然可看出，對化學浴添加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 顯著增加了硫化鋅層的沈積率。爲了獲得 20 奈米厚的層，依照本發明最佳化的浴與傳統技術相比將沈積時間除以 2.5，以及與在相同條件沒有添加物的條件下完成的沈積相比，除以不止 5。

【0064】 此外，應該注意到本案的化學浴的沈積條件在原料與能量方面更爲經濟。這樣的結果是反應物的濃度更低，沈積溫度更低，以及不預熱反應物。

【0065】 上述例子優勢在於可產生如第 4 圖所示的完整光伏打裝置。

【0066】 第 4 圖表示包含與第 1 圖所示相同結構元件的薄膜太陽能電池。圖中所示的裝置 400 更包含緩衝層 104，藉由上述化學浴沈積被沈積於吸收劑上。在緩衝層 104 上方，例如本質氧化鋅或者氧化鎂鋅 (ZnMgO) 的第一窗口層 105 可透過已知技術例如反應濺射、化學氣相沈積、電子沈積、化學浴沈積或者 ILGAR®沈積而被沈積。然後，沈積前電接觸 106。例如，可爲摻雜鋁的氧化鋅 (zinc oxide; ZnO) 層。

【0067】 使用上述化學浴於沈積緩衝層的其他固有優點反映在產生的光伏打裝置的性能。

【0068】 表格 2 比較太陽能電池例如第 4 圖所示太陽能電池的技術特徵，其中太陽能電池包含黃銅礦式銅銦鎵硒 (CIGS) 吸收劑。第一電池包含與第 3 圖的曲線 301 相關的上述傳統沈積條件下獲得的硫化鋅緩衝層。第二電池包含在第 3 圖的曲線 303 相關所述條件相同的條件下，採用

本發明涉及的浴的化學浴沈積方法獲得的緩衝層硫化鋅。第三電池包含傳統沈積條件下藉由化學浴沈積所獲得的硫化鎘緩衝層。

緩衝層	效率 (%)	形狀因數 (%)	開路電壓 (毫伏)	短路電流 (毫安/平方公分)
硫化鋅 傳統化學浴沈積	13.7	71.8	611	31.3
標準偏差	+/- 0.41	+/- 1.9	+/- 3.3	+/- 0.52
硫化鋅 具有添加物的化學 浴沈積	14.2	73.7	622	31.4
標準偏差	+/- 0.18	+/- 0.99	+/- 1.5	+/- 0.18
硫化鎘 傳統化學浴沈積	13.8	73.7	619	30.1
標準偏差	+/- 0.13	+/- 0.36	+/- 4.6	+/- 0.15

表格 2：三種太陽能電池的性能比較

【0069】 表格 2 的每一電池具有 5x5 平方公分的表面面積與 20 奈米厚度的緩衝層。

【0070】 表格 2 中的欄表示三個太陽能電池的每一個的四個參數。

第一欄表示太陽能電池的轉換效率。第二欄表示每一電池的形狀因數，提供緩衝層與吸收劑之間的連接品質的示值。第三欄表示開路電壓（open-circuit voltage； V_{oc} ）。此電壓越高，電池電力越好。第四欄表示短路電流（short-circuit current； J_{sc} ）。此電流越高，電池電力越好。

【0071】 對於表格 2 的每一電池以及對於每一參數，標準偏差表示對應的數值。這個資訊用於提供電池的均勻性的估計。電池內參數變化越大，相關的標準偏差越大。這種不穩定性表示電池中的結構缺陷，在與比較的三個電池之間表現出實質差別的唯一層的緩衝層中更是如此。

【0072】 從表格 2 中的數值顯然可看出，具有依照本發明的化學浴沈積法形成的硫化鋅緩衝層的電池比其他電池表現出更好的均勻性。特別地，比具有傳統化學浴沈積法形成的硫化鋅層的電池具有更高的均勻性。

【0073】 此外，本發明的方法所生產的電池相比其他電池具有更高的轉換效率與改良的電特性。

【0074】 本發明的方法所獲得的電池的形狀因數不亞於具有硫化鎘緩衝層的電池。正是如此，藉由利用過硫酸鹽添加物的化學浴沈積法所生產的電池的整個均勻性更好。因此，利用過硫酸鹽添加物的化學浴沈積法更適合生產大表面面積的光敏電池，或者通常更適合工業環境中包含金屬與硫的層的生產。

【0075】 電子顯微鏡觀察已經確認了本發明的實施方法所獲得的沈積的結構品質的這些觀察值。

【0076】 在合適的沈積條件下，發展的化學浴以及用其生產緩衝層的方法提供無毒材料例如無鎘的緩衝層。

【0077】 與硫化鎘緩衝層相比，透過計算層的量子效率，研究硫化鋅與氧硫化物（oxysulfide）緩衝層的改良電特性與光學性質。

【0078】 第 5 圖表示曲線 502 所表示的硫化鋅緩衝層與曲線 501 所表示的硫化鎘緩衝層在 300 奈米與 1100 奈米之間的量子效率的比較圖形。量子效率為一個參數，表示產生的電子數量與光敏裝置接收的光子數量之間的比率。

【0079】 第 5 圖中顯然可看出，硫化鋅緩衝層允許 500 奈米以下波長的光線的轉換更佳。電流中這種增益可由硫化鋅與硫化鎘相比在這些波長處光傳輸係數更大來解釋。這種光學特性是材料的帶結構本身的結果，這種材料具有比硫化鎘更高能量值的電子能隙。

【0080】 本發明並非限制於以上結合例子所述的實施例，還可延伸到其他變體。確實，上述浴以及使用這種浴生產包含金屬與硫的薄層的方法可分解為不同的配置，均可從上述獲得的層的沈積率與品質的增益中獲益。

【0081】 因此，反應混合物的各種成分的濃度可調。出於經濟原因，降低反應物的濃度較佳。然而，降低濃度則趨於增加生產既定厚度的薄層所需要的時間。上述例子對應濃度與反應速度之間的綜合平衡。可提供其他濃度與其他溫度以滿足不同的需求。例如，可調整濃度與溫度以在固定的時間限制內實現既定厚度的薄層的沈積。確實，由於沈積率的總體增加的原因，可使用具有過硫酸鹽添加物的化學浴沈積法在合理時間例如一個小時內實現多於 150 奈米厚的層。

【0082】 透過增加沈積率，可具有低溫的反應混合物。與通常涉及

大約 70°C 溫度的傳統沈積技術不同，本發明允許在甚至溫度下降到 60°C 以下例如下降到 40°C 時實現少於 15 分鐘時間的沈積。

【0083】 沈積率與反應物的濃度之間的綜合平衡可考慮為滿足金屬鹽濃度介於 0.01 mol/L 與 1 mol/L 之間，硫前驅物濃度介於 0.05 mol/L 與 1 mol/L 之間，過硫酸鹽濃度介於 10^{-5} mol/L 與 1 mol/L 之間，以及氨濃度介於 0.1 mol/L 與 10 mol/L 之間。

【0084】 此外，浴以及使用其的方法可設想為未添加氨。例如，可替換鹼性酸鹼度的另一化合物或者具有酸解離平衡常數標 (pKa) 大於 7 的化合物。例如，一種方法可消除氨且使用具有檸檬酸鹽 (citrate) 錯合劑的氫氧化鉀 (potassium hydroxide; KOH)。最低限度，化學浴的反應混合物包含僅僅過硫酸鹽、硫前驅物與金屬鹽。使用這些起始成分，反應混合物的組成不同於上述詳細的那種。

【0085】 特別地，可使用基於過硫酸鹽的其他化合物，例如具有同等性能的化學式為 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的過硫酸鈉，或者化學式 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的過硫酸鉀。

【0086】 硫脲還可優先被具有同等化學性質的其他硫前驅物代替。除硫化鋅以外，金屬鹽可被用於上述相同應用的氯化鋅 (zinc chloride) 或者醋酸鋅 (zinc acetate) 代替。醋酸鋅可為無水或者含水的，例如具有化學式 $\text{Zn}[\text{CH}_3\text{COOH}]_2$ 。此外，關於金屬鹽，基於銻鹽或者鎘的鹽也適合在光敏裝置上產生緩衝層。

【0087】 另外，關於在水介質中完成的硫與鋅的層的沈積，氧被結合到沈積層中，形成 $\text{Zn}(\text{S},\text{O})$ 或者 $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ 形式的氧硫化鋅。類似地，可結合氧到包含其他金屬元素例如銻的層內以形成 $\text{In}_x(\text{S},\text{O})_y$ 或 $\text{In}_x(\text{S},\text{O},\text{OH})_y$

形式的銻硫氧化物。然而，週期表的鋅族（IIB）與鋁族（IIIA）的其他元素由於具有與鋅、銻或鎘相似的化學性質，也可考慮用於金屬。

【0088】 如上所述，除在光敏電池吸收劑上沈積緩衝層以外，可應用文中上述方法。確實，本發明已經還在例如玻璃、半導體基板與金屬的其他沈積表面上連續測試。

【0089】 一般而言，上述本發明將包含硫與金屬的薄膜的沈積的化學浴最佳化。這種最佳化增加了沈積率且提高了產生的層的結構品質，以及節約了材料與能量。另外，本發明具有與用於化學浴沈積的現有化學浴相容的優點，以及為大表面面積上的工業規模的化學浴沈積的提供了優勢溶液。

【符號說明】

【0090】

100	取樣
101	基板
102	後金屬接觸
103	吸收劑層
104	緩衝層
105	第一窗口層
106	前電接觸
10	金屬鹽
20	硫前驅物
30	氨

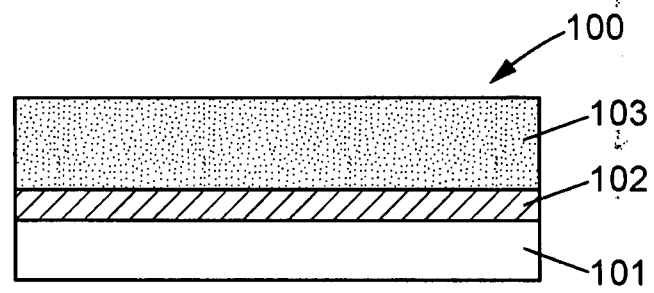
40	過硫酸鹽化合物
50	溶液
200	腔室
210	水槽
220	外殼
230	馬達
400	裝置

申請專利範圍

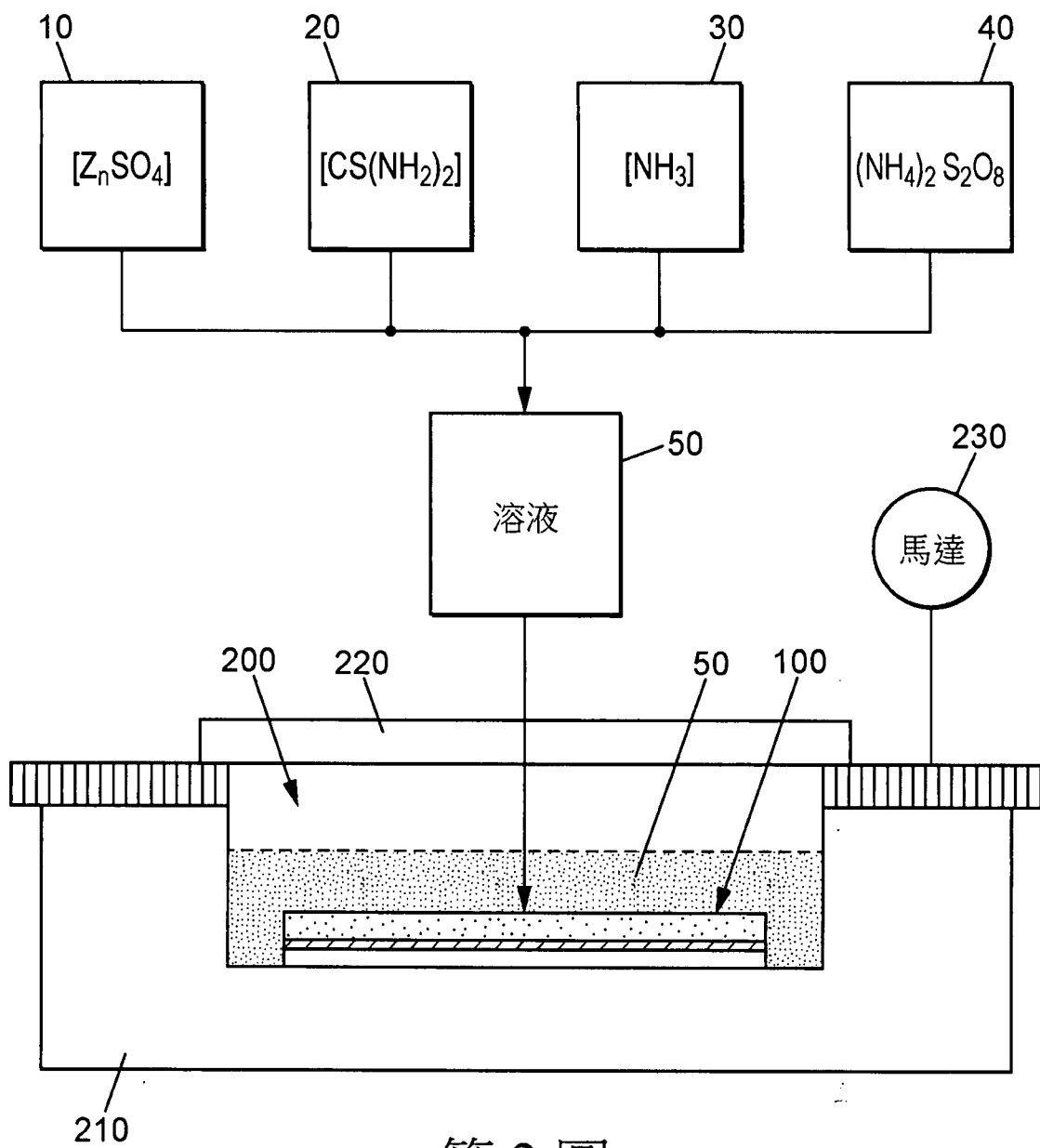
1. 一種層(104)之沈積之化學浴，該層係基於至少金屬與硫，溶液(50)中該化學浴包含：
 - 一金屬鹽(10)，包含從週期表的鋅族(IIB)與鋁族(IIIA)元素至少其一中選擇的一金屬；以及
 - 一硫前驅物(20)，其特徵在於該化學浴更包含一過硫酸鹽化合物(40)。
2. 如請求項1所述之層之沈積之化學浴，其中該過硫酸鹽化合物(40)係選擇自化學式 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 之過硫酸氨、化學式 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的過硫酸鈉(sodium persulfate)以及化學式 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的過硫酸鉀(potassium persulfate)組成的集合。
3. 如請求項1所述之層之沈積之化學浴，其中用於該化學浴的該過硫酸鹽化合物(40)的濃度介於 10^{-5} mol/L與1 mol/L之間，該硫前驅物(20)的濃度介於0.05 mol/L與1 mol/L之間。
4. 如請求項3所述之層之沈積之化學浴，其中包含該金屬鹽(10)的該溶液係為從硫酸鋅(zinc sulfate)、醋酸鋅(zinc acetate)與氯化鋅(zinc chloride)中選擇的一種溶液，具有介於0.01 mol/L與1 mol/L之間的濃度。
5. 如請求項3所述之層之沈積之化學浴，其中更包含氨(ammonia)(30)的溶液，處於0.1 mol/L與10 mol/L之間的濃度。
6. 如請求項1所述之層之沈積之化學浴，其中包含該硫前驅物(20)的溶液係為硫脲(thiourea; $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)的溶液。

7. 如請求項 1 所述之層之沈積之化學浴，其中該金屬為鋅族（IIB）的一元素。
8. 如請求項 7 所述之層之沈積之化學浴，其中該金屬為鋅。
9. 一種層（104）之化學沈積方法，該層係基於至少金屬與硫，溶液（50）中的浴包含：
 - 一金屬鹽（10），包含從週期表的鋅族與鋁族元素至少其中選擇的一金屬；以及
 - 一硫前驅物（20），其特徵在於該浴中更提供一過硫酸鹽化合物（40）。
10. 如請求項 9 所述之層之化學沈積方法，其中該層（104）係基於金屬硫化物。
11. 如請求項 9 所述之層之化學沈積方法，其中該層（104）係基於金屬氧硫化物（metal oxysulfide）。
12. 如請求項 9 所述之層之化學沈積方法，其中沈積期間的浴溫度介於 40°C 與 100°C 之間。
13. 如請求項 9 所述之層之化學沈積方法，其中基於金屬與硫的該層（104）被沈積於具有光伏打性質的一層上，這種光伏打層形成一薄膜太陽能電池吸收劑。
14. 如請求項 13 所述之層之化學沈積方法，其中該吸收劑係基於 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ 、 $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Sn})(\text{S}, \text{Se})_4$ 及其衍生物中的一黃銅礦化合物。

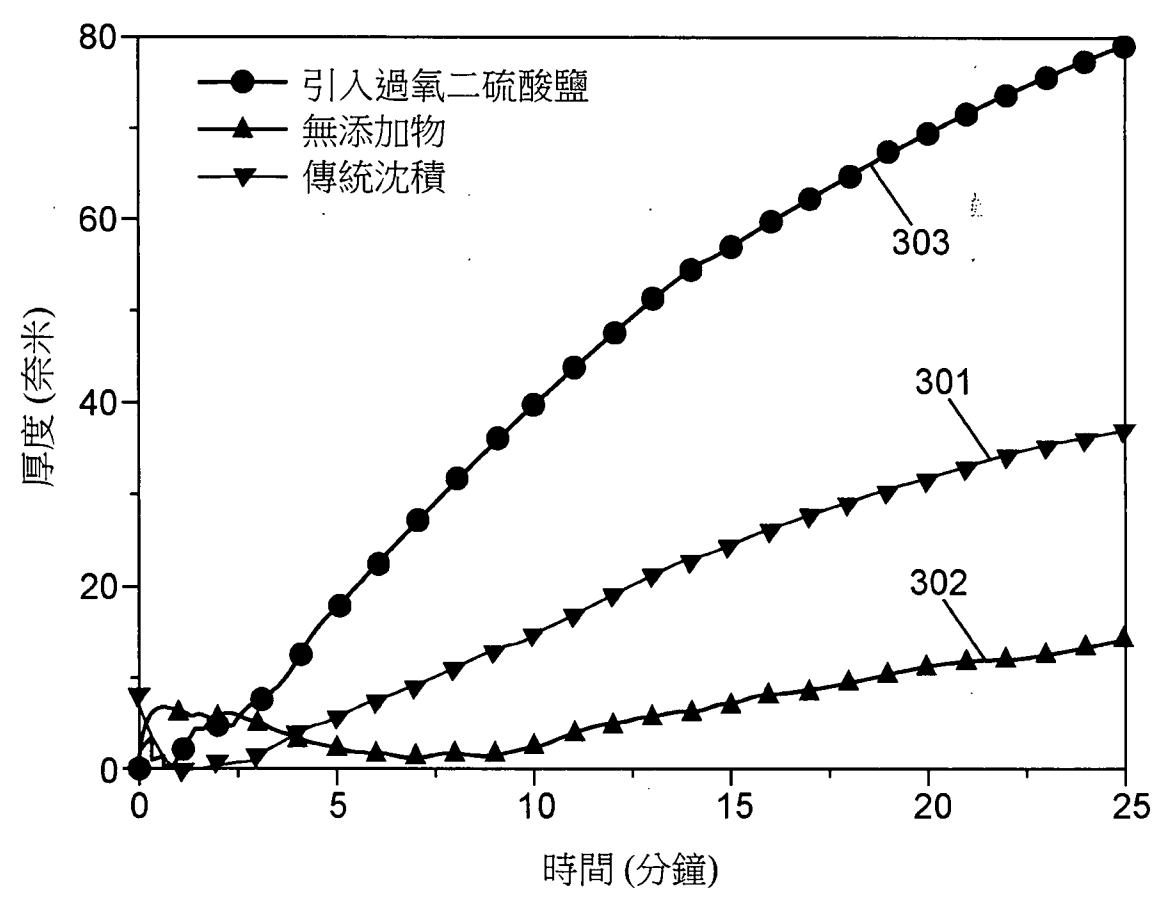
圖式



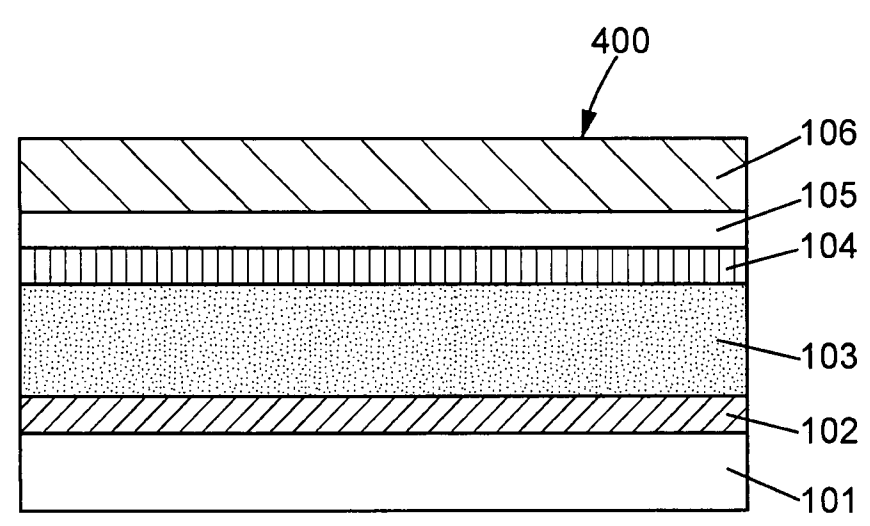
第 1 圖



第 2 圖

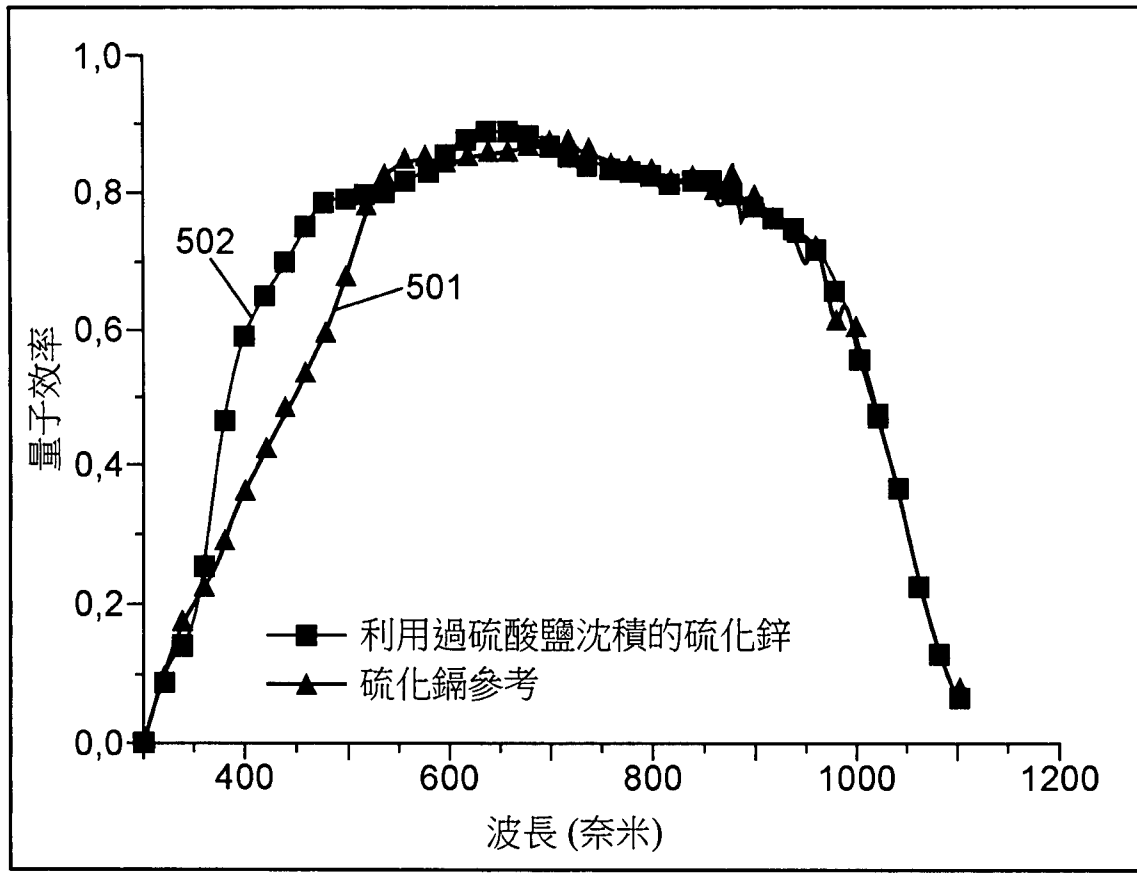


第 3 圖



第 4 圖





第 5 圖