



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I411121 B

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099107168

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 11 日

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

H01L31/042 (2006.01)

H01L31/0264(2006.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院 (中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：廖白淳 LIAO, YUEH CHUN (TW)；黃漢雯 HUANG, MEI WEN (TW)；陳彥至 CHEN, YEN CHIH (TW)

(74)代理人：祁明輝；林素華

(56)參考文獻：

CN 101299446A

US 2009/0226717A1

審查人員：陳佳瑤

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：3 共 0 頁

(54)名稱

光吸收層之製造方法及應用其之太陽能電池結構

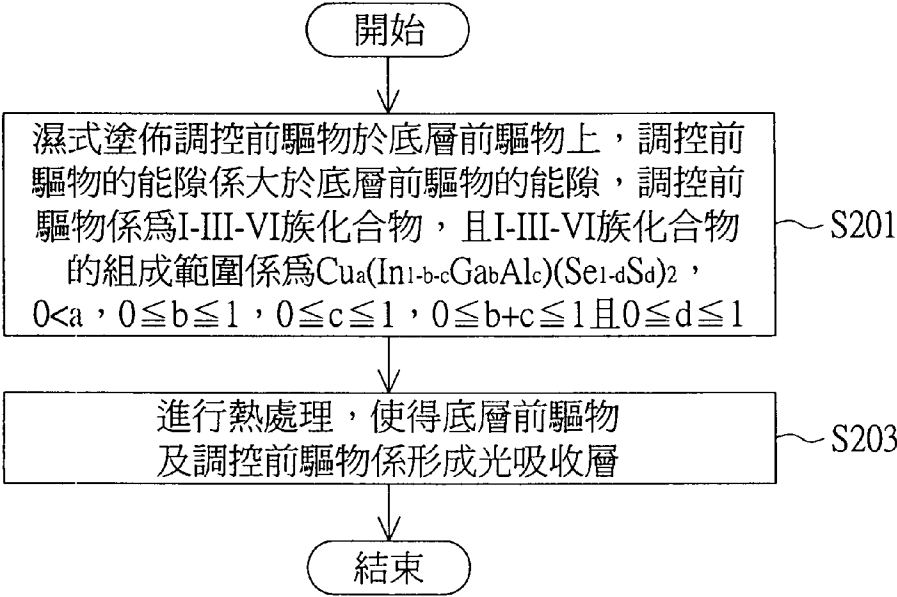
METHOD OF FORMING LIGHT ABSORPTION LAYER AND SOLAR CELL STRUCTURE USING THE SAME

(57)摘要

一種光吸收層之製造方法，包括以下之步驟。濕式塗佈一調控前驅物於一底層前驅物上。調控前驅物的能隙係大於底層前驅物的能隙。調控前驅物係為一 I-III-VI 族化合物，且 I-III-VI 族化合物的組成範圍係為 $\text{Cu}_a(\text{In}_{1-b-c}\text{Ga}_b\text{Al}_c)(\text{Se}_{1-d}\text{S}_d)_2$ ， $0 < a$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 < b+c \leq 1$ ，且 $0 \leq d \leq 1$ 。接著，進行熱處理，使得底層前驅物及調控前驅物係形成一光吸收層。

A method for forming a light absorption layer including the following steps is provided. A controlling precursor is wet coated on a base precursor. The band gap of the controlling precursor is larger than that of the base precursor. The controlling precursor is an I-III-VI group compound, and the I-III-VI group compound is composed of $\text{Cu}_a(\text{In}_{1-b-c}\text{Ga}_b\text{Al}_c)(\text{Se}_{1-d}\text{S}_d)_2$, wherein $0 < a$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 < b+c \leq 1$, and $0 \leq d \leq 1$. Then, a heating process is performed so as to make the base precursor and the controlling precursor form the light absorption layer.

S201~S203 . . . 流
程步驟



第 2 圖

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：99/07/68

H01L 31/11P (2006.01)

※申請日：99.3.11

※IPC 分類：H01L 31/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 31/0264 (2006.01)

光吸收層之製造方法及應用其之太陽能電池結構

METHOD OF FORMING LIGHT ABSORPTION LAYER AND SOLAR CELL
STRUCTURE USING THE SAME

二、中文發明摘要：

一種光吸收層之製造方法，包括以下之步驟。濕式塗佈一調控前驅物於一底層前驅物上。調控前驅物的能隙係大於底層前驅物的能隙。調控前驅物係為一 I-III-VI 族化合物，且 I-III-VI 族化合物的組成範圍係為 $\text{Cu}_a(\text{In}_{1-b-c}\text{Ga}_b\text{Al}_c)(\text{Se}_{1-d}\text{S}_d)_2$ ， $0 < a$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 < b+c \leq 1$ ，且 $0 \leq d \leq 1$ 。接著，進行熱處理，使得底層前驅物及調控前驅物係形成一光吸收層。

三、英文發明摘要：

A method for forming a light absorption layer including the following steps is provided. A controlling precursor is wet coated on a base precursor. The band gap of the controlling precursor is larger than that of the base precursor. The controlling precursor is an I-III-VI group compound, and the I-III-VI group compound is composed

of $\text{Cu}_a(\text{In}_{1-b-c}\text{Ga}_b\text{Al}_c)(\text{Se}_{1-d}\text{S}_d)_2$, wherein $0 < a$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 < b+c \leq 1$, and $0 \leq d \leq 1$. Then, a heating process is performed so as to make the base precursor and the controlling precursor form the light absorption layer.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 2 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

S201~S203：流程步驟

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】

本發明是有關於一種光吸收層之製造方法及應用其之太陽能電池結構，且特別是有關於一種以兩層前驅物所製成之光吸收層之製造方法及應用其之太陽能電池結構。

【先前技術】

太陽能電池係透過轉換太陽光的方式來提供電能。一般來說，太陽能電池之光吸收層的製程乃為主要的技術核心之一。光吸收層的化學組成及組成分佈往往左右著能隙（band gap）的大小，使得太陽能電池的光電轉換效率更進而受到影響。

早期多以例如是共蒸鍍（Co-evaporation）、有機金屬化學氣相磊晶（Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD）或濺渡（sputtering）之真空製程配合高溫鍛燒來形成光吸收層。然而，真空製程及高溫鍛燒之製造成本高且製程複雜。

此外，在完成鍛燒之後，能隙小的元素往往分佈在光吸收層之表層，且能隙大的元素往往分佈在光吸收層之底層，使得光吸收層出現底層與表層的組成分佈不一的情況。如此一來，具有此光吸收層的太陽能電池的開路電壓（Voc）可能低於 0.4V。也就是說，此太陽能電池的光電轉換效率低。因此，如何提供一種製造光吸收層的方法，以有效地節省成本及提高太陽能電池的光電轉換效率，乃為相關業者努力之課題之一。

【發明內容】

本發明主要係提供一種光吸收層之製造方法及應用其之太陽能電池結構，其以濕式塗佈調控前驅物於底層前驅物上，且進行熱處理，以形成光吸收層。如此一來，根據本發明所形成之光吸收層的組成係可均勻地分佈，以提高應用光吸收層之太陽能電池結構的光電轉換效率。

根據本發明，提出一種光吸收層之製造方法，包括以下之步驟。濕式塗佈一調控前驅物於一底層前驅物上。調控前驅物的能隙係大於底層前驅物的能隙。調控前驅物係為一 I-III-VI 族化合物，且 I-III-VI 族化合物的組成範圍係為 $\text{Cu}_a(\text{In}_{1-b-c}\text{Ga}_b\text{Al}_c)(\text{Se}_{1-d}\text{S}_d)_2$ ， $0 < a$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 < b+c \leq 1$ ，且 $0 \leq d \leq 1$ 。接著，進行熱處理，使得底層前驅物及調控前驅物係形成一光吸收層。

根據本發明，再提出一種太陽能電池結構，包括一基板、一金屬層、一光吸收層、一緩衝層、一視窗層、一導電層及數個導線。金屬層配置於基板上。光吸收層配置於金屬層上。光吸收層係以下述之步驟製成，包括：濕式塗佈一調控前驅物於一底層前驅物上，調控前驅物的能隙係大於底層前驅物的能隙，調控前驅物係為一 I-III-VI 族化合物，且 I-III-VI 族化合物的組成範圍係為 $\text{Cu}_a(\text{In}_{1-b-c}\text{Ga}_b\text{Al}_c)(\text{Se}_{1-d}\text{S}_d)_2$ ， $0 < a$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 < b+c \leq 1$ ，且 $0 \leq d \leq 1$ ；以及進行熱處理，使得底層前驅物及調控前驅物係形成光吸收層。緩衝層配置於光吸收層上。視窗層配置於緩衝層上。導電層配置於視窗層上。導線配置

於導電層上。

為讓本發明之上述內容能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

【實施方式】

以下係舉出實施例，配合圖式詳細說明本發明之光吸收層之製造方法及應用其之太陽能電池結構。然而，熟悉此技藝者當可明瞭，此些圖式與文字僅為說明之用，並不會對本發明之欲保護範圍造成限縮。

請參照第 1 圖，其繪示根據本發明一較佳實施例之太陽能電池結構之示意圖。太陽能電池結構 100 包括基板 110、金屬層 120、光吸收層 130、緩衝層 140、視窗層 150、導電層 160 及數個導線 170。各層之配置方式係說明如下。金屬層 120 配置於基板 110 上。光吸收層 130 配置於金屬層 120 上。緩衝層 140 配置於光吸收層 130 上。視窗層 150 配置於緩衝層 140 上。導電層 160 配置於視窗層 150 上。導線 170 配置於導電層 160 上。

請參照第 2 圖，其繪示根據本發明一較佳實施例之光吸收層之製造方法的流程圖。本實施例的光吸收層 130 例如是以第 2 圖中的製造方法所製成。

於步驟 S201 中，濕式塗佈調控前驅物於底層前驅物上。步驟 S201 可例如是以刮刀、噴霧或印刷的方式將為奈米漿料的調控前驅物塗佈在底層前驅物上。於本實施例中，底層前驅物可例如是 I-III-VI 族硒化物，或者是含銅、銦、鋁或鎵之金屬、合金、氧化物、氫氧化物、硫化

物或硒化物。另外，調控前驅物係為 I-III-VI 族化合物，且 I-III-VI 族化合物的組成範圍係為 $\text{Cu}_a(\text{In}_{1-b-c}\text{Ga}_b\text{Al}_c)(\text{Se}_{1-d}\text{S}_d)_2$ ， $0 < a$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 < b+c \leq 1$ ，且 $0 \leq d \leq 1$ 。此處之調控前驅物的厚度例如是 1~3000 奈米 (nm)，且粒徑例如是大於或等於 1 奈米。較佳地，本實施例之調控前驅物之能隙係大於底層前驅物之能隙。

接著，於步驟 S203 中，進行熱處理，使得底層前驅物及調控前驅物燒結長晶而形成光吸收層 130。此處的熱處理可例如是以 300~700°C 之溫度進行鍛燒或硒化，或添加其他之氣氛。

如此一來，經過上述之步驟所形成的光吸收層 130 的組成係均勻地分佈，使得光吸收層 130 的能隙大小係可有效地調控。進一步來說，光吸收層 130 之表層係具有高 Ga/In 比值，使得光吸收層 130 的晶面 [112]/[103] 之最大繞射峰所對應的繞射角度係往高角度偏移而大於 26.7°。如此一來，具有光吸收層 130 之太陽能電池結構 100 的開路電壓可大於 0.4V。

此處更進一步以底層前驅物係為 $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ，且調控前驅物係為 CuGaSe_2 (也就是 I-III-VI 族化合物 $\text{Cu}_a(\text{In}_{1-b-c}\text{Ga}_b\text{Al}_c)(\text{Se}_{1-d}\text{S}_d)_2$ 中之 $a=1$ ， $b=1$ ， $c=0$ ，且 $d=0$) 為例子來說明本實施例之光吸收層的製造方法。

首先，在基板上濺鍍例如是鉬之金屬層。

然後，藉由刮刀塗佈的方式將固含量約為 10% 之 $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ 的奈米漿料備製成厚度約 2.5 微米 (μm) 之 $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ 的乾膜於金屬層上。

接著，使用固含量為 4% 的 CuGaSe_2 的奈米漿料，經刮刀塗佈成厚度約 150nm 之 CuGaSe_2 的乾膜於前述之 $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ 的乾膜上。

然後，以 550°C 的溫度於無氧並含硒蒸氣的氣氛下進行鍛燒 20 分鐘，使得 $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ 的乾膜及 CuGaSe_2 的乾膜形成光吸收層。

此處藉由 X 光繞射分析儀 (X-ray Diffractometer, XRD) 分析與比較未塗佈 CuGaSe_2 (調控前驅物) 而形成之光吸收層與塗佈有 CuGaSe_2 而形成之光吸收層的特性。請參照第 3 圖，其繪示未塗佈 CuGaSe_2 而形成之光吸收層與塗佈有 CuGaSe_2 而形成之光吸收層的 XRD 圖。於第 3 圖中，未塗佈 CuGaSe_2 而形成之光吸收層的晶面 $[112]/[103]$ 的最大繞射峰所對應的繞射角度約為 26.85° ，且塗佈有 CuGaSe_2 而形成之光吸收層的晶面 $[112]/[103]$ 的最大繞射峰所對應的繞射角度約為 27.07° 。因此，由上述的結果可得知，塗佈有 CuGaSe_2 而形成之光吸收層具有較高的 Ga/In 比值，使得光吸收層的晶面 $[112]/[103]$ 之最大繞射峰所對應的繞射角度係往高角度偏移而大於 26.7° 。

之後，依序形成緩衝層、視窗層、導電層及導線於光吸收層上，以完成太陽能電池結構之製作。此處的緩衝層例如是硫化鎘、視窗層例如是氧化鋅，導電層例如是鋁氧化鋅 (AZO)。經過太陽能電池結構之量測可得知，具有塗佈有 CuGaSe_2 而形成的光吸收層的太陽能電池結構的開路電壓 (V_{oc}) 係為 0.53V。相較之下，具有未塗佈 CuGaSe_2 而形成的光吸收層的太陽能電池結構的開路電壓係為

0.39V。也就是說，本實施例之太陽能電池結構的光電轉換效率係藉由以兩層前驅物製造光吸收層之方法來有效地提升。

本發明上述實施例所揭露之光吸收層之製造方法及應用其之太陽能電池結構，其以濕式塗佈調控前驅物於底層前驅物上，且進行熱處理，以形成光吸收層。如此一來，本實施例之光吸收層的組成係可均勻地分佈，以提高應用光吸收層之太陽能電池結構的光電轉換效率。另外，由於本實施例中之調控前驅物例如是為奈米漿料之形式，因此，調控前驅物在厚度上的控制係相當地容易。此外，化合物前驅物之熱安定性高於金屬前驅物，使得進行熱處理之步驟後所形成之光吸收層的組成較易於控制。再者，以金屬氧化物作為調控前驅物所形成之光吸收層往往容易在高溫處理後有金屬氧化物殘留的情況。相較之下，本實施例之光吸收層係可有效地避免金屬氧化物殘留的情況。

綜上所述，雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明。本發明所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾。因此，本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

第 1 圖繪示根據本發明一較佳實施例之太陽能電池結構之示意圖。

第 2 圖繪示根據本發明一較佳實施例之光吸收層之

製造方法的流程圖。

第 3 圖繪示未塗佈 CuGaSe_2 而形成之光吸收層與塗佈有 CuGaSe_2 而形成之光吸收層的 XRD 圖。

【主要元件符號說明】

100：太陽能電池結構

110：基板

120：金屬層

130：光吸收層

140：緩衝層

150：視窗層

160：導電層

170：導線

S201~S203：流程步驟

七、申請專利範圍：

1. 一種光吸收層之製造方法，包括：

濕式塗佈一調控前驅物於一底層前驅物上，該調控前驅物的能隙係大於該底層前驅物的能隙，該調控前驅物係為一 I-III-VI 族化合物，且該 I-III-VI 族化合物的組成範圍係為 $\text{Cu}_a(\text{In}_{1-b-c}\text{Ga}_b\text{Al}_c)(\text{Se}_{1-d}\text{S}_d)_2$ ， $0 < a$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 < b+c \leq 1$ ，且 $0 \leq d \leq 1$ ；以及

進行熱處理，使得該底層前驅物及該調控前驅物係形成一光吸收層。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光吸收層之製造方法，其中該底層前驅物係為一 I-III-VI 族硒化物。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之光吸收層之製造方法，其中該調控前驅物的厚度係為 1~3000 奈米 (nm)。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之光吸收層之製造方法，其中該調控前驅物的粒徑係大於或等於 1 奈米。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之光吸收層之製造方法，其中進行熱處理之該步驟的溫度係為 300~700°C。

6. 一種太陽能電池結構，包括：

一基板；

一金屬層，配置於該基板上；

一光吸收層，配置於該金屬層上，該光吸收層係以下述之步驟製成，包括：

濕式塗佈一調控前驅物於一底層前驅物上，該調控前驅物的能隙係大於該底層前驅物的能隙，該調控前驅物係為一 I-III-VI 族化合物，且該 I-III-VI 族化合物

的組成範圍係為 $\text{Cu}_a(\text{In}_{1-b-c}\text{Ga}_b\text{Al}_c)(\text{Se}_{1-d}\text{S}_d)_2$ ， $0 < a$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0 < b+c \leq 1$ ，且 $0 \leq d \leq 1$ ；以及

進行熱處理，使得該底層前驅物及該調控前驅物係形成該光吸收層；

一緩衝層，配置於該光吸收層上；

一視窗層，配置於該緩衝層上；

一導電層，配置於該視窗層上；以及

複數個導線，配置於該導電層上。

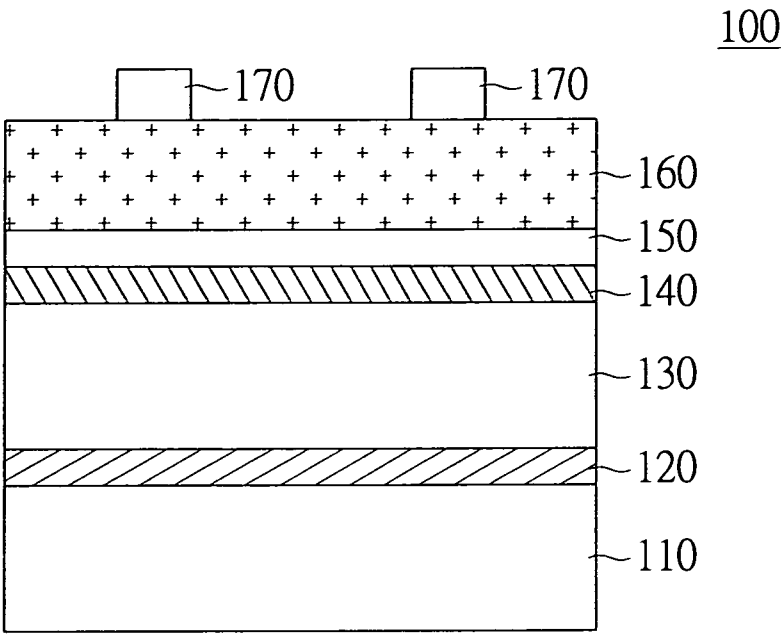
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之太陽能電池結構，其中該光吸收層的晶面 $[112]/[103]$ 之最大繞射峰所對應的繞射角度係大於 26.7° 。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述之太陽能電池結構，其中該底層前驅物係為一 I-III-VI 族硒化物。

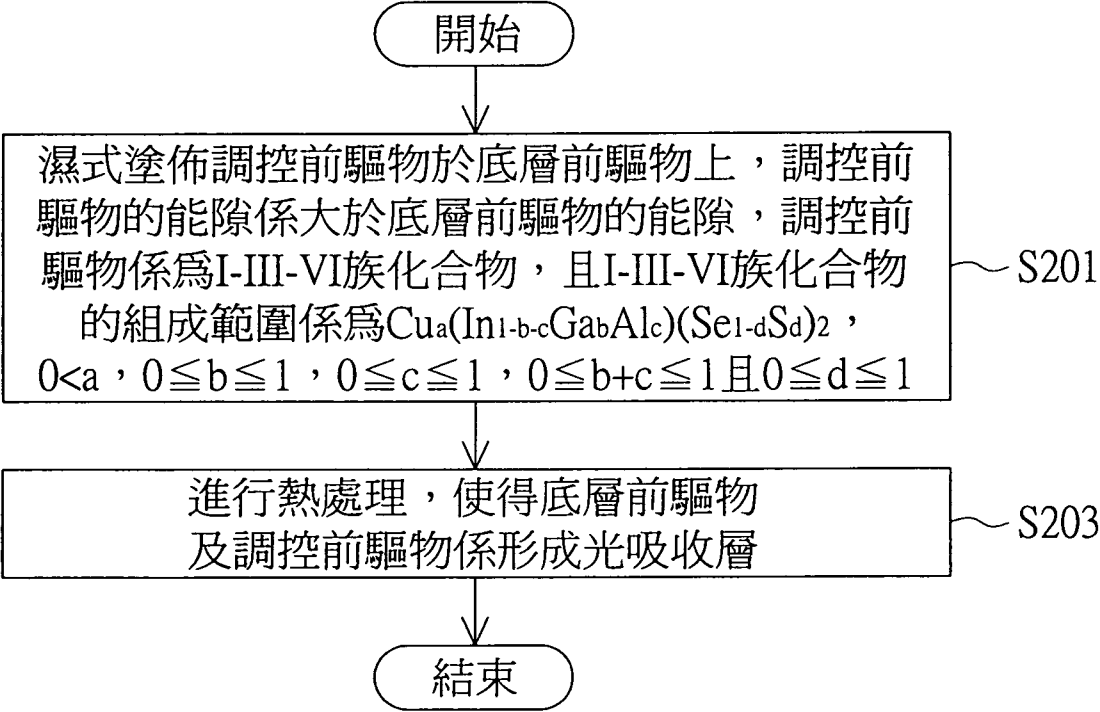
9. 如申請專利範圍第 6 項所述之太陽能電池結構，其中該調控前驅物的厚度係為 1~3000 奈米 (nm)。

10. 如申請專利範圍第 6 項所述之太陽能電池結構，其中該調控前驅物的粒徑係大於或等於 1 奈米。

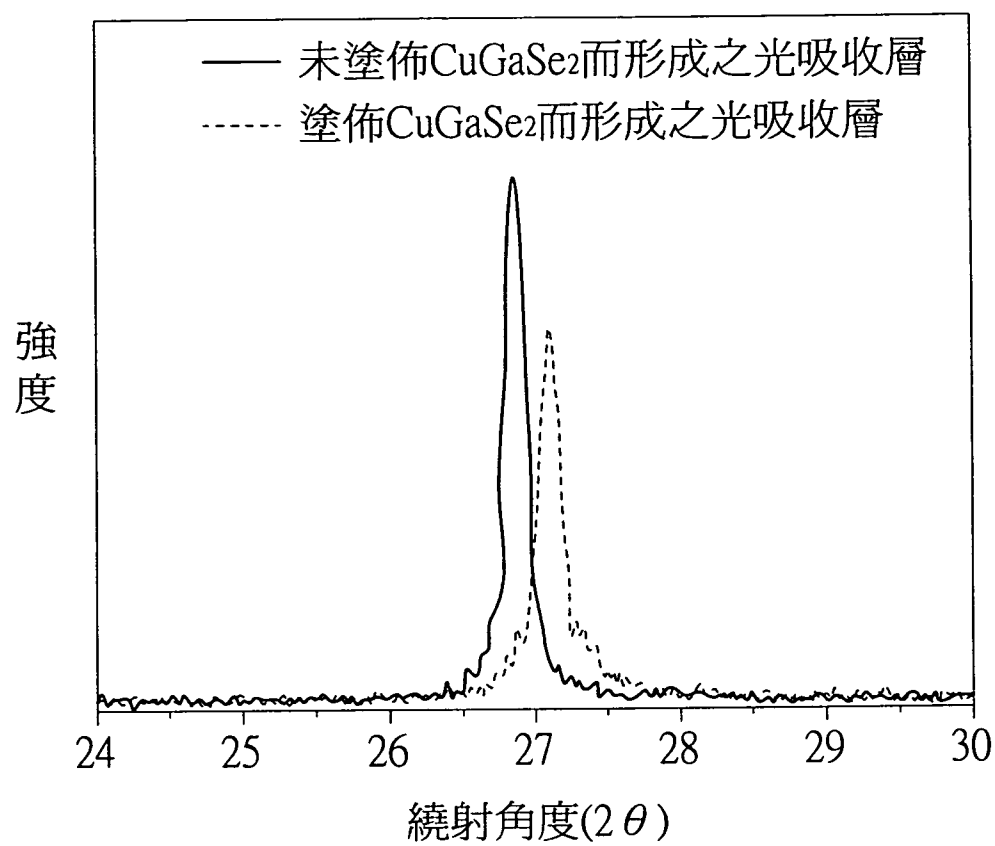
11. 如申請專利範圍第 6 項所述之太陽能電池結構，其中進行熱處理之該步驟的溫度係為 $300\sim 700^\circ\text{C}$ 。



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖