



(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 I538235 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：101108131

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 09 日

(51)Int. Cl. : H01L31/042 (2014.01) H01L31/18 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/19 世界智慧財產權組織 PCT/IB2011/000857

(71)申請人：弗里松股份有限公司(瑞士) FLISOM AG (CH)

瑞士

安培公司(瑞士) EMPA (CH)

瑞士

(72)發明人：奇里拉 亞里恩 CHIRILA, ADRIAN (CH)；提瓦瑞 約提亞 TIWARI, AYODHYA NATH(CH)；畢洛奇 派翠克 BLOESCH, PATRICK (CH)；西協四郎 NISHIWAKI, SHIRO (JP)；布雷莫 大衛 BREMAUD, DAVID (CH)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 2010/248420A1

US 2011/073186A1

審查人員：林弘恩

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：9 共 54 頁

(54)名稱

薄膜光伏打裝置及製造方法

THIN-FILM PHOTOVOLTAIC DEVICE AND FABRICATION METHOD

(57)摘要

一種製造薄膜光伏打裝置(100)之方法，該裝置包含沉積在背面接觸層(120)上之光伏打 Cu(In,Ga)Se₂ 或相當的 ABC 吸收劑層(130)，諸如 ABC₂ 層，該方法特徵在於包含至少 5 個沉積步驟，其中在至少一個 C 元素存在於一或多個步驟中的情況下成對的第三及第四步驟是連續可重複的。在第一步驟中，至少一種 B 元素被沉積，在第二步驟中接著以沉積速率比率 A_r/B_r 沉積 A 及 B，在第三步驟中以低於先前之比率 A_r/B_r 沉積，在第四步驟中以高於先前之比率 A_r/B_r 沉積，且在第五步驟中僅沉積 B 元素以獲得全部經沉積元素之最終比率 A/B。所得之光伏打裝置特徵在於由曝光面開始，該光伏打裝置(100)之吸收劑層(130)包含逐漸降低 Ga/(Ga+In)比率之第一區(501)，緊接之逐漸增加 Ga/(Ga+In)比率之第二區(502)，其中在該第二區(502)之曝光半面上 Ga/(Ga+In)之增加不到 0.15 且含有至少一隆起(hump)。

A method to fabricate thin-film photovoltaic devices (100) comprising a photovoltaic Cu(In,Ga)Se₂ or equivalent ABC absorber layer (130), such as an ABC₂ layer, deposited onto a back-contact layer (120) characterized in that said method comprises at least five deposition steps, wherein the pair of third and fourth steps are sequentially repeatable, in the presence of at least one C element over one or more steps. In the first step at least one B element is deposited, followed in the second by deposition of A and B elements at a deposition rate ratio A_r/B_r, in the third at a ratio A_r/B_r lower than the previous, in the fourth at a ratio A_r/B_r higher than the previous, and in the fifth depositing only B elements to achieve a final ratio A/B of total deposited elements. The resulting photovoltaic devices are characterized in that, starting from the light-

exposed side, the absorber layer (130) of the photovoltaic devices (100) comprises a first region (501) of decreasing Ga / (Ga + In) ratio, followed by a second region (502) of increasing Ga / (Ga + In) ratio where over the light-exposed half side of the second region (502) the value of Ga / (Ga + In) increases by less than 0.15 and contains at least one hump.

指定代表圖：

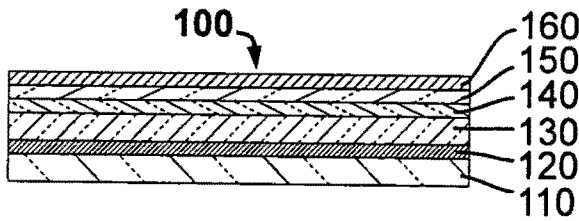


圖 1

- 符號簡單說明：
- 100 . . . 光伏打電池或模組
 - 110 . . . 基板
 - 120 . . . 導電層
 - 130 . . . 半導光伏打層
 - 140 . . . 半導緩衝層
 - 150 . . . 前面接觸導電氧化物層
 - 160 . . . 前面接觸金屬化之柵極軌跡

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101108131

※申請日：101 年 03 月 09 日

※IPC 分類：

H01L 31/42 2006.01

一、發明名稱：(中文／英文)

H01L 31/42 2006.01

薄膜光伏打裝置及製造方法

Thin-film photovoltaic device and fabrication method

二、中文發明摘要：

一種製造薄膜光伏打裝置 (100) 之方法，該裝置包含沉積在背面接觸層 (120) 上之光伏打 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 或相當的 ABC 吸收劑層 (130)，諸如 ABC_2 層，該方法特徵在於包含至少 5 個沉積步驟，其中在至少一個 C 元素存在於一或多個步驟中的情況下成對的第三及第四步驟是連續可重複的。在第一步驟中，至少一種 B 元素被沉積，在第二步驟中接著以沉積速率比率 A_r/B_r 沉積 A 及 B，在第三步驟中以低於先前之比率 A_r/B_r 沉積，在第四步驟中以高於先前之比率 A_r/B_r 沉積，且在第五步驟中僅沉積 B 元素以獲得全部經沉積元素之最終比率 A/B。所得之光伏打裝置特徵在於由曝光面開始，該光伏打裝置 (100) 之吸收劑層 (130) 包含逐漸降低 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 比率之第一區 (501)，緊接之逐漸增加 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 比率之第二區 (502)，其中在該第二區 (502) 之曝光半面上 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 之增加不到 0.15 且含有至少一隆起 (hump)。

三、英文發明摘要：

A method to fabricate thin-film photovoltaic devices (100) comprising a photovoltaic $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ or equivalent ABC absorber layer (130), such as an ABC_2 layer, deposited onto a back-contact layer (120) characterized in that said method comprises at least five deposition steps, wherein the pair of third and fourth steps are sequentially repeatable, in the presence of at least one C element over one or more steps. In the first step at least one B element is deposited, followed in the second by deposition of A and B elements at a deposition rate ratio A_r/B_r , in the third at a ratio A_r/B_r lower than the previous, in the fourth at a ratio A_r/B_r higher than the previous, and in the fifth depositing only B elements to achieve a final ratio A/B of total deposited elements. The resulting photovoltaic devices are characterized in that, starting from the light-exposed side, the absorber layer (130) of the photovoltaic devices (100) comprises a first region (501) of decreasing $\text{Ga} / (\text{Ga} + \text{In})$ ratio, followed by a second region (502) of increasing $\text{Ga} / (\text{Ga} + \text{In})$ ratio where over the light-exposed half side of the second region (502) the value of $\text{Ga} / (\text{Ga} + \text{In})$ increases by less than 0.15 and contains at least one hump.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

100：光伏電池或模組

110：基板

120：導電層

130：半導光伏打層

140：半導緩衝層

150：前面接觸導電氧化物層

160：前面接觸金屬化之柵極軌跡

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】

本發明係關於藉由薄膜沉積製造之太陽能電池及／或光伏打裝置及更特別地關於在硫族化合物半導體或 ABC 半導化合物之吸收劑層中元素的深度分布。

【先前技術】

光伏打裝置通常被了解成光伏打電池或光伏打模組。光伏打模組一般包含互連光伏打電池陣列。

光伏打裝置及／或光伏打電池之製造方法包括例如將半導體材料切成晶圓。光伏打裝置之另一製造方法包括將半導體材料沉積在基板上成為薄膜。薄膜光伏打裝置之製造比從晶圓製造光伏打裝置之方法具成本效率。成本效率之增加不僅是因製造期間材料及能量之節省，也是因在增加裝置之光伏打轉換效率上之技術的進步。本揭示係關於使用相對低成本及低基板溫度之方法製造薄膜光伏打裝置，該裝置具有比在類似基板溫度程度上製造之先前技藝之薄膜裝置高的光伏打效率。對於特定電能輸出而言，光伏打裝置成本的降低是擴展其商業化的主要動力且有助於降低化石燃料燃燒所致之排放。另外，增加光伏打裝置轉換效率使每單位面積有更高電能輸出且因此對於特定輸出能量而言有更低材料及設備成本。

薄膜光伏打裝置一般藉由將材料層沉積在基板上製造。鑒於簡化之功能觀點，材料層可以由一種可能被緩衝層

塗覆之光伏打吸收劑層所代表，此種組合物被夾合在至少二個導電層之間。本揭示係關於光伏打裝置，其含有通常以 ABC 硫族化合物為底質之吸收劑層，諸如 ABC_2 黃銅礦材料，其中 A 示如在國際純粹與應用化學聯合會（International Union of Pure and Applied Chemistry）所定義之化學元素週期表 11 族中之元素，包括 Cu 及 Ag，B 示週期表 13 族中之元素，包括 In、Ga 及 Al，且 C 示週期表 16 族中之元素，包括 S、Se 及 Te。 ABC_2 材料實例是 $Cu(In,Ga)Se_2$ 半導體，也已知是 CIGS。該揭示也關於呈四元、五元、或多元材料型之該一般 ABC 三元組成物（諸如 $Cu_xIn_ySe_z$ 或 $Cu_xGa_ySe_z$ ）的變化型（諸如 $Cu_x(In,Ga)_y(Se,S)_z$ 、 $Cu_x(In,Al)_ySe_z$ 、 $Cu_x(Zn,Sn)_ySe_z$ 、 $Cu_x(Zn,Sn)_y(Se,S)_z$ 或 $(Ag,Cu)_x(In,Ga)_ySe_z$ ）。

本揭示提供一種在相對低基板溫度（低於 600°C ）下製造光伏打裝置的方法。彼特別有利於製造以塑膠基板或金屬箔為基底之可撓光伏打裝置。本揭示也提供在該吸收劑層中具有半導體元件之新穎特徵深度分布的裝置。

可以使用多種方法（諸如氣相沉積、濺射、印刷、離子束或電鍍）製造薄膜 ABC 或 ABC_2 光伏打裝置之光伏打吸收劑層。最普遍之方法是基於在真空室內，一般使用多重材料蒸發源之氣相沉積或共蒸發。美國專利 4,335,266 描述從 I-III-VI₂ 黃銅礦化合物形成薄膜太陽能電池的方法且通常被認為是製造 ABC_2 光伏打裝置技藝之里程碑。更

近的先前技藝係在美國專利 5,441,897 中提供，其提供一種 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{Se},\text{S})_2$ 薄膜太陽能電池之 2 或 3 步驟製造方法。美國專利 6,258,620 則藉由在沉積方法開始時使用不同材料原子比率且可能地提供更多材料沉積步驟以構成先質層而另外對上述三步驟方法有貢獻，該先質層稍後藉由在基本高於基板溫度下加熱經沉積之材料而轉變成吸收劑層。

雖然一些先前技藝已能製造轉換效率係與更普遍之矽晶圓技術看齊的光伏打裝置，薄膜之高效率迄今已藉由使用高溫沉積方法（一般約 600°C ）獲得。本揭示因此描述一種方法，其具有使高效率光伏打裝置也能在實質較低之沉積溫度下（一般在 350°C 至 550°C ）製造的優點。本揭示也描述此種光伏打裝置之特性。

【發明內容】

本發明解決高效率薄膜光伏打裝置（特別是可撓光伏打裝置，及更精確地在諸如低於 600°C 之相對低基板溫度下製造之裝置）的製造問題。以下，使用 ABC 以代表三元、四元、五元或多元材料形式之 ABC 或 ABC_2 半導體化合物。

本發明之目的是要提供多種方法以改良光伏打裝置之製造以及該裝置之光轉化效率及因此改良所製造之光伏打裝置之特徵，如在以下段落中所指明的。

在藉由沉積 ABC 半導體化合物在基板上所製造之薄

膜光伏打裝置領域中的一般問題是需要約 600°C 之高溫以製造具有足夠高伏打轉換效率以與基於矽晶圓之裝置抗衡之裝置。在薄膜沉積期間基板溫度愈高，所需能量愈大。因此，本發明目的是要提供一種在較低溫度及能量程度下製造 ABC 光伏打裝置的方法，該裝置之光伏打轉換效率不僅與在該高溫下所製造之薄膜裝置相當，也與基於矽晶圓之裝置相當。

在薄膜光伏打裝置製造領域中及特別地在 ABC 薄膜光伏打裝置製造領域中的另一問題是：高溫沉積方法限制使 ABC 半導體可沉積於其上之基板材料的種類。因此沉積方法受限於經過該方法期間在高溫下將不受破壞之材料。因此，本發明之另一目的是要提供一種在更多種基板（諸如可撓塑膠基板）上製造高效率 ABC 薄膜光伏打裝置的方法。利用本方法使此目的變為可能，因為有在 350°C 至 550°C 之間之較低的 ABC 半導體沉積溫度。

在薄膜光伏打裝置製造領域中的另一問題是：來自某些基板（諸如金屬基板）之材料可以基板元素或雜質污染經沉積之半導體薄膜。避免此種污染的方法是以阻障層（諸如 Al_xO_y 、 Si_xN_y 或 Si_xO_y ）塗覆該基板。然而該阻障層可含有針孔（pinholes），這將引發一些半導體薄膜的殘留污染。在阻障層中針孔的發生是與基板粗糙度相關。金屬基板一般必須在塗覆阻障層之前進行表面處理，諸如平滑化或拋光。另外，在沉積期間，本發明方法之相對低溫度導致非所欲之雜質擴散的降低且可在該光伏打吸收劑層

沉積之前使該方法能省略阻障層沉積步驟。因此本發明之另一目的是要避免污染、粗糙度困難性及與金屬基板相關之處理費用，由於相對低溫（低於 550°C ）之沉積方法能使用非污染性且極平滑基板材料（諸如塑膠）。

在高效率光伏打模組製造領域中的另一問題是：模組係由個別的光伏打電池（諸如矽電池或在玻璃上之薄膜電池）組合成。此組件需要在數個製造線階段上分批加工，此與滾筒對滾筒製造技術相比是更昂貴的。另外，因為最高效率薄膜裝置係在高溫下且大抵在剛性玻璃基板上製造，彼本身並不適於滾筒對滾筒之製造。在滾筒對滾筒製造中以連續網狀物形式被使用之金屬基板的優點是：彼使材料沉積期間相對高基板溫度（高於 550°C ）成為可能，但代價是要有前述之表面處理。因此，本發明之另一目的是要提供一種使在低成本及低能量下高效率光伏打裝置之滾筒對滾筒製造成為可能的方法。

本發明之特別目的是要提供高效率太陽能裝置，由於經改良之光伏打吸收劑層品質及轉換效率，如在以下段落中所指明的。

在藉由沉積黃銅礦或硫族化合物半導體吸收劑層在基板上以製造薄膜光伏打裝置領域中的普遍問題是：藉由在該光伏打半導體層中晶體顆粒尺寸及圖形所示之在該結晶結構中之缺陷及不規則性可使光伏打轉換率變差。在曝光面上之半導體層厚度之第一微米內的該結晶結構對於高伏打轉換效率是特別重要的。由於在低溫下形成該半導體層使

缺陷及不規則性更頻繁地發生。因此，本發明之目的是要提供太陽能裝置，其在曝光面上之半導體層厚度的約第一微米中具有結晶結構，這對於高的光伏打轉換效率而言是可取的，雖然其係在相對低溫（ 550°C 以下）被製造。

在導致上述問題之領域中的其他問題是：電載體可在該半導體層內再結合且因此降低該光伏打裝置之光伏打轉換效率。因此，本發明之另一目的是要提供在低溫下所製造之太陽能裝置，其具有較少之電荷載體再結合且因此與在實質較高溫度（亦即 600°C ）下製造之光伏打裝置相比，有相當之填充因數及開路電壓。

在該領域中之另一問題是要設計該吸收劑層中元素的深度分布或變化（grading），以使所產生之電流及電壓之間的取捨最佳化，而使轉換效率最大化。因此，本發明方法之另一目的是要提供該吸收劑層中元素之深度分布或變化而獲得在低溫（ 350°C 至 550°C 之間）製造之高效率太陽能裝置。

然而，在該領域之其他問題是要獲得一種配合隨後所沉積之層的吸收劑表面。因此，本發明之方法的其他目的是要提供吸收劑層，其表面及界面性質（諸如平滑性及能帶隙排列（bandgap alignment））配合隨後所沉積之層者。

然而，在該領域中之另一問題是要設計用於薄膜光伏打裝置之層，其中該層具有配合的熱膨脹係數。配合的熱膨脹係數對於良好層黏合、及持續且長期的光伏打轉換效

率，特別是在可撓光伏打裝置製造時，是重要因數。另外，較低之製造溫度可降低與橫越光伏打裝置層的熱膨脹係數之變化相關的問題。

簡言之，本發明係關於一種製造包含沉積在背面接觸層上之光伏打 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 或相等的 ABC 或 ABC_2 吸收劑層的薄膜光伏打裝置的方法，其特徵在於該方法包含至少 5 個沉積步驟，其中在一或多個步驟過程中至少一種 C 元素的存在下，第 3 及第 4 二步驟是連續可重複的。在第 1 步驟中，沉積至少一種 B 元素，接著在第 2 步驟中以沉積速率比率 A_r/B_r 沉積 A 及 B 元素，在第 3 步驟中以比先前低之比率 A_r/B_r 沉積，在第 4 步驟中以比先前高之比率 A_r/B_r 沉積，且在第 5 步驟中僅沉積 B 元素以達到總沉積元素之最終比率 A/B 。所得之光伏打裝置特徵在於由曝光面開始，該光伏打裝置 (100) 之吸收劑層 (130) 包含逐漸降低 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 比率之第一區 (501)，緊接之逐漸增加 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 比率之第二區 (502)，其中在該第二區 (502) 之曝光半面上 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 之增加不到 0.20 且含有至少一隆起 (hump)。

更詳細地，本發明係關於一種用於薄膜光伏打裝置之至少一種吸收劑層的製造方法，該吸收劑層係由包括 ABC 硫族化合物材料之四元、五元或多元變化型的 ABC 硫族化合物材料組成，其中 A 示如在國際純粹與應用化學聯合會所定義之化學元素週期表 11 族中之元素，包括 Cu 及 Ag，B 示週期表 13 族中之元素，包括 In、Ga 及 Al，且 C

示週期表 16 族中之元素，包括 S、Se 及 Te。

將該吸收劑層沉積在藉由基板所負載之背面接觸層上

。

本發明方法包含以下連續步驟 (s_1) 至 (s_5)，其中二步驟 ($s_{3,r}$) 及 ($s_{4,r}$) 執行至少一次且可連續重複 0 至 R 次，其中 r 是識別該等連續步驟 ($s_{3,r}$) 及 ($s_{4,r}$) 之重複次數的指標，其具有 0 至 R 的值，且其中在步驟 (s_2) 至 (s_5) 中基板之溫度高於 350°C 。該等連續步驟 (s_1) 至 (s_5) 是：

s_1 . 將至少一種 B 元素沉積在該基板之背面接觸層上，其量大於 10% 且小於 90% 之在該沉積方法結束時所需之 B 元素總量，B 元素之此種沉積係在至少一種 C 元素之存在下完成；

s_2 . 在與至少一種 B 元素結合及至少一種 C 元素存在下沉積起初量之至少一種 A 元素，而元素 A 及 B 之原子沉積速率比率 A_r/B_r 係使：

- $A_r/B_r > 1$ ，及

- 在步驟 (s_2) 結束時總沉積之元素 A 及 B 的原子比率 A/B 是：

$$(1/(3+2R))^2 < A/B < 1.0;$$

$s_{3,r}$. 在與至少一種 B 元素結合及至少一種 C 元素存在下沉積至少一種 A 元素，而元素 A 及 B 之原子沉積速率比率 A_r/B_r 係使：

- A_r/B_r 比率比先前步驟中之 A_r/B_r 少 1/1.2 倍，及

- 在步驟 ($s_{3,r}$) 結束時總沉積之元素 A 及 B 的原子比率 A/B 是： $\left(\left(2+2r \right) / \left(3+2R \right) \right)^2$
 $<A/B < 1+3 \left(\left(1+2r \right) / \left(2+2R \right) \right)^{1/2}$;

$s_{4,r}$. 在與至少一種 B 元素結合及至少一種 C 元素存在下沉積至少一種 A 元素，而元素 A 及 B 之原子沉積速率比率 A_r/B_r 係使：

- A_r/B_r 比率在先前步驟中之 A_r/B_r 多至少 1.2 倍，及

- 在步驟 ($s_{4,r}$) 結束時總沉積之元素 A 及 B 的原子比率 A/B 是： $\left(\left(3+2r \right) / \left(3+2R \right) \right)^2$
 $<A/B < 1+3 \left(\left(1+r \right) / \left(1+R \right) \right)^{1/2}$;

s_5 . 在至少一種 C 元素存在下沉積另外量之至少一種 B 元素在部分完成之吸收劑層上，藉此在步驟 (s_5) 結束時，將總沉積之元素 A 及 B 的原子比 A/B 改變成：

$$0.6 < A/B < 0.99 .$$

在步驟 (s_1) 、 (s_2) 、 ($s_{3,r}$) 、 ($s_{4,r}$) 、 及 (s_5) 之任一步驟之前，之間或之後，至少一種 C 元素可能被添加至該吸收劑層。

對於步驟 (s_2) 、 ($s_{3,r}$) 、 ($s_{4,r}$) 、 及 (s_5) 而言，基板溫度較佳是高於 350°C 且低於 550°C 。再者，在步驟 (s_1) 中材料沉積點的基板溫度較佳是高於 200°C 且低於 450°C ，然後在步驟 (s_2) 、 ($s_{3,r}$) 、 及 ($s_{4,r}$) 之任一步驟或結合步驟期間增加至達到高於 350°C 且低於 550

°C 之溫度。然而較佳地，在步驟 (s_1) 中材料沉積點的基板溫度較佳是約 350°C，然後在步驟 (s_2) 中增加至於步驟 ($s_{3,r}$) ($r=0$) 中約 450°C；然後維持實質固定直至步驟 ($s_{4,r}$) 及 (s_5) 結束，其中 $r=R$ 。

可以使用該方法以製造 ABC 材料，其中 A 示元素 Cu，B 示元素 In 及 / 或 Ga，且 C 示元素 Se。

當所沉積之 B 元素包含 Ga 時，經過步驟 (s_2)、($s_{3,r}$) 及 ($s_{4,r}$) 所沉積之 Ga 的總量有利地是佔經過整個方法所沉積之 Ga 總量的 10% 至 50%，且經過步驟 ($s_{3,r}$) 所沉積之 Ga 的總量是佔經過整個方法所沉積之 Ga 總量的 10% 至 25%。

在一些具體例中，沉積步驟 (s_1) 至 (s_5) 對應於以下各別步驟順序之材料沉積速率，誤差在 $\pm 20\%$ 內，

- s_1 . 以 3.5 埃 / 秒之速率沉積 In 且開始以 1.1 埃 / 秒且逐漸減少至 0.95 埃 / 秒之速率沉積 Ga；
- s_2 . 以 2.1 埃 / 秒之速率沉積 Cu，以 0.15 埃 / 秒之速率沉積 In，且以 0.15 埃 / 秒之速率沉積 Ga；
- $s_{3,0}$. 以 2.1 埃 / 秒之速率沉積 Cu，以 0.15 埃 / 秒之速率沉積 In，且以 0.6 埃 / 秒之速率沉積 Ga；
- $s_{4,0}$. 以 2.1 埃 / 秒之速率沉積 Cu，以 0.15 埃 / 秒之速率沉積 In，且以 0.15 埃 / 秒之速率沉積 Ga；
- s_5 . 以 0.9 埃 / 秒之速率沉積 In，且開始以 0.35 埃 / 秒且逐漸增加至 0.45 埃 / 秒之速率沉積 Ga。

連續步驟 (s_1) 至 (s_5) 之後可以接著另一步驟，其

中至少一種 B 元素係在至少一種 C 元素之存在下，在低於 350℃ 溫度下沉積以致沉積少於 100 奈米厚之補充層。

藉由以下任何一者將鹼元素提供給該吸收劑層：該基板、該背面接觸層及／或在該吸收劑層沉積期間及／或之後所沉積之含鹼先質。

本發明之其他方面是一種薄膜光伏打裝置，其包含藉由上列方法可得之至少一個吸收劑層。

本發明也關於包含可撓基板及吸收劑層之薄膜光伏打裝置，其特徵在於該吸收劑層係由如以上定義之 ABC 硫族化合物材料組成，其中該 ABC 硫族化合物材料包含 In 及 Ga 元素，其中橫越該吸收劑層厚度之實質平滑的 $Ga/(Ga+In)$ 比率數據的組成分析形成 $Ga/(Ga+In)$ 比率曲線，其中由該吸收劑層之曝光面開始，該 $Ga/(Ga+In)$ 比率曲線包含至少二區，其包含：

- a. 逐漸減低 $Ga/(Ga+In)$ 比率之前面變化區，其中該前面變化區之曝光面具有少於 0.5 之 $Ga/(Ga+In)$ 值且其中在該前面變化區中 $Ga/(Ga+In)$ 值之幅度是少於 0.25 且大於 0.1；
- b. 整體逐漸增加 $Ga/(Ga+In)$ 比率之背面變化區，其與該前面變化區接鄰且位於該前面變化區及與該曝光面相反之該吸收劑層的背面之間，其中：

(i) 在該背面變化區之曝光半面上 $Ga/(Ga+In)$ 值增加不超過 0.20；

(ii) 該背面變化區之曝光半面包含至少一局部增

加或減少 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 比率之隆起，該隆起在 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 比率曲線（500）中之二個轉折點之間。

在此種裝置中，該吸收劑層一般包含 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ 。

並且，該吸收劑層厚度較佳是 0.5 微米至 4.0 微米。

在此裝置中，填充因數（其定義為在最大能量點之電壓與電流的乘積除以開路電壓與短路電流之乘積）在 120K 至 300K 之溫度間基本固定在大於 0.6 之填充因數值。

再者，由該（220）/（240）轉折點之 X 光繞射強度對 2θ 散射角度之曲線的底部測量，在 1/4 最大值上的全寬是少於 0.6° 。在此及在隨後實例中所用之 X 光繞射系統是 Siemens D-5000，其設定成 Bragg-Brentano 模式，利用 0.02° 之分階大小（step size），30 秒之分階時間（step time），1 毫米之狹縫寬度，40 千伏特之電壓，及 37 毫安培之電流。所用之線是分別具有 1.54060 埃及 1.54439 埃波長之 $\text{Cu K}-\alpha-1$ 及 $\text{Cu K}-\alpha-2$ 。

該裝置可包含具有在測試條件下大於 16% 之光伏打轉換效率的光伏打電池，精於此技藝者已知該測試條件為標準測試條件，定義為 1,000 瓦／平方公尺輻照度、AM 1.5G 之太陽光譜及 25°C 之操作電池溫度。

該裝置基板可以是任何的聚醯亞胺、經塗覆之聚醯亞胺、不鏽鋼、經塗覆之不鏽鋼、低碳鋼、經塗覆之低碳鋼

、鋁、經塗覆之鋁、玻璃、或陶瓷材料之任一者。

本發明之特徵有利地解決在薄膜光伏打裝置製造領域中及更特別地在此種裝置之吸收劑層製造中的數項問題，亦即：

- 包含至少 5 階段之多階段方法使能製造高效率伏打裝置所需之有利的前面及背面變化的 ABC 吸收劑層組成物。該方法有利地加括弧詳述所需之組成比率且提供二個可重複步驟以有利地導引該方法之精細調節。
- 該方法係經特別設計以供 350°C 至 550°C 之相對低沉積溫度且因此特別有利於在諸如塑膠或可撓箔上之沉積。
- 該方法包含多個步驟，其中在經沉積之 B 元素中 Ga 的量相對 In 的量係經增加，以致有利地生成關於製造高效光伏打裝置所需之組成變化。
- 該方法有利地加括弧詳述用於例示之沉積順序的材料通量比率，該沉積順序係關於在相對低沉積溫度下製造高效率光伏打裝置。
- 該方法也有利地能沉積少於 100 奈米厚之另一 B 材料層。
- 該方法一般將以源於多種來源（諸如基板、背面接觸層或鹼性先質）之鹼性材料之添加來補足，以致有利地增加所得裝置之光伏打轉換效率。
- 該方法也可有利地在滾筒對滾筒製造設備內進行，

其中該基板安裝在輸送滾筒與捲取滾筒之間且將被安放以供具有多種有利製造優點之沉積。

- 所得之薄膜光伏打裝置包含可撓基板及由包含 In 及 Ga 元素之 ABC 硫屬化合物材料組成的吸收劑層。
橫越該吸收劑層厚度之組成分析顯出一種 $Ga/(Ga+In)$ 比率曲線，此曲線對於光伏打轉化效率是有利的，因為彼含有在特定界線間發展之有利的前面及背面變化區且其中該背面變化區包含至少一個局部增加或減少 $Ga/(Ga+In)$ 比率之隆起。
- 該裝置可有利地包含由 $Cu(In,Ga)Se_2$ 組成之吸收劑層。
- 該裝置可有利地藉由一組非侵入性分析（諸如在 120K 至 300K 之操作溫度範圍的填充因數測量及在進行該吸收劑層組成之非侵入性測量之前的 X 光繞射強度）測試以決定該裝置是否依照該方法製造。
- 該裝置是特別有利的，因為彼包含至少一個光伏打電池，其在藉由 1,000 瓦／平方公尺、AM 1.5G 之太陽光譜及 25℃ 之電池溫度所定義之測試條件下光伏打轉換效率大於 16%。

該裝置有利地在廣範圍之可撓或剛性基板上製造，諸如在聚醯亞胺、經塗覆之聚醯亞胺、不鏽鋼、經塗覆之不鏽鋼、低碳鋼、經塗覆之低碳鋼、鋁、經塗覆之鋁、玻璃或陶瓷材料上。

【實施方式】

105年01月08日(修正)劃線(頁本)

具有與圖 1 中所呈現者類似剖面的光伏打電池的例示具體例係使用圖 2 至 4 中所呈現之方法製造。使用本發明之方法所製造的光伏打電池的例示具體例顯現出所謂之材料分布標示。該材料分布標示係藉由將在圖 1 中所呈現光伏打電池之光伏打吸收劑層中所含的材料深度分布採樣而獲得。例示之材料分布標示在圖 5A 及 5C 中呈現。另外的光伏打性質呈現於圖 6 至 9 中。

圖 1 呈現為光伏打電池或模組形式的光伏打裝置 100 之具體例的剖面。將一系列之材料層沉積在基板 110 上。基板 110 可以是剛性或可撓的且是由多種材料或經塗覆材料組成，諸如玻璃、經塗覆之金屬、經塑膠塗覆之金屬、塑膠、或經塗覆之塑膠（諸如經金屬塗覆之塑膠）。所述之本發明方法對於顯現出相對低玻璃轉換溫度之材料（諸如塑膠）是特別有利的。較佳之可撓基板材料因此可以是聚醯亞胺，因為彼耐受約 350-550℃ 之溫度。工業上可得之聚醯亞胺基板之一般可得的厚度是 7 微米至 150 微米。例示系列的材料層沉積如下。此系列之順序可以逆轉且也包括刻劃操作以劃出電池或模組組件。本描述之目的是要澄清作為本發明之主題的吸收劑層 130 所沉積之環境。

基板 110 一般塗覆至少一導電的背面接觸層 120。也已知為背面接觸層之該導電層或導電層疊合物可以是有多種導電材料，彼之熱膨脹係數（CTE）較佳接近基板 110（其上沉積該導電材料）的 CTE 及隨後沉積於該導電材

料上之其他材料的 CTE。該導電層較佳具有高光學反射比。該導電層較佳不會以化學破壞方式與其它待隨後沉積於其上之材料反應。在一般實行上，背面接觸層 120 在諸如濺射、電沉積、化學氣相沉積、物理氣相沉積、電子束蒸發或噴霧之方法中被沉積且普遍由 Mo 組成，雖然也可有利地使用或包括數種其他材料諸如金屬硫族化合物、鉬硫族化合物、 MoSe_x 、過渡金屬硫族化合物、摻錫之氧化銦 (ITO)、 In_xO_y 、 ZnO_x 、 ZrN_x 、 SnO_x 、 TiN_x 、Ti、W、Ta 及 Nb。

在以下步驟中，將至少一為半導體光伏打層的吸收劑層 130 沉積在該背面接觸層上。吸收劑層 130 之方法、組成、及結構是本發明之主要目的。吸收劑層 130 是由 ABC 材料組成，其中 A 示如在國際純粹與應用化學聯合會所定義之化學元素週期表 11 族中之元素，包括 Cu 及 Ag，B 示週期表 13 族中之元素，包括 In、Ga 及 Al，且 C 示週期表 16 族中之元素，包括 S、Se 及 Te。 ABC_2 材料之實例是 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 半導體，也已知是 CIGS。可以使用多種技術諸如濺射、電沉積、印刷或作為較佳技術之氣相沉積來沉積層 130。層 130 之厚度一般在 1 微米至 4 微米之間，但甚至可以如同 0.5 微米一般地薄。

隨後之步驟一般包括實質透明層之二層疊合物的沉積。第一層疊合物一般包含至少一個所謂之半導體緩衝層 140，其一般具有高於 1.7 eV 之能帶隙 (bandgap)，例如由 CdS 、 In_xS_y 、 ZnS_x 、 GaSe_x 、 In_xSe_y 、 SnO_x 、 ZnO_x 、或



Zn (O, S) 材料組成。第二層疊合物一般包括前面接觸導電氧化物 (TCO) 層 150，例如由諸如摻雜之氧化銦、摻雜之氧化鎵、或摻雜之氧化鋅之材料組成。另外隨意之步驟包括前面接觸金屬化之柵極軌跡 160 的沉積以有利地增加前面接觸導電性，接著抗反射塗層，其一般以沉積層或包封用膜型式提供。

圖 2A 至 4B 是在製造四種光伏打電池具體例之該光伏打吸收劑層沉積期間，基板溫度與材料沉積速率的作圖。圖 2A 至 2C 是觀念作圖，其並不明確說明在該沉積方法之每一步驟 (s_1)、(s_2)、($s_{3,r}$)、($s_{4,r}$)、及 (s_5) 的時間長短。實際上，特別是在工業方法的背景中，精於此技藝之人士將推論：例如藉由增加材料沉積速率或減低光伏打吸收劑層 130 之整體厚度，可以實質縮短該方法時間。依照沉積系統可達到的沉積速率或為要製造對應於該方法規格之光伏打吸收劑層，在圖 3A、3B、4A、4B 所提供之每一沉積步驟的時間因此可被縮短或加長。圖 4A 及 4B 是使精於此技藝且擁有合適設備之人士能製造具有可大於 16% 之光伏打轉換效率之太陽能電池及模組的基線方法的說明性實例。

形成層 130 之 ABC 材料的溫度順序及相對材料沉積速率在圖 2A 至 2C 中說明。圖 2A 是在製造用於一系列光伏打電池具體例的半導光伏打吸收劑層 130 的材料沉積方法期間的基板溫度作圖。圖 2B 是在製造一系列光伏打電池具體例之材料沉積方法期間的相對沉積速率的對應作圖



。基板溫度一般保持在約由連續繪圖 200 之較佳值所指明之溫度，對該方法之某些部份而言，係在高於虛線區段 212 及 214 所述之較低值的溫度下。在圖 2A 中 (s_1)、(s_2)、($s_{3,r}$)、($s_{4,r}$)、及 (s_5) 等部分在時間安排上能與在圖 2B 之基線方法中的步驟 (s_1)、(s_2)、($s_{3,0}$)、($s_{4,0}$)、及 (s_5) 及在圖 2C 中之步驟 (s_1)、(s_2)、($s_{3,0}$)、($s_{4,0}$)、($s_{3,1}$)、($s_{4,1}$)、及 (s_5) (其中 ($s_{3,r}$)、($s_{4,r}$) 經重複一次) 比較。在吸收劑層 130 沉積之前，基板 110 一般將已塗覆背面接觸層 120。然後基板 110 與其背面接觸層 120 較佳被加熱以使吸收劑層 130 開始沉積。

在圖 2B 及 2C 中之沉積速率值是任意單位 (a.u.)，以致對於經過在 1 之速率下的沉積時間 T 所沉積的材料 A 及 B 而言，獲得 $A/B=1$ 之化學計量比率。例如，對於 Cu (In,Ga) 沉積而言，獲得 $Cu/(In+Ga)=1$ 。在圖 2B、2C 及 3B 中並未顯示的是材料 C 之沉積速率，其在 $Cu/(In+Ga)$ 的沉積背景中較佳會是 Se 材料。材料 C 之通量速率一般在整個沉積方法期間固定在一般大於 2 (較佳約 5) 且一般小於 100 (單位是該任意單位) 之速率下。在圖 2B 及 2C 中沒有顯示的是一或多種所謂攪雜的鹼性先質材料 (諸如 NaF、NaCl、NaSe、KF、KCl、CsF、及 LiF) 的沉積速率。此種省略是由於該摻雜物可以連續地或階段地被添加或可源自該基板、先質層、或其他沉積來源。

在連續步驟 (s_1)、(s_2)、($s_{3,r}$)、($s_{4,r}$)、及

(s_5) 中進行沉積，其中步驟 (s_3) 及 (s_4) 重複 R 次且其中 r 是識別每一步驟 (s_3) 及 (s_4) 之次數的指標，其係由 0 計算至 R 。在圖 2B 中 $R=0$ ，且在圖 2C 中 $R=1$ 。若省略一些細節，該等沉積步驟可摘述為：

s_1 . 吸收劑層 130 之沉積開始於至少一種 B 材料的沉積。在此步驟中之沉積可以在低於或等於約 350°C 之最佳溫度下進行。若該開始的溫度低於 350°C 之最佳溫度，則最小開始值約 150°C (較佳 200°C)，且必須例如按照區段 212 直線地增加至在步驟 (s_1) 結束時達 350°C ，如由點 213 所標示的。

s_2 . 添加材料 A 且降低材料 B 之沉積速率。步驟 (s_2) 由點 213 開始，其中溫度增加至達約 450°C 及至少按照直線區段 214 之溫度。區段 214 由點 213 延伸至點 215，其中溫度是約 450°C 。點 215 之橫座標在圖 2B 中定位在供步驟 ($s_{4,0}$) 所分配之時間內或在圖 2C 中則在供步驟 ($s_{4,1}$) 所分配之時間內。精於此技藝之人士將決定：點 215 是位於步驟 ($s_{4,0}$) 或 ($s_{4,1}$) 結束前，以使材料有足夠時間反應且形成所要之晶體相。

$s_{3,r}$. 以元素 A 及 B 之沉積速率比率 A_r/B_r 沉積材料 A 及 B，以致除了其他限制之外， A_r/B_r 比先前步驟中者少 1/1.2 倍 (約 0.83 倍)，其中該先

前步驟是 (s_2) 或 ($s_{4,r}$) 。

$s_{4,r}$. 以元素 A 及 B 之沉積速率比率 A_r/B_r 沉積材料 A 及 B，以致除了其他上述限制之外， A_r/B_r 比先前步驟中者大 1.2 倍且大於 1。

s_5 . 沉積材料 B 直至所沉積之元素 A 對所沉積之元素 B 的原子比率係使 $0.6 < A/B < 0.99$ 。

步驟 (s_1) 至 (s_5) 係在至少一種 C 元素存在下進行，該等 C 元素也可以在這些步驟之前、之間、及之後存在。

在步驟 (s_5) 之後，溫度降低直至點 217，其中溫度達到 350°C 。點 217 可能有二種：1) 若在任一步驟 (s_1)、(s_2)、($s_{3,r}$)、($s_{4,r}$)、及 (s_5) 期間，使用多種方法 (諸如經由基板 110、背面接觸層 120 及／或在吸收劑層 130 沉積期間及／或之後沉積之含鹼先質)，將足量鹼元素提供給吸收劑層 130，則溫度持續降至 200°C 及以下，或 2) 若無或不足量之鹼元素提供給吸收劑層 130，則在一段讓普遍精於此技藝之人士評估能提供足量鹼元素給吸收劑層 130 的時間內溫度維持在 350°C 下，在該段時間後溫度可降至 200°C 及以下。

因此本揭示將包含至少 5 步驟以在相對低基板溫度 (低於 550°C) 下製造高效率光伏打裝置 100 的吸收劑層 130 的有利方法呈現給精於此技藝之人士。該方法是特別有利的，因為彼提供一種在某種程度上與沉積方法及絕對沉積速率無關的準則，因此能有較長或較短之沉積過程。

表 1 及 2 分別列述用於圖 2B 及 2C 中所描繪之連續例示階段之材料原子沉積速率順序（任意單位）。

表 1: 圖2B之材料沈積階段及沈積速率

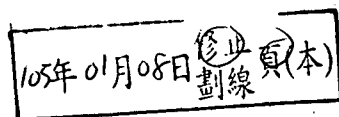
步驟	材料沈積速率 [隨意單位]	
	A	B
S ₁	0	0.85
S ₂	1.5	0.2
S _{3,0}	0.95	0.4
S _{4,0}	1.5	0.25
S ₅	0	0.35

表 2: 圖2C之材料沈積階段及沈積速率

步驟	材料沈積速率 [隨意單位]	
	A	B
S ₁	0	0.86
S ₂	1.3	0.1
S _{3,0}	0.7	0.35
S _{4,0}	1.2	0.15
S _{3,1}	0.6	0.45
S _{4,1}	1.1	0.12
S ₅	0	0.25

在圖 2A 至 2B 及隨後之圖 3A 至 4B 中未顯示的是：該沉積之後隨意地可以是在至少一種 C 元素存在下在低於 350℃之溫度下之至少一種 B 元素之補充層的沉積且使所沉積之補充層小於 100 奈米厚度。此補充層可作為該半導體緩衝層 140 且可組成爲 $(In_{1-x}Ga_x)_2Se_3$ ，其中 x 一般是約 0.3。

圖 3A 至 3C 顯示二個沉積實例且對於經過特定沉積方



法之溫度安排及材料沉積步驟能做比較。步驟 (s_1) 至 (s_5) 的時間長短係在圖 3B 及 3C 中之作圖上方表示。

圖 3A 是在製造吸收劑層 130 之其他實例的材料沉積方法期間，基板溫度 300 的作圖。水平軸是隨意時間單位 ($a.t.u.$) 諸如分鐘或數秒鐘或數分鐘之時段。隨意時間單位之理由是：一般精於此技藝之人士可藉由例如改變材料通量速率，改變方法步驟之時間長短。與對圖 2A 至 2C 之描述類似的，基板 110 一般將已塗覆背面接觸層 120，然後對於此具體例而言係經加熱至約 350°C 以使吸收劑層 130 之沉積開始。與對圖 2A 至 2C 之描述類似的，溫度一般具有由區段 312 及 314 所標示之下限，而在步驟 (s_1) 結束時有在 350°C 下之分段點 313 且有在 450°C 下之 315 且在步驟 ($s_{4,0}$) 結束前有約 40 $a.t.u.$ 。

圖 3B 顯示可形成層 130 之 ABC 材料的 A 及 B 材料比率之第一例示順序與時間（其單位為隨意時間單位 ($a.t.u.$)）的關係。不呈現材料 C 及另外之摻雜材料。在此實例中，材料 A 由用於 Cu 之曲線 320 表示且材料 B 由 In（曲線 310）及 Ga（曲線 330）之結合表示。表 3 結合圖 3A 及 3B 之溫度及沉積數據。

表3：圖3A及3B之實例材料沈積順序

步驟	時期[a.t.u.] 開始 → 結束	溫度. [°C] 開始 → 結束	材料沈積速率 [埃/秒]		
			A: Cu	B: In	B: Ga
s ₁	0 → 20	(200 - ~350) → 350	0	3.7	1.1
s ₂	20 → 28	350 → ~450	2.6	0	0.4
s _{3,0}	28 → 36	~450 → ~450	1.3	0	0.5
s _{4,0}	36 → 44	~450 → 450	2.6	0	0.1
s ₅	44 → 62	450 → 450	0	0.9	0.3

圖 3C 顯示形成層 130 之 ABC 材料的 A 及 B 材料比率的第二例示順序與時間（分鐘）的關係。步驟（s₁）至（s₅）之時間長短在該作圖之上方呈現。材料 C 並不被呈現但係以 Se 元素形式被提供，該 Se 元素係以約 30 埃／秒之速率被提供至少至步驟（s₅）結束時且一般在整個沉積方法期間被提供。在此實例中，材料 A 係由用於 Cu 之曲線 320 表示且材料 B 係由 In（曲線 310）及 Ga（曲線 330）之結合表示。在步驟（s_{3,r}）至（s_{4,r}）重複至 R 次且 r 是識別每一步驟（s_{3,r}）至（s_{4,r}）之 0 至 R 的數字的更普遍描述中，經過步驟（s₂）、（s_{3,r}）、及（s_{4,r}）所沉積之 Ga 的總量一般佔經過整個方法所沉積之 Ga 的總量的 10%至 50%。另外，經過步驟（s_{3,r}）所沉積之 Ga 的總量一般是佔經過整個方法所沉積之 Ga 的總量的 10%至 25%。曲線 350 指明鹼性 NaF 材料之沉積速率，在此實例中接近該沉積方法結束時，由 T0+68 至約 T0+88 係以約 0.3 埃／秒之速率，其中 T0 是方法開始時的時間且時間單位是分鐘。表 4 列述在第二例示沉積順序中之分段點。步驟（s₁）至（s₅）之時間安排是象徵性的且一般精於此技藝之

人士將推斷：在各步驟間會有一些藉由調節用於材料沉積之來源溫度所需之時間所引起之交叉（cross-over）。

表 4：圖 3A 及 3C 之實例材料沈積順序

步驟	時間 [分鐘]	溫度. [°C]	材料沈積速率 [$\text{\AA}/\text{s}$]		
			A: Cu	B: In	B: Ga
S ₁	0	350	0	3.5	1.1
	19	350	0	3.5	0.95
S ₂	21	350	2.1	0.15	0.15
	28	450	2.1	0.15	0.15
S _{3,0}	29	450	2.1	0.15	0.6
	37	450	2.1	0.15	0.6
S _{4,0}	38	450	2.1	0.15	0.15
	44	450	2.1	0.15	0.15
S ₅	46	450	0	0.9	0.35
	62	450	0	0.9	0.45
	62.01	450	0	0	0

圖 4A 及 4B 顯示製造第一例示具體例之第三沉積實例。與圖 3A 類似的，圖 4A 是在持續約 100 分鐘之材料沉積方法期間基板溫度 400 之作圖。若有圖 4A 及 4B 之基線沉積方法的幫助，精於此技藝之人士能製造具有大於 17% 之獨立公認之光伏打轉換效率的 CIGS 光伏打電池。雖然增加或減低材料沉積速率係在圖 4B 中以直線隆起呈現，一般精於此技藝之人士將推斷：小變化及較陡之梯度轉換對於成功的材料沉積也是可能的。另外，在圖 4B 中所說明之陡的梯度轉換隆起導致所用之材料沉積系統的硬體限制且一般精於此技藝之人士將推斷：此種限制能使所說明之方法仍在本揭示方法範圍內。曲線 420、410、及 430 分別描述 Cu、In、及 Ga 之沉積速率。曲線 430 特徵在於中心凹口或隆起，下文中稱為“隆起”405，其中在開始的減

低之後，Ga 沉積速率增加一段時間。圖 4B 因此僅呈現 A 及 B 材料以及鹼性 NaF 摻雜材料之沉積順序。在圖 4B 中未顯示的是在整個方法期間在約 30 埃／秒速率下之 Se (C 材料) 的沉積。曲線 450 描述鹼性 NaF 材料之沉積速率，在此實例中接近沉積方法結束時從 T0+68 至約 T0+88 係在約 0.3 埃／秒速率下，其中 T0 是方法開始時之時間且該時間單位是分鐘。表 5 列述依照圖 4A 及 4B 中說明之方法製造該第一例示具體例的沉積順序中的分段點。

表5：圖4A及4B之實例材料沈積順序

時間 [分鐘]	溫度 [°C]	材料沈積速率 [Å/s]		
		A: Cu	B: In	B: Ga
0	350	0	3.2	1
18	350	0	3.2	0.85
24	350	2.17	0.2	0.20
30	450	2.17	0.2	0.50
36	450	2.17	0.2	0.50
42	450	2.17	0.2	0.2
48	450	0	1	0.35
63	450	0	1	0.45
63.01	450	0	0	0

圖 5A-5C、6A-6B、及 7 顯示與二種方法相關之數據，此等數據使一種使用在圖 2A 至 4B 中所述之方法製造的光伏打裝置與一種使用先前技藝中所述之方法製造的光伏打裝置能有差異化。圖 5A-5C 對應於經常為侵入性方法且為基於沿著吸收劑層厚度 130 之材料的相對組成分析者。圖 6A、6B、及 7 對應於一種基於在某一溫度範圍內之光

伏打電池之光伏打轉換分析的非侵入性方法。

圖 5A 及 5B 是濺射深度變化作圖，其顯示對於二種形式之光伏打電池而言，Ga 對 Ga+In 之相對量（亦即 $Ga/(Ga+In)$ ）相對濺射深度。圖 5A 之作圖係藉由以下方式獲得：使用離子槍漸進地侵蝕在光伏打電池之吸收劑層 130（亦即 CIGS 層）表面的物質，然後使用二次離子測量質譜儀測量所濺射之材料組成。曲線 518 呈現 18.7% 效率之光伏打電池的原始數據，該光伏打電池具有依照關於圖 4A-4B 所述之方法所沉積之約 2.8 微米之 CIGS 吸收劑層厚度。曲線 516 呈現約 16% 效率（若無抗反射塗層則為 15.1%）之光伏打電池的原始數據，該光伏打電池具有使用與美國專利 5,441,897 及美國專利 6,258,620 中之先前技藝所述之方法類似的方法所沉積之 CIGS 吸收劑層。利用 Atomika 6500 離子微探針系統，使用 O_2^+ 一級離子，獲得曲線 518 及 516 之質譜儀深度變化數據。對於曲線 518 而言，該系統被設定至 12 kV 離子能量、2.0 μA 、 $500 \times 500 \mu m^2$ 點大小、4% 之坑中心的偵側面積（其對應於每一坑座標之 20% $\times$ 20% 的空白）。對於曲線 516 而言，該系統被設定成 14 kV 離子能量、2.3 μA 、 $600 \times 600 \mu m^2$ 點大小、4% 之坑中心的偵側面積（其對應於每一坑座標之 20% $\times$ 20% 的空白）。

圖 5B 類似於圖 5A，其中曲線 500 係藉由使曲線 518 之原始數據平滑化而獲得且曲線 510 係藉由使曲線 516 之原始數據平滑化而獲得。使用 LOESS 方法（平滑參數 α

=0.7) 進行原始數據之平滑化。曲線 500 因此係對應於具有 18.7% 光伏打效率之電池者且曲線 510 對應於使用先前技藝方法製造之約 16% 效率的電池者。

曲線 500 藉由考慮二曲線區 501 及 502 而討論。第一曲線區 501 始於吸收劑層 130 之曝光面 (濺射深度=0) 且一直持續只要 $Ga/(Ga+In)$ 比率降至第一最小值。區 501 被稱為曲線 500 之前面變化區。第二曲線區 502 始於該第一最小值且延伸至背面。區 502 被稱為曲線 500 之背面變化區。曝光表面值 (濺射深度=0) 對應於約 0.43 之 $Ga/(Ga+In)$ 最大值。在濺射深度變化曲線 500 中所揭示之特性標誌是約 0.27 之相對高的 $Ga/(Ga+In)$ 值，在此點上變化曲線 500 達到吸收劑層 130 下方之第一最小值。因此在最大值與第一最小值之間有 0.16 之差。另一方面，濺射深度變化曲線 510 具有對應於約 0.52 之 $Ga/(Ga+In)$ 最大值的曝光表面值，但在濺射深度變化曲線 510 中所揭示之特性標誌顯示 $Ga/(Ga+In)$ 在吸收劑層 130 下方約 0.5 微米深度上達到約 0.14 之第一最小值 (其在此是曲線絕對最小值)。因此在最大值與第一最小值之間有 0.38 之差。當比較曲線 500 及 510 之最大值與第一最小值間之間隙時，在二曲線間有 $0.38-0.16=0.22$ 之絕對最大-最小間隙差異，亦即在曲線 500 與 510 之間，亦即 0.16 與 0.38，有 58% 之間隙差異。與曲線 510 之間距相比，曲線 500 之減低之間隙對於增加光伏打轉換效率是有益的且是在圖 2A-2B、3A-3B 中所呈現之有利沉積方法的結果，且

在圖 4A-4B 中證明，其中更佳之能帶間隙變化係藉由在整個方法中小心計量 In 及 Ga 而產生。

在使用圖 2A-4B 之有利方法所製造之電池中所發現的特性標誌方面之另一令人感興趣的點是曲線 500 之起初劇烈下降部份的斜率，也已知是從約座標 (0,0.43) 至 (0.4,0.265) 之前面變化部分或區。曲線 500 之前面變化區之有些線性部分具有約 $0.64 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ 之下降斜率。比較上，曲線 510 之前面變化區之有些線性部分具有約 $1.18 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ 之較陡下降斜率。與曲線 500 之上述減低之間隙結合的前面變化區 501 之更為漸進的斜率係有益於增加之光伏打轉換效率。

在使用圖 2A-4B 之有利方法所製造之電池中所發現之特性標誌上另一令人感興趣的點是曲線 500 中定位在區 502 內之隆起 505 的存在，更精確地在由約達中點之第一最小延伸至吸收劑層背面的所謂背面變化部分或區的部份。隆起 505 之寬度特徵在於在該曲線中在該隆起之曝光面上之第一轉折點的存在。隆起 505 在曲線 500 中是特別可見的，由於有從座標約 (0.235,0.28) 至 (1.1,0.28) 之顯著低之寬的相對低水平部分。隆起 505 起因於圖 4B 中之隆起 405。曲線 500 由該第一最小值至背面最大值也顯現出通常廣且相對低水平的部分。由座標約 (0.4,0.265) 延伸至約 (2.0,0.35) 之所謂的背面變化部分形成由最小值至背面最大值之相當長且漸進斜率。由最小值至背面最大之延長的漸近斜率可有益於增加之光伏打轉換效率。與曲

線 500 相比，曲線 510 之背面變化部分是極陡且極高的，因此形成窄的最小值。

圖 5C 是濺射深度變化作圖，其比較 Sig1 之標誌曲線 500、Sig2 之 520、Sig3 之 530，其可藉由應用本發明方法的變化型而獲得。圖 5C 之曲線 500 與圖 4B 之曲線 500 相同。曲線 500、520、530 由吸收劑層 130 之曝光面開始，皆包括前面變化區，接著是第一最小值本身，接著是背面變化區所包含之特性隆起 505。隆起 505 係得自由圖 2A 至 4B 所例示之本揭示的沉積方法。曲線 500 對應於圖 4A-4B 之方法，其提供 18.7%效率之光伏打電池。隆起 505 在曲線 500、520、530 中可見到。隆起 505 起因於在圖 4B 中可見之隆起 405。曲線 520 類似於曲線 500，但其具有較不明顯的隆起 505，由於在隆起 505 之背面的稍為提升之第二最小值，當與曲線 500 比較時。在曲線 500、520、530 中的隆起 505 的普遍特性是由任何曲線 500、520、530 之曝光面開始，定位在該第一最小值與曲線 500、520、530 之背面變化區之曝光半面之間。曲線 520 係藉由應用圖 2A 至 4B 之方法獲得，但在沉積期間稍微增加 $Ga/(Ga+In)$ 比率，例如參考圖 4B 之 T0+25 與 T0+41 之間。曲線 530 呈現利用圖 4A-4B 之方法的另一變化型可獲得之輪廓，以設計由該輪廓之最小值至背面最大值的均勻且逐漸上升之背面變化區段。曲線 530 係藉由應用圖 4A-4B 之方法獲得，其差異是 $Ga/(Ga+In)$ 比率比曲線 520 中更增加，例如參考圖 4B，在 T0+25 與 T0+41 間之沉積

階段，該沉積階段包括步驟 $s_{3,0}$ 。

本發明所暗含之理論是有利的，因為彼使精於此技藝之人士能使用該方法及其實例以設計具有改良光伏打特性之裝置。精於此技藝之人士可使用 5 或更多之步驟以產生具有分別改良前面變化區 501 及背面變化區 502 的吸收劑層 130。步驟 $(s_{3,r})$ 、 $(s_{4,r})$ 因此可被使用且重複以產生一或多個隆起 505 以設計類似藉由曲線 500 所說明之改良背面變化區 502 或另外之類似藉由曲線 520 及 530 之背面變化區所說明之改良者。步驟 (s_2) 至 (s_5) 之特別小心的使用也將使精於此技藝之人士能製造具有所要之前面變化區 501 的裝置。

本發明也是有利的，因為濺射輪廓變化分析可使精於此技藝之人士能區分使用本發明之方法所製造之裝置與使用其他方法所製造之裝置，在濺射輪廓變化作圖中之至少一隆起 505 是本揭示方法之可能的標示。

圖 6A 及 6B 使能比較二種在某一溫度範圍內操作之光伏打裝置之間的光伏打轉換效能。圖 6A 摘述多種利用在圖 5A-5B 中所呈現且使用一種類似於在先前技藝中所述的方法所製造之約 16% 效率之光伏打電池所進行的測試。曲線 16283、16243、16203、16163 及 16123 分別繪製在 283K、243K、203K、163K 及 123K 下常態化之電流密度與電壓的關係。圖 6B 摘述多種利用在圖 5A-5C 中所呈現且使用關於圖 4A-4B 所述之本發明方法所製造之約 18.7% 效率之光伏打電池所進行的測試。曲線 18283、18243、

18203、18163 及 18123 分別繪製在 283K、243K、203K、163K 及 123K 下常態化之電流密度與電壓的關係。圖 6A 顯示：隨著 16%效率之裝置溫度從 283K 降至 123K，對於溫度低於 243K 而言，常態化電流密度對電流之曲線經由轉折點之存在有形狀變形。此種變形的結果是：隨著溫度從 243K 降至 123K，在最大功率點上光伏打功率降低。相反地，圖 6B 顯示隨著 18.7%效率之裝置溫度從 283K 降至 123K，常態化電流密度對電壓曲線沒有形狀變形。此種均一性的結果是：隨著溫度從 283K 降至 123K，在最大功率點上光伏打功率增加。

圖 7 是對於在圖 6A 及 6B 中分別研究之 16%及 18.7%效率電池而言，填充因數與溫度關係的作圖。填充因數（FF）定義為：

$$FF = (V_{MP} \times I_{MP}) / (V_{OC} \times I_{SC}) ,$$

其中 V_{MP} 是在最大功率點上之電壓， I_{MP} 是在最大功率點上之電流， V_{OC} 是開路電壓，且 I_{SC} 是短路電流。對於約 16%之效率之電池的曲線而言，曲線 710 顯示：裝置溫度從 283K 降至 123K 是如何使 FF 從 0.72 降至 0.34。對於約 18.7%之效率之電池的曲線而言，曲線 700 顯示：裝置溫度從 298K 降至 123K 幾乎不引起 FF 的變化，而其終點值約 0.76 及最大中間值約 0.78。

橫越某一裝置溫度範圍之光伏打轉換效率分析因此可有利地使精於此技藝之人士能初步評估：是否光伏打裝置 100（特別是若彼是可撓且係在需要低於 550℃ 之相對低沉

積溫度之基板上製造者) 包含可能使用本發明方法製造之吸收劑層 130。

圖 8A 及 8B 是能在 298K 裝置溫度下對於依照本發明使用在圖 4A-4B 中所述之方法製造之 18.7%效率光伏打電池的光伏打效能特性與對於使用先前技藝方法製造之約 16%效率之裝置者的作圖。在圖 8A 及 8B 中之曲線 800 及 805 是基於 Fraunhofer Institute for Solar Energy System ISE 對該 18.7%效率光伏打電池所作之獨立認證的測量。在圖 8A 中已知為 I-V 或 J-V 曲線之曲線 800 係繪製電流密度與電壓的關係。彼特徵在於 711.9mV 之開路電壓 V_{oc} 、34.75mA/cm² 之短路電流密度、75.75%之填充因數 FF、10.91mW 之在最大功率點下的功率 P_{MPP} 、601.5mV 之在最大功率點下之電壓 V_{MPP} 、31.15mA/cm² 之在最大功率點下之電流密度 J_{MPP} 、及 0.5824cm² 之總面積 A。這導致在 601.5mV 及 31.15mA/cm² 下 18.74mW/cm² 的最大功率點。曲線 810 是使用先前技藝方法所製造之約 16%效率裝置的代表。曲線 810 證明與具有約 0.6V 開路電壓之曲線 800 相比，在類似電流密度範圍內之較低的電壓。在圖 8B 中之曲線 805 繪製光伏打電池外部量子效率 (EQE) 與照明波長的關係。令人感興趣的是曲線 805 上方是相對平的且對於從約 540 奈米延伸至約 880 奈米的波長範圍而言，在約 90%之 EQE 水平上延伸。曲線 805 之該波長範圍是在 90%之 EQE 水平上方的事實顯示：越過此範圍之損失達少於 10%。另一令人感興趣之點是在 1020 奈米至 1100 奈米

波長間之曲線 805 之陡且延伸的下降斜率，該斜率是約 -0.688%/奈米。另一方面，曲線 815 是波長在 1050 奈米至 1150 奈米具有相對較淺下降斜率的先前技藝的特性 EQE 對波長曲線，該斜率是約 -0.433%/奈米。

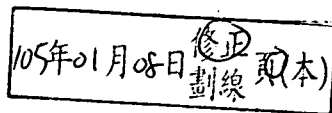
若為光伏打裝置（特別是在需要低於 550℃ 之相對低沉積溫度之基板上製造之可撓光伏打裝置），則圖 8A 及 8B 可使精於此技藝之人士能嘗試決定該裝置是否是使用本揭示之本發明方法製造，且有利地決定是否要進行另外之特徵化測試諸如那些與圖 6A、6B、7 及 9 及更侵略性地 5A 及 5B 相關的。

圖 9 是顯示二種光伏打電池之主要 (220)/(240) 反射之 X 光繞射強度對散射角度的作圖。曲線 900 顯示依照本發明而使用在圖 4A 及 4B 中所述之方法製造的 18.7% 效率光伏打電池的 X 光繞射。曲線 910 使用該非侵入性方法以分析在圖 5A 中以曲線 516 所呈現且使用與先前技藝中所述者類似之方法製造的約 16% 效率之光伏打電池。CuInSe₂ 及 CuGaSe₂ 具有不同之晶格常數且曲線 900 及 910 對應於在圖 5B 中之曲線 500 及 510 所揭示之變化的 Ga/(Ga+In) 輪廓。曲線 900 顯示在其底部比曲線 910 底部實質更窄的峰。此指明：橫越該吸收劑層厚度之 Ga/(Ga+In) 變化範圍對於本發明之 18.7% 效率電池比對於約 16% 之先前技藝電池而言是更窄的。另外，曲線 910 對於在約 44.4 至 44.8 間之 2θ 而言顯現有相對寬之肩部，此對應於在圖 5B 之曲線 510 中，在約 0.3 微米至 0.8 微米

濺射深度上可見之相對貧 Ga 部位。對於本發明之 18.7% 效率光伏打電池而言，在由該主要 (220) / (240) 反射之 X 光繞射強度對 2θ 散射角度之曲線 900 底部所測量之四分之一最大值 905 上的全寬具有約 0.54° 之寬度。對於先前技藝之約 16% 效率光伏打電池而言，在由該主要 (220) / (240) 反射之 X 光繞射強度對 2θ 散射角度之曲線 910 底部所測量之四分之一最大值 915 上的全寬具有約 0.78° 之寬度。

在圖 9 中所呈現之 X 光繞射分析方法因此呈現一種有利方法以非侵入性地提議在低於約 600°C 溫度下製造之光伏打裝置是否係使用在本揭示中所述之本發明方法製造。X 光繞射分析方法因此可有利地在更侵入性之方法（諸如在圖 5A 至 5C 中所呈現之濺射深度輪廓變化分析）之前被使用。

總之，本揭示之方法解決數個在低於 550°C 溫度下製造薄膜光伏打裝置以致該裝置具有與在實質較較高溫度下製造之薄膜裝置相當或與那些基於更一般之矽晶圓技術者相當時所遭遇之問題。該方法對製造具有下述比先前技藝有利點之光伏打裝置提供解決方式：1) 藉由含有可反覆以產生高效率所需之組成的步驟的方法使能有特性 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 曲線；2) 需要比先前技藝中所需者少的能量；3) 提供更廣範圍之可能的基板諸如塑膠以製造比先前技藝可能者具更高光伏打效率的裝置；4) 避免需要使用金屬基板及其相關之初步表面處理；5) 使能使用塑膠諸如聚



醯亞胺，彼之平滑性有益於製造高效率光伏打薄膜；6）經由可撓基板之使用，使能有高效率光伏打裝置之低成本且低能量之滾筒對滾筒製造。

本發明之另一方面是一種使用該方法所製造之光伏打裝置。該光伏打裝置在光伏打轉換效率上顯現出比先前技藝明顯改良之光伏打特性，其特徵在於：1）在該吸收劑層之曝光面上之第一微米內之改良的吸收劑層前面變化及光伏打特性；2）比在類似溫度下所製造之先前技藝裝置高的填充因數及開路電壓 V_{oc} ；3）改良之層界面性質。以本揭示中所列出之方法分析該裝置解決以下問題：1）提示該裝置是否依照本方法製造，2）確認該裝置何以異於先前技藝，及 3）提示如何使用該方法以製造具有相等或更高光伏打轉換效率的裝置。

【圖式簡單說明】

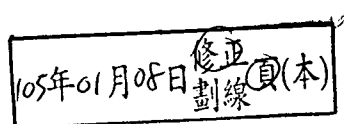
現在將參考所附之圖式，舉例描述本發明之具體例。

圖 1 呈現一個描繪沉積在基板上之層的光伏打電池的概略剖面。

圖 2A 至 2C 是在製造一系列光伏打電池具體例之材料沉積方法期間基板溫度與相對沉積速率的觀念作圖。

圖 3A 至 3C 是在製造一個光伏打電池具體例的材料沉積方法期間基板溫度（3A）與材料沉積速率（3B，3C）的例示作圖。

圖 4A 至 4B 分別是在製造第一例示的光伏打電池具體



例的材料沉積方法期間基板溫度與材料的第二組例示作圖。

圖 5A、5B、及 5C 分別是原始數據、平滑數據 (smoothed data)、及例示的數據，這些顯示對於由基於先前技藝之沉積方法所得之吸收劑層與使用本發明方法及其變化型 (圖 5C) 所製造之吸收劑層具體例相比，材料比率與濺射深度的關係。

圖 6A 及 6B 是顯示對於分別具有約 16% 及 18.7% 之光伏打效率的光伏打電池而言，經過數個溫度之電流密度對電壓的作圖。

圖 7 是能比較二個光伏打電池 (約 16% 及 18.7%) 間之填充因數對操作溫度的作圖。

圖 8A 及 8B 是分別顯示對於在 298 K 溫度下操作之 18.7% 及約 16% 效率之光伏打電池而言，電流密度對電壓以及外部量子效率 (EQE) 與照射波長關係的作圖。

圖 9 是顯示對於二種光伏打電池 (約 16% 及 18.7% 效率) 而言，主要反射之 X 光繞射強度對散射角度的作圖。

【主要元件符號說明】

100：光伏打裝置

110：基板

120：背面接觸層

130：吸收劑層

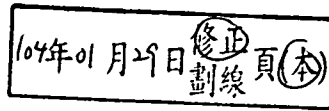
140：半導體緩衝層

150：前面接觸導電氧化物層

160：前面接觸金屬化之柵極軌跡

C

C



七、申請專利範圍：

1. 一種製造用於薄膜光伏打裝置 (100) 之至少一個吸收劑層 (130) 的方法，該吸收劑層 (130) 係由包括 ABC 硫族化合物材料之四元、五元或多元變化型的 ABC 硫族化合物材料組成，其中 A 示如在國際純粹與應用化學聯合會 (International Union of Pure and Applied Chemistry) 所定義之化學元素週期表第 11 族中之元素，包括 Cu 及 Ag，B 示週期表第 13 族中之元素，包括 In、Ga 及 Al，且 C 示週期表第 16 族中之元素，包括 S、Se 及 Te，其中該吸收劑層 (130) 沉積在由基板 (110) 所負載之背面接觸層 (120) 上，該方法包含以下連續步驟 (s_1) 至 (s_5)，其中二步驟 ($s_{3,r}$) 及 ($s_{4,r}$) 執行至少一次且可連續重複 0 至 R 次，其中 r 是識別該等連續步驟 ($s_{3,r}$) 及 ($s_{4,r}$) 之重複次數的指標，其具有 0 至 R 的值，且其中在步驟 (s_2) 至 (s_5) 中基板 (110) 之溫度高於 350℃：

s_1 . 將至少一種 B 元素沉積在該基板 (110) 之背面接觸層 (120) 上，其量大於 10% 且小於 90% 之在該沉積方法結束時所需之 B 元素總量，此種沉積係在至少一種 C 元素之存在下完成；

s_2 . 在與至少一種 B 元素結合及至少一種 C 元素存在下沉積起初量之至少一種 A 元素，而元素 A 及 B 之原子沉積速率比率 A_r/B_r 係使：

- $A_r/B_r > 1$ ，及

- 在步驟 (s_2) 結束時總沉積之元素 A 及 B 的原子比率 A/B 是 : $(1 / (3 + 2R))^2 < A/B < 1.0$;

$s_{3,r}$. 在與至少一種 B 元素結合及至少一種 C 元素存在下沉積至少一種 A 元素，而元素 A 及 B 之原子沉積速率比率 A_r/B_r 係使 :

- A_r/B_r 比率比先前步驟中之 A_r/B_r 少 1/1.2 倍，及

- 在步驟 ($s_{3,r}$) 結束時總沉積之元素 A 及 B 的原子比率 A/B 是 : $((2 + 2r) / (3 + 2R))^2 < A/B < 1 + 3 ((1 + 2r) / (2 + 2R))^{1/2}$;

$s_{4,r}$. 在與至少一種 B 元素結合及至少一種 C 元素存在下沉積至少一種 A 元素，而元素 A 及 B 之原子沉積速率比率 A_r/B_r 係使 :

- A_r/B_r 比率在先前步驟中之 A_r/B_r 多至少 1.2 倍，及

- 在步驟 ($s_{4,r}$) 結束時總沉積之元素 A 及 B 的原子比率 A/B 是 : $((3 + 2r) / (3 + 2R))^2 < A/B < 1 + 3 ((1 + r) / (1 + R))^{1/2}$;

s_5 . 在至少一種 C 元素存在下沉積另外量之至少一種 B 元素在部分完成之吸收劑層 (130) 上，藉此在步驟 (s_5) 結束時，將總沉積之元素 A 及 B 的原子比 A/B 改變成 :

$$0.6 < A/B < 0.99 .$$

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種 C 元

素係在任何步驟 (s_1)、(s_2)、($s_{3,r}$)、($s_{4,r}$)、及 (s_5) 之前、之間或之後添加至該吸收劑層 (130)。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中對於步驟 (s_2)、($s_{3,r}$)、($s_{4,r}$)、及 (s_5) 而言該基板溫度高於 350°C 且低於 550°C 。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在步驟 (s_1) 中沉積材料之基板溫度是高於 200°C 且低於 450°C ，然後在任何或結合之步驟 (s_2)、($s_{3,r}$)、及 ($s_{4,r}$) 期間增加至達到高於 350°C 且低於 550°C 之溫度。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在步驟 (s_1) 中沉積材料之基板溫度是約 350°C ，然後在步驟 (s_2) 增加至達到於步驟 ($s_{3,r}$) (其中 $r=0$) 中約 450°C 之溫度；然後維持實質固定直至步驟 ($s_{4,r}$) 及 (s_5) 結束，其中 $r=R$ 。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其係製造 ABC 材料，其中 A 示元素 Cu，B 示元素 In 及／或 Ga，且 C 示元素 Se。

7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該經沉積之 B 元素包含 Ga 且其中經過步驟 (s_2)、($s_{3,r}$)、及 ($s_{4,r}$) 所沉積之 Ga 的總量是佔經過整個方法所沉積之 Ga 的總量的 10% 至 50%。

8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該經沉積之 B 元素包含 Ga 且其中經過步驟 ($s_{3,r}$) 所沉積之 Ga 的總量係佔經過整個方法所沉積之 Ga 的總量的 10% 至 25%

9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中申請專利範圍第 1 項之沉積步驟（ s_1 ）至（ s_5 ）對應於以下各別步驟順序之材料沉積速率，誤差在 $\pm 20\%$ 內，

- s_1 . 以 3.5 埃／秒之速率沉積 In 且開始以 1.1 埃／秒且逐漸減少至 0.95 埃／秒之速率沉積 Ga；
- s_2 . 以 2.1 埃／秒之速率沉積 Cu，以 0.15 埃／秒之速率沉積 In，且以 0.15 埃／秒之速率沉積 Ga；
- $s_{3,0}$. 以 2.1 埃／秒之速率沉積 Cu，以 0.15 埃／秒之速率沉積 In，且以 0.6 埃／秒之速率沉積 Ga；
- $s_{4,0}$. 以 2.1 埃／秒之速率沉積 Cu，以 0.15 埃／秒之速率沉積 In，且以 0.15 埃／秒之速率沉積 Ga；
- s_5 . 以 0.9 埃／秒之速率沉積 In，且開始以 0.35 埃／秒且逐漸增加至 0.45 埃／秒之速率沉積 Ga。

10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該等連續步驟（ s_1 ）至（ s_5 ）之後接著另一步驟，其中至少一種 B 元素係在至少一種 C 元素之存在下，在低於 350℃溫度下沉積以致沉積少於 100 奈米厚之補充層。

11.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中藉由以下任何一者將鹼元素提供給該吸收劑層（130）：該基板（110）、該背面接觸層（120）及／或在該吸收劑層（130）沉積期間及／或之後所沉積之含鹼先質。

12.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該基板（110）安裝在滾筒對滾筒製造設備之輸送滾筒及接收滾

筒之間。

13.一種薄膜光伏打裝置，其包含至少一個可藉由申請專利範圍第 1 項所列之方法獲得之吸收劑層（130）。

14.一種包含可撓基板（110）及吸收劑層（130）之薄膜光伏打裝置（100），其特徵在於該吸收劑層（130）係由包含 ABC 硫族化合物材料之四元、五元或多元變化型之 ABC 硫族化合物材料組成，其中 A 示由國際純粹與應用化學聯合會（International Union of Pure and Applied Chemistry）所定義之化學元素週期表第 11 族中之元素，包括 Cu 及 Ag，B 示週期表第 13 族中之元素，包括 In、Ga 及 Al，且 C 示週期表第 16 族中之元素，包括 S、Se 及 Te，其中該 ABC 硫族化合物材料包含 In 及 Ga 元素，其中橫越該吸收劑層厚度之實質平滑的 $Ga/(Ga+In)$ 比率數據的組成分析形成 $Ga/(Ga+In)$ 比率曲線（500），其中由該吸收劑層之曝光面開始，該 $Ga/(Ga+In)$ 比率曲線（500）包含至少二區（501、502），其包含：

- a. 逐漸減低 $Ga/(Ga+In)$ 比率之前面變化區（501），其中該前面變化區之曝光面具有少於 0.5 之 $Ga/(Ga+In)$ 值且其中在該前面變化區中 $Ga/(Ga+In)$ 值之幅度是少於 0.25 且大於 0.1；
- b. 整體逐漸增加 $Ga/(Ga+In)$ 比率之背面變化區（502），其與該前面變化區（501）接鄰且位於該前面變化區（501）及與該曝光面相反之該吸收劑層的背面之間，其中：

(i) 在該背面變化區 (502) 之曝光半面上 $Ga/(Ga+In)$ 值增加不超過 0.20 ;

(ii) 該背面變化區 (502) 之曝光半面包含至少一局部增加或減少 $Ga/(Ga+In)$ 比率之隆起 (505) , 該隆起在 $Ga/(Ga+In)$ 比率曲線 (500) 中之二個轉折點之間。

15. 如申請專利範圍第 14 項之裝置, 其中該吸收劑層 (130) 包含 $Cu(In,Ga)Se_2$ 。

16. 如申請專利範圍第 14 或 15 項之裝置, 其中該吸收劑層 (130) 之厚度是 0.5 微米至 4.0 微米。

17. 如申請專利範圍第 14 或 15 項之裝置, 其中填充因數 (其定義為在最大能量點上電壓及電流之乘積除以開路電壓及短路電壓之乘積) 在 120K 至 300K 之溫度間基本固定在大於 0.6 之填充因數值。

18. 如申請專利範圍第 14 或 15 項之裝置, 其中由該 (220) / (240) 轉折點之 X 光繞射強度對 2θ 散射角度之曲線 (900) 的底部測量, 在 $1/4$ 最大值上的全寬 (905) 是少於 0.6° 。

19. 如申請專利範圍第 14 或 15 項之裝置, 其包含至少一個光伏打電池 (100), 該光伏打電池具有在由 1,000 瓦 / 平方公尺之輻照度、AM 1.5G 之太陽光譜及 $25^\circ C$ 之電池溫度所定義的測試條件下大於 16% 光伏打轉換效率的活性面積。

20. 如申請專利範圍第 14 或 15 項之裝置, 其中該基

板（ 110 ）是聚醯亞胺、經塗覆之聚醯亞胺、不鏽鋼、經塗覆之不鏽鋼、低碳鋼、經塗覆之低碳鋼、鋁、經塗覆之鋁、玻璃、或陶瓷材料之任一者。

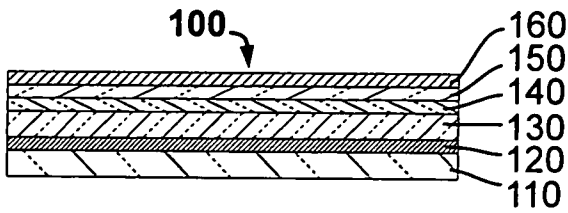


圖 1

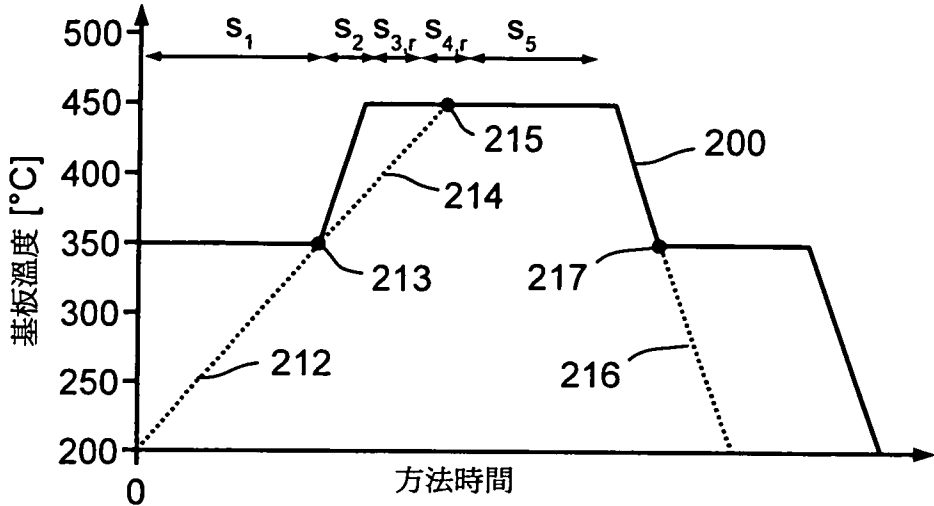


圖 2A

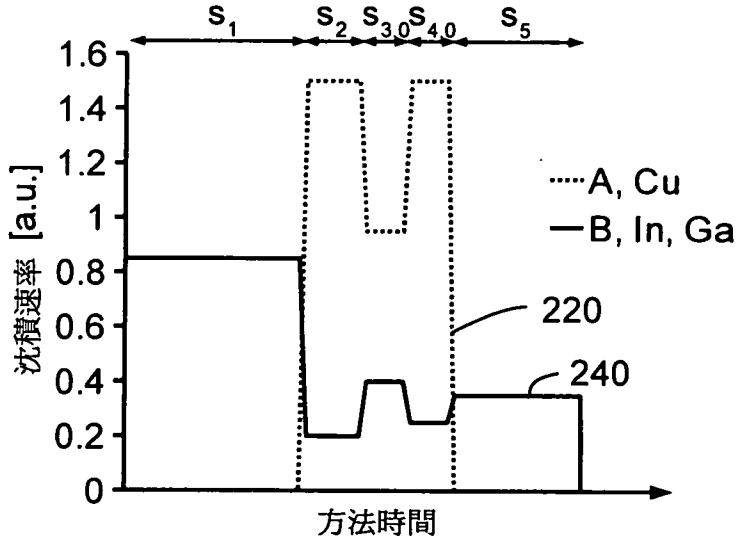


圖 2B

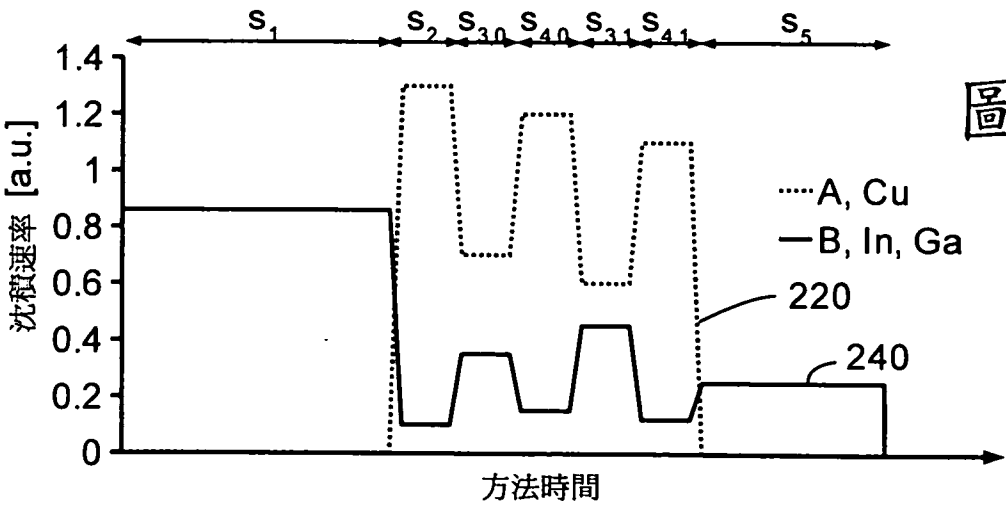


圖 2C

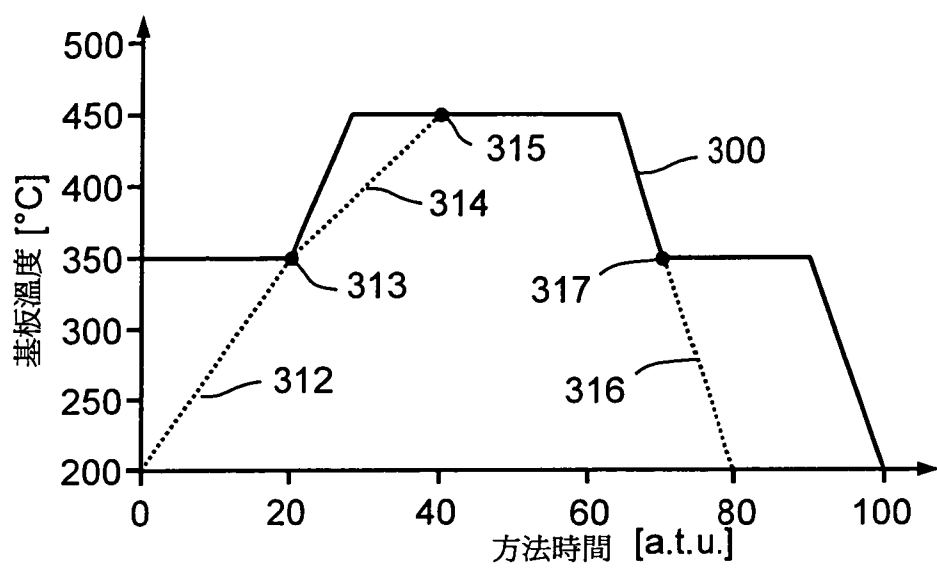


圖 3A

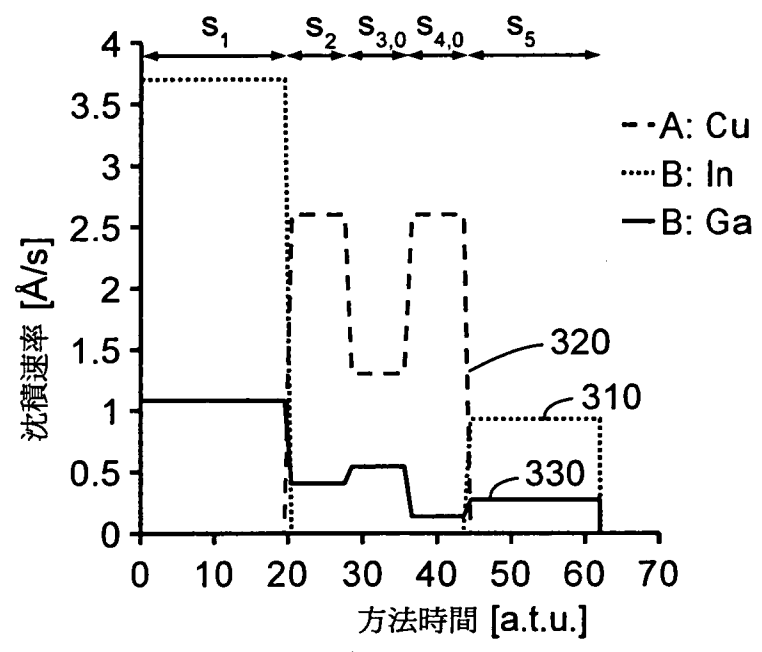


圖 3B

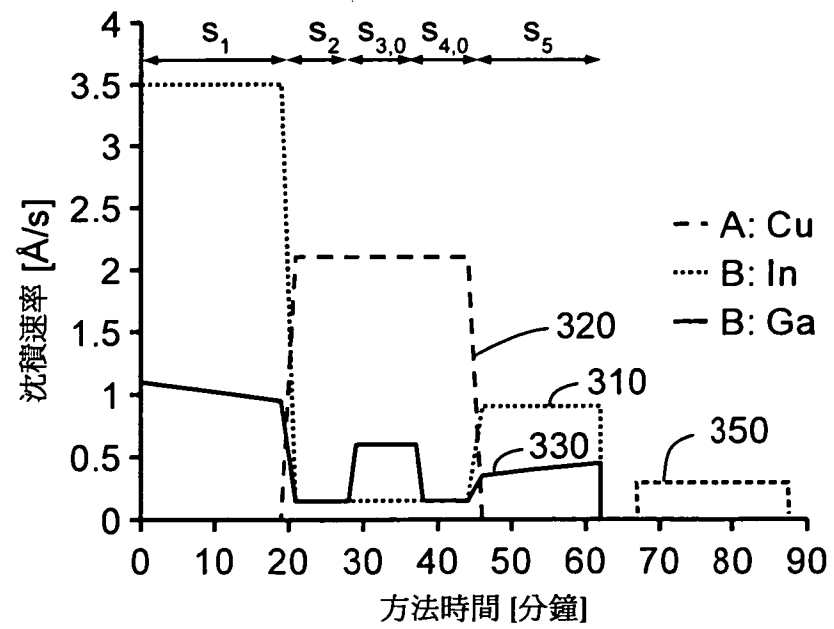


圖 3C

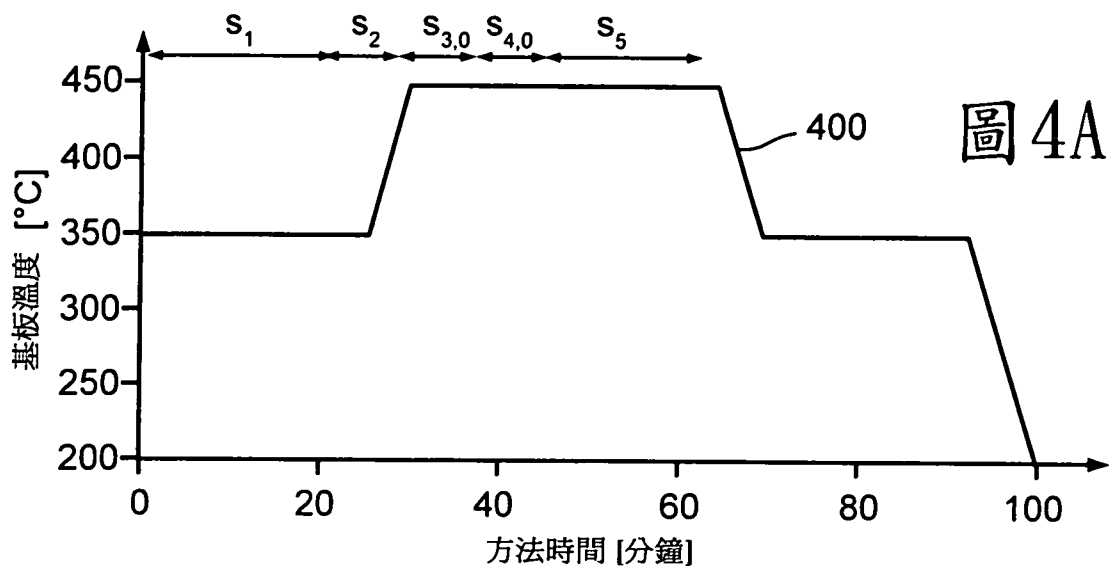


圖 4A

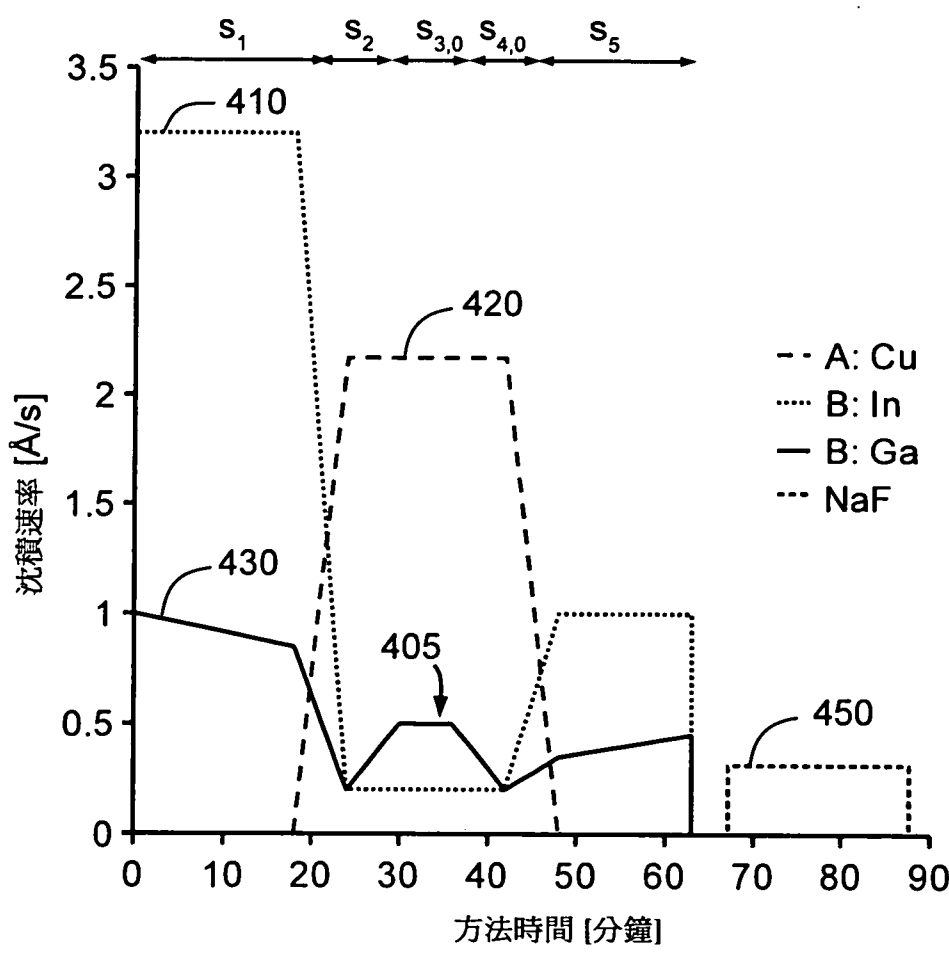


圖 4B

