



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102437237 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 02

(21) 申请号 201110384726. 6

(22) 申请日 2011. 11. 29

(71) 申请人 福建钧石能源有限公司

地址 362000 福建省泉州市鲤城区南环路
1303 号江南高新科技园区金太阳园

(72) 发明人 桑保生 李隆玉 余腊锋 林循恩
杨与胜 林朝晖

(51) Int. Cl.

H01L 31/18(2006. 01)

H01L 31/04(2006. 01)

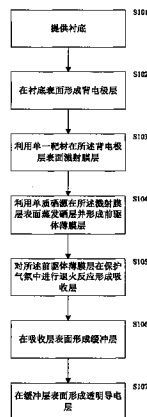
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

黄铜矿型薄膜太阳能电池及其制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种黄铜矿型薄膜太阳能电池的制造方法,包括:提供衬底;在所述衬底表面形成背电极层;利用单一靶材在所述背电极层表面溅射膜层和蒸镀完成预制层制备;在保护气氛中进行退火反应形成吸收层;在所述吸收层表面形成缓冲层;在所述缓冲层表面形成透明导电层。本发明的黄铜矿型薄膜太阳能电池及其制造方法能够进一步提高沉积铜铟镓(CuInGa)前驱体薄膜的均匀性和成分可控性,以及生产过程的安全性。



1. 一种黄铜矿型薄膜太阳能电池的制造方法,包括:
提供衬底;
在所述衬底表面形成背电极层;
利用单一靶材在所述背电极层表面溅射膜层;
利用单质硒源在所述溅射膜层表面蒸发硒层并形成前驱体薄膜层;
对所述前驱体薄膜层在保护气氛中进行退火反应形成吸收层;
在所述吸收层表面形成缓冲层;
在所述缓冲层表面形成透明导电层。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述单一靶材为含有铜(Cu)、镓(Ga)和铟(In)的靶材。
3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:所述铜(Cu)、镓(Ga)和铟(In)的成分比为(0.7-0.96):(0-0.4):(1.0-0.6)。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述保护气氛为氩气或氮气或它们的混合气体。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述保护气氛中还包括硫化氢 H_2S ,且 H_2S 的体积比为0-20%。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述衬底为玻璃、金属箔或塑料薄膜。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述背电极层的材料包括钼(Mo)、钨(W)、镍(Ni)、钛(Ti)、氮化钛(TiN)、钽(Ta)等薄膜。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述缓冲层的材料为硫化镉(CdS)、硫化锌(ZnS)、硫化铟(In_2S_3)、氧化锌(ZnO)、氧化镁锌(MgZnO)等薄膜。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述透明导电层的材料包括 ZnO 、 $ZnO:Al$ 、 $ZnO:Ga$ 、 $ZnO:B$ 、 $In_2O_3:Sn$ 、 $In_2O_3:Mo$ 、 $In_2O_3:Ti$ 、 $InZnO$ 等薄膜。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述退火的温度包括 $300^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ 的范围。
11. 一种黄铜矿型薄膜太阳能电池,包括:
衬底;
在所述衬底表面形成的背电极层;
在所述背电极层表面形成的铜铟镓硒吸收层;
在所述吸收层表面形成的缓冲层;和
在所述缓冲层表面形成的透明导电层。
12. 根据权利要求11所述的黄铜矿型薄膜太阳能电池,其特征在于:所述吸收层为 $Cu(InGa)Se_2$ 和 $Cu(InGa)(SeS)_2$ 。
13. 根据权利要求11所述的黄铜矿型薄膜太阳能电池,其特征在于:所述背电极包括钼(Mo)、钨(W)、镍(Ni)、钛(Ti)、氮化钛(TiN)、钽(Ta)等薄膜。
14. 根据权利要求11所述的黄铜矿型薄膜太阳能电池,其特征在于:所述缓冲层的材料包括硫化镉(CdS)、硫化锌(ZnS)、硫化铟(In_2S_3)、氧化锌(ZnO)、氧化镁锌(MgZnO)等薄膜。
15. 根据权利要求11所述的黄铜矿型薄膜太阳能电池,其特征在于:所述透明导电层

的材料包括 ZnO:Al、ZnO:Ga、ZnO:B、In₂O₃:Sn、In₂O₃:Mo、In₂O₃:Ti、InZnO 等薄膜。

黄铜矿型薄膜太阳能电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光伏太阳能电池制造技术领域,具体涉及一种半导体薄膜太阳能电池,特别涉及黄铜矿型铜铟镓硒薄膜太阳能电池及其制造方法。

背景技术

[0002] 随着能源消耗的不断增长,作为能源的主要来源,石油和煤炭的大量使用所导致的二氧化碳排放严重地污染生态环境,而且石油和煤炭资源也面临枯竭的境地。因此,寻求低碳排放而又取之不尽的可再生能源变得越来越紧迫,基于光伏效应的太阳能电池正是这样一种可再生新能源。当前,人们对太阳能的开发和利用日趋重视,市场对更大面积、更轻更薄且生产成本更低的新型太阳能电池的需求日益增加。在这些新型太阳能电池中,近年来开发出来的基于硅材料的合金薄膜太阳能电池,例如非晶硅和碲化镉薄膜太阳能电池,以其用硅量少、低成本、低能耗和高量产等特性,已成为太阳能电池发展的新趋势和新热点。虽然薄膜太阳能电池具有上述优势,但是非晶硅薄膜太阳能电池有光电转换效率低和稳定性欠佳等缺点;而碲化镉薄膜太阳能电池则有环保要求对镉金属的使用限制。

[0003] 近年来,学术界又研制出了基于半导体铜铟镓硒等化合物 (CuInGaSe_2 , CIGS) 的薄膜太阳能电池。铜铟镓硒薄膜太阳能电池具有生产成本低、污染小、不衰退、性能稳定、抗辐射能力强、弱光性能好等特点,光电转换效率居各种薄膜太阳能电池之首,接近于目前市场主流产品晶体硅太阳能电池的转换效率,而成本则是晶体硅电池的三分之一,被国际上称为“下一时代非常有前途的新型廉价薄膜太阳能电池”。此外,该电池具有柔和、均匀的黑色外观,是对外观有较高要求场所的理想选择,如大型建筑物的玻璃幕墙等,在现代化高层建筑等领域有很大市场,无论是在地面阳光发电还是在空间微小卫星动力电源的应用上具有广阔的市场前景。

[0004] 铜铟镓硒化合物吸收薄膜的制造方法大体可分为两种,共蒸发法和预制体薄膜+硒化二步法。共蒸发法是直接一步的方法制备出高质量并有能带梯度的黄铜矿结构的 CIGS 晶体薄膜。显然,共蒸发法不仅要求随时间而变的精准的蒸发速度配比,而且要求玻璃基板被加热到 $420 \sim 600^\circ\text{C}$,对蒸发源温度控制的要求非常严格,例如每当铜源温度波动 20°C 时,会导致 50% 铜蒸发速度的变化,对大规模生产良率及成本造成很大的影响,需要进一步的提高。

[0005] 另一种方法,预制体薄膜+硒化二步法是在玻璃基片保持在室温的情况下制得含铜、铟、镓的前驱体薄膜,然后把玻璃基片加热到 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 下进行硒化反应形成 CIGS 多晶薄膜。该方法较共蒸发法更简便易于大规模生产控制。在该方法中,前驱体薄膜可以采用热蒸发,磁控溅射,或是纳米油墨涂覆等方法连续制备。硒化反应通常是在真空或惰性气氛室中,采用硒化氢 (H_2Se) 和 / 或硫化氢 (H_2S) 作为反应气体,于 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 下进行。为了增加产量,多片预制体基片可进行间歇式一次硒化或把多片预制体分别置于叠层式硒化腔体中进行。无论采用何种硒化反应方式,以往的硒化过程所使用的硒化氢气体是剧毒气体,相当危险,对生产过程和环境都具有很大危害。

[0006] 此外,以往的形成前驱体薄膜的磁控溅射工艺所使用的靶材通常是 CuGa 合金靶和 In 靶两种,因 CuGa 和 In 是独立的靶,它们的制程过程中的波动会影响 CuGa/In 预制层薄膜的各个元素之间的成分比例而影响后面形成 CIGS 薄膜的特性及太阳能电池的输出特性,对电池板的生产良率造成影响。

发明内容

[0007] 因此,本发明提供了一种黄铜矿型薄膜太阳能电池及其制造方法,能够进一步提高沉积 CuInGa 前驱体薄膜的均匀性、成分可控性、重复性和量产性,以及生产过程的安全性。

[0008] 本发明提供的黄铜矿型薄膜太阳能电池的制造方法,包括:

[0009] 提供衬底;

[0010] 在所述衬底表面形成背电极层;

[0011] 利用单一靶材在所述背电极层表面溅射膜层;

[0012] 利用单质硒源在所述溅射膜层表面蒸发硒层并形成前驱体薄膜层;

[0013] 对所述前驱体薄膜层在保护气氛中进行退火反应形成吸收层;

[0014] 在所述吸收层表面形成缓冲层;

[0015] 在所述缓冲层表面形成透明导电层。

[0016] 所述单一靶材为含有铜 (Cu)、镓 (Ga) 和铟 (In) 的靶材。

[0017] 所述铜 (Cu)、镓 (Ga) 和铟 (In) 的成分比为 (0.7-0.96) : (0-0.4) : (1.0-0.6)。

[0018] 所述保护气氛为氩气或氮气或它们的混合气体。

[0019] 所述保护气氛中还包括硫化氢 H_2S ,且 H_2S 的体积比为 0-20%。

[0020] 所述衬底为玻璃、金属箔或塑料薄膜。

[0021] 所述背电极层的材料包括钼 (Mo)、钨 (W)、镍 (Ni)、钛 (Ti)、氮化钛 (TiN)、钽 (Ta) 等薄膜。

[0022] 所述缓冲层的材料为硫化镉 (CdS)、硫化锌 (ZnS)、硫化铟 (In_2S_3)、氧化锌 (ZnO)、氧化镁锌 (MgZnO) 等薄膜。

[0023] 所述透明导电层的材料包括 ZnO、ZnO:Al、ZnO:Ga、ZnO:B、 $In_2O_3:Sn$ 、 $In_2O_3:Mo$ 、 $In_2O_3:Ti$ 、InZnO 等薄膜。

[0024] 所述退火的温度包括 $300^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ 的范围。

[0025] 本发明提供的黄铜矿型薄膜太阳能电池,包括:

[0026] 衬底;

[0027] 在所述衬底表面形成的背电极层;

[0028] 在所述背电极层表面形成的铜铟镓硒吸收层;

[0029] 在所述吸收层表面形成的缓冲层;和

[0030] 在所述缓冲层表面形成的透明导电层。

[0031] 所述吸收层为 $Cu(InGa)Se_2$ 和 $Cu(InGa)(SeS)_2$ 。

[0032] 所述背电极包括钼 (Mo)、钨 (W)、镍 (Ni)、钛 (Ti)、氮化钛 (TiN)、钽 (Ta) 等薄膜。

[0033] 所述缓冲层的材料包括硫化镉 (CdS)、硫化锌 (ZnS)、硫化铟 (In_2S_3)、氧化锌 (ZnO)、氧化镁锌 (MgZnO) 等薄膜。

[0034] 所述透明导电层的材料包括 ZnO:Al、ZnO:Ga、ZnO:B、In₂O₃:Sn、In₂O₃:Mo、In₂O₃:Ti、InZnO 等薄膜。

附图说明

[0035] 通过附图中所示的本发明的优选实施例的更具体说明,本发明的上述及其它目的、特征和优势将更加清晰。在全部附图中相同的附图标记指示相同的部分。并未刻意按比例绘制附图,重点在于示出本发明的主旨。

[0036] 图 1 为根据本发明方法第一实施例的流程图;

[0037] 图 2 为说明本发明利用单一靶材进行薄膜溅射的示意图;

[0038] 图 3 为根据本发明方法第二实施例的流程图;

[0039] 图 4 为根据本发明黄铜矿型薄膜太阳能电池第一实施例的结构示意图;

[0040] 图 5 为根据本发明黄铜矿型薄膜太阳能电池第二实施例的结构示意图。

[0041] 所述示图是说明性的,而非限制性的,在此不能过度限制本发明的保护范围。

具体实施方式

[0042] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广。特别说明的是,本发明不但特别适用于 CIGS 多晶薄膜太阳能电池的硒化热化学反应,而且适用于其他任何需要变温的热化学反应。因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0043] 图 1 为根据本发明方法第一实施例的流程图。如图 1 所示,本发明的方法首先提供衬底,可以是玻璃、金属箔或塑料薄膜。许多材料都可以作为薄膜太阳能电池的玻璃基片,如钠-碱玻璃具有成本低的特点,且钠-碱玻璃中钠元素还可微量掺杂铜铟硒或铜铟镓硒,促使微晶的长大,有利于电池性能的提高。为了形成背电极导电层、金属层,如钼、钛、铬或其它合金,可采用物理镀膜的方法,如磁控溅射、真空蒸镀法,获得兼具导电和反光功能的背电极。背电极层的材料可以是钼 Mo 膜、钨 (W);镍 (Ni);钛 (Ti);氮化钛 (TiN);钽 (Ta) 等薄膜。根据本发明,基片还可以使用金属柔性基材,如不锈钢或铝箔等。为便于电池模板的叠层串接,通常先在金属柔性基材表面生长一层电绝缘材料膜,如二氧化硅,然后再利用物理镀膜的方式形成反光背电极。除此之外,还可以使用聚合物薄膜作为基材,考虑到耐热要求,目前适合的聚合物为聚酰亚胺、聚酰醚胺、聚砜亚胺等。反光导电电极金属可镀在聚合物一面,或更好是镀在聚合物的两面,以增加耐热性,避免基材变形。

[0044] 然后,本发明的方法采用含有铜、镓和铟的单一靶材进行磁控溅射沉积铜镓铟层,如图 2 所示,该靶材 200 同时包含铜、镓和铟材料,所述铜、镓和铟的成分比为 (0.7-0.96) : (0-0.4) : (1.0-0.6)。采用含有铜、镓和铟的单一靶材 200 在衬底 100 表面溅射薄膜可以更好地控制成分,提高膜层的成分可控性。

[0045] 接下来,本发明的方法利用单质硒蒸发形成硒蒸气,避免了采用硒化氢所带来的生产过程中的危害。在反应室中对铜、镓和铟膜层进行硒化反应,并在保护气氛,如氩气或氮气或它们的混合气体中进行退火处理,退火温度为 300℃~600℃,形成铜铟镓硒

Cu(InGa)Se₂ 多晶薄膜吸收层。

[0046] 图 3 为根据本发明方法第二实施例的流程图。如图 3 所示,在所示的实施例中,在提供衬底、在衬底表面形成背电极层和在背电极层表面溅射铜铟镓层之后,利用单质硒蒸发形成硒蒸气,在反应室中对铜、镓和铟膜层进行硒化反应,形成铜铟镓硒 Cu(InGa)Se₂ 多晶薄膜吸收层。在保护气氛进行退火的过程中,在氩气或氮气或它们的混合气体的保护气氛中还可以加入硫化氢 H₂S。用比例为 2% -20% H₂S 的对 Cu(InGa)Se₂ 多晶薄膜进行部分硫化,最终形成 Cu(InGa)(SeS)₂。退火处理中,退火温度为 300℃~600℃。

[0047] 随后,利用化学液浴镀膜的方式在所述吸收层表面形成缓冲层,缓冲层的材料为硫化镉(CdS)、硫化锌(ZnS)、硫化铟(In₂S₃)、氧化锌(ZnO)、氧化镁锌(MgZnO)等薄膜。利用 PVD 等工艺在缓冲层表面形成透明导电层,透明导电层的材料为 ZnO/ZnO:Al、ZnO:Al、ZnO:Ga、ZnO:B、In₂O₃:Sn、In₂O₃:Mo、In₂O₃:Ti、InZnO 等薄膜。

[0048] 图 4 为根据本发明黄铜矿型薄膜太阳能电池第一实施例的结构示意图。如图 4 所示,根据本发明实施例的黄铜矿型薄膜太阳能电池,包括:衬底 100,在衬底 100 表面形成的背电极层 110,背电极的材料包括钼(Mo)膜、钨(W);镍(Ni);钛(Ti);氮化钛(TiN);钽(Ta)等薄膜。在背电极层 110 表面形成的铜铟镓硒吸收层 120,在吸收层 120 表面形成的缓冲层 130 和在缓冲层 130 表面形成的透明导电层 140。在一个实施例中,所述吸收层 120 为 Cu(InGa)Se₂;所述背电极 110 为钼 Mo 膜;所述缓冲层 130 的材料为硫化镉 CdS 薄膜;所述透明导电层 140 的材料为 ZnO/ZnO:Al 薄膜。

[0049] 图 5 为根据本发明黄铜矿型薄膜太阳能电池第二实施例的结构示意图。如图 5 所示,根据本实施例的黄铜矿型薄膜太阳能电池包括衬底 100;在衬底 100 表面形成的背电极层 110;在背电极层 110 表面形成的铜铟镓硒吸收层 121;在所述吸收层 121 表面形成的缓冲层 130 和在缓冲层 130 表面形成的透明导电层 140。其中,所述吸收层 121 为 Cu(InGa)(SeS)₂。所述背电极 110 为钼 Mo 膜。所述缓冲层 130 的材料为硫化镉 CdS 薄膜。所述透明导电层 140 的材料为 ZnO/ZnO:Al 薄膜。

[0050] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制。任何熟悉本领域的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围情况下,都可利用上述揭示的技术内容对本发明技术方案做出许多可能的变动和修饰,或修改为等同变化的等效实施例。因此,凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何简单修改、等同变化及修饰,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

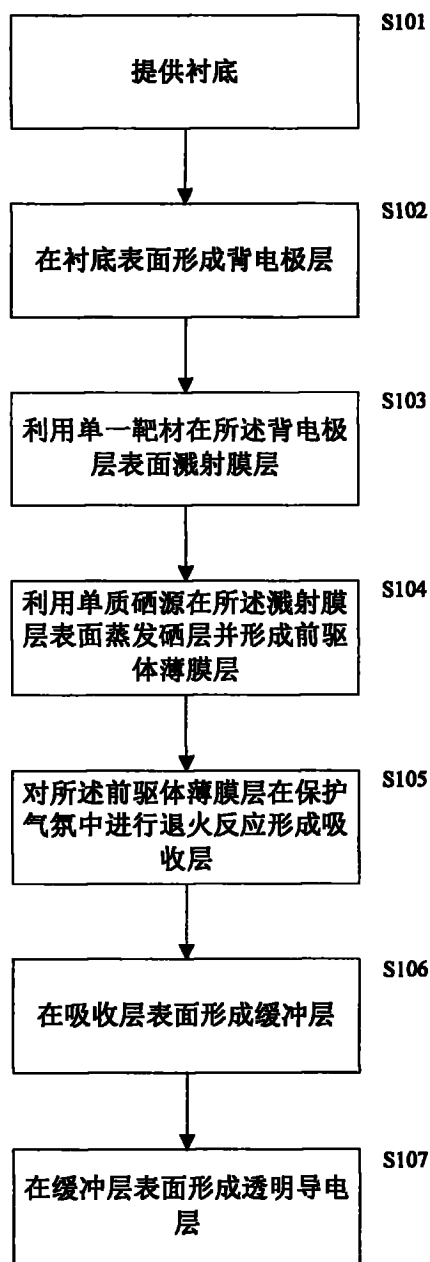


图 1

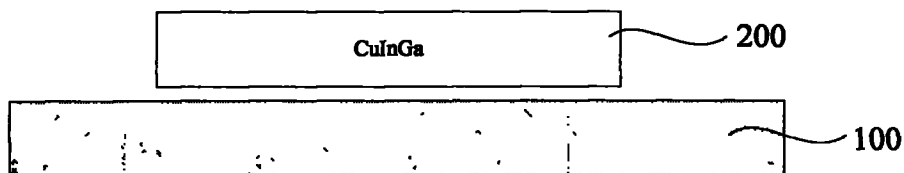


图 2

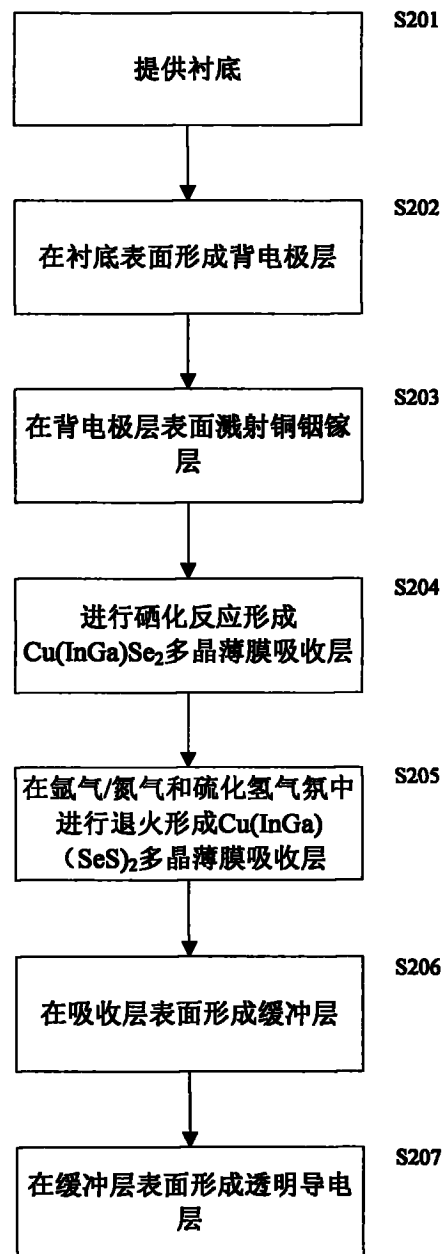


图 3

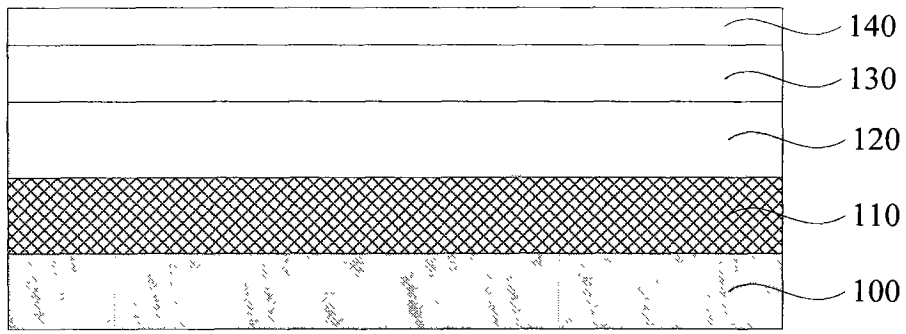


图 4

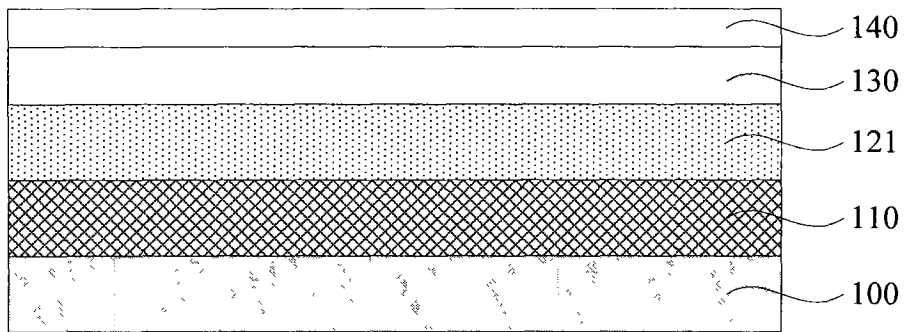


图 5