



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102347211 B

(45) 授权公告日 2015.08.12

(21) 申请号 201110205811.1

(22) 申请日 2011.07.21

(30) 优先权数据

61/367,211 2010.07.23 US

13/171,089 2011.06.28 US

(73) 专利权人 思阳公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 保罗·亚历山大

于尔格·施密茨贝格尔

阿希什·坦登 罗伯特·D·维廷

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51) Int. Cl.

H01L 21/00(2006.01)

H01L 31/18(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101150049 A, 2008.03.26, 全文.

US 2008/0203083 A1, 2008.08.28, 全文.

US 2009/0223448 A1, 2009.09.10, 全文.

审查员 陈峰

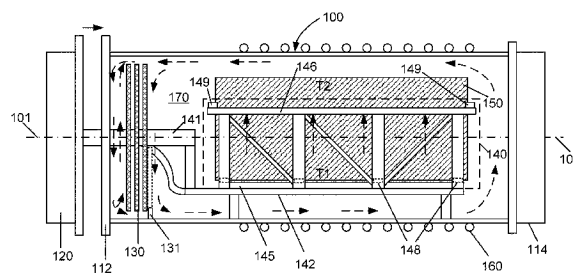
权利要求书3页 说明书10页 附图7页

(54) 发明名称

保持用于热处理的多个平面基板的方法和设备

(57) 摘要

本发明公开了保持用于热处理的多个平面基板的方法和设备。该方法利用具有基架的舟夹具，该基架包括两个长度部分以及第一宽度部分、第二宽度部分、和连接在两个长度部分之间的一个或多个中间构件。此外，该方法包括：将可拆卸的第一带槽棒分别安装在第一宽度部分、第二宽度部分、和一个或多个中间构件的每一个上，每个第一带槽棒具有特征在于第一空间配置的第一多个凹槽。该方法进一步包括：将多个平面基板中的一个或两个基板隔开一距离插入舟夹具内的每个凹槽内。



1. 一种保持用于热处理的多个平面基板的方法,包括:

提供具有第一端和第二端的管状炉,所述管状炉被用于进行热处理过程的多个加热器围绕,所述第一端具有门;

提供具有耦接至顶架的基架的舟夹具,所述基架包括两个长度部分以及第一宽度部分、第二宽度部分以及连接在所述两个长度部分之间的至少一个中间构件;

在所述第一宽度部分、所述第二宽度部分和所述至少一个中间构件上安装带槽构件,每个带槽构件具有多个凹槽;

将多个平面基板插入所述舟夹具中,以使在所述第一宽度部分、所述第二宽度部分以及所述至少一个中间构件上的带槽构件以使每个基板与毗邻基板分开一期望距离的方式支撑所述平面基板的每一个;

从所述第一端将所述舟夹具装载到所述管状炉内;以及  
使所述多个平面基板经受所述热处理过程。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述管状炉包含石英材料并且在所述热处理过程中包围具有至少硒或硫的一定体积的气体环境。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,将所述多个平面基板插入所述舟夹具中的步骤包括以竖直定向将每个平面基板装载到所述凹槽中。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,将所述多个平面基板插入所述舟夹具中的步骤包括将每个平面基板相互平行地配置。

5. 根据权利要求1所述的方法,进一步包括:将另外的带槽构件安装至所述顶架以将所述多个平面基板引导至所述舟夹具内。

6. 根据权利要求4所述的方法,所述基板隔开,其中基板之间具有一期望间距。

7. 根据权利要求1所述的方法,进一步包括:用分别在所述第一宽度部分、所述第二宽度部分以及所述至少一个中间构件的每一个上的第二带槽构件来代替所述基架上的每个第一带槽构件,每个第二带槽棒具有采用第二空间配置的第二多个凹槽。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述第二空间配置包括所述多个平面基板的这样的布置,其中,插入的每个平面基板在插入后均具有直接面向插入相邻凹槽内的另一平面基板的后表面的前表面,前-前表面间距至少等于或大于所述期望距离,且后-后表面间距小于所述前-前表面间距。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述第二空间配置包括所述多个平面基板的这样的装置,其中,所述后-后表面间距为零。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中,每个基板的前表面包括光电前体膜,该光电前体膜包括至少铜物质、钢物质以及镓物质。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述多个平面基板的每一个包括具有至少从65厘米×165厘米的矩形、20厘米×150厘米的矩形、20厘米×20厘米的正方形的形状因数选择的玻璃。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述期望距离用于维持两个相邻平面基板之间的对流,以使每个平面基板内的温差能至少在所述热处理过程的停歇阶段期间小于15°C。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中,所述期望距离部分地由过程参数来确定,所述过程参数包括插入所述舟夹具的多个平面基板的总数、每个平面基板的尺寸、所述管状炉

的空间尺寸、以及所述管状炉内的所述舟夹具的结构配置。

14. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述期望距离由与所述管状炉相关的所述多个加热器的设置来进一步确定,所述多个加热器的设置包括位置配置和温度斜坡速率。

15. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述期望距离通过使用基于具有基板的缩小比例的物理尺寸和数量的模拟系统的计算模型来进一步确定。

16. 一种保持用于热处理的基板的设备,包括:

框架夹具,具有直角棱柱的形状,所述框架夹具包括基架、顶架、耦接所述基架和所述顶架的侧连接杆,所述基架具有两个宽度构件和连接在两个长度构件之间的中间接合构件;

第一带槽棒,可拆卸地安装于所述两个宽度构件的每一个和所述中间接合构件的每一个上,每个第一带槽棒包括用于支撑多个平面基板的第一多个凹槽;

第一带槽杆,可拆卸地安装在所述顶架的两个宽度构件的每一个上,每个第一带槽杆包括与所述第一多个凹槽对齐的第二多个凹槽以用于将所述多个平面基板引导至所述设备内;以及

托架结构,配置作为在炉内部的装载位置中的所述框架夹具的机械支撑,以使处于第一配置中的所述多个平面基板经受一个或多个反应性热处理过程。

17. 根据权利要求 16 所述的设备,其中,所述框架夹具和所述第一带槽棒以及所述第一带槽杆包括石英。

18. 根据权利要求 16 所述的设备,其中,所述多个平面基板的每一个包括至少一个表面被包括至少铜物质、钨物质以及镓物质的光电前体层覆盖的玻璃。

19. 根据权利要求 16 所述的设备,其中,所述多个平面基板的每一个包括钠钙硅酸盐玻璃,这块钠钙硅酸盐玻璃具有至少从 65 厘米 × 165 厘米的矩形、20 厘米 × 50 厘米的矩形、20 厘米 × 20 厘米的正方形选择的形状因数。

20. 根据权利要求 16 所述的设备,其中,所述第一配置包括所述多个平面基板的这样的布置,其中,所述多个平面基板竖直定向并且以等于或大于与至少所述炉和所述一个或多个反应性热处理过程相关的预定值的距离平行于相邻平面基板。

21. 根据权利要求 20 所述的设备,其中,所述预定值包括用于维持充足对流的最小间距,以使每个平面基板上的温差至少在所述热处理过程的停歇阶段期间小于 15°C。

22. 根据权利要求 21 所述的设备,进一步包括用于代替所述第一带槽棒以安装在所述两个宽度构件的每一个和所述中间接合构件的每一个上的第二带槽棒,每个第二带槽棒包括各自配置成支撑多个平面基板的采用第二配置的第二多个凹槽,每个凹槽支撑至少一个平面基板。

23. 根据权利要求 22 所述的设备,其中,所述第二配置包括相互平行的所述多个平面基板的这样的布置,其中,一个平面基板的前/后表面面对以第一/第二距离离开的相邻平面基板的另一个前/后表面,所述第一距离等于或大于所述预定值,所述第二距离小于所述第一距离。

24. 根据权利要求 23 所述的设备,其中,每个平面基板的前表面包括经受所述一个或多个热处理反应性过程的前体层。

25. 根据权利要求 23 所述的设备,其中,所述第二距离为零,并且每个凹槽配置成支撑

背对背配置的两个平面基板。

26. 根据权利要求 16 所述的设备,其中,所述炉由石英材料制成,用于包围配置成在上述一个或多个反应性热处理过程期间形成包括至少硒物质或硫物质的气体环境的体积。

## 保持用于热处理的多个平面基板的方法和设备

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求被共同转让的在 2010 年 7 月 23 日提交的美国临时申请第 61/367, 211 号的优先权, 其整体针对所有目的以引证方式结合于此。

### 技术领域

[0003] 本发明总体涉及光电材料和制造方法。更具体地, 本发明提供了用于薄膜热处理的方法和设备。本发明的实施方式包括用于保持多个特大基板的方法和设备, 用来在形成光电吸收材料的热处理过程中实现基本一致的基板温度, 但是会认识到, 本发明可以应用于其他薄膜处理应用。

### 背景技术

[0004] 从刚开始的时候, 人类已经尝试找到支配能量的方式。能源以这样的形式出现, 如石化、水电、原子能、风、生物量、太阳能, 以及更原始的形式, 如木材和煤炭。最近, 环境清洁和可再生能源是一直想要的。清洁和可再生的能源也包括风、波浪、生物量等。其他类型的清洁能源还包括太阳能。

[0005] 太阳能技术一般将来自太阳的电磁辐射转换成其他形式的能量。这些其他形式的能量包括热能和电力。对于电力应用, 通常使用太阳能电池。虽然太阳能是环境清洁的并且一定程度上已经很成功, 但是在它在世界各地广泛应用之前仍有很多限制。例如, 一种类型的太阳能电池使用晶体材料, 其来自半导体材料锭。这些晶体材料可用于制造包括将电磁辐射转换成电力的光电装置和光电二极管装置的光电子装置。然而, 晶体材料常常是昂贵的且很难大规模制造。此外, 由这种晶体材料制成的装置常常具有低能量转换效率。其他类型的太阳能电池使用“薄膜”技术来形成用于将电磁辐射转换成电力的感光材料薄膜。制造太阳能电池中使用薄膜技术也存在类似的限制。也就是说, 效率往往不佳。此外, 膜可靠性往往不佳且不能用于传统环境应用中的广延时间周期。薄膜常常很难机械地相互结合在一起。这些传统技术的这些和其他限制可以在整个本发明说明书中发现且更具体地在下文中发现。

[0006] 为了努力改善薄膜太阳能电池技术, 已经提出了在平面、管状、圆柱形、圆形或其他形状的一定大小的基板上制造基于先进的 CIS 和 / 或 CIGS 的光电薄膜叠式存储器 (photovoltaic film stack) 的过程。在光电薄膜叠式存储器的形成中有各种制造挑战, 如保持基板材料结构完整性、控制一个或多个的前体层中的成分的化学组成、在期望的气体环境中进行所述一个或多个的前体层的适当反应性热处理、确保反应性热处理过程中薄膜材料的均匀度和粒度等。尤其是, 当在大尺寸基板上制造基于薄膜的太阳能电池时, 期望整个基板表面上的温度均匀性。尽管在过去的传统技术已经解决了其中的一些问题, 但在各种情况下它们往往是不足够的。因此, 需要用于处理在平面或非平面形状的、固定的或灵活的 (flexible) 基板上的薄膜光电装置的改进的系统和方法。

## 发明内容

[0007] 本发明提供了保持具有用于热处理的前体材料的大基板的方法和设备。该方法和设备在用于基于薄膜的光电装置的制造的热处理过程中提供了针对多个基板的改进的装载配置。

[0008] 本发明提供了用于具有第一端和第二端的管状炉内的热处理保持多个平面基板的方法。该管状炉由进行热处理过程的加热器围绕。第一端具有门且第二端是绝缘的。该方法进一步包括提供了具有耦接至顶架的基架的舟夹具 (boat fixture)。该基架包括两个长度部分和第一宽度部分、第二宽度部分、以及连接在两个长度部分之间的一个或多个中间构件。带槽棒分别安装到第一宽度部分、第二宽度部分和一个或多个中间构件中的每一个中间构件上。基板放置于舟夹具内,以便这些槽通过期望距离支撑分隔开的平面基板。舟夹具通过托架夹具 (rack fixture) 装载到用于热处理过程的管状炉中。

[0009] 本方法包括基板装置,其中每个基板单独插入一个没有前/后相配置 (front/back phase configuration) 的槽内,并且任何相邻基板之间的最小间距至少等于期望值,例如 1 英寸。

[0010] 在另一实施方式中,装载配置包括基板装置,其中每个基板单独插入一个槽中,并且任何一个基板的前/后表面直接面向以期望间距插入到另一槽内的相邻基板的另一前/后表面。

[0011] 在又一实施方式中,装载配置包括通过安装到第一宽度部分、第二宽度部分、和一个或多个中间构件中的每一个中间构件上的第二带槽棒来替换在基架上的每个第一带槽棒。每个第二带槽棒包括第二空间配置的第二多个槽。

[0012] 在一替换实施方式中,本发明提供了用于保持用于热处理的一个或多个基板的设备。该设备包括具有基本长方体形状的框架夹具 (frame fixture),其包括基架、顶架、耦合到基架和顶架的一个或多个侧连接杆。基架具有两个宽度构件和连接在两个长度构件之间的一个或多个中间接合构件。该设备进一步包括可拆卸地安装到所述两个宽度构件的每一个以及一个或多个中间接合构件的每一个上的第一带槽棒。每个第一带槽棒包括第一多个槽,其分别配置成支撑第一配置的多个平面基板。此外,该装置包括可拆卸地安装到顶架的两个宽度构件的每一个上的第一带槽棒。每个第一带槽棒包括第二多个槽,其分别与所述第一多个槽对准,以引导多个平面基板。该设备进一步包括托架结构,该托架结构配置为是处于炉内的装载位置中的框架夹具的机械支撑,以使第一配置的多个平面基板经受一个或多个反应性热处理过程。

[0013] 在另一替换实施方式中,本发明提供了通过热处理来处理基板的方法,其中基板温差中的每一个至少在斜坡升温 (ramp up) 或斜坡降温 (ramp down) 阶段之间的停歇阶段期间被控制在 15°C 以内。此外,该炉提供了一封闭体积,其使至少包括覆盖每个基板的一个表面的铜和钢物质的前体薄膜经历气态硒或硫物质,以制成用于太阳能电池的光电吸收器。

[0014] 本发明提供了用于保持在炉管内的覆盖有光电前体层的多个平面基板的装置。炉管具有以受控方式提供热能的加热器。该炉可以填满包括硒和/或硫的期望气体物质,以用于用来制造光电电池的前体层地的反应热处理。尤其是,该设备利用具有托架夹具的石英舟夹具,所述托架夹具配置有多个槽以用于支撑大型平面(大多数情况下是矩形或正方

形) 玻璃基板。本发明的一些实施方式在舟夹具内提供了多个平面基板的装载配置, 这通过如下方式进行: 竖直地对齐多个平面基板, 为每个平面基板布置具有合适尺寸的多个槽, 在周期组内并且在多个平面基板彼此之间设置最佳间距, 以及其他。在一些实施方式中, 石英舟夹具内的基板的装载配置允许平面基板之间有效的对流而在反应性热处理过程中将热能从每个基板的较热区域传递到较冷区域。

[0015] 在一个特定实施方式中, 每个基板上的温度保持基本均匀或至少温差控制为小于一设定值。在另一特定实施方式中, 一替换的装载配置包括以背对背方式插入每个凹槽且各自的前体层暴露在前表面的两个基板。装载在第一凹槽内的两个平面基板中的一个的前体层面向装载在远离一侧预定距离的相邻凹槽内的两个平面基板中的一个的前体层, 同时装载在第一凹槽内的两个平面基板中的另一个的前体层面向装载在远离相对侧预定距离的相邻凹槽内的两个平面基板中的一个的前体层。因此, 与仅将一个基板装载至一个凹槽相比, 石英舟夹具内装载的平面基板的数量增加, 而不减少相邻基板的处理表面 (subjected surface) 之间的间距。在一个特定实施方式中, 相邻基板之间的预定距离与炉管配置、基板尺寸、装载的基板与炉管内壁之间的间隙距离、以及一个或多个热处理过程相关。例如, 炉制成管形以便促进其中的气体对流。炉管由石英材料制成, 该石英材料对于来自若干个分区加热器的热辐射是半透明的, 所述分区加热器围绕管且具有对于不同区域的温度控制。也可以增加冷却器以便炉温更容易地斜坡下降, 如在热处理过程的某些阶段中所期望的。

## 附图说明

[0016] 图 1 是沿着炉管轴线的侧视图, 所述炉管包括装载有用于光电电池制造的平面基板的石英舟夹具;

[0017] 图 2 是用于装载多个平面基板的石英舟夹具的透视图;

[0018] 图 3 是装载有保持多个平面基板的石英舟夹具的炉管的封闭端的侧视图;

[0019] 图 4 是装载有保持多个平面基板的石英舟夹具的炉管的侧视图;

[0020] 图 5 是装载有保持多个平面基板的石英舟夹具的炉管的侧视图;

[0021] 图 6A 和图 6B 是根据本发明一个实施方式的对流的横截面视图;

[0022] 图 7A 和图 7B 是根据本发明另一实施方式的对流的横截面视图。

## 具体实施方式

[0023] 图 1 是沿着根据本发明一个实施方式的炉管的轴线的侧视图, 所述炉管包括装载有用于光电电池制造的平面基板的石英舟夹具。如图所示, 炉管 100 的特征在于: 封闭一空间体积的一长度的管状容器或腔室。在一个实施方式中, 炉管 100 具有第一端 112 和在相对侧上的第二端 114, 第一端 112 配置成由盖构件 (或门) 120 接合、覆盖、和密封。炉管 100 的内壁是光滑表面以促进热处理过程中的内部气体对流。在另一实施方式中, 炉管 100 设立在其管轴线 101 沿着水平 (或地面) 方向的方位中。第二端 114 也可以打开, 且通常是热绝缘的。气体供应装置和 / 或气体监控器 (未显示) 可以耦接到炉管 100, 以提供进行装载在炉管 100 内的任何工作样本的一个或多个反应性热处理所需的可控气体环境。多个加热器 160 环绕在炉管周围以提供热处理所需的辐射热。炉管 100 的体积空间 170 (取决于

其直径和长度)允许插入有基板的舟夹具 140 装载到炉管 100 内且由托架夹具 142 支撑。

[0024] 舟夹具 140 可以将用于热处理的多个平面基板 150 保持在炉管 100 内。例如,40 或更多数量的平面矩形基板可以一次性保持在舟夹具 140 内。每个平面基板可以具有几十厘米的宽度和大于 100 厘米的长度的尺寸。65 厘米 × 165 厘米的矩形玻璃基板用于薄膜光电电池的制造。在某些应用中,尺寸为约 20 厘米 × 20 厘米、或 20 厘米 × 50 厘米、或其他形状因数的较小大小的基板可以装载舟夹具装载配置的轻微修改。在热处理过程期间,基板的温度均匀性通常是关键工艺参数。作为温度均匀性的简单指标,基板上的温差(也就是  $\Delta T = T_1 - T_2$ ) 可以被监控,其中,  $T_1$  代表基板底部区域附近的温度,  $T_2$  代表基板顶部区域附近的温度。当然,也可能需要整个表面上的更完整的温度映射。

[0025] 在图 1 所述的另一替换实施方式中,本发明也提供了一种在炉内形成多个平面基板的灵活的装载配置的方法。如图所示,可拆卸地支撑到托架夹具 142 上的舟夹具 140 配置为沿着重力方向在竖直方向上装载多个平面基板 150。在特定实施方式中,舟夹具 140 由石英或其他既是良好热导体也是电绝缘体的材料制成。在整个说明书中,舟夹具也直接称为石英舟,但是并不旨在限定舟夹具 140 材料的选择。在另一特定实施方式中,舟夹具 140 可以通过第一端 112 载入和卸出。机架构件 141 可以用来在盖构件 120 打开时将舟夹具 140 耦接到装载器(未显示),以及将舟夹具从装载器装载或将舟夹具卸载回装载器。

[0026] 在一个特定实施方式中,舟夹具 140 具有基架 145 和顶架 146,但是只有图 1 所示的侧视图。舟夹具 140 包括可拆卸地安装在基架 145 上的若干个带槽棒 148 和可拆卸地安装在顶架 146 上的两个带槽杆 149。每个带槽棒 148 包括空间对齐的多个凹槽或狭槽以用于分别支撑多个平面基板 150。两个带槽杆 149 也有对应的多个凹槽以用于对装载的基板 150 提供引导。在一个实施方式中,每个凹槽设置离开其相邻凹槽的相等间距,并且每个凹槽具有适于支撑至少一个基板的大小。在另一实施方式中,每个带槽棒 148 或每个带槽杆 149 可以被另一组带槽棒或带槽杆替代,所述另一组带槽棒或带槽杆包括在替换配置中的、具有不同凹槽间距或不同凹槽间距和凹槽大小的组合的凹槽。例如,在一个配置中,凹槽可以与其左边的相邻凹槽具有第一间距同时与其右边的相邻凹槽具有第二间距。进一步,每个凹槽可能具有更大的凹槽大小以用于保持背对背配置的两个平面基板。在另一替换实施方式中,倘若管轴线 101 沿着水平方向设置,则基本竖直定向并且如石英舟夹具 140 那样相互平行的多个平面基板 150 中的每一个均装载至炉管 100 内。当然,还有很多其他的变化、修改和替换。

[0027] 此外,图 1 也显示了放置于第一端 120(带门)与经装载的石英舟夹具 140 之间的一个或多个挡板(baffle) 130 和 131。挡板用于控制对流并且保持加热气体基本在经装载的基板所占据的空间区域周围流通,而非损失于相对冷的门 130。进一步,新月形挡板 131 设置到炉管 100 的较低部分位置,以用于阻挡较寒冷的气体返回到基板空间区域。新月形挡板 131 由石英制成且具有高度和曲率与内壁基本类似的弯曲本体。在一个实施方式中,新月形挡板可以具有约为炉管内周长的一半或更少的弧长。在另一实施方式中,新月形挡板可以具有约为炉管内周长 2/5 或更少的弧长。在另一实施方式中,新月形挡板可以具有范围从炉管 100 内周长的一半到约 2/3 的弧长。在一个实施方式中,高度和弧长是可调节的参数,以用来实现对经过的对流流动或气流的调整。

[0028] 如本文所使用的,“新月形的”意思是“当圆盘具有从其边缘去除的一段另外的圆



周时所产生的形状,这样所剩的是由在两点处相交的不同直径的两个圆弧封闭成的形状”,但是根据一个或多个实施方式,可以有变化、修改和替换。例如,一些描述或定义可以在公开信息网站中找到,如 <http://en.wikipedia.org/wiki/Crescent>。例如,该术语可以包括一个或多个新月形构件,但是也可能是局部新月形构件。

[0029] 如本文所使用的,“顶”、“底”、“打开”、“关闭”具有说明用于说明书的示例图中的配置的普通含义并且不应视为主张的限制。类似地,根据一个或多个实施方式,术语“上”和/或“下”由普通含义解释,没有关于重力方向的任何具体参考。在一些实施方式中,术语上和/或下可以参照重力,但是可能有一些一般性的变化、修改和替换。

[0030] 参考图 1,利用根据本发明实施方式的装载配置,多个平面基板 150 可以装载到炉管 100 内。在一个实施方式中,多个平面基板的每一个是玻璃面板。在一个实例中,基板可以是 20 厘米 × 20 厘米的方形玻璃面板或 20 厘米 × 50 厘米的矩形玻璃面板。在另一实例中,基板可以是 65 厘米 × 165 厘米的矩形玻璃面板,但不排除其他任何形状因数。尤其是,基板是广泛用作用于薄膜太阳能电池组件的透明基板面板的钠钙硅酸盐玻璃 (soda lime glass)。在其他实施方式中,基板可以由包括熔融二氧化硅、石英和其他的其他透明材料制成。在一些实施方式中,可以根据应用使用具有其他形状的基板,包括平面矩形、方形、和圆盘、以及非平面圆柱形棒、管、半圆柱形瓦、或甚至柔性的箔。

[0031] 在一个实施方式中,在多个平面基板的每一个上,通过一些薄膜工艺在前表面上形成一个或多个覆盖层 (over layer)。例如,可以采用溅射技术,在每个基板的前表面上形成包括铜物质、镉物质、和/或镉-镓物质的前体层。然后将基板装载到炉管内以使前体层经受随后的热处理。在一个实施方式中,前体层可以在炉管内的包括硒化物物质、或硫物质、和氮物质等的气体环境中反应性地处理。当炉管温度斜坡升高,基板被加热,并且在炉管内的的工作气体也受热。可围绕随后的内部对流流动的被加热的气态硒物质与覆盖在基板上的前体层内的铜-镉-镓物质反应。热处理过程可以包括用于温度斜坡升高、停歇、和斜坡下降的若干个步骤。由于该反应性过程,前体层转化成包含铜镉(镓)联硒化物 (CIGS) 化合物的光电薄膜叠式存储器,其可用作薄膜光电电池的吸收层。关于形成薄膜太阳能电池的 CIGS 光电薄膜叠式存储器的热处理过程的更加详细的描述可以在由 Robert Wieting 于 2009 年 5 月 14 日提交的题为“Method and System for Selenization in Fabricating CIGS/CIS Solar Cells(用于制造 CIGS/CIS 太阳能电池中硒化法的方法和系统)”的美国专利申请第 61/178,459 号中找到,其被共同转让给 San Jose 的 Stion 公司,且以引证方式结合于此。

[0032] 在另一实施方式中,多个平面基板的每一个在装载配置中设置到石英舟夹具 140 内。可以利用安装在石英舟夹具的框架结构上的一些带槽棒或杆来定制装载配置。图 2 是根据本发明实施方式的用于装载多个平面基板的石英舟夹具的透视图。如图所示,舟夹具 140 是具有基本长方体形状的框架夹具,包括基架 145 和顶架 146,基架 145 和顶架 146 通过若干个侧连接棒固定地耦接。基架 145 具有第一宽度部分 1451、第二宽度部分 1452、和连接在两个长度部分 1455 与 1456 之间的一个或多个中间构件 1453、1454。每个带槽棒 148 安装到基架 145 的第一宽度部分 1451、第二宽度部分 1452、和一个或多个中间构件 1453、1454 的每一个上。如图所示,每个带槽棒 148 包括可能面向上、沿着棒长度以一定配置设置的多个凹槽。尤其是,每个凹槽配置成支撑一件或多件玻璃基板。四个带槽棒 148 对齐,以

使来自每个带槽棒的一个凹槽正好处于插入至少一个平面基板的位置中。在此实施中,每个装载的平面基板安置在各个带槽棒的四个凹槽中,各个带槽棒平行于重力方向基本上竖直定向,并且所有装载的平面基板基本上相互平行。此外,两个带槽杆 149 分别安放在顶架 146 的每个宽度构件处。每个带槽杆 149 也包括具有与带槽棒 148 上的那些凹槽基本相同的配置的多个凹槽,并且与带槽棒 148 的对应凹槽对齐。带槽杆使其饰面 (facing) 主要向内,以提供引导给装载的平面基板。例如,设计为基本在垂直于重力方向的水平方位上装载多个平面基板的石英舟夹具可以是替代的选择,使用安装在侧连接杆上的带槽棒或带槽杆作为基板支撑和引导。

[0033] 图 3 是根据本发明实施方式的装载有保持多个平面基板的石英舟夹具的炉管的简化侧视图。如图所示,以根据本发明实施方式的在石英舟夹具 240 内的特定配置,多个平面基板 211、212 等分别插入多个凹槽 251、252 等中。尤其是,多个凹槽对于每个相邻凹槽设置有相等的间距。虽然每个凹槽具有支撑至少一个基板的大小,但是只有每隔一个的凹槽用于要以竖直方位装载的一个基板,而留下它们之间的一个凹槽为空的。例如,凹槽 251 支撑基板 211 并且凹槽 252 是空的,同时下一个凹槽支撑下一个基板 212 等等。在某些实施方式中,空凹槽的数量可以大于一。随着多个平面基板 211、212 等以上述装载配置插入到石英舟夹具 240 内,为每个相邻基板提供了间距 215。接着将石英舟夹具 240 装载到管状炉 200 内。

[0034] 在一个实施方式中,本发明提供了以预定配置装载平面基板的方法。首先,该方法提供了多个等间距的凹槽。其次,该方法提供了将平面基板插入凹槽中的方法,其中两个相邻平面基板之间具有增大的间距 215,该增大的间距 215 由于故意跳过一个或多个凹槽因而超过两个相邻凹槽的间距。当该装载配置中的多个平面基板在管状炉 200 内部的气体环境内经历反应性热处理时,在两个相邻基板之间具有相对宽的间距 215 的优点是具有用于竖直对流的足够空间。在具有竖直定向的基板的特定实施方式中,炉管 200 内的较热工作气体被对流向上携带,同时较冷的气体沿着基板表面向下流动。平面基板之间较宽的间距能促进合流 (interflowing),合流有助于提高每个装载的基板的温度均匀性,尤其是在快速的温度斜坡升高或下降过程中。例如,当基板通过与炉管 200 相关的多个加热器 (未显示) 从相对低的温度 (其在斜坡升温过程中升高) 被加热,基板之间的对流在热传递中起到比辐射更加重要的作用。在较高的温度,辐射将主宰对流,并且基板内的大部分热传递不再高度依赖于基板间距。在另一实例中,较大的基板间距自然减少了炉管 200 的具有固定尺寸的可装载基板的总数。因此,基板间距可能需要优化和预先确定。一旦基板之间的期望间距确定了,相应的凹槽样式可以构造至恰好用于安装到舟夹具来将基板装载成期望配置的带槽棒或带槽杆中。

[0035] 在替换实施方式中,影响热传递效率以及随之影响基板温度均匀性的其他参数包括时间 (或加热器 / 冷却器斜坡速率) 以及热质量 (thermal mass) 或装载的基板的总数。这些参数也是互相关联的。例如,当基板的总数增加以寻求更高的产量时,这实际上需要更宽的基板间距 215 以用于有效对流,而有效对流最终减少了可装载基板的总数。对于具有如 65 厘米 × 165 厘米一样大的尺寸的基板,高温差 ( $\Delta T$ ) 可能导致基板的翘曲和破坏。对于薄膜加工的均匀性、前体反应、以及当然更好的装置性能而言,均匀的温度是理想的。例如,在热处理过程的停歇阶段期间  $\Delta T$  小于 15°C 是理想的,而在斜坡上升 / 下降阶段期间

如果斜坡速率很高,则  $\Delta T$  可以变成  $100^{\circ}\text{C}$  那样大。因此,本发明的一个或多个实施方式包括使用模拟模型来确定改变装载配置的趋势以及其如何影响温度均匀性。在一个实施方式中,通过使用较小的基板和炉大小将模型从实际系统按比例缩小,从而减少计算时间。该模型中的基板为 20 厘米  $\times$  50 厘米,以代替 65 厘米  $\times$  165 厘米的全尺寸。基板厚度和间距也相应成比例,并且总共仅有 16 个基板装配在该模型中,且他们的基板间距设置在从 0.5 英寸到几英寸的范围。时间比例大幅减小,这样斜坡速率可以比实际系统更快。该模型的这种行为趋势密切遵循全尺寸系统的行为趋势,但是基板上的温度的绝对值可能会偏离实际系统的真实值。例如,该比例系统模拟为这样的管状炉 200,其装载有石英舟 240,该石英舟 240 包括具有选择的间距的特定凹槽配置的带槽棒 248 和带槽杆 249。这种模拟模型可以用作实际系统实施的引导并最终帮助确定针对特定数量基板的最佳化装载配置。在特定实施方式中,“计算流体动力学 (CFD)” 软件用于分析对流流体流动并基于比例结构参数来计算模拟模型系统的热传递响应。尤其是,Blue Ridge Numerics 公司的名为 CFdesign™ 的市售程序可应用来调整系统的输入参数、材料、边界、和初始条件。当然,也可以使用其他的通用计算流体动力学模拟软件。

[0036] 图 4 是根据本发明替换实施方式的装载有保持多个平面基板的石英舟夹具的炉管的简化侧视图。该图仅是实例且不应在此不恰当地限制权利要求。一个该技术领域的技术人员将会意识到其他变化、修改、和替换。如图所示,根据本发明的实施方式,以在石英舟夹具 340 内的特定配置,多个平面基板 311、312 等分别插入多个凹槽 351、352 等内。在一个实施中,装载到炉管 300 内的石英舟夹具 340 与装载到炉管 200 内的石英舟夹具 240 基本相同,除了用于支撑基板的带槽棒 348 和用于引导基板的带槽杆 349 取代带槽棒 248 和带槽杆 249 之外。图 4 中描述的实施方式也提供了以一替换配置装载多个平面基板的方法。尤其是,该装载配置可以通过增加基板总数来提供提高的产量,与此同时仍然保持足够的基板间距以促进内部对流,且对炉管 300 的尺寸和石英舟 340 的托架夹具 345、346 没有任何结构改变。

[0037] 在一个特定实施方式中,多个凹槽以该替换的装载配置布置到一周期组中。每组包括至少第一凹槽和以距离第一凹槽的预定间距设置的第二凹槽。第一凹槽与第二凹槽之间的间距可以小于、等于或大于单个凹槽的大小。每个组设置成物理地紧邻其相邻组,以便该组的第一凹槽紧邻在该组一侧上的相邻组的第二凹槽,并且该组的第二凹槽紧邻在该组另一侧上的相邻组的第一凹槽。每个凹槽配置成让一个基板插入。例如,基板 311 插入第一组的第一凹槽 351,基板 312 插入该组的第二凹槽 352 且距离基板 311 一间距 315。该间距 315 基本由第一凹槽 351 与第二凹槽 352 之间的间距确定。此外,紧接着的下一组的第一凹槽 353 设置成物理紧邻第一组的第二凹槽。以周期方式布置,该紧接着的下一组的第二凹槽 354 也设置在离开第一凹槽 353 所述间距处。相应地,该紧接着的下一组的每个凹槽可以插入基板 313 内 (凹槽 353 内) 或基板 314 内 (凹槽 354 内)。

[0038] 在另一特定实施方式中,图 4 中描述的装载配置包括用于插入凹槽的周期组的每一个的相应第一和第二凹槽中的每个平面基板的特定前 / 后相配置。在一个实施中,每个基板均是平面玻璃基板,其已经完成了一个或多个薄膜过程。平面玻璃基板具有被薄膜复合材料覆盖的前表面,同时其相应的后表面可以是裸露的玻璃。在一个实例中,该薄膜复合材料是光电前体膜,其包括至少铜物质、钨物质、和 / 或镓物质、或银物质。因此,本发明的

一个实施方式包括将两个这样的平面基板分别插入每个组,且其在每个基板上的光电前体膜直接面向彼此。例如,基板 311 的表面 1A 包括面向形成在基板 312 的表面 2A 上的光电前体膜的光电前体膜。基板 312 的后表面面向插入相邻组的第一凹槽 353 中的另一基板 313 的后表面。由于前体膜与炉 300 内部的环境工作气体之间的化学反应将只发生在每个基板的前表面上,只有两个平面基板的前表面之间的对流是要紧的,而后侧之间的任何对流都不那么重要。与该装载配置相关的本发明的实施方式进一步包括确定插入每个组中的两个基板之间的最小前表面间距。这也可以通过如下方式实现:使用基于尺寸按比例缩小的系统和基板的模拟模型来确定随着间距改变的温度变化趋势。通过使用基于比例系统结构和材料参数的名为 CFdesign™ 的一类软件程序来执行该模拟模型。通过模拟,可以确定期望间距值的范围,以使相应的凹槽的样式可以构建到带槽棒 348 和带槽杆 349 的每一个中。可以安装带槽棒和杆,以定制用于以该新装载配置装载多个基板的标准石英舟夹具 340。该装载配置的一个有益之处是,与简单等间距插入基板相比,用于固定石英舟大小的可装载基板的总数是增加的,而没有前/背相配置。当然,可以有很多变化、替换、和修改。

[0039] 图 5 是根据本发明另一实施方式的装载有保持多个平面基板的石英舟夹具的炉管的侧视图。如图所示,根据本发明一个实施方式,以石英舟夹具 440 内的成对背对背配置,将多个平面基板 411、412 等插入多个凹槽 451 中。在一个实施中,装载到炉管 400 内的石英舟夹具 440 与装载到炉管 200 内的石英舟夹具 240 基本相同,除了用于支撑基板的带槽棒 448 和用于引导基板的带槽杆 449 取代带槽棒 248 和带槽杆 249。图 5 所示的实施方式也提供了以一替换配置装载多个平面基板的方法。尤其是,该装载配置提供了进一步提高的产量,这通过如下方式实现:增加基板总数,同时仍然保持足够的基板间距以促进内部对流,并且对炉管 400 和石英舟 440 的框架夹具 445、446 没有任何结构改变。

[0040] 在一个特定实施方式中所述多个凹槽 451 中的每一个配置成能够装配背对背装载配置的一对平面基板。在一个特定实施方式中,所述间距对于所有相邻凹槽是单一常数,但是所述间距可沿着带槽棒或杆从其末端到其中部变化。此外,在这种配置中,基板装载以其前/后相配置执行。依据实施方式,每个基板 411 可以是用于制造光电电池的玻璃面板。在一个实施中,玻璃基板具有被若干个材料膜覆盖且包括在顶部上形成的前体层的前表面,同时留下其后表面为裸露的玻璃。多个这些基板装载到炉管夹具 400 内,以使前体层经过一个或多个反应性热处理过程且形成光电吸收体。因此,只有每个平面基板的在顶部上具有前体层的前表面需要暴露于炉管内的环境反应性气体,而相同基板的后侧可以物理地接触另一基板的另一后侧,这两个基板都可以插入单个凹槽中(具有放大的尺寸)。例如,基板 411 和基板 412 一起以背对背配置插入第一凹槽。第二凹槽离开第一凹槽一距离来设置。基板 412 的前侧 1A 将面向背对背一起插入第二凹槽的两个基板中的另一基板的前侧 2A。槽到槽间距配置地足够大,以使基板间距 415(即,1A-2A 的间距)等于或大于预定值。因为热过程涉及基板上固相膜材料(前体层)与炉管内填充的气相材料之间的化学反应,这些竖直设置的基板之间的较大间距可以促进反应性热处理过程中它们之间的对流。这种特定配置使后-后间距最小化(基本等于零),以便提供更多的空间来增加设置在相邻凹槽内的两个基板之间的前-前间距 415 并且以这种配置装载更多的基板。

[0041] 在另一特定实施方式中,图 5 中描述的装载配置包括用于每个基板的特定前/后相配置和用于适合仅装配两个基板每个凹槽的附加特定尺寸配置。此外,与该装载配置相

关的本发明的实施方式包括进一步确定分别插入到两个相邻凹槽的两个基板之间的最小前-前间距。这依然可以通过如下方式来完成：使用基于按比例缩小尺寸的系统 and 基板的模拟模型来确定随着前-前间距改变的温度均匀性变化趋势。通过使用基于比例系统参数的计算流体动力学软件（例如，由 Blue Ridge Numerics 公司提供的名为 CFdesign™ 的程序）来执行该模拟模型。通过模拟，可以确定期望间距值的范围，以使相应的凹槽样式可以构建到带槽棒 448 和带槽杆 449 的每一个中。随后可以安装这些带槽棒 448 和杆 449 以定制标准石英舟夹具 440，以便以相应装载配置来装载多个平面基板 411 和 412。使前-前间距最小化的一个有益之处是使针对固定石英舟尺寸的可装载基板的总数最大。一个实例是针对所有插入的基板将基板间距设置为一个单一值，但是该间距可以从石英舟的一侧到另一侧改变。当然，可以有很多变化、替换、和修改。

[0042] 图 6A 和图 6B 是根据本发明实施方式的模拟对流的示例性横截面视图。在一个特定实施方式中，本发明提供了一种使用模拟模型来确定与管状炉内部的基板装载配置相关的至少温度分布的变化趋势的方法。如图所示，图 6A 和图 6B 的顶部（图 6A）是沿着模型化管状炉 600 的轴线的横截面视图。模型化炉 600 基本类似于实际炉管 100，但是其尺寸减少以利用可管理的计算时间来获得结果。在一个实施中，在这些模拟中使用一类计算流体动力学软件。例如，Blue Ridge Numerics 公司提供的名为 CFdesign™ 的程序应用基于按比例缩小的系统模型，其中尺寸和材料参数以及初始条件基本接近根据本发明实施方式改进的实际系统。此外如图 6A 所示，尺寸同样被减小的多个矩形平面基板 610 中的一个装载到模型炉 600 内的中央位置中。在一个或多个反应性热处理过程中，受热的气体物质趋于向上移动而较冷的气体物质向下流动，以形成模型炉 600 的体积内的对流流动。基于模拟的结果，图 6A 所示的是沿着轴向横截面平面的在炉内壁与基板 610 的边缘之间的空间区域内移动的至少一部分对流流动 650。

[0043] 图 6B 提供了模拟模型中用到的相同系统设置的另一个横截面视图。如图所示，在根据本发明的实施方式的配置 16 中，基板 610 以竖直定向一个接一个地以等间距 615 分开装载。虽然没有明确纳入简化的模拟模型，这些基板可以由样品保持件 (sample holder) 支撑。例如，说明书的图 1 中描述的石英舟 140 包括安装到其底部托架夹具上且对齐使至少一个基板插入每个凹槽的若干个带槽棒。图 6B 所示的是沿着垂直于管轴线的横截面平面移动的对流 650 的至少一部分。基于 CFdesign™ 程序的模拟结果表明加热的气体物质主要沿着炉内壁与基板 610 的边缘之间的间距向上流动，然后沿着基板 610 之间的间距向下流动。

[0044] 模拟结果也包括系统的几何形状因数对每个基板 610 的温度分布的影响。虽然绝对值可能与实际系统不同，但是可以确定与包括炉尺寸 / 形状、基板尺寸、装载的基板（热质量）的总数、相邻基板之间的间距等的至少一些系统参数相关的变化趋势。在一个特定实施方式中，可以获得与图 6A 和图 6B 所示的特殊装载配置的基板间距相关的变化趋势。例如如图 6B 中，与管状炉 600 相关的装载配置具有总数为 16 的基板 610，每个所述的基板 610 单独设置并且与其相邻的基板分开间距 615。基于模拟的变化趋势表明减少用于装载超过 16 个基板 610 的间距 615 会限制上下对流从而导致较差的温度均匀性。此外，基于模拟的变化趋势表明增加间距 615 会进一步提高基板的温度均匀性而同时会减少装载的基板 610 的总数，这影响了产量。一定程度上进一步增加基板间距基本不会提高温度均匀性（同时

其他系统参数可能会成为主要因素)。因此,可以为实际系统实际确定和推荐用于特定系统设置的最佳装载配置。当然,可以有很多其他变化、替换和修改。

[0045] 图 7A 和图 7B 所示的是根据本发明另一实施方式的对流的示例性横截面视图。如图所示,在本发明的另一实施方式中,为模型化系统绘制了模拟的对流流型 750,该模型化系统具有以背对背的成对配置设置在管状炉 700 内的多个平面基板 710。图 7A 所示的是对流 750 沿着轴平面以及位于炉 700 的内壁与基板 710 的边缘之间的至少一部分。图 7B 所示的是对流 750 沿着垂直于炉管 700 的轴线的横截面平面的至少另一部分。炉 700 与基于实际管状炉 100 的模型炉 600 基本相同。图 7B 示出,通过将基板配对,使每对之间的基板间距 715 加倍且同时基板 710 的总数可以保持不变。

[0046] 该装载配置利用只有单侧表面经过反应性热处理的基板样品。根据本发明的实施方式,基板 710 是玻璃基板,前表面用若干薄膜材料(包括底部电极膜和覆盖在该电极膜上的暴露前体薄膜)预涂覆,相对的后表面可以只是裸露玻璃。在反应性热处理过程中,只有前体膜需要暴露于填充在炉 700 的容积内的工作气体。因此,把一平面基板的后表面靠在另一平面基板的另一后表面上当然不会影响前表面上的前体膜的预期处理,同时允许用以调节包括前体膜的前表面之间的间距的更大余地。在另一实施方式中,这种装载配置允许增加装载的基板的总数而不减少相邻的一对基板的前表面上的前体膜之间的间距。结果,该装载配置有助于提高系统成量,因为可以在一次安装中装载更多的基板来处理,但是仍然允许足够的空间以便气体物质在经处理的前体膜表面之间流动,并且导致对基板温度均匀性有益的有效热对流。同样地,这使用具有减少的尺寸或减少的装载基板总数的系统来模型化。虽然关于装载配置的绝对值和造成的每个基板上的温差可能不匹配于实际系统,但是根据一个或多个实施方式,可以确定变化趋势而且这种变化趋势可以为优化实际系统的处理参数的提供指导。当然,可以有很多变化、替换和修改。

[0047] 虽然已经使用具体实施方式描述了本发明,但是应理解的是,本发明中使用的方法可以在不背离所附权利要求中限定的本发明的精神和范围的情况下产生各种变化、修改和变更。例如,管状炉作为实例描述。此外,除了将最佳化装载配置用于多个基板,精心优化的加热/冷却供应系统和加热器/冷却器配置也可以显著地提高用于薄膜光电装置的如大约 2 英寸 × 5 英寸那么大或更大的基板伤的温度均匀性。此外,虽然以上描述的实施方式已经应用于反应性热处理以在基板上形成 CIS 和 / 或 CIGS 光电薄膜叠式存储器,其他基于薄膜的反应性热处理过程当然也可以从这些实施方式中受益,而不背离本文权利要求所描述的本发明。根据实施方式,本发明的方法也可以应用于基于硅的光电装置。

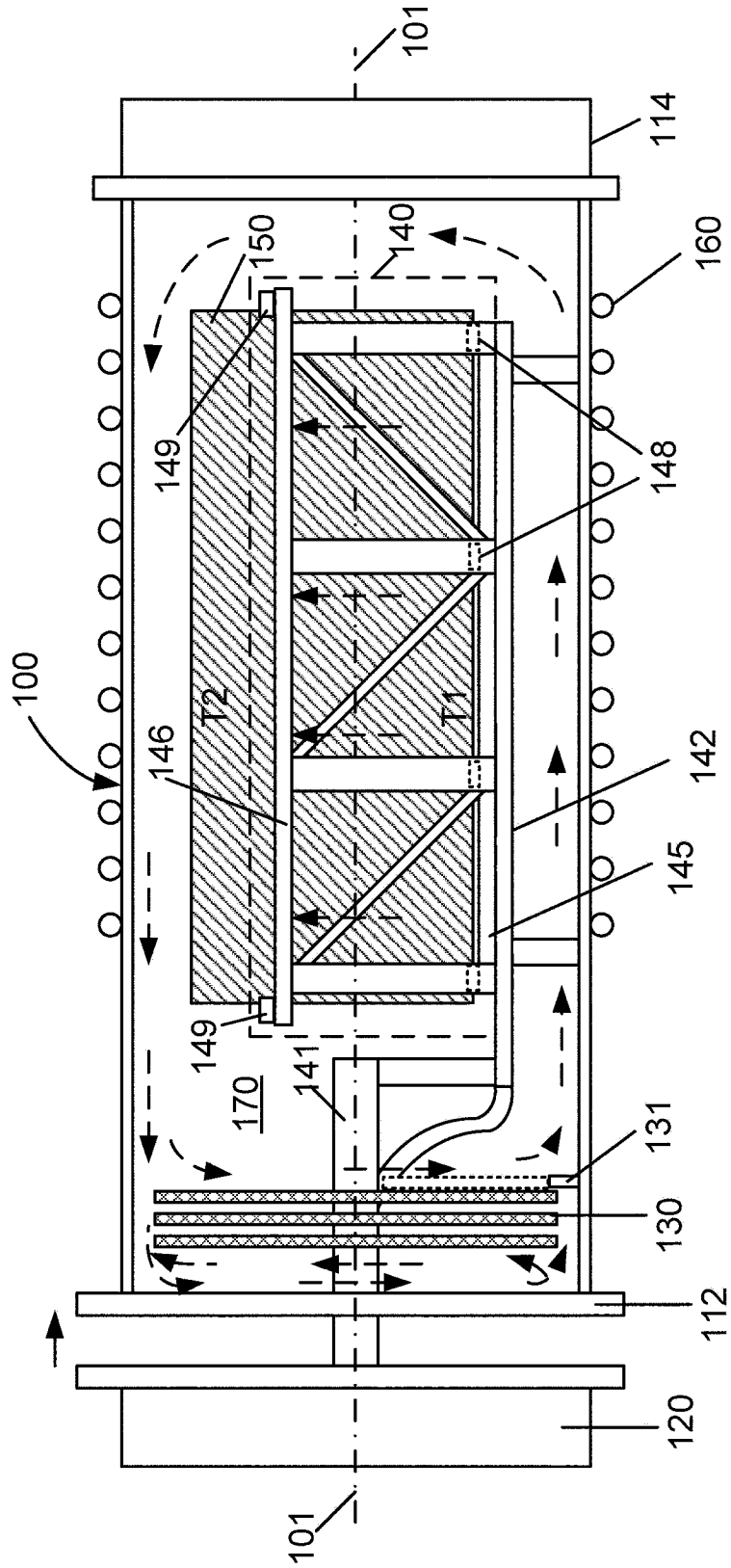


图 1

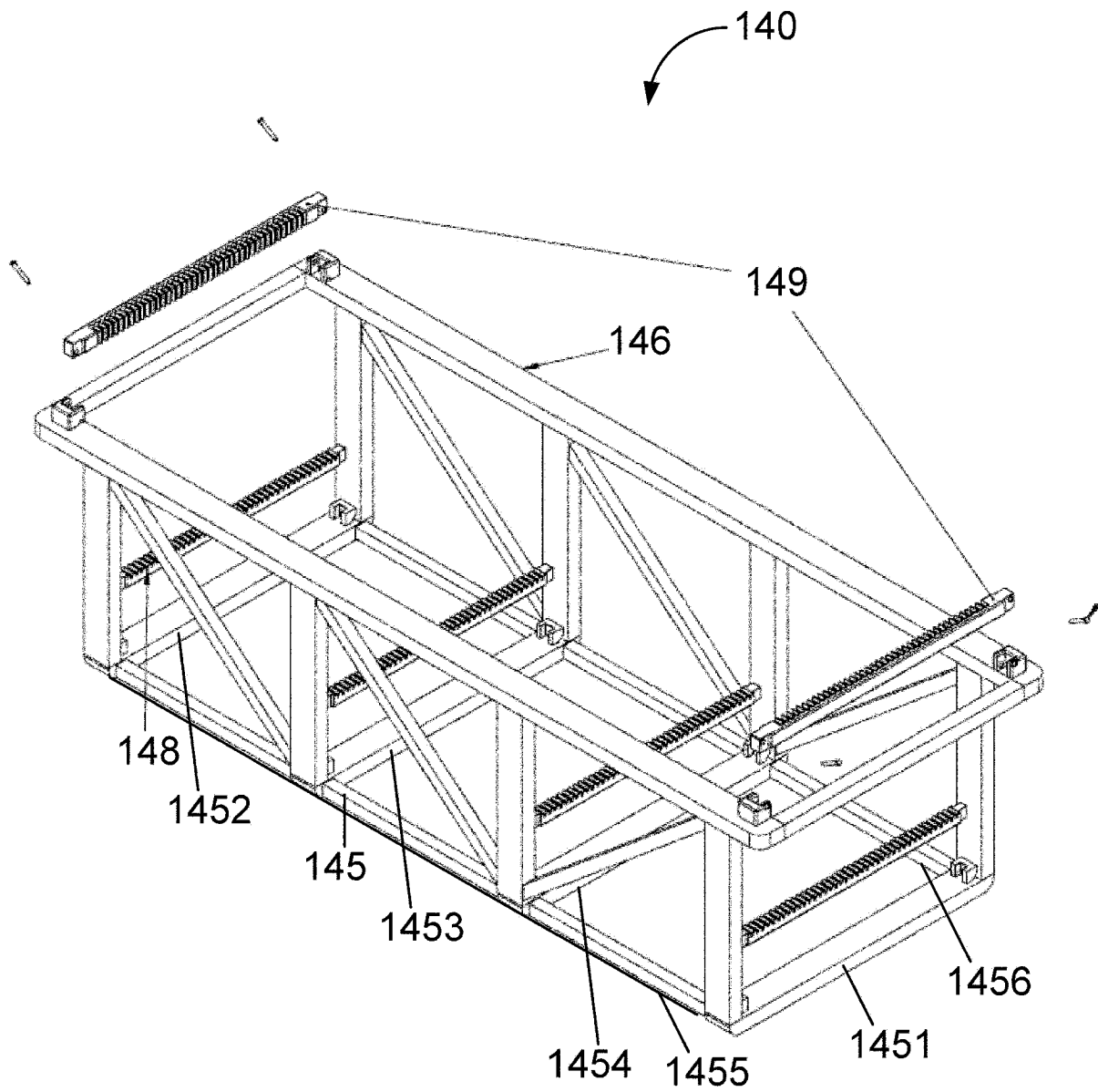


图 2



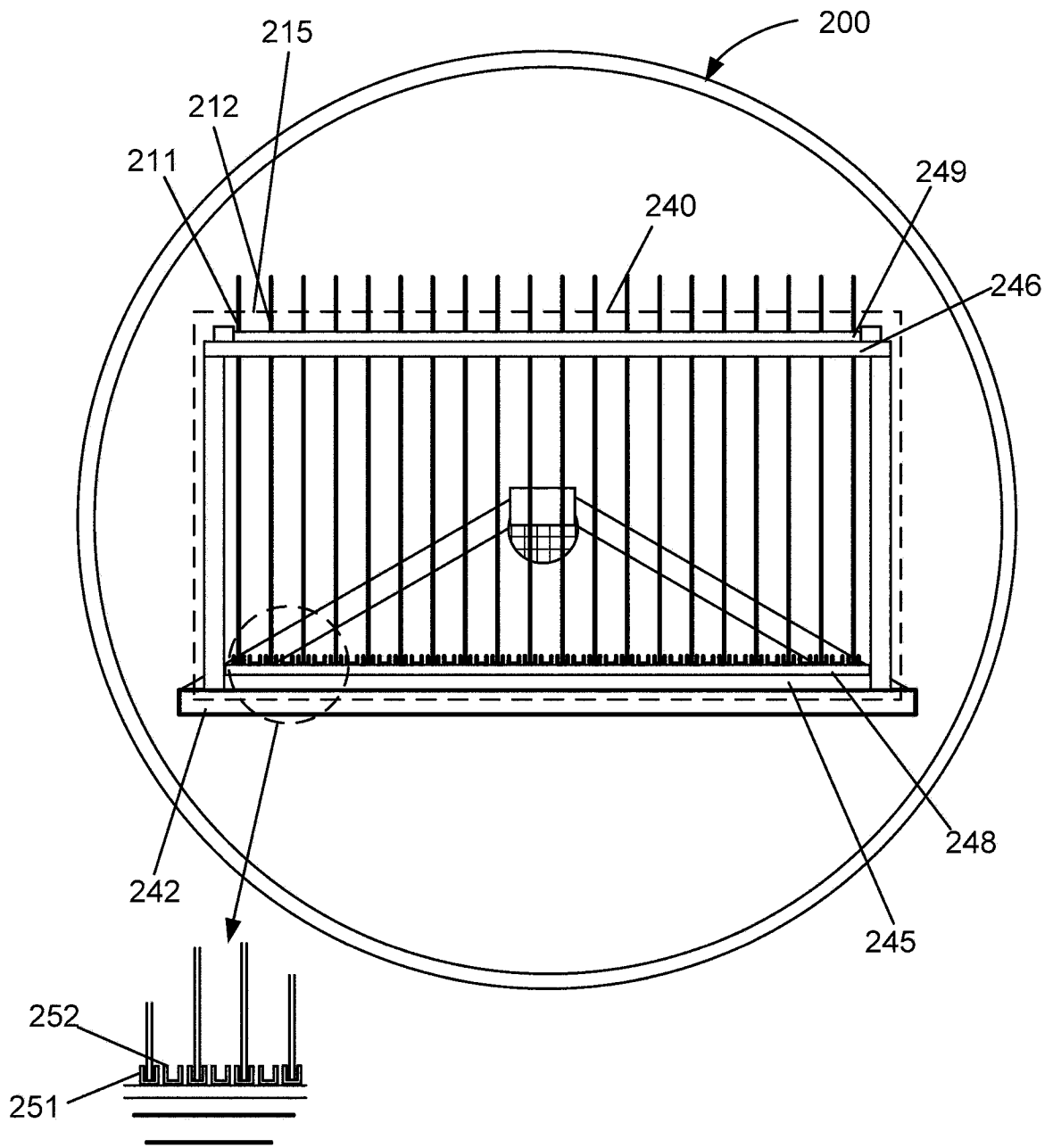


图 3

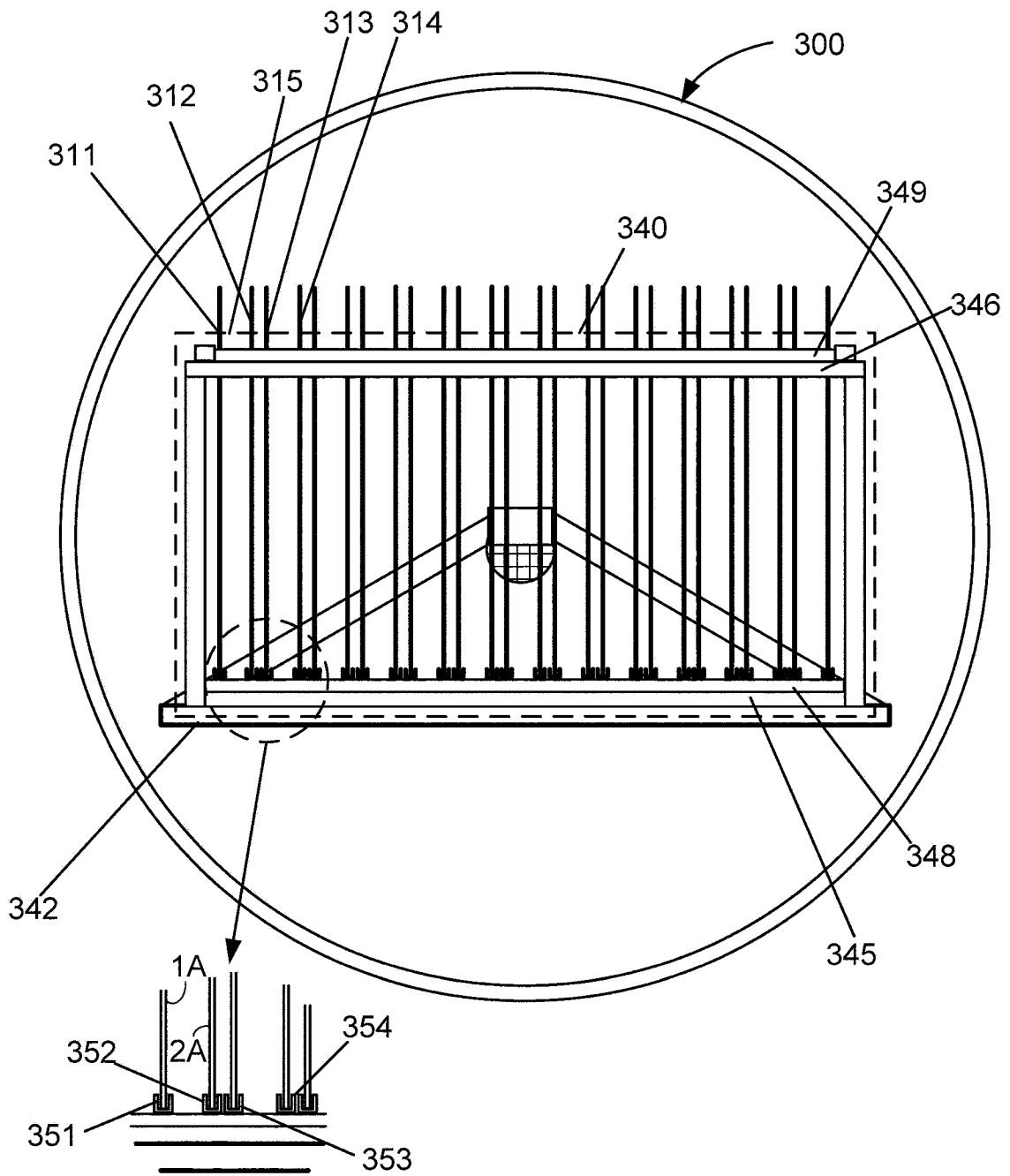


图 4

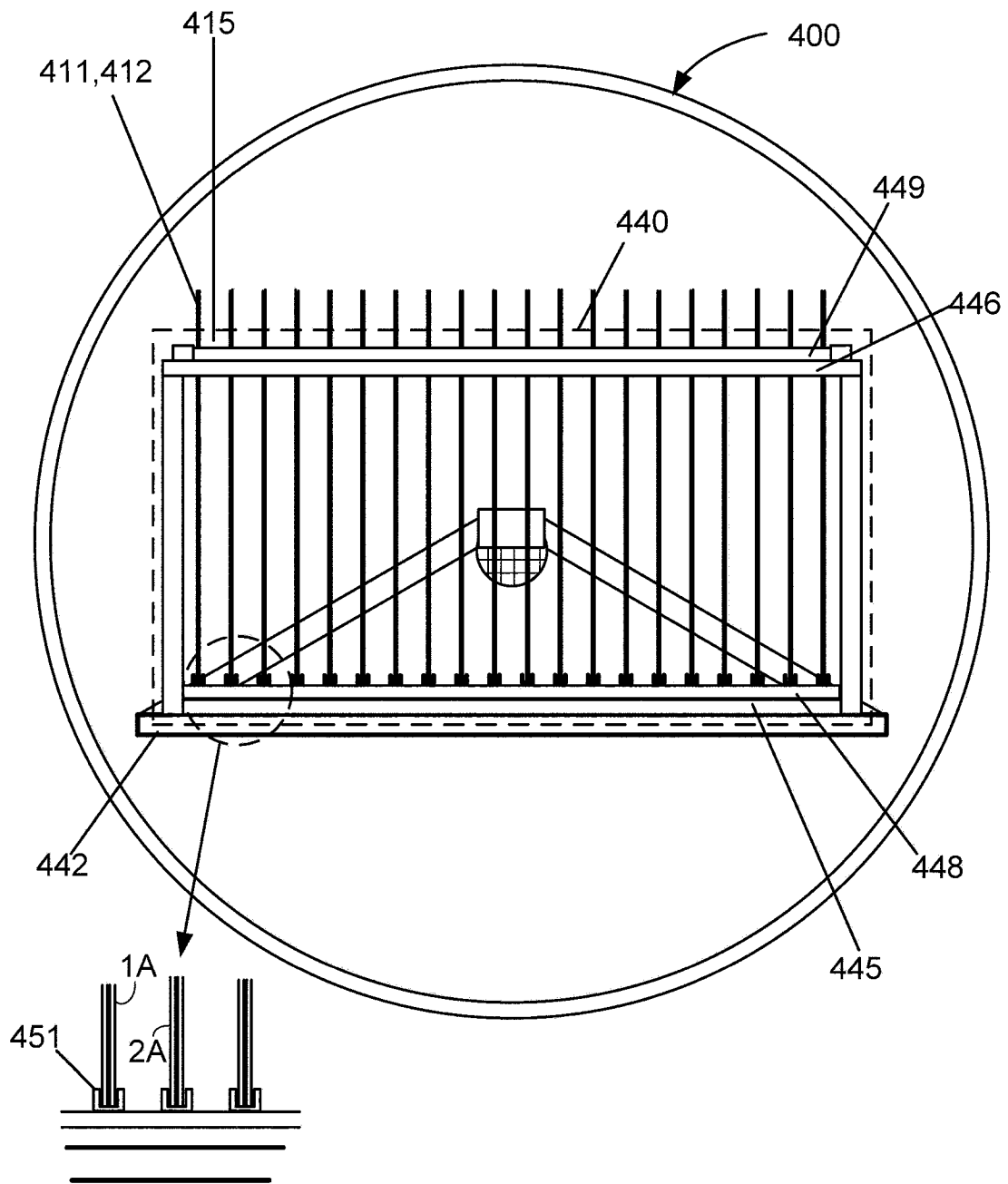


图 5

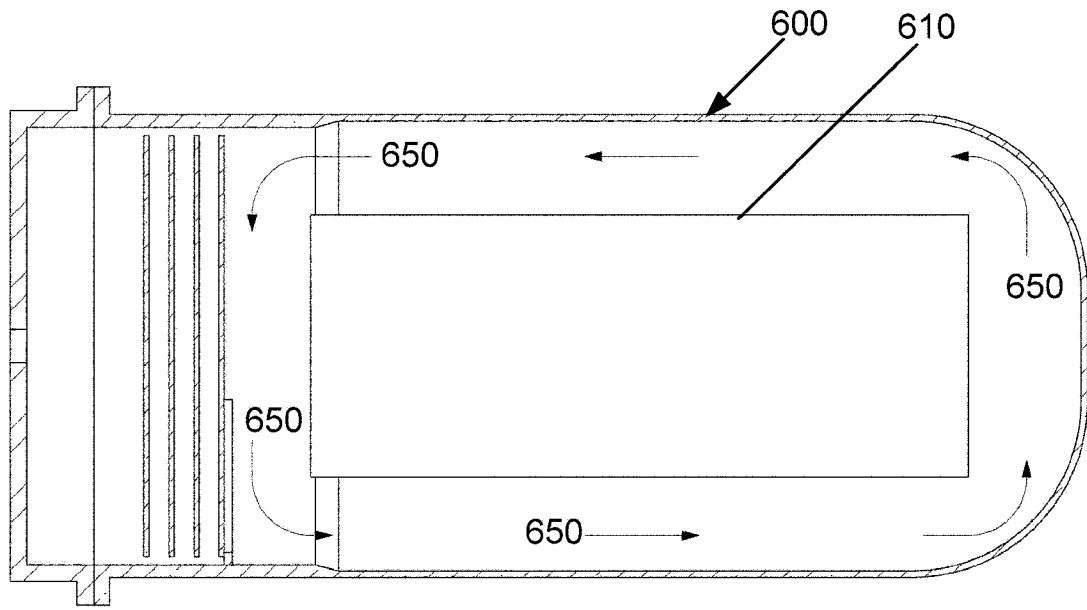


图 6A

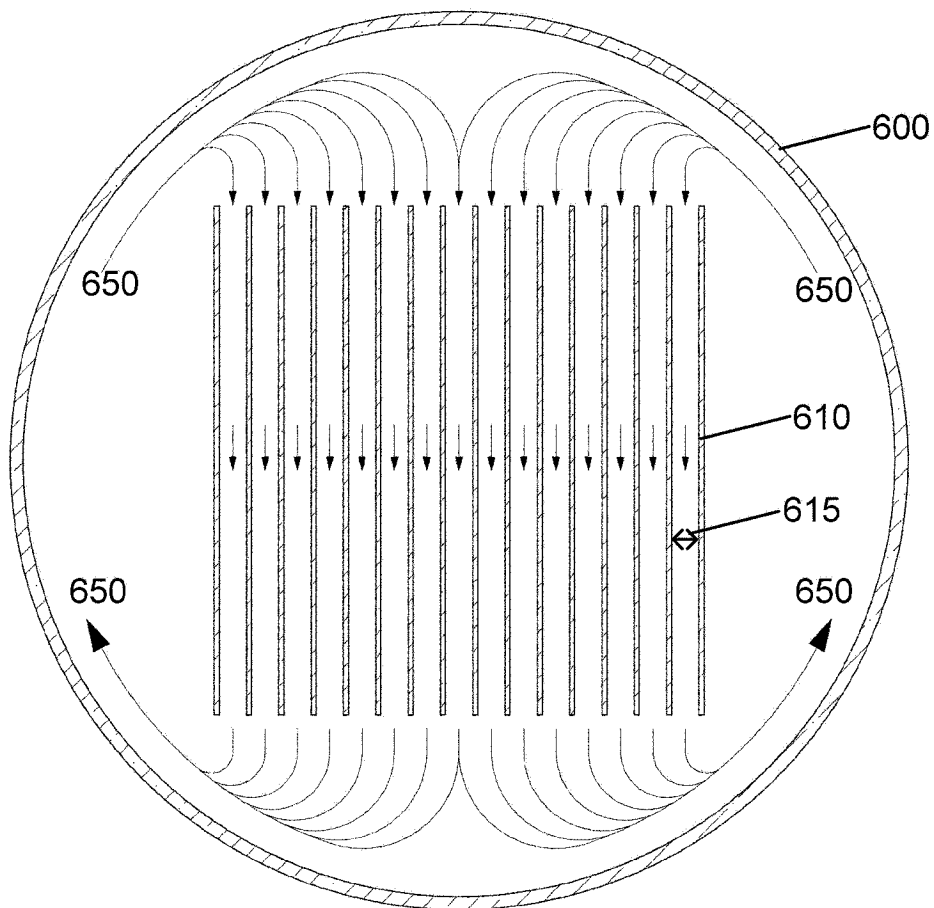


图 6B

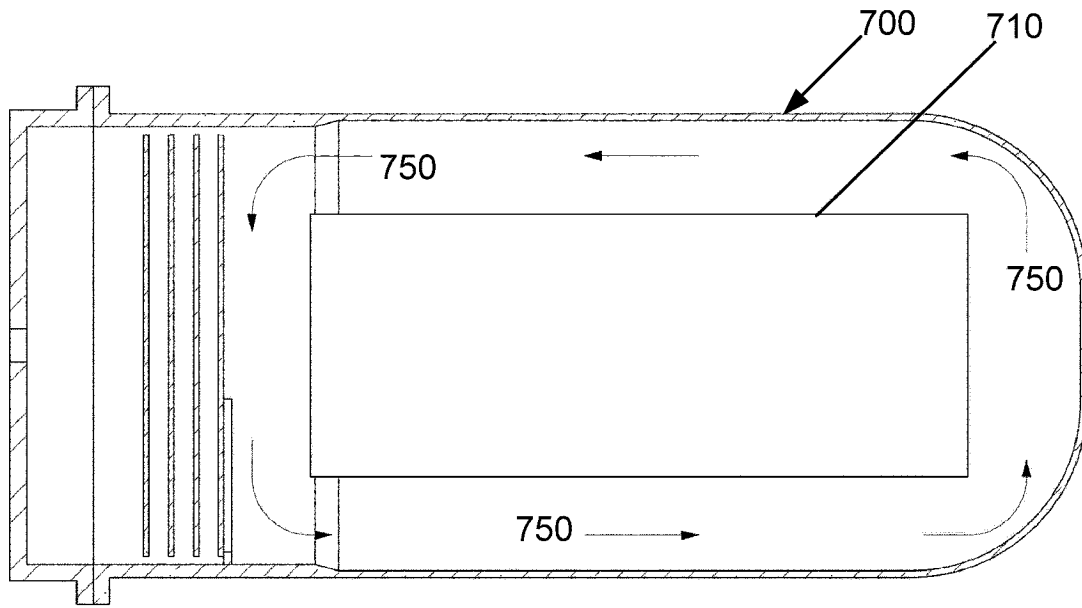


图 7A

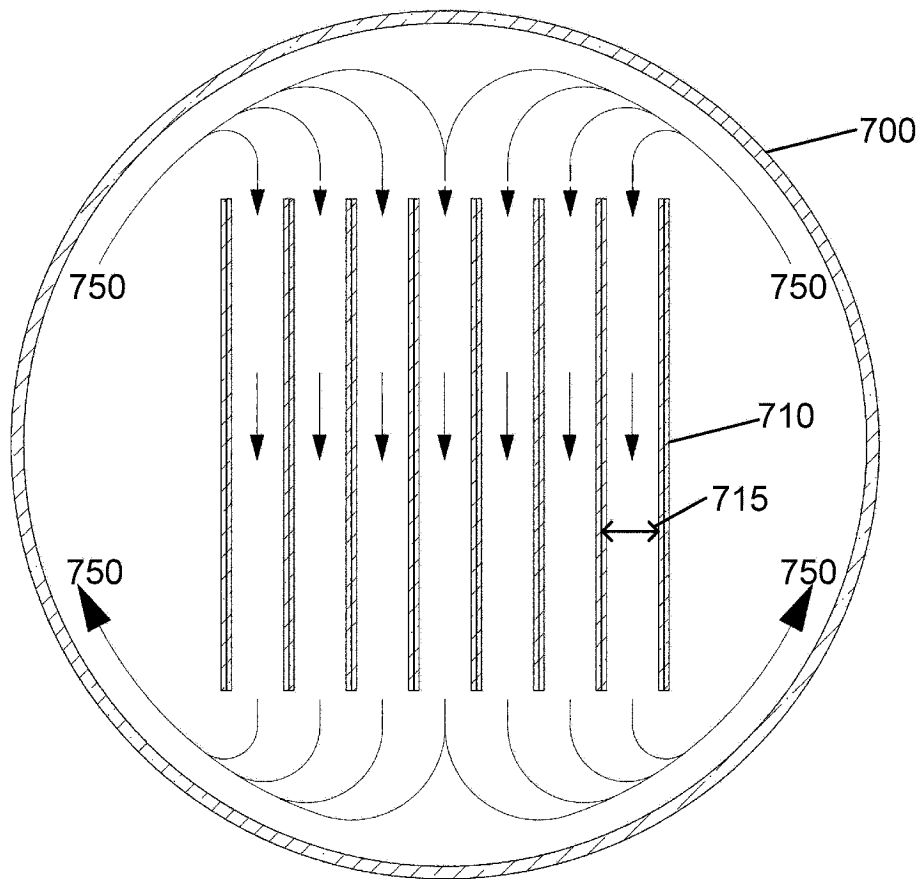


图 7B