

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 31/0264

H01L 31/042 H01L 31/0288

H01L 31/18



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410079736.9

[43] 公开日 2005 年 3 月 23 日

[11] 公开号 CN 1599082A

[22] 申请日 2004.9.16

[21] 申请号 200410079736.9

[30] 优先权

[32] 2003.9.17 [33] JP [31] 2003-324961

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 根上卓之 佐藤琢也 桥本泰宏

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

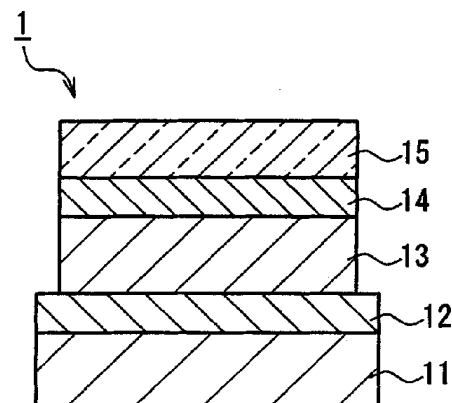
代理人 韩 宏

权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图 6 页

[54] 发明名称 半导体膜及制造方法、使用其的太阳能电池及制造方法

[57] 摘要

一种半导体膜具有如下成分：其中 Ia 族元素和 Vb 族元素添加到具有包含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。这允许提供可以有效地控制其载流子密度的半导体膜。本发明的太阳能电池(1)包括：衬底(11)和设置在衬底(11)上作为光吸收层(13)的本发明的半导体膜。通过这种结构，可以提供可有效地控制其载流子密度的光吸收层，由此可提供具有高能转换效率的太阳能电池。



ISSN 1008-4274

1、一种半导体膜，包括如下成分：Ia 族元素和 Vb 族元素添加到具有包含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。

2、根据权利要求 1 的半导体膜，其中该半导体膜中的 Ia 族元素的原子含量为 0.005-5 原子%，半导体膜中的 Vb 族元素的原子含量为 0.001-1 原子%。

3、根据权利要求 1 的半导体膜，其中 Ia 族元素是选自 Li、Na、和 K 中的至少一种元素。

4、根据权利要求 1 的半导体膜，其中 Vb 族元素是选自 N 和 P 中的至少一种元素。

5、根据权利要求 1 的半导体膜，其中

Ib 族元素是 Cu，

IIIb 族元素是选自 In 和 Ga 的至少一种元素，

VIb 族元素是选自 Se 和 S 的至少一种元素。

6、一种太阳能电池，包括：

衬底；和

设置在衬底上作为光吸收层的根据权利要求 1 所述的半导体膜。

7、根据权利要求 6 的太阳能电池，还包括设置在光吸收层的上表面和下表面的至少之一上的电极层，

其中光吸收层包括设置在电极层一侧上的第一光吸收层和设置成与电极层一起夹持第一光吸收层的第二光吸收层，和

第一光吸收层中的 Ia 族元素和 Vb 族元素的原子含量是第二光吸收层中的 Ia 族元素和 Vb 族元素的原子含量的两倍或以上。

8、根据权利要求 7 的太阳能电池，其中第一光吸收层的膜厚为 10—300nm。

9、一种半导体膜的制造方法，包括如下步骤：

(i) 形成包括 Ia 族元素和 Vb 族元素的第一薄膜；和

(ii) 在第一薄膜上提供 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素，以便形成具有如下成分的半导体膜：Ia 族元素和 Vb 族元素添加到具有包含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。

10、根据权利要求 9 的方法，其中步骤 (ii) 包括通过在第一薄膜上淀积 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素同时对第一薄膜加热而形成半导体膜的步骤。

11、根据权利要求 9 的方法，其中步骤 (ii) 包括以下步骤：

(ii-A) 在第一薄膜上形成包括 Ib 族元素和 IIIb 族元素的第二薄膜；
和

(ii-B) 在包含 VIb 族元素的气氛中，在第一薄膜和第二薄膜上进行热处理，以便形成半导体膜。

12、根据权利要求 9 的方法，其中步骤 (ii) 包括以下步骤：

(ii-a) 在第一薄膜上形成包括 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的第三薄膜，和

(ii-b) 在第一薄膜和第三薄膜上进行热处理，由此形成半导体膜。

13、根据权利要求 9 的方法，其中第一薄膜还包括 VIb 族元素。

14、根据权利要求 9 的方法，其中步骤 (i) 包括使用至少包含 Ia 族元素和 Vb 族元素的烧结体作为靶，通过溅射形成第一薄膜的步骤。

15、根据权利要求 14 的方法，其中烧结体包括选自磷酸锂和磷酸钠的至少一种。

16、根据权利要求 9 的方法，其中步骤 (i) 包括使用至少含有 Ia 族元素和 Vb 族元素的烧结体作为蒸发源，通过蒸发形成第一薄膜的步骤。

17、根据权利要求 16 的方法，其中烧结体包括选自磷酸锂和磷酸钠的至少一种。

18、一种半导体膜的制造方法，包括以下步骤：

(i) 形成含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的第四薄膜；
和

(ii) 在第四薄膜上提供 Ia 族元素和 Vb 族元素，以便形成具有如下成分的半导体膜：Ia 族元素和 Vb 族元素添加到具有包括 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。

19、根据权利要求 18 的方法，其中步骤 (ii) 包括以下步骤：

在第四薄膜上淀积 Ia 族元素和 Vb 族元素，同时给第四薄膜加热，以便形成半导体膜。

20、根据权利要求 18 的方法，其中步骤 (ii) 包括以下步骤：

(ii-A) 在第四薄膜上形成含有 Ia 族元素和 Vb 族元素的第五薄膜；
和

(ii-B) 在第四薄膜和第五薄膜上进行热处理，以便形成半导体膜。

21、根据权利要求 20 的方法，其中第五薄膜还包括 VIb 族元素。

22、根据权利要求 18 的方法，其中在步骤 (ii) 中，Ia 族元素和 Vb 族元素是使用至少包括 Ia 族元素和 Vb 族元素的烧结体作为靶而通过溅射法提供到第四薄膜。

23、根据权利要求 22 的方法，其中烧结体包括选自磷酸锂和磷酸钠的至少一种。

24、根据权利要求 18 的方法，其中在步骤 (ii) 中，Ia 族元素和 Vb 族元素是使用至少含有 Ia 族元素和 Vb 族元素的烧结体作为蒸发源而通过蒸发法提供到第四薄膜的。

25、根据权利要求 24 的方法，其中烧结体包括选自磷酸锂和磷酸钠的至少一种。

26、一种半导体膜的制造方法，包括以下步骤：当形成含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的化合物半导体时，同时向其提供 Ia 族元素和 Vb 族元素，从而形成具有如下成分的半导体膜：Ia 族元素和

Vb 族元素添加到具有包括 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。

27、一种制造太阳能电池的方法，包括以下步骤：

制备衬底；和

根据权利要求 9 所述的半导体膜制造方法在衬底上提供作为光吸收层的半导体膜。

28、一种制造太阳能电池的方法，包括以下步骤：

制备衬底；和

根据权利要求 18 所述的半导体膜制造方法在衬底上提供作为光吸收层的半导体膜。

29、一种制造太阳能电池的方法，包括以下步骤：

制备衬底；和

根据权利要求 26 所述的半导体膜制造方法在衬底上提供作为光吸收层的半导体膜。

半导体膜及制造方法、使用其的太阳能电池及制造方法

技术领域

本发明涉及一种半导体膜、半导体膜的制造方法、使用该半导体膜的太阳能电池以及太阳能电池的制造方法。

背景技术

使用 CuInSe_2 (以下称为 CIS) 和 Cu(In,Ga)Se_2 (以下称为 CIGS) 作为光吸收层的太阳能电池具有以下优点: 表现为高能量转换效率和不会由光照射引起效率下降, 其中 CuInSe_2 是含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的化合物半导体 (黄铜矿构成的半导体), 并且 Cu(In,Ga)Se_2 是具有 Ga 的 CIS 的固体溶剂。

一般来说, 为了提高太阳能电池的效率, 控制载流子密度是非常重要的。例如, 都知道, 在使用为半导体膜的 CIGS 膜作为光吸收层的太阳能电池中, 作为 Ia 族元素的 Na 用于减少缺陷, 这些缺陷将导致载流子密度增加。然后, 作为有意掺杂 Na 的技术, 有人提出了如下方法: 形成含 Na 的层, 在其上形成 CIGS 膜 (例如参见 JP H08(1996)-102546A、JP H08(1996)-222750A 和 JP H10(1998)-512096A)。根据这种方法, 添加的 Na 增加了 CIGS 膜的载流子密度, 因此可以提高具有高能量转换效率的太阳能电池。

作为不靠添加 Na 而增加载流子密度的方法, 有人提出了如下方法: 通过离子注入法将包含于 CIS 膜中的作为 VIb 族元素的 Se 部分地用作 Vb 族元素的 P、Sb 或 Bi 代替 (例如, 参见 S.Kohiki 等人的 “Valence Manipulation and Homojunction Diode Fabrication of Chalcopyrite Structure Cu-In-Se Thin Films”, 薄固体膜, 第 226 卷, 1993 年, 第 149

—155 页)。此外, 还有人提出了使用作为 Vb 族元素的氮离子的掺杂方法(例如参见 H05(1993)-029361A)或使用用于掺杂了 Vb 族元素的半导体膜形成的前体制造 CIGS 膜的方法(例如参见 H10(1998)-150212A)。

然而, 根据形成含 Na 层之后在其上形成 CIGS 的方法, 不能获得载流子密度的充分增加, 这意味着太阳能电池的低开路电压, 因此导致在某些一情况下转换效率下降。在通过增加含 Na 层的膜厚度来增加 Na 的掺杂量的情况下, 抑制了 CIGS 膜的晶体生长, 导致在某些情况下晶体缺陷增加。通过这种方式, 形成含 Na 层的方法对载流子密度的控制有限制。

同时, 根据掺杂 Vb 族元素的方法, 由于在 CIGS 膜中 Vb 族掺杂剂的激活产量低, 因此必须掺杂大量元素, 以便增加载流子密度。在这种情况下, 存在的问题是载流子密度不能与掺杂量成比例地增加, 因此仍然对载流子密度的控制有限制。

发明内容

因此, 鉴于上述原因, 本发明的目的是提供一种其载流子密度被有效地控制的半导体膜、该半导体膜的制造方法、使用该半导体膜的太阳能电池、和该太阳能电池的制造方法。

本发明的半导体膜具有如下成分: Ia 族元素和 Vb 族元素添加到具有含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。

本发明的太阳能电池包括: 衬底; 和设置在衬底上作为光吸收层的上述半导体膜。

本发明的制造半导体膜的第一方法包括以下步骤: (i) 形成含有 Ia 族元素和 Vb 族元素的第一薄膜; 和 (ii) 在第一薄膜上提供 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素, 以便形成具有如下成分的半导体膜: Ia 族元

素和 Vb 族元素添加到具有含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。

本发明的制造半导体膜的第二方法包括以下步骤：(i) 形成含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的第四薄膜；和 (ii) 在第四薄膜上提供 Ia 族元素和 Vb 族元素，以便形成具有如下成分的半导体膜：Ia 族元素和 Vb 族元素添加到具有含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。

本发明的制造半导体膜的第三方法包括以下步骤：当形成含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的化合物半导体时，同时向其提供 Ia 族元素和 Vb 族元素，从而形成具有如下成分的半导体膜：Ia 族元素和 Vb 族元素添加到具有含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。

本发明的制造太阳能电池的方法包括以下步骤：制备衬底；和根据上述半导体膜制造方法的任一方法在衬底上提供半导体膜作为光吸收层。

附图说明

图 1 是表示本发明的实施例 1 的太阳能电池的剖面图。

图 2A-2C 是表示本发明的实施例 1 的太阳能电池的制造方法中的步骤的剖面图。

图 3 是表示根据本发明实施例 1 的太阳能电池的另一结构的剖面图。

图 4 是表示本发明实施例 2 的太阳能电池的剖面图。

图 5A-5C 是表示本发明的实施例 2 的太阳能电池的制造方法中的步骤的剖面图。

图 6 表示本发明的例 1 的样品的 X 射线衍射图形。

图 7 表示磷酸钠的膜厚和载流子密度之间的关系。

图 8 表示磷酸锂的膜厚和载流子密度之间的关系，该膜厚是通过磷酸锂的蒸发量转换而获得的。

图 9 表示本发明的例 4 的距离半导体膜表面的深度和各个元件的分布之间的关系。

具体实施方式

本发明的半导体膜具有以下成分：Ia 族元素和 Vb 族元素添加到具有含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的化合物半导体中掺杂 Ia 族元素允许减少含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的化合物半导体中的晶体缺陷，因此施主密度减少和趋于用施主抵消的受主的密度增加。此外，由于也掺杂 Vb 族元素，因此可以直接增加受主密度。由此，可以提供可有效地控制离子密度的半导体膜。这里应注意的是本说明书中表示的族元素是为了遵循 IUPAC（1970）的说明书。根据 IUPAC（1989）的说明书，上述 Ib 族、IIIb 族和 VIb 族分别对应 11 族、13 族和 16 族，上述 Ia 族和 Vb 族分别对应 1 族和 15 族。

在本发明的半导体膜中，半导体膜中的 Ia 族元素的原子含量可以为 0.005-5 原子%，半导体膜中的 Vb 族元素的原子含量可以为 0.001-1 原子%。这种结构可以有效地提高半导体膜的载流子密度。

在本发明的半导体膜中，Ia 族元素可以是选自 Li、Na 和 K 的至少一种元素，Vb 族元素可以是选自 N 和 P 的至少一种元素。

在本发明的半导体膜中，Ib 族元素可以是 Cu，IIIb 族元素可以是选自 In 和 Ga 的至少一种元素，VIb 族元素可以是选自 Se 和 S 的至少一种元素。

本发明的太阳能电池包括：衬底；和设置在衬底上作为光吸收层的上述半导体膜。使用已经有效地控制载流子密度的半导体膜作为光吸收层，可以提供具有高能量转换效率的太阳能电池。

本发明的太阳能电池还包括设置在光吸收层的上表面和下表面的至少一个表面上的电极层。光吸收层可以包括设置在电极层一侧上的第一光吸收层和设置成与电极层夹持第一光吸收层的第二光吸收层，第一光吸收层中的 Ia 族元素和 Vb 族元素的原子含量可以是第二光吸收层中的 Ia 族元素和 Vb 族元素的原子含量的两倍或更多倍。利用这种结构，设置在电极层一侧上的第一光吸收层的载流子密度大于第二光吸收层的载流子密度，因此由于费米能级的差别而在电极层一侧上产生电场。这个电场（势垒）反射由于光吸收而产生并向电极层一侧行进的载流子，因此在电极层附近不会发生复合，因此可以提高抽取的光电电流。此外，在本发明的太阳能电池中，第一光吸收层可以具有 10—300nm 的膜厚。这允许更有效地提取光电电流。

本发明的半导体膜的第一制造方法包括以下步骤：(i) 形成含有 Ia 族元素和 Vb 族元素的第一薄膜；和 (ii) 在第一薄膜上提供 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素，以便形成具有如下成分的半导体膜：Ia 族元素和 Vb 族元素添加到具有含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。通过这种方法，可以形成半导体膜，其中 Ia 族元素和 Vb 族元素添加到含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的化合物半导体中，因此可以提供可有效控制其载流子密度的半导体膜。

具体而言，制造半导体膜的第一方法的上述步骤 (ii) 可以是下列步骤 1) —3) 中的任一步骤：

1) 包括通过在第一薄膜上淀积 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素而形成半导体膜，同时给第一薄膜施加热量的步骤；

2) 包括以下步骤：

(ii-A) 在第一薄膜上形成含有 Ib 族元素和 IIIb 族元素的第二薄膜；
和

(ii-B) 在含有 VIb 族元素的气氛中，在第一薄膜和第二薄膜上进

行热处理，以便形成半导体膜；

3) 包括以下步骤：

(ii-a) 在第一薄膜上形成含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的第三薄膜，和

(ii-b) 在第一薄膜和第三薄膜上进行热处理，由此形成半导体膜。

在本发明的制造半导体膜的第一方法中，第一薄膜还可以含有 VIb 族元素。这允许即使在第一薄膜与空气等接触时也能保持稳定的结构。

在本发明的制造半导体膜的第一方法中，步骤 (i) 可包括：使用至少含有 Ia 族元素和 Vb 族元素的烧结体作为靶，通过溅射形成第一薄膜的步骤；或者，使用至少含有 Ia 族元素和 Vb 族元素的烧结体作为蒸发源，通过蒸发形成第一薄膜的步骤。这允许形成具有膜厚度的优异再现性的第一薄膜。此外，这个烧结体可以含有选自磷酸锂和磷酸钠的至少一种。这些化合物使得可以以有利的可控性稳定地提供 Ia 族元素和 Vb 族元素。

本发明的制造半导体膜的第二方法包括以下步骤：(i) 形成含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的第四薄膜；和 (ii) 在第四薄膜上提供 Ia 族元素和 Vb 族元素，以便形成具有如下成分的半导体膜：Ia 族元素和 Vb 族元素添加到具有含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。通过这种方法，可以形成半导体膜，其中 Ia 族元素和 Vb 族元素添加到含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的化合物半导体中，因此可以提供可有效控制其载流子密度的半导体膜。

具体而言，制造半导体膜的第二方法的上述步骤 (ii) 可以是下列步骤 1) 或) 2)：

1) 包括在第四薄膜上淀积 Ia 族元素和 Vb 族元素，同时给第四薄膜施加热量以便形成半导体膜的步骤。

2) 包括以下步骤：

(ii-A) 在第四薄膜上形成含有 Ia 族元素和 Vb 族元素的第五薄膜；
和

(ii-B) 在第四薄膜和第五薄膜上进行热处理，以便形成半导体膜。

在本发明的制造半导体膜的第二方法中，第五薄膜还可以含有 VIb 族元素。这允许即使在第五薄膜与空气等接触时也能保持稳定结构。

在本发明的制造半导体膜的第二方法中，在步骤 (ii) 中，Ia 族元素和 Vb 族元素可以使用至少含有 Ia 族元素和 Vb 族元素的烧结体作为靶而通过溅射法提供到第四薄膜，或者 Ia 族元素和 Vb 族元素可以使用至少含有 Ia 族元素和 Vb 族元素的烧结体作为蒸发源而通过蒸发法提供到第四薄膜。这允许将以优异的再现性提供预定量的 Ia 族元素和 Vb 族元素。此外，这个烧结体可以含有选自磷酸锂和磷酸钠的至少一种。这些化合物能以有利的可控性稳定地提供 Ia 族元素和 Vb 族元素。

本发明的制造半导体膜的第三方法包括以下步骤：当形成含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的化合物半导体时，同时向其提供 Ia 族元素和 Vb 族元素，从而形成具有如下成分的半导体膜：Ia 族元素和 Vb 族元素添加到具有含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。通过这种方法，可形成半导体膜，其中 Ia 族元素和 Vb 族元素添加到含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的化合物半导体中，因此可以提供可有效控制其载流子密度的半导体膜。

本发明的制造太阳能电池的方法包括以下步骤：制备衬底；和根据上述半导体膜制造方法的任一方法在衬底上提供半导体膜作为光吸收层。由此，可以提供可有效地控制其载流子密度的光吸收层，因此可提供具有高能量转换效率的太阳能电池。

如上所述，根据本发明的半导体膜及其制造方法，可以提供可有效地控制其载流子密度的半导体膜。此外，根据本发明的太阳能电池及其制造方法，可以提供具有高能量转换效率的太阳能电池。

实施例

下面将参照附图介绍本发明的实施例。本发明不限于下述实施例。

实施例 1

图 1 是表示本发明的太阳能电池的一个实施例的剖面图。如图 1 所示，本实施例的太阳能电池 1 被形成以包括在衬底 11 上依次叠加的电极层 12、光吸收层 13、窗口层 14 和透明电极层 15。

作为衬底 11，例如可使用玻璃衬底、金属衬底（不锈钢板、Ti 板等）或涂有绝缘膜的金属衬底。

电极层 12 例如由金属薄膜如 Mo 形成。

作为窗口层 14，例如可使用 Zn 基化合物如 ZnO 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($0 < x < 1$)、In 基化合物如 In_2O_3 和 In_2S_3 或氧化物如 Ga_2O_3 和 Al_2O_3 。

作为透明电极层 15，例如可使用 ITO 和向 ZnO 中掺杂 III 族元素如 Al 或 Ga 的 ZnO:Al 或 ZnO:Ga 等。

光吸收层 13 是由具有以下成分的半导体膜构成的半导体层：其中 Ia 族元素和 Vb 族元素添加到含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的化合物半导体中。作为 Ib 族元素，优选使用 Cu。作为 IIIb 族元素，优选使用选自 In 和 Ga 中的至少一种元素。作为 VIb 族元素，优选使用选自 Se 和 S 的至少一种元素。因此，作为具有含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体的特殊例子，合适的化合物半导体包括 CIS、CIGS、或通过用 S 代替这些化合物半导体中的一部分 Se 而获得的化合物半导体。作为添加的 Ia 族元素，优选使用选自 Li、Na 和 K 中的至少一种元素。作为 Vb 族元素，优选使用选自 N 和 P 的至少一种元素。

这种半导体层优选含有 0.005-5 原子%的 Ia 族元素，更优选为 0.05-0.5 原子%。Vb 族元素的含量优选为 0.001-1 原子%，更优选为 0.01-0.1 原子%。

在这种半导体层中，Ia 族元素掺杂到具有含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中，因此可以减少其晶体

缺陷。例如，例如，VIb族元素如Se中的缺陷是n型掺杂剂，它起到施主的作用，因此这种缺陷的减少导致作为趋于用施主抵消的p型掺杂剂的受主的密度增加。此外，由于这种半导体层还包括掺杂到其中的Vb族元素，因此受主的密度增加。这是因为用黄铜矿构成化合物半导体中的VIb族元素代替了Vb族元素，从而起到受主的作用。通过这种方式，在本实施例中，Ia族元素和Vb族元素都掺杂到半导体层中，由此可以同时实现通过掺杂Ia族元素减少晶体缺陷和通过掺杂Vb族元素提高受主密度，由此有效地控制载流子密度。结果是，可以实现被提供有具有有利载流子密度的光吸收层的太阳能电池。

下面将介绍太阳能电池1的制造方法的一个例子。图2A-2C是表示制造本实施例的太阳能电池的方法中的步骤的截面图。

在衬底11上，通过溅射或蒸发形成将成为一电极层12的导电膜。此外，在电极层12上，形成含有Ia族元素和Vb族元素的第一薄膜16（见图2A）。第一薄膜16例如可以由磷酸锂、硝酸里、磷酸钠、硝酸钠、磷酸钾或硝酸钾形成。第一薄膜16例如可以使用至少含有Ia族元素和Vb族元素的烧结体通过溅射或蒸发形成。

接着，在将衬底11保持在300—600°C的温度下的同时，通过溅射或蒸发在第一薄膜16上淀积Ib族元素、IIIb族元素和VIb族元素。在这个步骤中，从第一薄膜16掺杂Ia族元素和Vb族元素，以便可以形成具有以下成分的半导体层（光吸收层13）：其中Ia族元素和Vb族元素添加到具有含Ib族元素、IIIb族元素和VIb族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中（见图2B）。

作为制造这种半导体层（光吸收层13）的其它方法，可以如下进行：即，通过溅射法可在第一薄膜16上形成含有Ib族元素和IIIb族元素的第二薄膜17（见图2C），然后在VIb族元素的气氛中对第一薄膜16和第二薄膜17进行热处理；和通过溅射在第一薄膜16上可以形成含有Ib族元素、IIIb族元素和VIb族元素的第三薄膜18（见图2C），然后

对第一薄膜 16 和第三薄膜 18 进行热处理。这些方法还可以形成具有如下成分的半导体层（光吸收层 13）：其中 Ia 族元素和 Vb 族元素添加到具有含 Ib 族元素、IIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。这里应该注意的是，代替溅射和蒸发，还可以使用电镀法。这个步骤中的热处理可以例如通过以 1—5% 稀释的 H_2Se 气体或 Se 蒸汽的气氛中在 400—600°C 范围内施加热量进行。

如上所述，形成光吸收层 13，之后通过溅射或蒸发在光吸收层 13 上形成窗口层 14 和透明电极层 15，由此可制造太阳能电池 1。

前面关于本发明的实施例 1 的太阳能电池 1 进行了解释，但是本发明不限于此。例如，在上述制造方法的电极层 12 上形成第一薄膜 16 的步骤中，第一薄膜 16 的厚度可以如此控制，以便形成如图 3 所示的太阳能电池 3，其中光吸收层 13 包括位于电极层 12 侧上的第一光吸收层 31 和设置成与电极层 12 一起夹持第一光吸收层 31 的第二光吸收层 32。这里应注意的是，第一光吸收层 31 中的 Ia 族元素和 Vb 族元素的原子含量是第二光吸收层 32 中的 Ia 族元素和 Vb 族元素的原子含量的两倍或更多倍。

实施例 2

图 4 是表示本发明太阳能电池的另一实施例的剖面图。如图 4 所示，本实施例的太阳能电池 2 形成得包括依次叠加在透明衬底 21 上的透明电极层 22、窗口层 23、光吸收层 24 和电极层 25。

作为透明衬底 21，例如可以使用玻璃衬底。

作为透明电极层 22，例如可以使用 ITO 和其中向 ZnO 中掺杂 III 族元素如 Al 或 Ga 的 ZnO:Al 或 ZnO:Ga 等。

作为窗口层 23，例如可采用 Zn 基化合物如 ZnO 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($0 < x < 1$)；In 基化合物如 In_2O_3 和 In_2S_3 ，或氧化物如 Ga_2O_3 和 Al_2O_3 。

光吸收层 24 是用与实施例 1 中所述光吸收层 13 相同的材料和相同的制造方法形成的半导体层（半导体膜）。与实施例 1 相同，Ia 族元素

的原子含量优选为 0.005-5 原子%，更优选为 0.05-0.5 原子%。Vb 族元素的含量优选为 0.001-1 原子%，更优选为 0.01-0.1 原子%。

电极层 25 例如由金属薄膜如 Mo 形成。

这种太阳能电池 2 可以获得与实施例 1 的太阳能电池 1 相同的效果。

接着，下面将介绍制造太阳能电池 2 的方法的一个例子。图 5A-5C 是表示本实施例的太阳能电池 2 的制造方法中的步骤的剖面图。

在透明衬底 21 上，依次形成透明电极层 22 和窗口层 23，并进一步在其上形成含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的第四薄膜 26（见图 5A）。作为用于形成第四薄膜 26 的 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素，可以使用与实施例 1 中相同的元素。可采用与实施例 1 中相同的方法，如溅射和蒸发。

接着，在第四薄膜 26 上形成至少含有 Ia 族元素和 Vb 族元素的第五薄膜 27（见图 5B）。第五薄膜 27 由与实施例 1 中所述的第一薄膜 16 相同的材料和相同的制造方法形成。之后，对第四薄膜 26 和第五薄膜 27 进行热处理。这个步骤中的热处理可以通过在惰性气体如氮气或氩气的气氛中，或者在含有 VIb 族元素如 H_2Se 或 Se 蒸汽的气氛中或在空气或真空中，在 200—500°C 的温度下加热进行。在这个热处理期间，Ia 族元素和 Vb 族元素是从第五薄膜 27 向第四薄膜 26 掺杂的。结果是，可以形成具有如下成分的半导体层（光吸收层 24）：其中 Ia 族元素和 Vb 族元素添加到具有含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中（见图 5C）。作为用于制造这种半导体层（光吸收层 24）的另一方法，在对图 5A 中所示的第四薄膜 26 加热到 200—500°C 的温度同时，可以通过溅射或蒸发在第四薄膜 26 上淀积 Ia 族元素和 Vb 族元素。

如上所述，形成光吸收层 24，然后通过溅射或蒸发在光吸收层 24 上形成电极层 25，由此可以制造太阳能电池 2。

实施例 3

下面介绍本发明的太阳能电池的制造方法的另一实施例。本例的制造方法不同于实施例 1 和实施例 2 的制造方法的地方在于制造如图 1 和 4 所示的太阳能电池 1 和 2 的光吸收层 13 和 24 的步骤。根据本例的制造方法，当提供 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素时，也同时提供 Ia 族元素和 Vb 族元素，以便形成起到光吸收层 13 和 24 作用的半导体层。

作为 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素、Ia 族元素和 Vb 族元素，例如可采用与实施例 1 中相同的材料。作为提供 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的方法，例如可采用溅射和蒸发。作为提供 Ia 族元素和 Vb 族元素的方法，可采用如下提供方法：使用至少含有 Ia 族元素和 Vb 族元素的烧结体通过溅射和蒸发进行提供。

根据上述方法，可形成具有如下成分的半导体层（起到光吸收层 13 或 24 的作用）：其中 Ia 族元素和 Vb 族元素添加到具有含 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的黄铜矿结构的化合物半导体中。因此，可以制造具有与实施例 1 或 2 相同效果的太阳能电池。

例子

下面将通过举例更详细地介绍本发明。

例 1

在例 1 中，将介绍在实施例 1 所述的太阳能电池的制造方法的一个例子（半导体膜的制造方法）。

在本例中，用不锈钢板（厚度：50 μm ）作为衬底 11，Mo 膜（厚度：0.4 μm ）用作电极层 12。Mo 膜是在 Ar 气体气氛中使用 Mo 作为靶通过溅射形成的。

接着，形成作为第一薄膜 16 的磷酸钠膜，使其具有 10nm-50nm 的厚度。磷酸钠膜是使用磷酸钠的烧结体作为靶在 Ar 气体气氛中通过高频溅射形成的。在这个步骤中，气体压力设置在 0.5Pa，施加的功率设置为 1kW。

接着,在磷酸钠膜上淀积 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素(厚度: $1.5\mu\text{m}$),以便形成半导体膜。更具体地说,进行真空蒸发,其中 Cu、In、Ga 和 Se 的蒸发是从单独的蒸发源进行的。在蒸发期间衬底的温度设置为 550°C 。

通过这种方法,获得如下样品:其中 Mo 膜和半导体膜叠加在不锈钢板上。

图 6 表示如此制造的样品(磷酸钠的膜厚为 50nm)的 X 射线衍射图。在这个 X 射线衍射图上,只观察到与黄铜矿结构的 CIGS 膜、Mo 膜和不锈钢相关的衍射峰值,没有观察到其它衍射峰值。从这些结果看出,确认在通过淀积 Cu、In、Ga 和 Se 形成膜的工序期间,磷酸钠膜中含有的元素被掺杂到这个膜中,由此形成黄铜矿结构的半导体膜。

然后,测量相对于磷酸钠膜的厚度的载流子密度的变化。制备带有具有在 $0-50\text{nm}$ 范围内的不同膜厚的磷酸钠膜的多个样品,Al 膜淀积在这些样品的半导体膜的各个表面上,以便形成肖特基结,并从容量与电压特性方面测量载流子密度。图 7 示出了结果。相信当磷酸钠膜的膜厚在 0 和 30nm 之间变化时,载流子密度可以控制在 $10^{15}-10^{17}/\text{cm}^3$ 范围内。这里应注意的是当膜厚超过 30nm 时,载流子密度减小。可想而知,这是由于掺杂的 Na 的量增加而使晶体缺陷增加造成的。从这些结果看出,可以通过改变磷酸钠膜的膜厚来控制载流子密度。

例 2

在例 2 中,将介绍实施例 2 中所述的太阳能电池的制造方法(半导体膜的制造方法)的一个例子。

在本例中,玻璃衬底(厚度: 3mm)用作透明衬底 21,ITO 膜(厚度: 600nm)用作透明电极层 22。ITO 膜是在 Ar 气体和氧气的混合气体气氛中使用含有 $10\text{wt}\%\text{Sn}$ 的 ITO 烧结体通过溅射形成的。

然后,形成作为窗口层 23 的 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 膜(厚度: 100nm)。 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 膜是在 Ar 气体气氛中使用 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 的烧结体作为靶通

过高频溅射形成的。

接着，在 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 膜上，形成作为含有 Ib 族元素、IIIb 族元素和 VIb 族元素的第四薄膜 26 的 CIGS 膜（厚度：2 μm ）。CIGS 膜是通过真空蒸发形成的，其中 Cu、In、Ga 和 Se 是从单独的蒸发源进行的。在蒸发期间衬底的温度保持在 550°C。

接着，在 CIGS 膜上，淀积 Ia 族元素和 Vb 族元素。它们是通过蒸发形成的，其中磷酸锂的烧结体用作为含有 Ia 族元素和 Vb 族元素的蒸发源，并且在 600—800°C 下加热这个烧结体。此外，在蒸发期间衬底的温度保持在 400°C，由此将 Li 和 P 扩散到 CIGS 膜中，由此形成半导体膜。

利用该方法，获得如下样品：其中 ITO 膜、 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 膜和半导体膜形成在玻璃衬底上。在这个样品的 X 射线衍射图上，只观察到与黄铜矿结构的 CIGS 膜、 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 膜和 ITO 膜相关的衍射峰值，没有观察到其它不同峰值。从这些结果证实了含在磷酸锂中的元素被扩散到 CIGS 膜中。

此外，关于这个例子，使用二次离子质谱仪（由 ULVAC_PHI, INC.ADEPT1010 制造的，以下称为“SIMS”）测量半导体膜的各个元素的分布。根据这些结果，确信大量 Li 分布在 CIGS 膜的表面上。证实了大量 P 分布在 CIGS 膜的表面上，并随着靠近 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 膜的界面，P 量减少。从 SIMS 的这个测量结果还确认了 Li 和 P 被扩散到 CIGS 膜中。

接着，向样品的 CIGS 膜表面上蒸发 Au 膜，以便具有电阻性接触，由此形成由 ITO/ $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ /CIGS 构成的 pn 结。然后，从容量与电压特性测量载流子密度。图 8 示出了相对于磷酸锂膜厚的载流子密度的变化，该膜厚是通过从磷酸锂的蒸发量转变而获得的。在 0—40nm 的磷酸锂的膜厚范围内，载流子密度基本上随着膜厚按指数增加。与例 1 的使用磷酸钠的情况相比，即使在 50nm 的膜厚时也没有观察到杂流子

密度的减少。可想而知，这是因为 Li 的原子半径很小，因此即使掺杂大量 Li，在 CIGS 膜中也产生很少的缺陷。

从上述结果证实了 CIGS 膜的载流子密度可以通过改变磷酸锂的蒸发量来控制。这里应注意的是本例中使用磷酸锂，但是使用硝酸锂可以获得相同的结果。

例 3

在例 3 中，将介绍实施例 3 中所述的太阳能电池的制造方法（半导体膜的制造方法）的一个例子。

在本例中，不锈钢板（厚度：50 μm ）用作衬底 11，Mo 膜（厚度：0.4 μm ）用作电极层 12。Mo 膜是使用 Mo 作为靶在 Ar 气体气氛中通过溅射形成的。

然后，通过热蒸发从独立的蒸发源提供 Cu、In 和 S，同时在 600—800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内蒸发磷酸钠，以便允许提供 Na 和 P。此外，此时，衬底的温度保持在 600 $^{\circ}\text{C}$ ，以便形成其中掺杂了 Na 和 P 的厚度为 2.5 μm 的 CIS 膜（CIS：Na、P 膜）。

通过这种方法，获得如下样品：其中 Mo 膜和半导体膜（CIS：Na、P 膜）叠加在不锈钢板上。

在这个样品的 X 射线衍射图上，只观察到与黄铜矿结构的 CIS 膜、Mo 膜和不锈钢相关的衍射峰值，没有观察到其它不同峰值。从这些结果证实了磷酸钠扩散到 CIS 膜中。

此外，关于这个例子，通过 SIMS 测量半导体膜的各个元素的分布。根据这个结果，证实了在 CIS 膜的深度方向基本上均匀地分布了 Na 和 P。从这个结果还证实了 Na 和 P 扩散到半导体膜中。

接着，Al 膜被蒸发到如此制造的半导体膜的表面上，由此形成肖特基结，并且从容量与电压特性方面测量载流子密度。相对于蒸发的磷酸钠的量的载流子密度的变化基本上与例 1 中的相同。由此证实了通过改变磷酸钠的蒸发量可以将载流子密度控制在 10^{15} — $10^{17}/\text{cm}^3$ 范围

内。

例 4

在例 4 中，将介绍实施例 1 的太阳能电池 1 的一个例子。

作为衬底 11，采用涂覆了用作绝缘层的 Al_2O_3 膜的不锈钢板（厚度：50 μm ）。作为电极层 12，形成 Mo 膜（厚度：0.4 μm ）

光吸收层 13 由厚度为 2.5 μm 的半导体膜形成（CIGS：Na、P 膜）形成，其中 Na 和 P 掺杂到 CIGS 膜中。制造这种半导体膜的具体方法与例 1 的相同。在本例中，磷酸钠膜的膜厚为 20nm。

接着，形成作为窗口层 14 的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 膜，其上形成作为透明窗口层 15 的 ITO 膜。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 膜和 ITO 膜的制造方法和膜厚与例 2 的相同。

形成 ITO 膜之后，在 N_2 气氛下、在 250 $^\circ\text{C}$ 下对其进行退火 10 分钟。这可以修复由于溅射而对 CIGS 膜的表面产生的损伤，这种损伤是在形成 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 膜期间产生的。利用上述方法，可以制造本例的太阳能电池。

图 9 示出了利用 SIMS 测量的例 4 的如此制造的太阳能电池中包含的半导体膜（光吸收层 13）的各种元素的分布的测量结果。在图 9 中，垂直轴表示 SIMS 强度，水平轴表示距离半导体膜表面的深度。如图 9 所示，确信在半导体膜中，靠近 Mo 膜（电极层 12）的界面（在图 9 的水平轴上为 2300—2500nm）和在半导体膜的表面上分布大量 Na（实线）。还证实了靠近 Mo 膜的界面分布了大量 P（点划线），并且 P 的量随着逐渐靠近半导体膜表面而减小。此外，在与 Mo 膜的界面（在图 9 的水平轴上为 2300—2500nm）附近半导体膜表现为 Na 和 P 的更高的 SIMS 强度，其中该部分的 Na 和 P 的强度是其它部分的半导体膜的 Na 和 P 强度的两倍或以上（这意味着原子含量是两倍或以上）。从这些结果证实了例 4 的太阳能电池中包含的半导体膜（光吸收层 13）由位于 Mo 膜一侧上的第一光吸收层 31（参见图 3）和设置成与 Mo 膜一起夹

持第一光吸收层 31 的第二光吸收层 32 构成。此外，证实了 Na 和 P 以外的元素在膜中均匀分布。这里应注意的是例 4 的太阳能电池中包含的半导体膜的 Na 浓度为 0.005-5 原子%，P 浓度为 0.001-1 原子%。

例 5

在例 5 中将介绍实施例 3 的太阳能电池的一个例子。

用与上述例 4 相同的方式制造例 5 的太阳能电池，除了用于形成光吸收层的方法有不同之外。这里，例 5 的太阳能电池的光吸收层 13 由其中向 CIGS 膜中掺杂 Na 和 P 的厚度为 $2.5\mu\text{m}$ 的半导体膜（CIGS: Na、P 膜）形成。这种半导体膜是通过热蒸发从独立蒸发源提供 Cu、In、Ga 和 Se 同时通过在 $600-800^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内蒸发磷酸钠以便提供 Na 和 P 而形成的。

作为比较的例子，制造另一太阳能电池，其中形成氟化钠膜（膜厚：20nm）而代替了磷酸钠膜。即，作为比较例的太阳能电池是通过允许只向 CIGS 膜中掺杂 Na 形成的。这里应注意的是作为比较例的太阳能电池的氟化钠膜以外的结构与例 4 的太阳能电池相同。

使用 SOLAR SIMULATOR（由 Wacom Electric 公司制造的，WXS-130S-10）用伪造阳光（空气质量（AM）：1.5, $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ）测量例 4 和 5 的太阳能电池以及对比例太阳能电池的性能。比较例的太阳能电池的开路电压为 0.52V，而例 4 和 5 的太阳能电池的开路电压分别增加到 0.63V 和 0.60V。由此证实了使用其中掺杂 Na 和 P 的 CIGS 膜作为光吸收层进一步增加了载流子密度，这意味着与利用只从氟化钠向其中掺杂 Na 的 CIGS 膜作为光吸收层的情况相比，提高了开路电压。

此外，例 5 和对比例的太阳能电池的短路电流密度都为 $32\text{mA}/\text{cm}^2$ ，而例 4 的太阳能电池的短路电流密度增加到 $34\text{mA}/\text{cm}^2$ 。可想而知，这是由例 4 的太阳能电池的第一光吸收层 31 中的 Na 和 P 的原子含量比第二光吸收层 32 中的 Na 和 P 原子含量大引起的，由此导致载流子复

合减少。

从这些结果看出，向用作为光吸收层的 CIGS 膜中掺杂 Ia 族元素和 Vb 族元素可以增加 CIGS 的载流子密度，这意味着提高了电路电压，由此实现了高能量转换效率。

根据本发明的半导体膜和及其制造方法，可以有效地控制载流子密度，因此它们可有利地用于需要具有高能转换效率的太阳能电池、需要具有高发光效率的发光二极管等。本发明的太阳能电池及其制造方法可适用于需要具有高能转换效率的太阳能电池。

在不脱离本发明的精神或基本特性的情况下本发明可以以其他形式体现。本申请中公开的实施例只是示意性的而非限制性的。本发明的范围由所附权利要求书确定而不是由前面的说明来确定，并且落入权利要求书的等效含义和范围内的所有改变都趋于包含在本发明范围内。

图 1

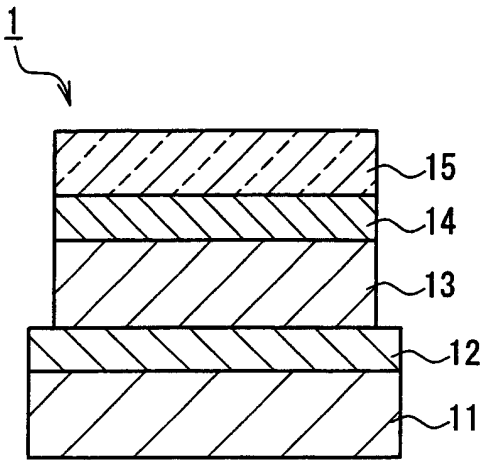


图 2A

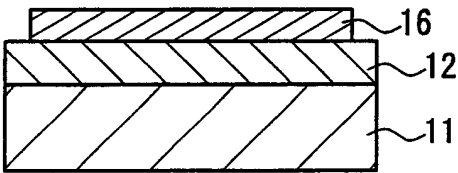


图 2B

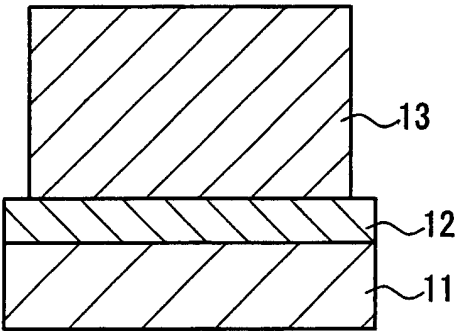


图 2C

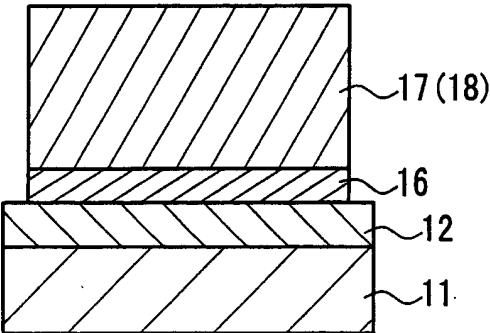


图 3

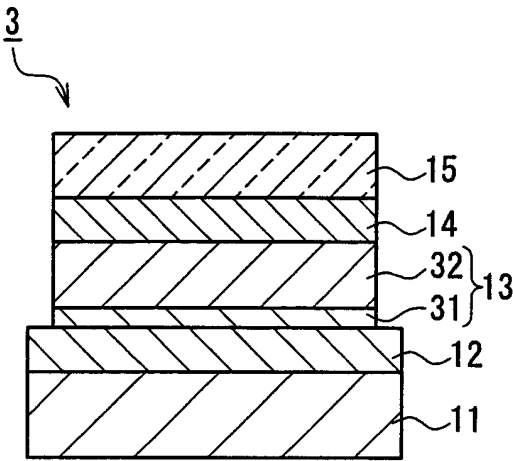


图 4

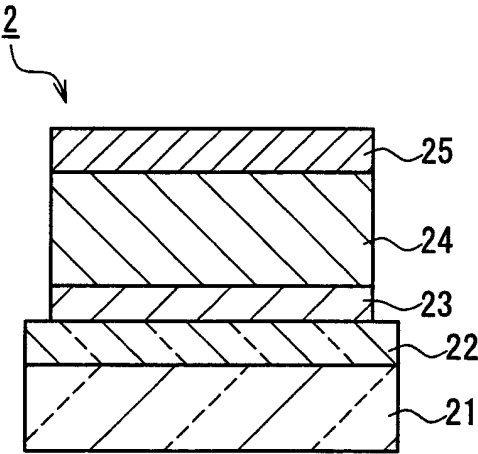


图 5A

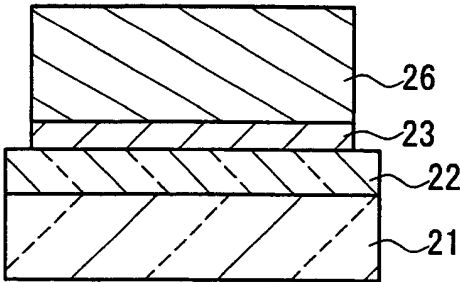


图 5B

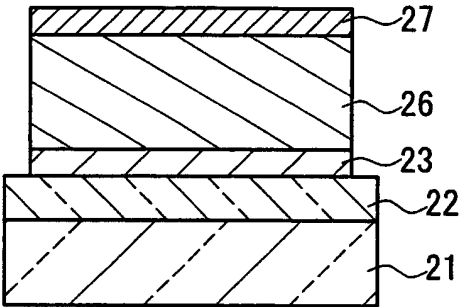
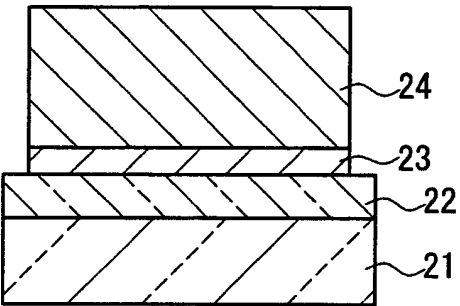


图 5C



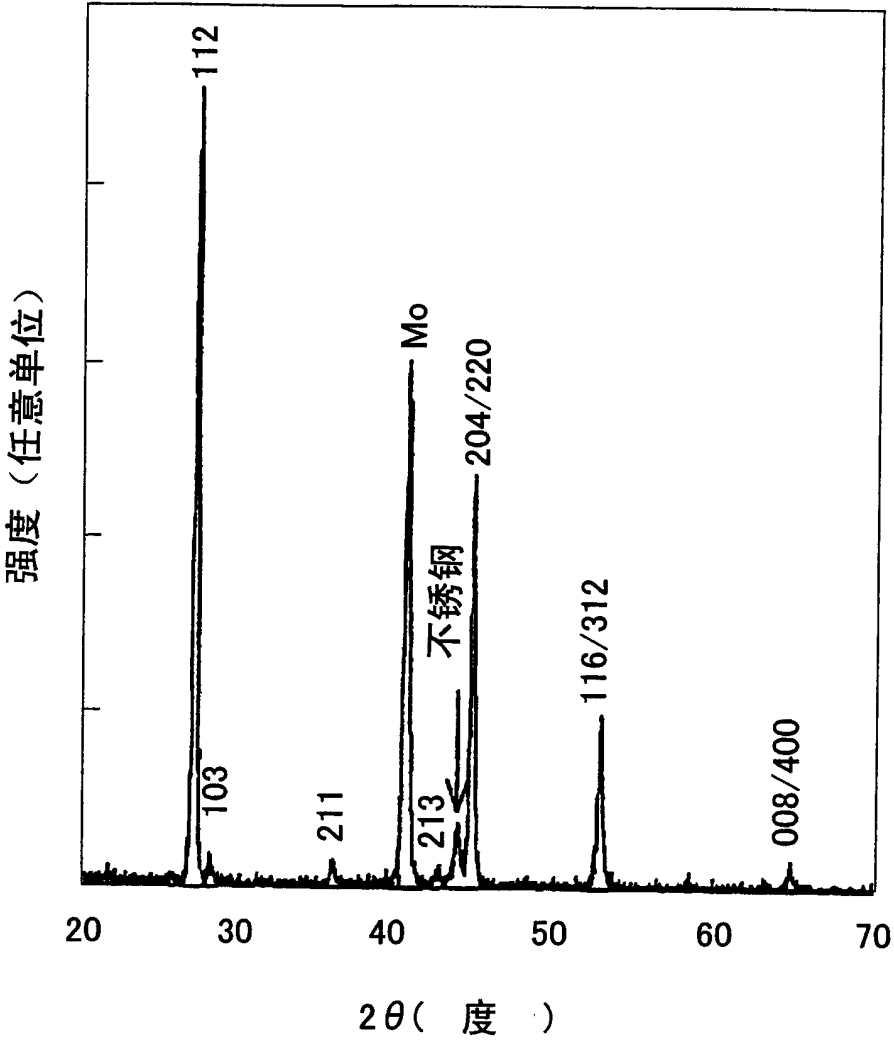


图 6

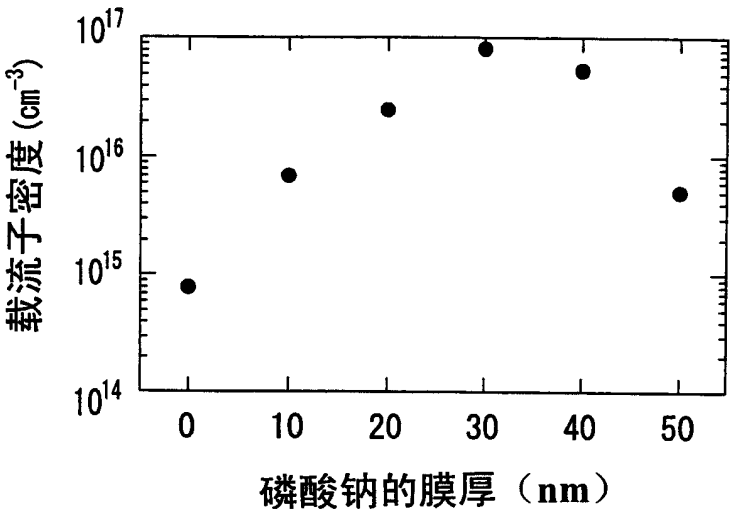


图 7

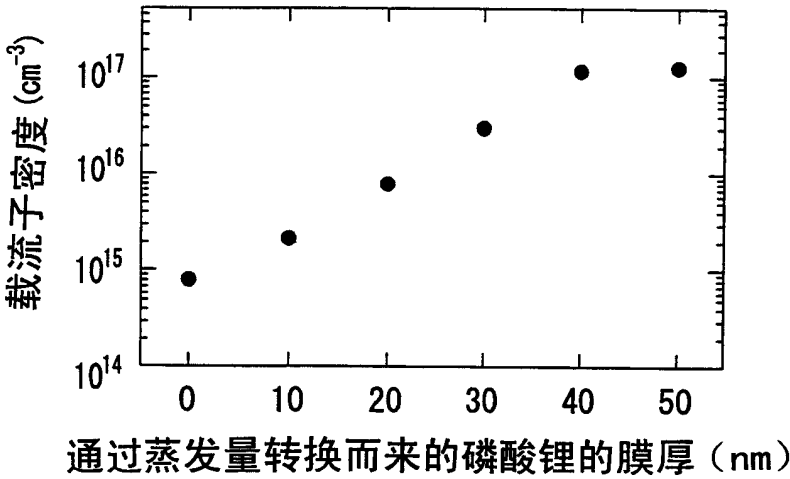


图 8

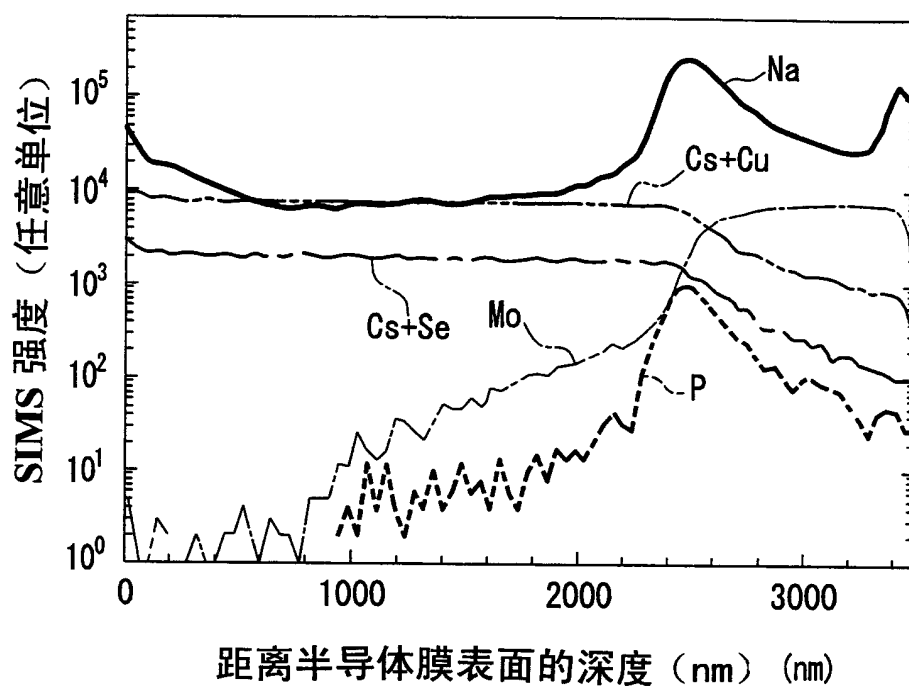


图 9