

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102034895 A

(43) 申请公布日 2011.04.27

(21) 申请号 201010503956.5

(22) 申请日 2010.09.28

(30) 优先权数据

12/568,641 2009.09.28 US

(71) 申请人 思阳公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 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 李丙林 张英

(51) Int. Cl.

H01L 31/18(2006.01)

C23C 16/52(2006.01)

C23C 16/30(2006.01)

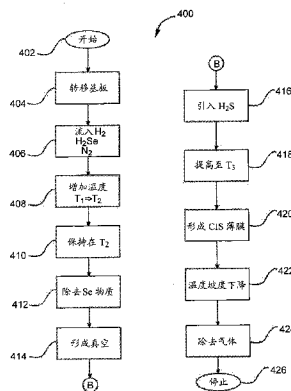
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 10 页

(54) 发明名称

用于大规模处理覆盖玻璃基板的基于 CIS 和 / 或 CIGS 的薄膜的热管理和方法

(57) 摘要

本发明提供了一种用于大规模处理覆盖玻璃基板的基于 CIS 和 / 或 CIGS 的薄膜的热管理和方法。根据一个实施方式,本发明提供了一种用于制造铜铟二硒化物半导体薄膜的方法。该方法包括提供多个基板,每个基板具有铜和铟复合结构。该方法还包括将多个基板转移到熔炉中,将多个基板中的每一个相对于重力的方向以垂直定向而设置,用数字 N 来限定多个基板,其中 N 大于 5。该方法进一步包括:将包括硒化物物质和载气的气态物质引入到熔炉中,并将热能转移到熔炉中,以将温度从第一温度提高至第二温度,第二温度在约 350°C 至约 450°C 的范围内,以至少在每个基板上开始用铜和铟复合结构形成铜铟二硒化物薄膜。



1. 一种用于制造铜镉二硒化物半导体薄膜的方法,包括:
提供多个基板,每个所述基板具有铜和镉复合结构;
将所述多个基板转移到熔炉中,将所述多个基板中的每一个相对于重力的方向以垂直定向而设置,用数字 N 来限定所述多个基板,其中 N 大于 5;
将包括硒化物物质和载气的气态物质引入到所述熔炉中,并将热能转移到所述熔炉中,以将温度从第一温度提高至第二温度,所述第二温度在约 350°C 至约 450°C 的范围内,以至少在每个所述基板上开始用所述铜和镉复合结构形成铜镉二硒化物薄膜;
将温度保持在大约所述第二温度一段时间;
从所述熔炉中至少去除残余的硒化物物质;
将硫化物物质引入到所述熔炉中;
将温度提高至第三温度,所述第三温度在大约 500°C 至 525°C 的范围内,同时,将所述多个基板保持在包括硫物质的环境中,以从所述铜镉二硒化物薄膜中提取出一种或多种硒物质。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述铜和镉复合结构包括铜层和镉层材料。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在所述铜镉二硒化物薄膜处,用第二量的硫代替第一量的硒。
4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,所述第一量为约 5%。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述铜和镉复合结构在所述熔炉中形成铜镉合金材料。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包括镓层。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包括在所述熔炉内保持基本上恒定的压力水平。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中,所述恒定的压力水平是约 600 至 700 托。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述载气占据所述熔炉内的总体积的大约 70% 至 75%。
10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在所述时间段期间使所述基板稳定。
11. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包括沉积 ZnO 材料。
12. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包括在所述基板上溅射铜材料。
13. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包括蒸发所述基板上的铜材料。
14. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述第二温度在约 390°C 至约 410°C 的范围内。
15. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述第一温度在室温至约 100°C 的范围内。
16. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,将所述第二温度保持约 10 至 60 分钟。
17. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述硒化物物质包括 H₂Se 气体。
18. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述载气包括氮气。
19. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述硫化物物质包括 H₂S 气体。
20. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述多个基板中的每一个通过预定距离分开。
21. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述熔炉的特征在于,在所述时间段期间,在整个所述熔炉中,温度分布具有大约小于 5% 差异的均匀度。
22. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,将每个所述基板保持在没有翘曲或损坏的基本

上平面的构造中。

23. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,独立地监测装载到所述熔炉中的每个所述基板的温度。

24. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述熔炉的特征在于 200 升以上的体积。

25. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,至少去除残余的硒化物物质终止反应,以形成所述铜铟二硒化物薄膜。

26. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述硫化物物质的引入包括在将所述熔炉保持在所述第二温度的同时,回填所述熔炉。

27. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包括将所述硫化物物质保持至从在所述熔炉内的总体积的约 10%至约 25%范围的浓度。

28. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,实施从所述熔炉中去除残余的硒化物物质,直到所述熔炉处于真空构造中。

29. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,实施从所述熔炉中去除残余的硒化物物质,直到所述熔炉处于真空构造中,所述真空是约 1%以下。

30. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述基板进一步包括镓材料。

31. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述铜和铟复合结构包括铜和铟合金化材料。

32. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述铜和铟复合结构包括铜材料层和铟材料层。

33. 根据权利要求 21 所述的方法,进一步包括提供温度传感器,以监测在所述熔炉内的一个或多个区域处的温度读数。

34. 根据权利要求 21 所述的方法,进一步包括提供多个温度控制器,每个所述温度控制器与所述熔炉内的一个或多个区域相关。

35. 根据权利要求 21 所述的方法,其中,所述熔炉包括一个或多个挡板。

用于大规模处理覆盖玻璃基板的基于 CIS 和 / 或 CIGS 的薄膜的热管理和方法

技术领域

[0001] 本发明总体涉及光伏技术。更具体地,本发明提供了一种用于使用铜铟二硒化物(铜铟二硒,硒化铟铜)物质(CIS)、铜铟镓二硒化物(铜铟镓硒,二硒化铜铟镓)物质(CIGS)和/或其它的薄膜光伏装置的方法和结构。本发明可应用于光伏模块、柔性板(柔性片材)、建筑或窗玻璃、汽车等。

背景技术

[0002] 在制造 CIS 和 / 或 CIGS 类型的薄膜的方法中,存在各种制造挑战,例如,保持基板材料的结构完整性,确保薄膜材料的均匀性和粒度等。虽然过去传统的技术已经解决了部分这些问题,但是它们在各种情况中经常是不适当的。因此,期望具有改善的用于制造薄膜光伏装置的系统和方法。

发明内容

[0003] 本发明总体涉及光伏技术。更具体地,本发明提供了一种用于使用铜铟二硒化物物质(CIS)、铜铟镓二硒化物物质(CIGS)和/或其它的薄膜光伏装置的方法和结构。本发明可应用于光伏模块、柔性板、建筑或窗玻璃、汽车等。

[0004] 根据一个实施方式,本发明提供了一种用于制造铜铟二硒化物半导体薄膜的方法。该方法包括提供多个基板,每个基板具有铜和铟复合结构。该方法还包括将多个基板转移到熔炉中,将多个基板中的每一个相对于重力的方向以垂直定向而设置,用数字 N 限定多个基板,其中,N 大于 5。该方法进一步包括:将包括硒化物物质和载气的气态物质引入到熔炉中,并将热能转移到熔炉中,以将温度从第一温度提高至第二温度,所述第二温度在约 350°C 至约 450°C 的范围内,以至少在每个基板上开始由铜和铟复合结构形成铜铟二硒化物薄膜。该方法另外包括将温度保持在大约第二温度一段时间。该方法还包括从熔炉中至少去除残余的硒化物物质。该方法进一步包括将硫化物物质引入到熔炉中。该方法还包括将温度提高至第三温度,所述第三温度在约 500°C 到 525°C 的范围内,同时将多个基板保持在包括硫物质的环境中,以从铜铟二硒化物薄膜中提取出一种或多种硒物质。

[0005] 可以理解,本发明提供了超过传统技术的许多益处。其中,本发明的系统和方法与传统系统兼容,这允许节省成本的实现。在各种实施方式中,温度控制方法保持基板的结构完整性,同时提供允许发生各种反应。此外还存在其它益处。

附图说明

[0006] 图 1 是根据本发明的一个实施方式的具有重叠电极层的透明基板的简化图;

[0007] 图 2 和图 2A 是根据本发明的一个实施方式的包括铜和铟薄膜的复合结构的简化图;

[0008] 图 3 是根据本发明的一个实施方式的熔炉的简化图;

[0009] 图 4 是根据本发明的一个实施方式的用于形成铜铟二硒化物层的方法（工艺）的简化图；

[0010] 图 5 和图 5A 是根据本发明的一个实施方式的熔炉的温度分布的简化图；以及

[0011] 图 6A 和图 6B 是根据本发明的一个实施方式的薄膜铜铟二硒化物器件的简化图。

[0012] 图 7 示出了根据本发明的一个实施方式的通过原位热偶测量的示例性熔炉温度分布。

[0013] 图 8 示出了根据本发明的一个实施方式的熔炉中的不同区域处的示例性温度分布设置点。

[0014] 图 9 示出了根据本发明的一个实施方式的示例性熔炉温度分布和基板温度均匀度。

[0015] 图 10 示出了来自根据本发明的一个实施方式的熔炉中的十个基板的示例性电池断路电压分布。

具体实施方式

[0016] 本发明总体涉及光伏技术。更具体地，本发明提供了一种用于使用铜铟二硒化物物质 (CIS)、铜铟镓二硒化物物质 (CIGS) 和 / 或其它的薄膜光伏装置的方法和结构。本发明可应用于光伏模块、柔性板、建筑或窗玻璃、汽车等。

[0017] 图 1 是根据本发明的一个实施方式的具有重叠电极层的透明基板的简化图。该图仅是一个实例，其不应限制本申请中的权利要求的范围。如所示出的，结构 100 包括透明基板 104。在一个实施方式中，基板 104 可以是玻璃基板，例如，钠钙玻璃。然而，也可使用其它类型的基板。基板的实例包括硼硅酸盐玻璃、丙烯酸玻璃、糖玻璃、特制 Corning™ 玻璃等。如所示出的，在基板 104 上沉积包括金属电极层 102 的接触层。根据一个实施方式，金属电极层 102 包括由预定导电率表征的金属材料，该导电率对于基于薄膜的太阳能电池应用是最佳的。取决于应用，可能以各种方式沉积金属电极层 102。例如，金属电极层 102 主要包括通过溅射沉积的钼薄膜。例如，电极层 102 的厚度可以在 200 至 700 μm 的范围内。可以使用溅射装置（例如，直流磁控管溅射装置）在基板上沉积材料的薄膜。这样的装置是众所周知的并且是可商业上获得的。但是，应理解，也可以使用其它类型的设备和 / 或方法，例如，在基于真空的环境中蒸发。作为一个实例，下面描述溅射沉积方法。

[0018] 溅射沉积是一种通过从“靶（目标）”或源溅射或喷射材料，然后将其沉积在基板上（例如，硅片或玻璃）来沉积薄膜的物理气相沉积 (PVD) 方法。从靶喷射的溅射原子具有较宽的能量分布，典型地高达数 10eV (100000K)。通过改变背景气压，可获得从高能弹道冲击到低能量热能化运动的整个范围。溅射气体通常是惰性气体，例如氩。为了有效地进行动量转移，溅射气体的原子量应接近靶的原子量，因此，对于溅射轻元素来说，氩是优选的，而对于重元素来说，使用氪或氙。也可用反应性气体来溅射化合物。根据工艺参数，可在靶表面上，在飞行中或在基板上形成化合物。控制溅射沉积的许多参数的可用性使得其是一个复杂过程，但是，也允许熟练者更大程度地控制薄膜的生长和微结构。

[0019] 图 2 是根据本发明的一个实施方式的包括铜和铟材料的复合结构的简化图。该图仅是一个实例，其不应限制本申请中的权利要求的范围。在该实施方式中，结构 200 包括玻璃基板 208，优选钠钙玻璃，其为约 1 至 3mm 厚。例如，玻璃基板 208 用作支撑层。在基板

208 上沉积金属层 206。例如,金属层 206 用作金属电极层,以提供电接触。例如,层 206 主要包括钼的薄膜,其已经通过溅射至 200 至 700nm 的厚度而沉积。在一个具体实施方式中,在玻璃 208 上首先沉积铬的初始薄膜。例如,铬用来确保整个结构与基板 208 的良好粘附。在阻挡层中也可以使用其它类型的材料,例如,二氧化硅、氮化硅等。层 204 和 202 主要包括通过溅射工艺而沉积在金属层 206 上的铜层和铟层。如图 2 所示,铟层覆盖铜层。但是,将理解,其它布置是可能的。在另一实施方式中,铜层覆盖铟层。作为一个实例,使用溅射装置(例如,直流磁控管溅射装置)以在基板上沉积材料的薄膜(例如,层 202,204 和 / 或 206)。应理解,可以使用各种类型的溅射装置。这样的装置是众所周知的,并且是可商业上获得的。也可以使用其它材料。应理解,在整个本申请中描述的技术是灵活的,并且,也可能使用其它类型的设备和 / 或方法,例如,在基于真空的环境中蒸发,来沉积铜和铟材料。在某些实施方式中,除了铜和铟材料以外,可能形成沉积的镓材料(未在图 2 中示出)。根据一个实施方式,铜与铟 + 镓材料之间的比率小于 1(例如, $\text{Cu/III} < 0.92 \sim 0.96$, 这里, III 表示 III 族);即,每一份的铟材料,小于一份的铜。

[0020] 作为一个实例,通过处理结构 100 来形成结构 200。例如,在结构 100 上沉积 Cu 和 In,以形成结构 200。如上所述,使用溅射工艺来形成铜和 / 或铟层。在图 2 所示的实施方式中,将 Cu 膜和 In 膜示出为两个单独的层。在另一实施方式中,在溅射工艺的过程中形成 Cu/In 复合物或 Cu/In 合金,如图 2A 所示。应理解,在整个本申请中描述的技术是灵活的,并且,也可能使用其它类型的设备和 / 或方法,例如,在基于真空的环境中蒸发,来沉积铜和铟材料。在某些实施方式中,除了铜和铟材料以外,可能形成沉积的镓材料(未在图 2 中示出)。

[0021] 图 2A 是根据本发明的另一实施方式的包括铜和铟复合薄膜的复合结构 210 的简化图。该图仅是一个实例,其不应限制本申请中的权利要求的范围。如所示出的,结构 210 包括透明基板 216。在一个实施方式中,基板 216 可以是玻璃基板,例如,钠钙玻璃。后触点(静合触点, back contact)包括沉积在基板 216 上的金属电极层 214。例如,层 214 主要包括通过溅射而沉积的钼材料的薄膜。在一个具体实施方式中,在沉积钼材料之前在玻璃 216 上沉积初始的铬膜,以提供整个结构与基板 210 的良好的粘附。层 212 主要包括铜(和镓)铟合金或铜(镓)铟复合材料。例如,铜铟的混合或合金化导致复合铜和铟薄膜的改善的均匀性或有利的形态。在硒化步骤之后,将该改善的结构运送到期望的 CIS 薄膜中。根据一个实施方式,由扩散到每层中的铜(或 CuGa 合金)材料和铟材料的分开的层形成铜(或 CuGa 合金)铟合金材料。例如,通过使结构在包含气态硒物质的环境中经受高温退火来执行形成铜铟(或 CuInGa)合金材料的处理。

[0022] 图 3 是根据本发明的一个实施方式的熔炉的简化图。该图仅是一个实例,其不应限制本申请中的权利要求的范围。如所示出的,熔炉 300 包括处理室 302 和端帽(端盖)304。根据一个实施方式,反应室 302 的特征在于大于 200 升的体积。如图 3 所示,熔炉 300 包括真空泵送机,其包括涡轮分子泵 310 和旋转泵 312。取决于应用,真空泵送机可通过机械增压泵和干燥泵的组合方式来实施。例如,如果特定的应用和 / 或处理需要,则可由气体注入管道 314 将原料气体和 / 或稀释气体(例如,氦气、氮气、氩气或氢气)引入到处理室 302 中。通过涡轮分子泵 310 经由旋转泵 312 抽空室 302,旋转泵 312 经由闸式阀和传导阀 318 与歧管 316 连接。例如,在歧管中或在反应熔炉中没有特殊的隔板。在反应室

302 的外部安装加热元件 306。

[0023] 在一个具体实施方式中,室的端帽 304 是具有内嵌的温度控制元件的盖子。例如,利用用于产生热量并冷却水管以进行实际的温度控制的灯来构造盖子。盖子还包括石英挡板(未示出),其作用于控制室 302 的主要空间区域与围绕盖子的空间区域之间的热量和质量(气体)交换的元件。通过控制穿过内嵌元件的盖子温度和穿过挡板的热量/质量流动,其中装载具有铜铟镓复合薄膜的基板的室的主要空间区域中的活性化学性质在控制之下。

[0024] 熔炉 300 可用于许多应用。根据一个实施方式,熔炉 300 用于向各种类型的基板施加热能,并且,其中,用于引入各种类型的气态物质。在一个实施方式中,在室 302 的中心附近垂直地定位一个或多个玻璃板或基板。作为一个实例,基板 308 可与图 2 和图 2A 中描述的那些相似(例如,在基板上覆盖金属接触层的 Cu/In 层或复合 Cu/In 层)。在包含硒的气体(例如,硒化氢 H_2Se) 存在的情况下,将这些层置于处理室中。在对材料进行给定时间周期的退火之后,铜、铟和硒互相扩散并起反应,以形成高质量的铜铟二硒化物(CIS)薄膜。

[0025] 图 4 是根据本发明的一个实施方式的用于形成铜铟二硒化物层的方法的简化图。该图仅是一个实例,其不应限制本申请中的权利要求的范围。本领域的普通技术人员会认识到许多其它变型、修改和替代物。还应理解,这里描述的实例和实施方式仅用于说明目的,并且,对本领域的技术人员来说给出启示的根据其的各种修改或变化,应包括在该方法的精神和范围以及所附权利要求的范围内。

[0026] 如图 4 所示,以下可简要地概述本发明的方法。

[0027] 1. 开始;

[0028] 2. 提供多个具有铜和铟复合结构的基板;

[0029] 3. 将包括硒化物物质和载气的气态物质引入到熔炉中;

[0030] 4. 将热能转移到熔炉中,以将温度从第一温度提高至第二温度;

[0031] 5. 将温度保持在大约第二温度一段时间;

[0032] 6. 从熔炉中至少去除残余的硒化物物质;

[0033] 7. 在处理室中形成真空;

[0034] 8. 同时将硫化物物质引入到熔炉中;

[0035] 9. 将温度提高至第三温度;

[0036] 10. 将温度保持在大约第三温度一段时间;

[0037] 11. 将温度从第三温度呈坡度下降至大约第一温度;

[0038] 12. 除去气体;以及

[0039] 13. 停止。

[0040] 这些步骤仅是实例,并且不应限制本申请中的权利要求的范围。本领域的普通技术人员会认识到许多其它变型、修改和替代物。例如,当在本发明的范围内考虑时,可能增加、去除、修改、重新排列、重复和/或重叠以上概述的各种步骤。如所示出的,方法 400 在开始步骤 402 开始。本文中,该方法的使用者以处理室,例如上面提到的那个、以及其它的步骤开始。在进行本发明的方法之前,可将处理室保持在大约室温。但是,处理室可从高于室温的温度(例如,100°C)开始温度爬升(ramping)。

[0041] 将多个基板转移到处理室中,步骤 402。可将多个基板中的每一个相对于重力以垂直定向而设置。可用数字 N 来限定多个基板,其中, N 大于 5。多个基板可包括 5 个或更多个单独基板。在另一实施方式中,多个基板可以包括 40 个或更多个单独基板。例如,每个基板可具有 65cm×165cm 或更小的尺寸。但是,应理解,其它尺寸是可能的。将每个基板保持为基本上平面的结构,没有翘曲或损坏。例如,如果将基板设置在除了相对于重力垂直定向以外的方向上,则重力会导致基板下垂并翘曲,除非将它们置于支撑结构上,例如架子。当基板材料达到软化温度时会出现这种情况,损坏基板的结构完整性。典型地,玻璃基板,尤其是钠钙玻璃基板,在 480°C 时开始变软。在一个实施方式中,基板也根据预定间隔而彼此隔开,以确保与待引入至熔炉的气态物质的均匀加热和反应。

[0042] 在将基板定位在处理室中后,在步骤 406 中,将气态物质,包括硒化物物质,和 / 或载气引入到处理室中。在一个实施方式中,气态物质至少包括 H_2Se 和氮气。在另一实施方式中,气态物质包括其它类型的化学惰性气体,诸如氦气、氩气等。例如,将基板置于包含硒的气体(例如, H_2Se) 中。

[0043] 然后,在步骤 408 中,将熔炉加热至在约 350°C 到 450°C 范围内的第二温度。为了加热处理室的目的,可通过加热元件、加热线圈等来实现热能的转移。例如,其中,步骤 408 至少开始通过气态物质与每个基板上的铜和铟复合(或分层)结构之间的反应来形成铜铟二硒化物薄膜。在一个具体实施方式中,使铜和铟材料的分开的层扩散到彼此之中,以形成单层铜铟合金材料。在热处理间隔中,将第二温度保持在 350°C 到 450°C 之间 10 至 90 分钟,步骤 410。在另一实施方式中,第二温度的范围可以为 390°C 至 410°C。例如,提供用于保持步骤 410 温度的时间周期,以允许形成 CIS 薄膜材料。当温度提高时,熔炉内的压力也可能增加。在一个具体实施方式中,使用压力释放阀将熔炉内的压力保持在大约 650 托。

[0044] 当将温度保持在第二温度时(步骤 410),或者至少当温度高于某一阈值时,在步骤 412 中,开始去除残余的硒化物物质。在步骤 414 中,通过真空泵在处理室中形成真空。一旦在处理室中产生真空(步骤 414),在步骤 416 中,引入硫化物物质。在一个具体实施方式中,残余的硒化物物质去除处理(工艺)可能持续,直到处理室处于真空构造中。在已经改变熔炉中的气体环境使得去除残余的硒化物物质并引入硫化物物质之后,开始第二温度爬升(ramp)处理,步骤 418。但是,可选的步骤可以包括,在温度爬升之前等待,以允许改善室的主要空间区域中的所有基板的温度均匀性。在一个具体实施方式中,利用氮气引入硫化物物质,氮气用作占据熔炉的大约 70% 至 75% 的载气。将熔炉的温度提高至在约 500°C 到 525°C 范围的第三温度。例如,校准第三温度用于熔炉中的硫化物物质与基板之间的反应。

[0045] 在步骤 420,将温度保持在第三温度一定时间周期,直到完成铜铟二硒化物 CIS(或 CISG,如果包括镓)的形成。设置该步骤,用于从包括硫物质的熔炉环境中的铜铟二硒化物薄膜提取出一种或多种硒物质。去除预定量的硒会是有益的。在一个具体实施方式中,从 CIS 薄膜去除约 5% 的硒,并用约 5% 的硫代替。根据一个实施方式,期望在硒与 CIS 薄膜之间进行完全的反应。在去除残余的硒之后,在步骤 422 中,开始可控的温度坡度下降处理。在步骤 424 中,将熔炉冷却至大约室温的第一温度,并从熔炉中去除剩余的气态物质。例如,通过真空泵送机来去除气态物质。可在图 5 中的温度分布中示出上述温度顺序。

[0046] 在步骤 420 之后,取决于期望的最终产品,可以执行附加的步骤。例如,如果期望的是 CIS 或 CIGS 类型的薄膜太阳能电池,则 提供附加的处理,以提供附加的结构,例如透明材料层,例如覆盖 CIS 层的 ZnO。

[0047] 还可以理解,这里描述的实例和实施方式仅用于说明目的,并且,对于本领域的技术人员来说,给出启示的根据其的各种修改或变化应包括在本申请的精神和范围以及所附权利要求的范围内。

[0048] 图 5 是根据本发明的一个实施方式的熔炉的温度分布的简化图。该图仅是一个实例,其不应限制本申请中的权利要求的范围。温度分布进一步详细说明了上述方法概要(图 4)和说明书中的温度变化处理。提供最佳的温度分布(图 5),以显示出根据本发明的一个实施方式的加热处理。在一个实施方式中,将处理室构造成包括独立控制的温度区域,其中在相应的区域附近适当地设置加热器元件。这使得能够产生最佳的温度分布。该最佳分布调节处理室,以便防止在高温时较大的基板翘曲。如果温度上升得过高太快,则可能由于玻璃的软化而出现翘曲或损坏。另外,考虑基板可用的总热预算来确定热能的总量,并保持玻璃基板的均匀性和结构完整性。例如,通过在步骤中周期性地控制加热处理的温度,基板保持在一定水平的稳定和松弛,其中,保持必需的结构完整性。如上所解释的,材料(例如玻璃)趋向于在 480°C 或更高的温度时变形,因此,要小心以避免延长基板在高温下的暴露。参考图 5,在用包括硒化物物质和载气的气态物质保持处理室环境的同时,将多个基板置于熔炉中。将多个基板相对于重力的方向以垂直定向而设置,其中用数字 N 来限定多个基板,其中,N 大于 5。在某些实施方式中,数字 N 大于 40。在一个实施方式中,基板包括玻璃基板,例如钠钙玻璃。熔炉以约 30°C(即,大约室温)的第一温度开始进行处理。当然,熔炉可以更高的温度,例如 100°C 启动。然后,将熔炉加热至在约 350°C 到 450°C 范围的第二温度。

[0049] 在热处理间隔中,将第二温度保持在 350°C 至 450°C 之间 10 至 90 分钟。玻璃基板的尺寸可以是 65cm×165cm 或更小。处理较大基板中的挑战是基板在高温时的翘曲。如果温度直接上升至 T3,则可能出现翘曲或损坏。在一个实施方式中,将所有基板装载在基板支架(保持器)或晶舟(热蒸镀源,boat)中,其将基板设置在无翘曲或损坏的基本平面的构造中。在一个实例中,将每个基板在相对于重力基本垂直的方向上设置在晶舟中,并且每个基板与其最近的相邻基板具有预定的间隔。如图 5 所示,校准从 T2 上升至 T3 的斜率,以减小和/或消除损坏基板的风险。通过将处理室中的温度保持在 T2 一段时间周期,基板可松弛并稳定。根据由每个基板上的铜和铟复合结构至少开始形成铜铟二硒化物薄膜的目的,设置该间隔时的保持时间。

[0050] 在保持第二温度的同时,改变熔炉的环境,使得去除硒化物物质并引入硫化物物质。

[0051] 在已经改变熔炉中的气体环境使得去除硒化物物质并引入硫化物物质之后,开始第二温度爬升处理。在熔炉温度的变化中会存在延迟,以便改善基板温度均匀性。然后,将熔炉的温度提高至在约 500°C 至 525°C 范围的第三温度。

[0052] 在温度爬升处理之后,在热处理间隔中,将熔炉的温度保持在 500°C 到 525°C 之间 10 至 60 分钟。出于从铜铟二硒化物薄膜提取出一种或多种硒物质的目的,设置在包括硫物质(例如,硫化氢气体)的环境中具有稳定水平的温度的时间间隔。特别地,可将残余的硒

化物物质热裂解或分解成元素的硒颗粒,可通过对流气流将其从室的相对热的主要空间区域携带至相对冷的区域(例如,端帽区域)。另外,发生交换反应,以用硫物质代替覆盖基板的薄膜中的硒物质。如上说明的,可提取预定量(例如,5%至10%)的硒,以在 CIS 薄膜内提供适当量的硒浓度。

[0053] 在用硫部分地代替硒之后,启动受控的温度坡度下降处理,然后将熔炉冷却至大约室温的第一温度。根据一个实施方式,具体地校准冷却处理。作为该处理的结果,铜、镉和硒相互扩散并起反应,以形成高质量的铜镉二硒化物薄膜。

[0054] 图 5A 是根据本发明的一个实施方式的熔炉的温度分布的简化图。该图仅是一个实例,其不应限制本申请权利要求的范围。温度分布进一步详细说明了上述方法概要(图 4)和说明书中的温度变化处理。提供最佳的温度分布(图 5A),以说明根据本发明的一个实施方式的加热处理。

[0055] 如图 5A 所示,将 T1 大约设置为室温。但是,可将其设置为高达 100°C。在该温度下,将基板装载到熔炉中。从熔炉抽出空气(例如,通过真空装置),并将 H₂Se 和 N₂ 气体物质引入到熔炉中。例如,将这些气体物质引入至熔炉,使得处于大约 650 托的压力。

[0056] 接着,熔炉内的温度从 T1 提高至 T2。例如,优化温度爬升的速度,以允许在硒与铜和镉(并且可能加入镓)之间相对均匀的反应。根据各实施方式,T2 温度大约在 350°C 到 450°C 之间。例如,熔炉在 T2 温度保持大约 10 至 60 分钟。保持在 T2 温度的时间允许硒与铜镉材料之间的反应。在一个具体实施方式中,在与硒材料反应的同时,铜和镉材料的分开的层形成铜镉合金。如所示出的,在 T2 时形成 CIS 和 / 或 CIGS 材料。在温度爬升处理的过程中,控制熔炉内的压力,以维持大约 650 托的相对均匀的压力水平。例如,当熔炉加热时,使用放气阀来释放气体,其中,压力由于在高温下的气体膨胀而增加。

[0057] 在 CIS 或 CIGS 材料形成之后,再次从熔炉抽出各种气态物质。然后,将硫化物气体与某些惰性气体(例如,氮气、氩气、氦气等)一起引入至熔炉,并且,熔炉内的温度从 T2 提高至 T3。然而,在熔炉温度的变化中可以存在最佳的时间延迟,以便改善基板温度均匀度。例如,T3 是大约 500°C 至 550°C。在一个具体实施方式中,温度保持在 T3,以允许硫化物气体与 CIGS 和 / 或 CIS 材料相互作用。例如,硫代替 CIGS 和 / 或 CIS 材料中的大约 3% 至 10% 的硒材料。在反应之后,在最后去除的硫化物气体的环境中冷却熔炉。

[0058] 图 7 示出了根据本发明的一个实施方式的由原位热偶测量的示例性熔炉温度分布。该图仅是一个实例,其不应限制本申请权利要求的范围。如所示出的,将较大的熔炉选择成在其中装载有多个基板的处理室。预先安装温度传感器,用于监测底部、中部和顶部区域上的所有基板。图 7 仅示出了实际处理过程中的测量的温度分布。其示意性地示出了在图 5 或图 5A 中预置的温度分布的实现。当然,可以存在许多变型、修改和替代物。

[0059] 在一个实施方式中,如图 7 所示,通过调节处理室周围的加热器来控制熔炉温度分布。另外,取决于内部结构设计和当装载在基板支架或晶舟中时的基板构造,温度分布可能不是完全均匀的。事实上,通过实验可以确定几个温度区域。因此,可分别控制用于相应区域的温度分布设定点,以便实现具有改善的均匀性的实际温度分布。图 8 仅示出了根据本发明的一个实施方式的熔炉中的各种区域处的示例性温度分布设定点。

[0060] 对于这样的大尺寸基板(65cm×165cm),为了实现期望的电池性能,用改善的温度均匀度控制处理是非常重要的。如上所述,确定熔炉中的不同温度区域以设置独立的温度

控制器是一种方法。改善温度均匀性的其它方法包括设计适当的内部结构布置和基板装载构造。例如,增加熔炉内表面内部的某些挡板可部分地隔离主要处理区域,以实现更好的温度均匀性并控制内部对流。向端帽(或盖子)增加温度控制元件,使得其可用作处理室内部的“低温泵”,以减少污染并增强基板上的薄膜的反应性退火的化学控制。图9示出了根据本发明的一个实施方式的示例性熔炉温度分布和基板温度均匀性。该图仅是一个实例,其不应限制本申请权利要求的范围。如所示出的,可通过向熔炉内表面增加某一结构挡板并调节基板装载晶舟中的基板位置来基本上改善由从基板底部至顶部的温差所描述的温度均匀性。当然,可以存在许多变型、修改和替代物。

[0061] 图6是根据本发明的一个实施方式的薄膜铜铟二硒化物装置的简化图。该图仅是一个实例,其不应限制本申请权利要求的范围。如所示出的,在玻璃基板610上支撑结构600。根据一个实施方式,玻璃基板包括钠钙玻璃,其为约1至3mm厚。在基板610上沉积包括金属层608的后触点。根据一个实施方式,层608主要包括通过溅射而沉积的钼薄膜。结构600的第一有源区域包括半导体层606。在一个实施方式中,半导体层包括p型铜铟二硒化物(CIS)材料。应理解,其它半导体层可以包括其它类型的材料,如所示出的,例如CIGS。结构600的第二有源部分包括n型半导体材料的层604和602,例如CdS或ZnO。例如,在太阳能电池应用中,CdS和/或ZnO层用作缠绕层(winder layer)。在图6中,将ZnO示出为覆盖CdS层。然而,应理解,其它变型也是可能的。在一个可替换的实施方式中,ZnO层602覆盖由不同电阻率表征的另一ZnO层。

[0062] 将光伏电池,或太阳能电池(例如,上述装置600)构造为较大面积的p-n结。当太阳光中的光子撞击光伏电池时,可能反射光子,穿过透明电极层,或变得被吸收。半导体层吸收导致产生电子空穴对的能量。光子需要具有比带隙的能量更大的能量,以将电子从价带激发到导带中。这允许电子流过材料,以产生电流。互补的正电荷或空穴在与光伏电池中的电子相对的方向上流动。具有许多光伏电池的太阳能电池板可将太阳能转化成直流电。

[0063] 对于薄膜太阳能电池应用来说,基于铜铟二硒化物(CIS)构造的半导体是特别具有吸引力的,这是因为它们的高光学吸收系数和通用的光学和电子特性。对于给定装置中的特定需要,原则上可操作并调节这些特性。硒允许跨过层更好的均匀性,并由此减少薄膜中的重组位置的数量,这有助于量子效率并由此有助于转换效率。

[0064] 本发明提供了在用于太阳能电池板的较大玻璃基板上制造基于CIS和/或基于CIGS的太阳能电池的方法。可将图6中描述的装置结构图案化成玻璃基板上的单独的太阳能电池,并相互连接以形成太阳能电池板。因此,本发明提供了一种用于制造薄膜太阳能电池板的节省成本的方法。

[0065] 图10示出了来自根据本发明的一个实施方式的熔炉中的10个基板的示例性电池断路电压分布。该图仅是一个实例,其不应限制本申请权利要求的范围。如所示出的,已将10个钠钙玻璃基板装载到上述熔炉中,并且已执行一系列较大规模的硒化和硫化处理,用于形成基于CIS的光伏吸收薄膜。结果,最终检测由这些薄膜制成的光伏电池的IV特性。对于由10个基板中的那些薄膜制成的电池,将一个关键参数(电池断路电压 V_{oc})测量为大约0.5V。图10仅示出了在该较大规模的生产过程中, V_{oc} 值的分布在所有基板上均已实现期望的均匀性。

[0066] 应该理解,不管铜和铟薄膜的沉积顺序如何都可实现本发明的所有益处。也就是说,可首先沉积铟,或可将薄膜作为夹层结构或更薄的层的堆叠体而沉积。

[0067] 还应理解,这里描述的实例和实施方式仅用于说明目的,并且,对本领域的技术人员而言,给出启示的根据其进行的各种修改或变化应包括在本申请的精神和范围以及所附权利要求的范围内。虽然上面已经根据用于 CIS 和 / 或 CIGS 薄膜电池的特定结构进行一般性描述,但是,在不背离由本申请的权利要求所描述的发明的情况下,也可使用其它特定的 CIS 和 / 或 CIGS 构造,例如,那些在已授权的美国专利第 4,611,091 号和第 4,612,411 号中提到的,将其结合于此以供参考。

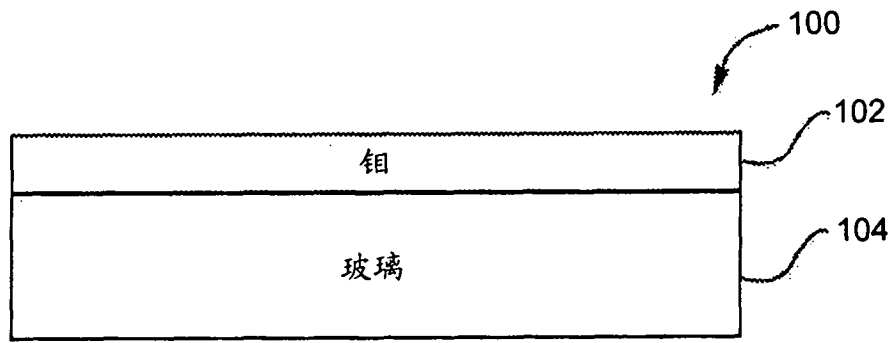


图 1

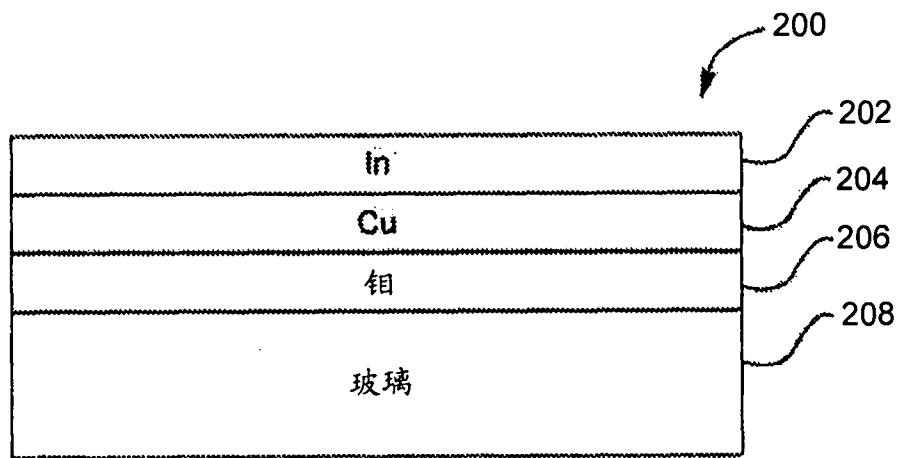


图 2

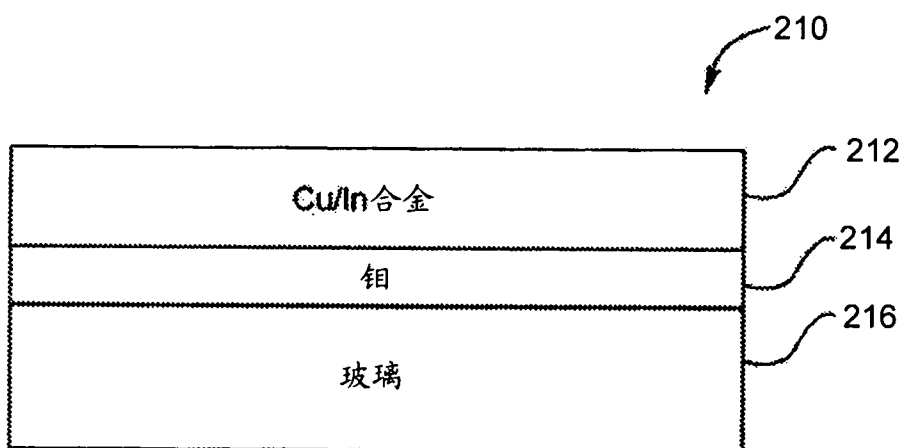


图 2A

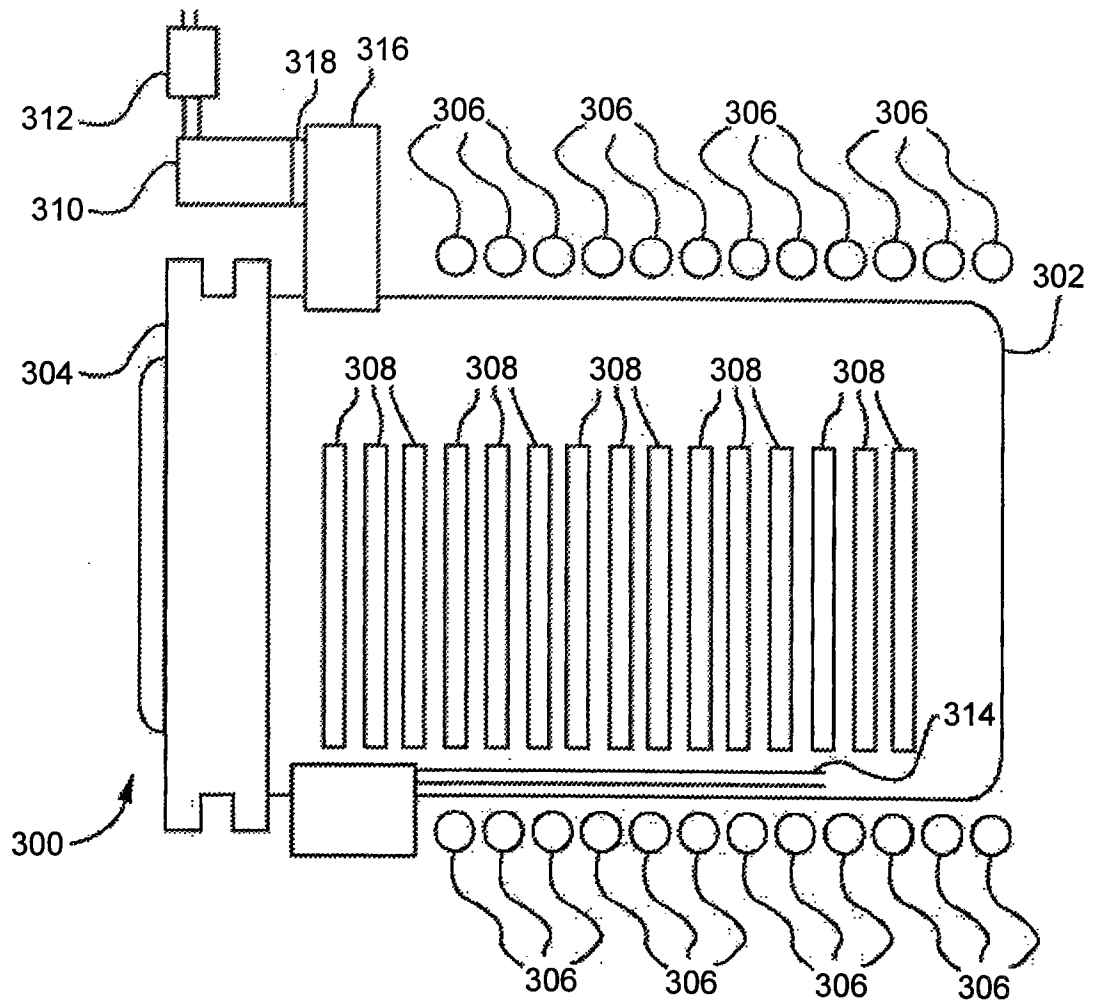


图 3

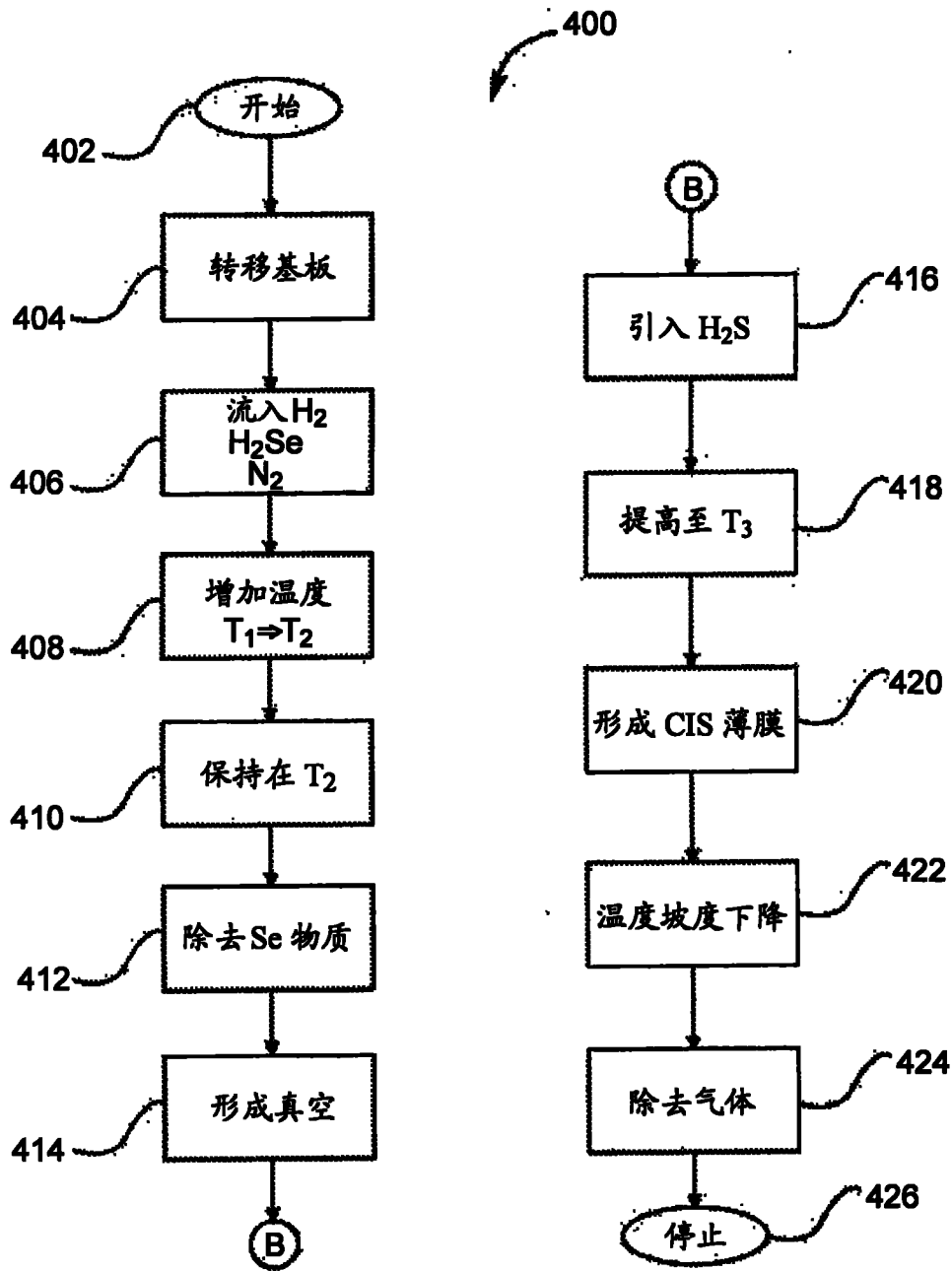


图 4

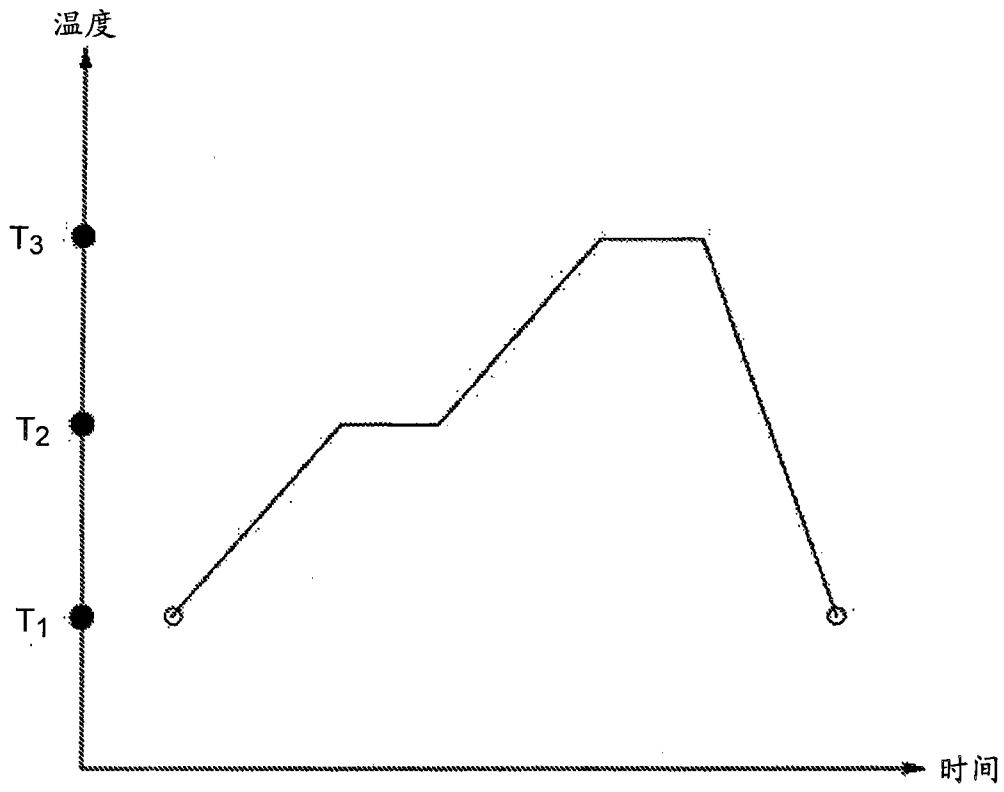


图 5

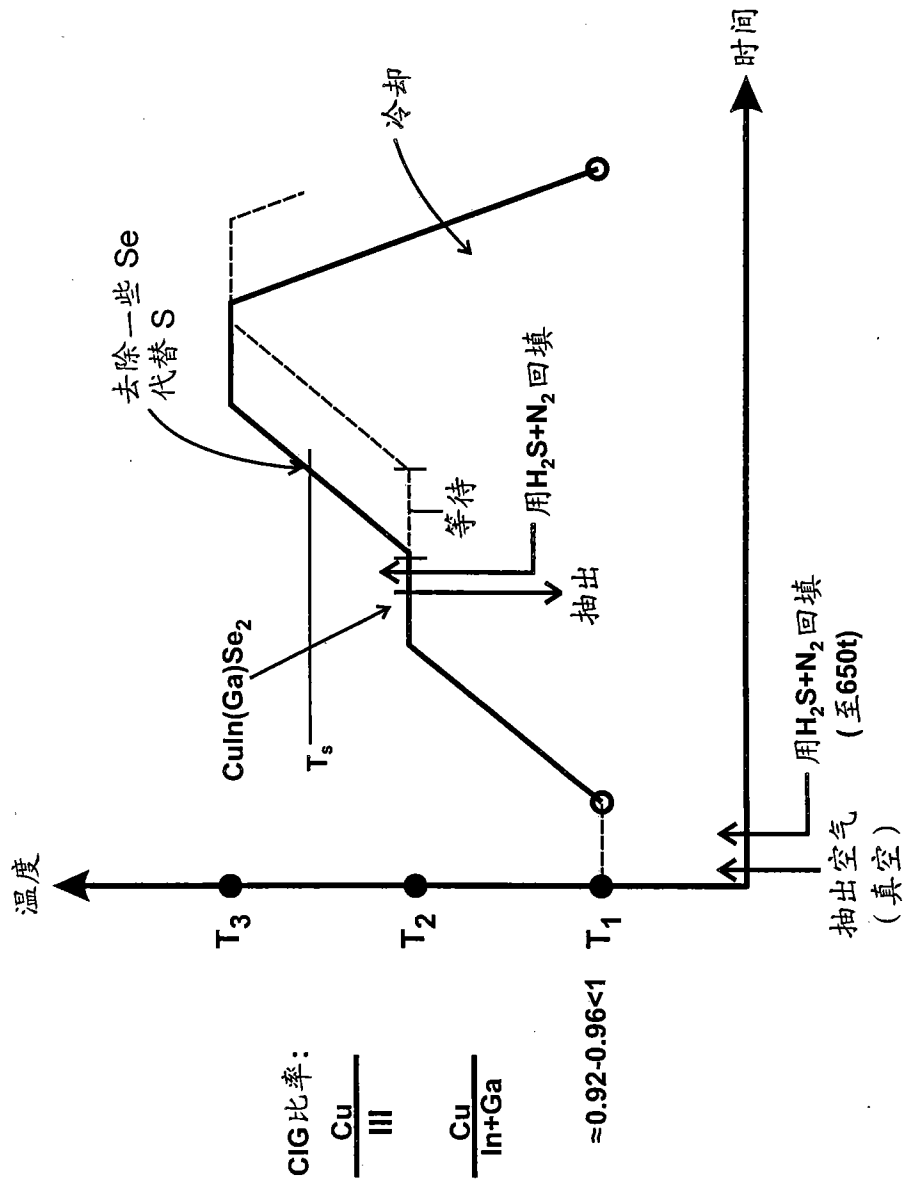


图 5A

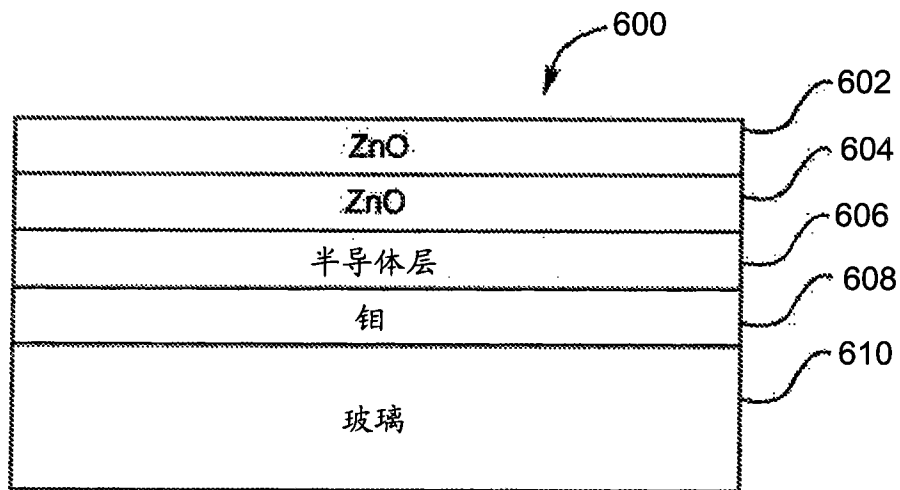


图 6A

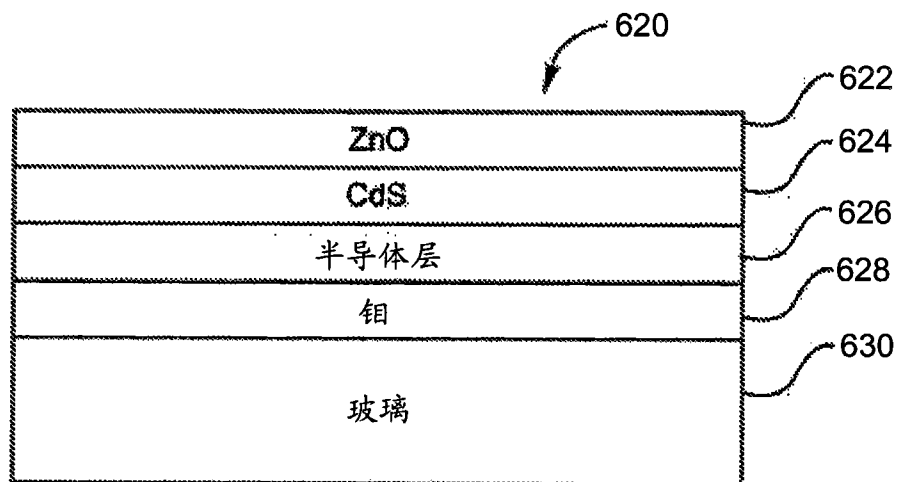


图 6B

如通过原位热偶测量的较大熔炉的温度分布

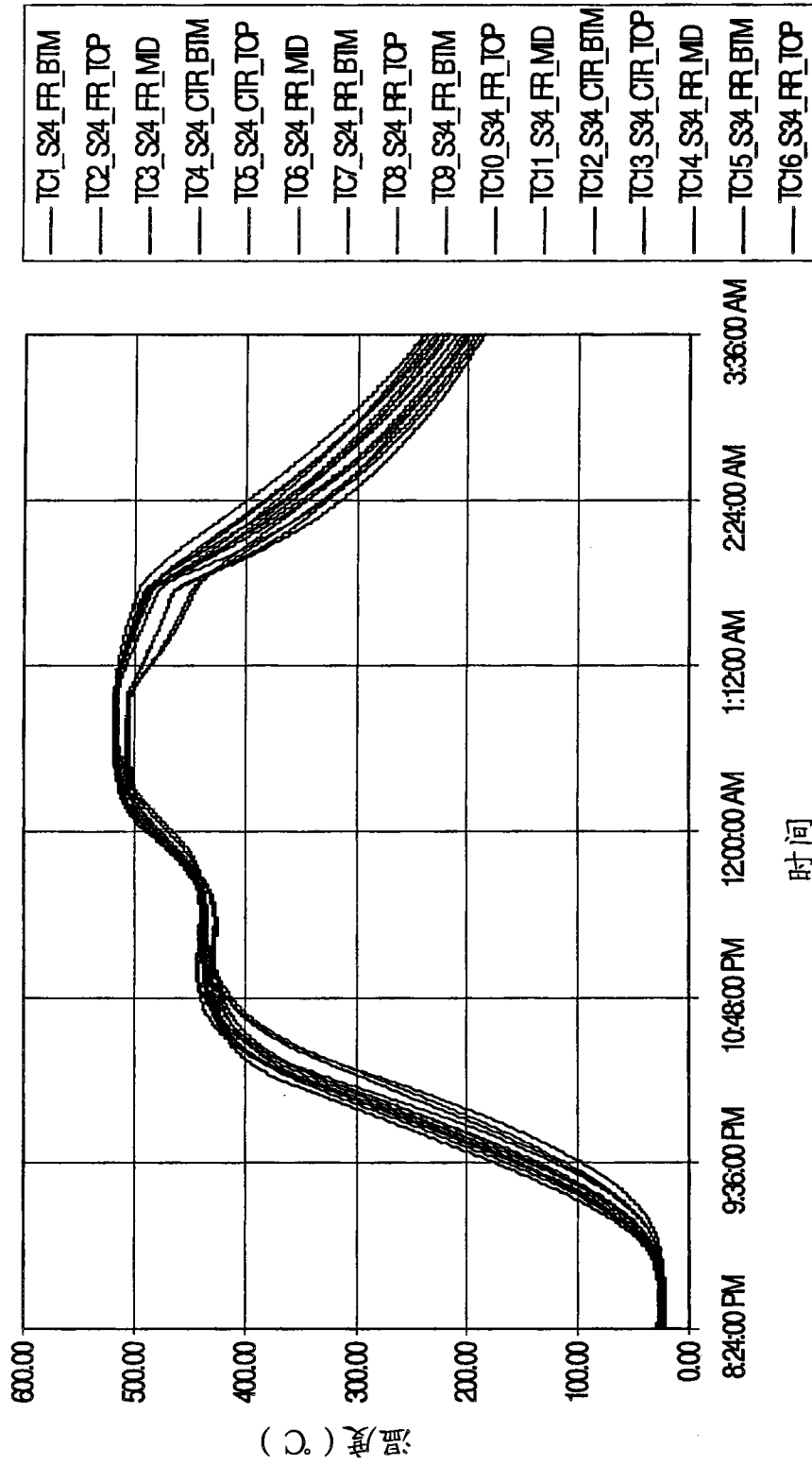


图 7

较大熔炉的温度分布设定点

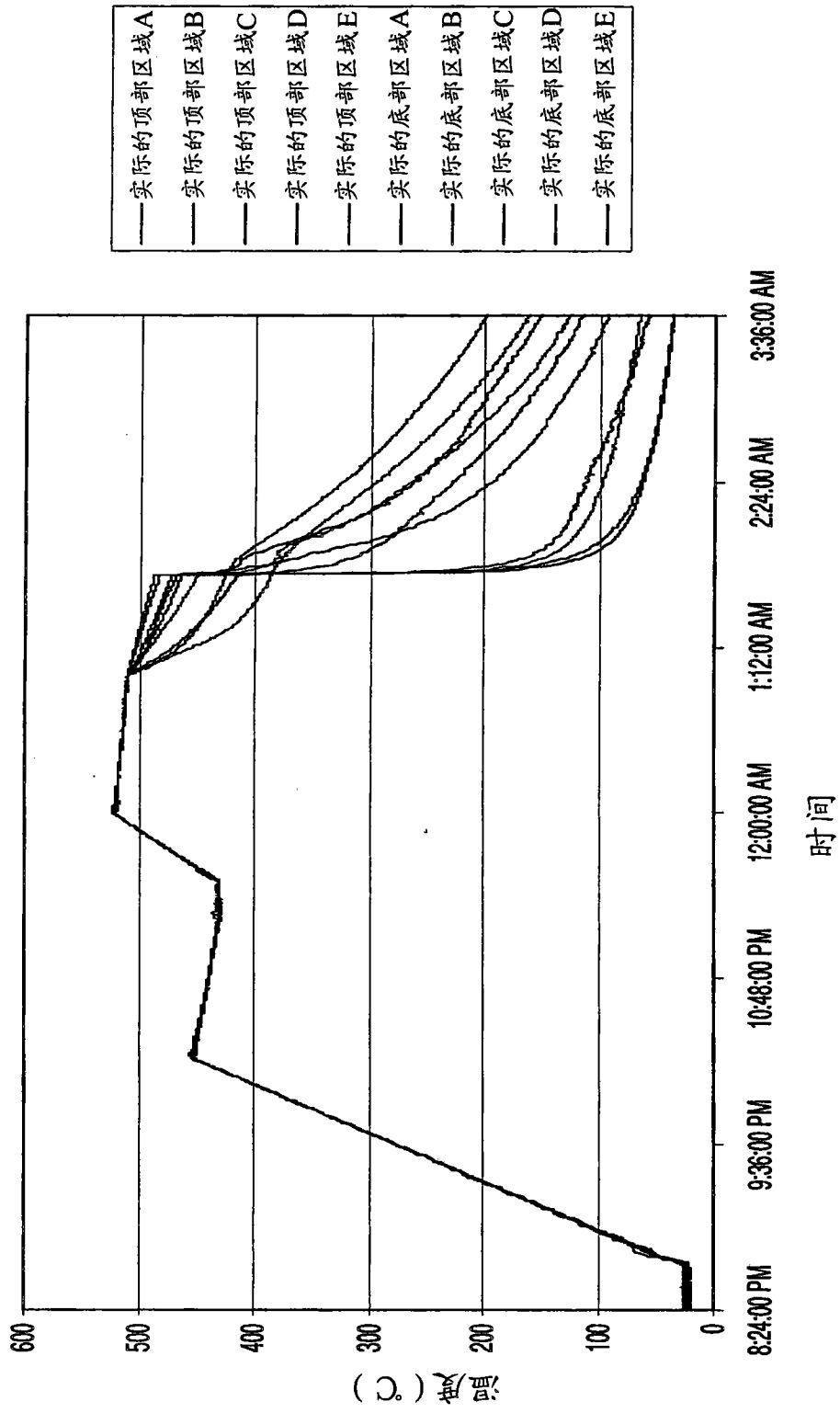


图 8

具有新月形挡板的温度分布 - 凸起的晶舟形构造

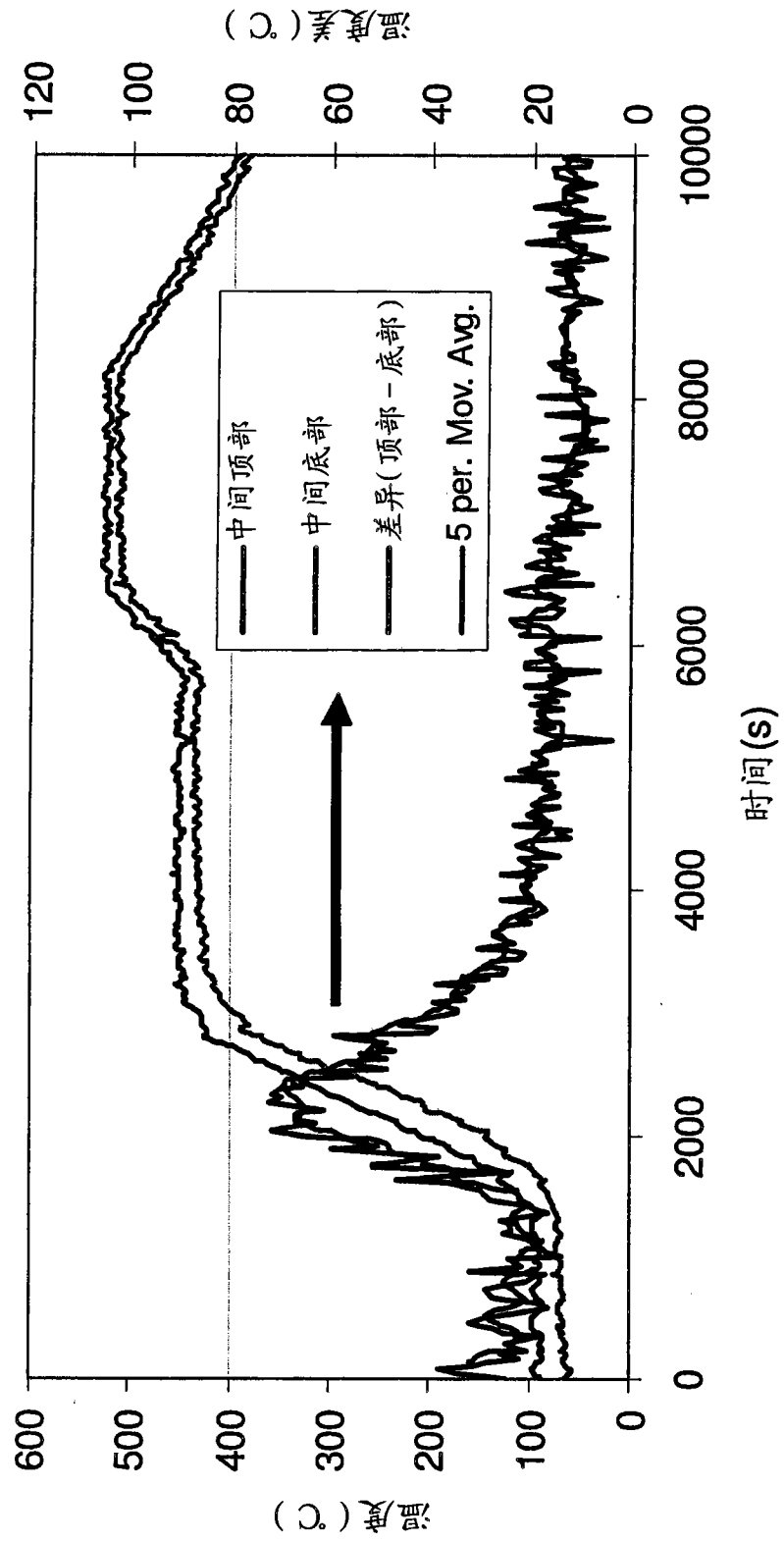


图 9

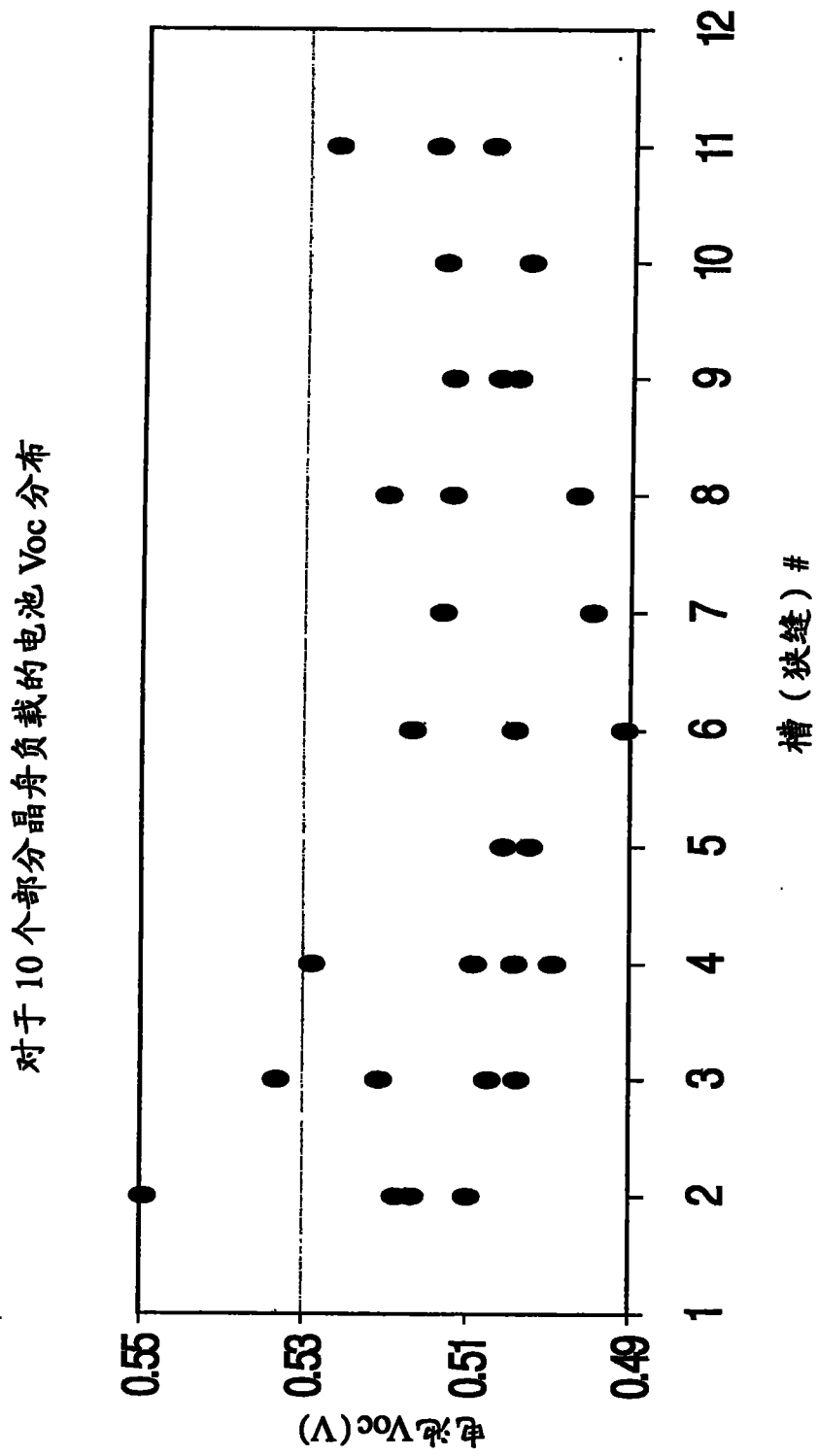


图 10