



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104347752 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201310332299. 6

(22) 申请日 2013. 08. 02

(71) 申请人 许昌天地和光能源有限公司

地址 461100 河南省许昌市许昌县尚集产业  
集聚区平安大道与滨河路交叉口

(72) 发明人 彭春超 高文波

(51) Int. Cl.

H01L 31/18 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

制备铜铟镓硒吸收层薄膜的方法

(57) 摘要

本发明公开了本发明涉及一种制备铜铟镓硒吸收层薄膜的方法,首先利用电镀方法制备一层吸收层薄膜,然后上面使用涂布法再制备一层更宽带隙的吸收层薄膜,经过硒化热处理后,形成具有梯度带隙的吸收层结构。本发明所提供的吸收层制备方法,完全采用非真空方法制做完成,并且可以控制 CIGS 吸收层的带隙分布,适合连续化生产。

1. 一种制备铜铟镓硒吸收层薄膜的方法, 第一步, 在包含衬底的基板上采用电镀方法制备一层窄带隙吸收层薄膜, 所述窄带隙吸收层薄膜的禁带宽度小于 1.5eV, 厚度小于 2000nm; 第二步, 在第一步生成的薄膜上面采用涂布法制备一层宽带隙吸收层薄膜, 所述宽带隙的吸收层薄膜的禁带宽度大于所述窄带隙吸收层薄膜的禁带宽度, 厚度为 50 ~ 1000nm; 第三步, 通过硒化热处理形成梯度带隙的吸收层结构; 所述硒化热处理, 是指在步骤一中电镀窄带隙吸收层薄膜的预制层后直接在硒化炉中进行的硒化热处理, 硒化温度 450°C ~ 850°C, 或者是在步骤二结束后硒化炉中进行的硒化处理, 硒化温度 450°C ~ 850°C。

2. 根据权利要求 1 所述的制备铜铟镓硒吸收层薄膜的方法, 其特征是: 第一步中, 制备窄带隙吸收层薄膜的方法是在包含衬底的基板上采用电镀方法制备一层铜铟镓硒、铜铟铝硒、铜铟硒或铜铟镓硒硫吸收层薄膜。

3. 根据权利要求 1 所述的制备铜铟镓硒吸收层薄膜的方法, 其特征是: 第二步中, 制备宽带隙吸收层薄膜的方法是在第一步生成的吸收薄膜上面采用涂布法制备一层带隙更宽的铜铟镓、铜铟铝硒、铜铟镓、铜铟硫或铜铟镓硒硫薄膜。

4. 根据权利要求 1 所述的制备铜铟镓硒吸收层薄膜的方法, 其特征是: 第三步中通过硒化热处理形成具有梯度带隙结构的吸收层。

5. 根据权利要求 1 所述的制备铜铟镓硒吸收层薄膜的方法, 其特征是: 所述窄带隙吸收层薄膜中, 硒化后得到镓原子的百分含量  $0 \leq \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) < 0.4$ ; 所述宽带隙吸收层薄膜中, 硒化后得到镓原子的百分含量  $0 < \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) < 0.6$ ; 并且所述宽带隙吸收层薄膜中的镓原子的百分含量大于窄带隙吸收层薄膜中的镓原子的百分含量。

6. 根据权利要求 1 所述的制备铜铟镓硒吸收层薄膜的方法, 其特征是: 第二步中, 使用印刷法制备含有铜铟镓硒浆料的预制层, 厚度为 50 ~ 1000nm; 烘干后滚压使之致密化; 高温退火处理, 得到宽带隙吸收层薄膜, 该薄膜中镓原子的百分含量大于所述窄带隙吸收层薄膜, 并且宽带隙吸收层薄膜的禁带宽度大于窄带隙吸收层薄膜。

7. 根据权利要求 1 所述的制备铜铟镓硒吸收层薄膜的方法, 其特征是: 步骤一中所述的吸收层薄膜, 是指带隙小于 1.5eV, 镓 (Ga) 的原子含量为  $0 \leq \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) < 0.3$  的吸收层薄膜。

8. 根据权利要求 1 所述的制备铜铟镓硒吸收层薄膜的方法, 其特征是: 步骤一中所述的吸收层薄膜, 是厚度为 1000nm ~ 2000nm 的吸收层薄膜。

9. 根据权利要求 1 所述的制备铜铟镓硒吸收层薄膜的方法, 其特征是: 步骤一中所述的包含衬底的基板, 可以是包含各种衬底、各种底电极、各种阻隔层、各种绝缘层、各种反射层、各种钝化层和各种缓冲层组成的基板。

10. 根据权利要求 1 所述的制备铜铟镓硒吸收层薄膜的方法, 其特征是: 步骤二中所述的涂布法, 是直接涂布, 或在真空、氮气、氩气环境下涂布, 这里所指的涂布方法包括旋涂法、刮刀涂布法、狭缝涂布法、印刷法、滚涂法、慢提拉法、超声波涂布法等; 所述的一层薄膜, 指的是禁带宽度比第一层薄膜大, 并且镓 (Ga) 原子的含量为:  $0 \leq \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) < 0.6$ 。

## 制备铜铟镓硒吸收层薄膜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于薄膜光伏技术领域,具体涉及一种制备铜铟镓硒太阳能电池吸收层的工艺。

### 背景技术

[0002] 铜铟镓硒(CIGSe)系列太阳能电池被认为是能够取代晶硅电池的第二代太阳能电池,是光电转换效率最高的薄膜太阳能电池之一,具有弱光效应好、成本低、寿命长、稳定性好、抗辐射能力强、可制成柔性光伏建材、抗热斑效应好等优点。铜铟镓硒(CIGSe)系列吸收层包括铜硒(CISe)、铜铟(CIG)、铜铟镓(CIGSe)、铜铟铝(CIAlSe)、铜铟硫(CIS)等化合物半导体薄膜。

[0003] 目前,吸收层材料的制备主要有共蒸发法和预制层硒化法。共蒸发法制备的CIGSe系太阳能电池效率高,三步蒸发法可以制备梯度带隙的吸收层结构,实验室小面积光电转换效率可以超过 20%,是薄膜太阳能电池中效率最高的。但是单独使用蒸发法制备吸收层设备要求高,工艺难度大,不宜制备大面积均匀的吸收层,而且很难在高温蒸发下对铜、铟、镓、硒四个蒸汽压相差非常大的单质源进行独立精确控制。

[0004] 先采用磁控溅射或电镀法制备前驱合金膜,然后硒化处理是目前很多企业采用的工艺,但是后硒化无法获得合理的带隙结构。磁控溅射法在高功率溅射铟的过程中容易产生铟团,影响吸收层表面形貌,而铜铟(CI)、铜镓(CG)、铜铟镓(CIG)、铜铟镓硒(CIGSe)等各种合金靶制作成本较高,增大了成本;铟、镓的扩散系数不大,溅射单层铟、镓很难在后硒化过程获得良好的分布,间歇性溅射、多靶溅射、多层溅射增加了工艺难度和成本,对真空设备要求高。

[0005] 目前所一般采用的印刷涂布法,吸收层和背电极附着力差,需要在含铜铟镓硒的酱料中添加接着剂、界面活性剂及溶剂,增加了吸收层中氧碳含量,进一步降低了吸收层质量。

[0006] 研究发现,在铜铟镓硒(CIGSe)光吸收层中引入梯度带隙,可以有效的改善太阳能电池的光电转化效率。这是因为梯度带隙产生的电势差将光生载流子驱离高复合区,从而提高短路电流。

[0007] 因此,需要一种工艺能够在使用非真空设备的前提下,克服采用后硒化法无法制备具有梯度带隙结构的吸收层薄膜的问题,以及克服采用常用的印刷涂布法吸收层和背电极附着力差、无法制备高质量吸收层的问题。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的是使用非真空设备制作具有梯度带隙结构的铜铟镓硒(CIGSe)吸收层薄膜的方法。该方法使用电镀设备和其它涂布设备,就可以按照具体需求制作具有合理带隙的吸收层,还解决了后硒化法无法制备梯度带隙吸收层、常用的印刷涂布法无法制备高质量吸收层的固有缺点。

[0009] 本发明的方案包含如下工艺步骤：第一步，在包含衬底的基板上采用电镀方法制备一层窄带隙吸收层薄膜，所述窄带隙吸收层薄膜的禁带宽度小于 1.5eV，厚度小于 2000nm；第二步，在第一步生成的薄膜上面采用涂布法制备一层宽带隙吸收层薄膜，所述宽带隙的吸收层薄膜的禁带宽度大于所述窄带隙吸收层薄膜的禁带宽度，厚度为 50 ~ 1000nm；第三步，通过硒化热处理形成梯度带隙的吸收层结构；所述硒化热处理，是指在步骤一中电镀窄带隙吸收层薄膜的预制层后硒化炉中直接进行的硒化热处理，或者是在步骤二结束后硒化炉中进行的硒化处理。电镀过程中铜、镉、镓、硒的顺序可以根据需要灵活变换。

[0010] 第一步中，制备窄带隙吸收层薄膜的方法是在包含衬底的基板上采用电镀方法制备一层铜镉镓硒(CIGSe)、铜镉铝硒(CIASE)、铜镉硒(CISE)或铜镉镓硒硫(CIGSeS)吸收层薄膜。第二步中，制备宽带隙吸收层薄膜的方法是在第一步生成的吸收薄膜上面采用涂布法制备一层带隙更宽的铜镉镓(CIGSe)、铜镉铝硒(CIASE)、铜镉镓(CIG)、铜镉硫(CIS)或铜镉镓硒硫(CIGSeS)薄膜。第三步中通过硒化热处理形成具有梯度带隙结构的吸收层。所述的梯度带隙结构，指的是从底电极到吸收层方向逐渐增大的带隙结构。

[0011] 所述窄带隙吸收层薄膜中，硒化后得到镓(Ga)原子的百分含量  $0 \leq \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) < 0.4$ ；所述宽带隙吸收层薄膜中，硒化后得到镓(Ga)原子的百分含量  $0 < \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) < 0.6$ ；并且所述宽带隙吸收层薄膜中的镓(Ga)原子的百分含量大于窄带隙吸收层薄膜中的镓(Ga)原子的百分含量。

[0012] 第二步中，使用印刷法制备含有铜镉镓硒(CIGSe)酱料的预制层，厚度 50 ~ 1000nm；烘干后滚压使之致密化；硒化热处理，得到宽带隙吸收层薄膜，该薄膜中镓(Ga)原子的百分含量大于所述窄带隙吸收层薄膜，并且宽带隙吸收层薄膜的禁带宽度大于窄带隙吸收层薄膜。

[0013] 步骤一中所述的吸收层薄膜，是指带隙小于 1.5eV，镓(Ga)的原子含量为  $0 \leq \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) < 0.3$  的吸收层薄膜；

步骤一中所述的吸收层薄膜，是厚度为 1000nm ~ 2000nm 的吸收层薄膜。

[0014] 步骤一中所述的包含衬底的基板，可以是包含各种衬底、各种底电极、各种阻隔层、各种绝缘层、各种反射层、各种钝化层和各种缓冲层组成的基板。

[0015] 步骤二中所述的涂布法，是直接涂布，或在真空、氮气、氩气环境下涂布，这里所指的涂布方法包括旋涂法、刮刀涂布法、狭缝涂布法、印刷法、滚涂法、慢提拉法、超音波涂布法等；所述的一层薄膜，指的是禁带宽度比第一层薄膜大，并且镓(Ga)原子的含量为： $0 \leq \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) < 0.6$ 。

[0016] 本发明所提供的制备铜镉镓硒薄膜的涂布方法，具有如下优点：1、使用成本很低的涂布设备，以及预制层后硒化的方法，也可以制备具有梯度带隙的吸收层；2、可以解决使用常见的印刷涂布法产生的吸收层和背电极之间附着力差的问题；3、可以解决单独采用常见的印刷涂布法，由于涂布层过厚，无法制备高质量吸收层的问题；4、可以解决单独采用预制层硒化法较难制备梯度带隙吸收层的问题。

## 具体实施方式

[0017] 下面介绍本发明的实施例，但本发明绝非仅限于实施例。本发明的实质内容为：先

使用电镀法制备一层吸收层薄膜,再使用涂布法制备一层带隙更宽的吸收层薄膜,从而达到控制带隙合理变化的目的。未脱离本发明实质的行为,均在本发明的保护范围之内。

[0018] 实施例 1:在包含衬底的基板上电镀铜铟硒预制层;在硒化炉内进行硒化热处理,得到第一层窄带隙吸收层。硒化后得到镓(Ga)原子的百分含量 $0 \leq \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) < 0.4$ ,吸收层的禁带宽度小于 $1.5\text{eV}$ ,厚度小于 $2000\text{nm}$ ;使用印刷法制备含有铜铟镓硒(CIGSe)酱料的预制层,厚度 $500\text{nm}$ ;烘干后滚压使之致密化;通过硒化热处理形成第二层吸收层,硒化温度 $450^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ ,其中镓(Ga)原子的百分含量大于第一吸收层,为 $0 < \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) < 0.6$ ,禁带宽度大于第一吸收层,

实施例 2:在包含衬底的基板上电镀铜铟硒预制层;在硒化炉内进行硒化热处理,得到第一层窄带隙吸收层,吸收层的禁带宽度小于 $1.1\text{eV}$ ,厚度小于 $1500\text{nm}$ ;使用刷涂法制备含有铜铟镓硒(CIGSe)酱料的预制层,厚度 $500\text{nm}$ ;烘干后滚压使之致密化;通过硒化热处理,得到具有梯度带隙的吸收层,其中镓(Ga)原子的百分含量大于第一吸收层,为 $0 \leq \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) < 0.6$ ,禁带宽度大于第一吸收层。