



(21)申請案號：104108480

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 17 日

(51)Int. Cl. : *H01L31/0224(2006.01)*  
*H01L31/18 (2006.01)**H01L31/0445(2014.01)*

(30)優先權：2014/03/18 日本

2014-055402

(71)申請人：獨立行政法人科學技術振興機構(日本) JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY  
AGENCY (JP)

日本

(72)發明人：石川亮佑 ISHIKAWA, RYOSUKE (JP)；宮島晉介 MIYAJIMA, SHINSUKE (JP)；  
小長井誠 KONAGAI, MAKOTO (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：7 共 21 頁

## (54)名稱

薄膜太陽電池之製造方法及薄膜太陽電池

## (57)摘要

本發明乃藉由自基板表面直接或間接剝下業已形成於基板上的複數層石墨烯層且實質上不會損害其特性，製作無需支持基板之自立型薄膜太陽電池等電子元件，藉此，可提升高效率之多接合薄膜太陽電池等電子元件之設計自由度。本發明是有關於一種薄膜太陽電池之製造方法，其乃包含有含石墨烯層之第 1 電極、半導體薄膜及第 2 電極之薄膜太陽電池之製造，且特徵在於藉由下述來製造含有半導體薄膜之自立型薄膜太陽電池，即：於基板上形成複數層石墨烯層；於該石墨烯層上形成半導體薄膜及第 2 電極；接著，自基板直接或間接剝下石墨烯層，並將所剝下的石墨烯層作成第 1 電極。

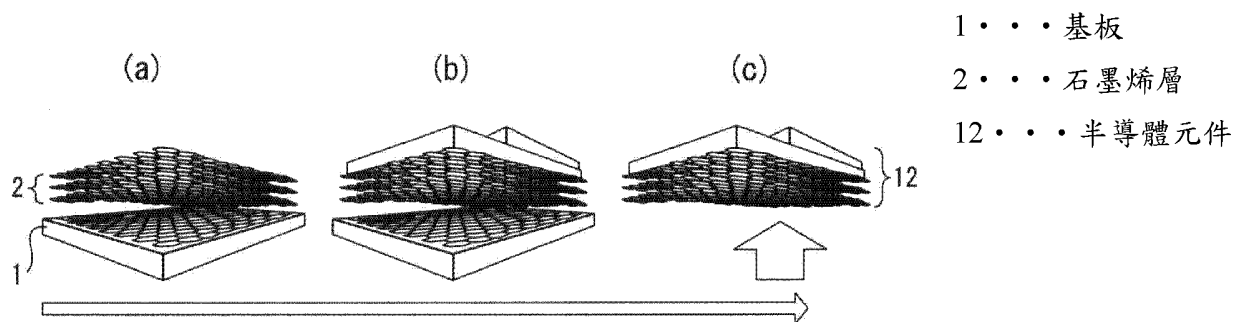


圖1

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

薄膜太陽電池之製造方法及薄膜太陽電池

## 【技術領域】

技術領域

[0001]本發明是有關於一種薄膜太陽電池之製造方法及薄膜太陽電池。

## 【先前技術】

背景技術

[0002]矽系薄膜太陽電池可藉由將各電池連續成膜而輕易地多接合化(專利文獻1)，然而，在與其他薄膜太陽電池之接合時必須有剝下技術。雖然可使用氧化膜作為剝離層來剝下薄膜矽太陽電池(專利文獻2)，然而，剝離製程中所必須的穿孔等構造本身煩雜，且剝離後必須除去剝離層而形成新的電極層。

[0003]化合物系薄膜太陽電池可自底層金屬電極層與吸收層之界面剝下(非專利文獻1)，然而，在多接合化時必須重新堆積電極層。

[0004]若使用氧化石墨烯來剝下，則剝下後必須除去絕緣性之氧化石墨烯層而形成新的電極層(非專利文獻2)。

先行技術文獻

專利文獻

[0005][專利文獻1]日本專利公開公報特公昭63-48197  
號公報

[專利文獻2]特開平7-226528號公報  
非專利文獻

[0006][非專利文獻1]Jpn.J.Appl.Phys.49(2010)04DP06  
[非專利文獻2]第60次應用物理學會春季學術演說會  
29p-PA9-17

## 【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0007]本發明乃藉由自基板表面直接或間接剝下業已形成於基板上的複數層石墨烯層且實質上不會損害其特性，製作無需支持基板之自立型薄膜太陽電池等半導體元件，藉此，可提升高效率之多接合薄膜太陽電池等之設計自由度。

用以解決課題之手段

[0008]為了解決上述課題，本發明乃提供以下發明。

(1)一種薄膜太陽電池之製造方法，其係製造包含有含石墨烯層之第1電極、半導體薄膜及第2電極之薄膜太陽電池，且其特徵在於藉由下述方法來製造含有半導體薄膜之自立型薄膜太陽電池，即：於基板上形成複數層石墨烯層；於該石墨烯層上形成半導體薄膜及第2電極；接著，自基板直接或間接剝下石墨烯層，並將所剝下的石墨烯層作成第1電極。

(2)如上述(1)之薄膜太陽電池之製造方法，其a)自該基板、b)於該石墨烯層間或c)自與該基板鄰接或設置於該石墨烯層間之剝離用犧牲層，剝下石墨烯層。

(3)如上述(1)或(2)之薄膜太陽電池之製造方法，其中複數層石墨烯層是將業已藉由化學蒸鍍法形成於觸媒金屬箔或板上之石墨烯層轉印於基板上而形成。

(4)如上述(2)之薄膜太陽電池之製造方法，其中剝離用犧牲層為硫屬化物系層狀物質、氧化石墨烯或六方晶氮化硼。

(5)一種薄膜太陽電池，其包含有：第1電極，其含有已自基板直接或間接剝下之石墨烯層；半導體薄膜；及第2電極。

(6)一種薄膜太陽電池，其藉由如上述(1)或(2)之製造方法所製得。

#### 發明效果

[0009]若藉由本發明，則可提供以下方法，即：可將屬於原子級、平坦之層狀化合物且作成電極亦具有充分導電性之多層石墨烯，於石墨烯層間或石墨烯層-基板間等輕易地剝離，再者，將石墨烯直接活用作為電極，藉此，製作自立型薄膜太陽電池。

[0010]舉例言之，為了自由地設計高效率之多接合太陽電池，適當的是剝下太陽電池而與其他電池構造或基板接合。利用多接合之高效率化必須考量各電池之分光感度特性與輸出特性之平衡而設計，然而，由於製程上之制約，

因此，被限制面多。故，可自基板剝離薄膜太陽電池並自立會對多接合太陽電池之設計帶來廣大之自由度。於本發明中，舉例言之，藉由使用多層石墨烯膜作為透明電極層，剝離後可直接作成自立型薄膜太陽電池來動作。由於剝下後的石墨烯層會構成電極，因此，亦可輕易地與例如藉由其他機構所製作的太陽電池連接，且可提升高效率之多接合薄膜太陽電池等之設計自由度。

### 【圖式簡單說明】

[0011]圖1(a)~(c)乃使用多層石墨烯膜之薄膜太陽電池之剝下示意圖。

圖2(a)~(d)乃顯示剝下石墨烯層之態樣之示意圖。

圖3顯示所剝下的石墨烯表面之掃描型電子顯微鏡(SEM)相片(500倍)之一例。

圖4(a)~(c)顯示實施例1中所剝下的薄膜矽太陽電池之構造。

圖5(a)、(b)顯示實施例1中剝下前後之太陽電池特性。

圖6乃實施例2中所塗佈的氧化石墨烯之SEM相片(150倍)。

圖7乃實施例3中矽奈米線陣列之SEM相片(2萬倍)。

### 【實施方式】

用以實施發明之形態

[0012]本發明之薄膜太陽電池之製造方法乃包含有含石墨烯層之第1電極、半導體薄膜及第2電極之薄膜太陽電池之製造，其特徵在於藉由下述來製造含有半導體薄膜之

自立型薄膜太陽電池，即：於基板上形成複數層石墨烯層；於該石墨烯層上形成半導體薄膜及第2電極；接著，自基板直接或間接剝下石墨烯層，並將所剝下的石墨烯層作成第1電極。「複數層石墨烯層」乃指積層之石墨烯層。

[0013] 石墨烯亦包括維持由6員環碳片所構成之石墨烯骨架而附加各種官能基之石墨烯衍生物，舉例言之，可列舉如：業已藉由含氧官能基修飾之氧化石墨烯(可藉由還原輕易地形成導電膜)。再者，爲了增加載體濃度並提升導電性，石墨烯可含有摻雜物。

[0014] 自基板直接或間接剝下石墨烯層時，適當的是a) 自基板、b)於石墨烯層間或c)自與基板鄰接或設置於石墨烯層間之剝離用犧牲層，剝下石墨烯層。剝離用犧牲層乃用以順利進行石墨烯層之剝下而設置，若於剝離用犧牲層與石墨烯層間剝下，則剝離用犧牲層會殘留於基板側而並非是含有石墨烯層之半導體元件側。a)乃相當於自基板直接剝下石墨烯層之情形，另一方面，b)或c)乃相當於自基板間接剝下之情形。

[0015] 圖1乃b)於石墨烯層間自基板間接剝下石墨烯層之使用多層石墨烯膜之薄膜太陽電池之剝下示意圖。於圖1中，(a)表示於基板1上積層石墨烯膜而形成複數層石墨烯層2，(b)表示在進一步形成含有半導體膜之半導體元件(薄膜太陽電池之製作)後，於石墨烯層間剝下，其結果，(c)表示製作將石墨烯層作成電極之自立型薄膜太陽電池作爲半導體元件12。

[0016]於圖2中，(a)~(c)乃顯示藉由上述a)、b)及c)之態樣自基板直接或間接剝下石墨烯層之態樣之示意圖(未圖示積層於石墨烯層上之層體)。於圖2中，1表示基板，2表示石墨烯層，3表示剝離用犧牲層。於(a)中，乃於基板1上積層第1~3之3層石墨烯層2，在進一步形成含有半導體膜之半導體元件(太陽電池)後(未圖示)，於基板1與第1石墨烯層2間進行剝下，且3層石墨烯層2會保持於半導體元件側(圖2(d))。在此，石墨烯層2乃自基板直接剝下。

於(b)中，乃於基板1上積層第1~4之4層石墨烯層2，在進一步形成含有半導體膜之半導體元件後(未圖示)，於第1石墨烯層2與第2石墨烯層2間進行剝下，且第2~4之3層石墨烯層2會保持於半導體元件側(圖2(d))，第1石墨烯層2則與基板一同脫離。

於(c)之左圖中，乃於基板1上成膜剝離用犧牲層3，接著，積層第1~3之3層石墨烯層2，在進一步形成含有半導體膜之半導體元件後(未圖示)，於剝離用犧牲層3與第1石墨烯層2間進行剝下，且第1~3之3層石墨烯層2會保持於半導體元件側(圖2(d))，剝離用犧牲層3則與基板一同脫離。

於(c)之右圖中，乃於基板1上成膜第1石墨烯層2，接著，成膜剝離用犧牲層3，再者，積層第2~4之3層石墨烯層2，在進一步形成含有半導體膜之半導體元件後(未圖示)，於剝離用犧牲層3與第2石墨烯層2間進行剝下，且第2~4之3層石墨烯層2會保持於半導體元件側(圖2(d))，第1石墨烯層2及剝離用犧牲層3則與基板一同脫離。如以上，於上述(b)及(c)

中，石墨烯層2乃自基板間接剝下。

[0017]以下可適當地使用作為上述剝離用犧牲層。

[0018](1)化學剝離石墨烯(藉由將石墨氧化後剝離成單層及數層之石墨烯片所製得之氧化石墨烯，或是插層於石墨而剝離成單層及數層之石墨烯片所製得之化學修飾石墨烯等化學方式所製作的石墨烯)；(2)SiC上之磊晶石墨烯(將單晶SiC基板加熱至1100°C以上而將SiC還原，並於最表面磊晶成長之石墨烯。視條件，亦可使數層之石墨烯成長，亦可於石墨烯上製作元件構造，且剝下後再度使石墨烯成長，藉此，將SiC基板再利用)；及(3)石墨烯以外之層狀物質(顯示絕緣性之h-BN(六方氮化硼)，或是MoS<sub>2</sub>或GaSe等硫屬化物系層狀物質等。製作法可列舉如：公知之塊材劈開法、成長法等。)

基板可適當地使用鹼石灰、無鹼玻璃等玻璃、其他陶瓷、塑料等，塑料可列舉如：聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醯亞胺、聚丙烯酸酯等。厚度通常選自於50μm~5mm。

[0019]於基板上形成複數層石墨烯層時，可採用各種方法，舉例言之，可適當地採用以下方法，即：將以甲烷等烴類等含氧作為原料而藉由熱CVD(熱化學蒸鍍)法形成於金屬觸媒箔或板(銅箔、鎳板等)上之石墨烯單層轉印於基板上，並反覆轉印而形成複數層石墨烯層。即，熱CVD法乃藉由900~1000°C來實施，且能以大面積成膜，層數控制亦容易，但必須將業已形成於金屬觸媒箔或板上之石墨烯膜



轉印於所期望之基板。轉印法本身可利用常法，舉例言之，可適當地採用使用PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)之轉印法。轉印法亦可採用一次轉印複數層石墨烯層之方法。

[0020]舉例言之，亦可使用將氧化石墨烯溶液塗佈於基板而成膜並還原之溶液塗佈法等。

[0021]複數層石墨烯層乃視目的而不同，通常為2~10層，適當的是剝下後3~4層作為導電膜而包含於半導體元件。

[0022]所剝下的石墨烯層會構成透明導電膜(第1電極)，並視目的於其上積層形成半導體薄膜，接著，可形成第2電極。

[0023]剝下乃適合於形成第2電極後進行，然而，當半導體薄膜與相當於背面電極之導電性基板或膜可取得良好之接觸時，可於即將形成第2電極前進行。為了於預定位置均一地產生剝離，剝下乃施加拉伸應力、剪應力來實施。於該實施時，可適當地使用黏著片、保護片等。舉例言之，可塗佈環氧樹脂、PDMS(聚二甲基矽氧烷)等樹脂，並放上蓋玻璃或黏貼黏著片而用手或鑷子等器具適當地施加拉伸應力及剪應力，並均一地實施剝下。

[0024]依此作成而自基板直接或間接剝下石墨烯層所製得之半導體元件屬於自立型。由於沒有基板，因此，可自由地黏貼於任何支持體，且多接合化亦容易。

[0025]半導體元件可列舉如：太陽電池。特別適合的是包含有下述之薄膜太陽電池，即：第1電極，其含有自基板

直接或間接所剝下的石墨烯層；半導體薄膜；及第2電極。

[0026] 半導體薄膜並無特殊之限制，可列舉如：微晶矽、非晶矽等矽；及III-V族、CdTe系、CIGS系等化合物半導體等，亦可採用混合物系。於非晶矽之情形時，通常會氫化來使用(a-Si:H)，且適合使用於p層與n層將i層插入其間之pin接合。舉例言之，具有於附加有透明導電膜(第1電極)之玻璃基板積層a-Si:H層(p層、i層、n層)、背面電極(第2電極)之構造。半導體薄膜可含有超晶格、量子點、奈米線等奈米構造。該等之成膜可利用常法。

[0027] 於本發明中，薄膜太陽電池包括奈米線陣列型太陽電池。奈米線乃直徑1 $\mu\text{m}$ 以下、長度為數 $\mu\text{m}$ 以上之線狀構造體，且光捕捉效應大，並可藉由量子尺寸效應進行能帶隙控制。故，奈米線陣列型太陽電池被期待作為高效率之太陽電池。舉例言之，奈米線之材質可列舉如：矽、GaAs、ZnO等。

[0028] 於本發明中，自基板直接或間接所剝下的石墨烯層乃透明導電膜，且可適當地使用作為第1電極。舉例言之，於利用長波長紅外線之太陽電池等ITO(銻錫氧化物)不擅長之領域中，亦可適當地使用。相較於ITO，石墨烯乃片電阻同等且透光性更加良好，更具有於全波長領域中吸收小之優點。

[0029] 有關本發明之石墨烯層含有伴隨著剝離之缺損領域。圖3顯示所剝下的石墨烯表面之SEM相片(500倍)之一例。於所剝下的石墨烯表面，觀察到在剝下前未看見的數

$\mu\text{m}$ ~數十 $\mu\text{m}$ 之隆起部，並作成伴隨著剝離之缺損領域。缺損領域之密度(頻度)乃依存於剝下條件等，然而，由於缺損領域之存在，石墨烯層之導電性會有若干降低，但由於片電阻可獲得 $100\ \Omega/\square$ 以下，因此，雖然亦視用途而有所不同，但卻可充分供實用。

#### 實施例

[0030]以下，藉由實施例更詳細說明本發明。

#### 實施例1

於銅箔上使用甲烷與氫而藉由熱CVD(化學氣相沉積，Chemical Vapor Deposition)使單層石墨烯成長(科學324(2009)1312)。將厚度為0.7mm之「EAGLE-XG」玻璃(無鹼玻璃)基板藉由丙酮及乙醇溶液分別進行10分鐘超音波洗淨，在進行過吹氮後，進行UV-臭氧處理5分鐘，並將表面親水性化。使用PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯，Poly(methyl methacrylate))，將成長的單層CVD石墨烯膜轉印於業經親水性化之玻璃基板上(Nano Lett.9(2009)4359)。藉由反覆轉印，堆積5層之CVD石墨烯膜。

[0031]其次，使非晶矽太陽電池堆積。將上述附加有石墨烯之玻璃基板投入電漿CVD裝置之試樣取入用反應管，並進行真空抽吸後，將基板朝p層形成用反應管搬送，並設置於業已設為 $200^{\circ}\text{C}$ 之基板支撐電極。使p層形成用之 $\text{SiH}_4$ ，單甲基矽烷(MMS)、 $\text{H}_2$ 及 $\text{B}_2\text{H}_6$ 氣體流動，並將氣體壓力保持於70Pa。接著，將13.56MHz之高頻投入電極，並使p層堆積。然後，停止高頻及各氣體而作成真空抽吸，並朝i層

形成用反應管搬送，且使i層堆積。使i層形成用之 $\text{SiH}_4$ 及 $\text{H}_2$ 氣體流動，並將氣體壓力保持於50Pa。再者，將60MHz之高頻投入電極，並使i層堆積。然後，停止高頻及各氣體而作成真空抽吸，並朝n層形成用反應管搬送，且使種層及中間層堆積。在形成電池後，搬送至試樣取入用反應管，並藉由氮氣沖洗後，取出試樣。接著，使用真空蒸鍍器，將背面銀電極蒸鍍成500nm之厚度。

[0032]接著，塗佈環氧樹脂，並放上蓋玻璃而施加拉伸及剪應力，且於多層石墨烯層之第2層與第3層間剝下，並連同石墨烯導電膜一起剝離太陽電池(圖2之(b)態樣)。剝下後為了評價太陽電池特性，在業已預先固定銀線後塗佈環氧樹脂，並蓋上其他玻璃基板而硬化一晚後，剝下並確認太陽電池動作。

[0033]圖4顯示所剝下的薄膜矽太陽電池之構造，圖5顯示剝下前後之太陽電池特性。於圖4中，首先，製作如(a)所示之薄膜矽太陽電池。層構造如下。

[0034]基板1(玻璃)/石墨烯層2(5層)/p-a-SiC(10nm)4/p-緩衝層5/i-a-Si(500nm)6/n-mc(微晶)-SiO(40nm)7/Ag8/Al9

於(b)中，在Ag/Al電極形成後(在此將p-a-SiC(10nm)4/p-緩衝層5/i-a-Si(500nm)6/n-mc-SiO(40nm)7作成「a-Si電池」)，塗佈環氧樹脂10，再者，為了能均一地剝下，放上蓋玻璃11。接著，藉由鑷子自蓋玻璃上施加拉伸及剪應力，並於石墨烯層2內(第2層與第3層間)剝下(c)。如圖5所示，剝下後的太陽電池特性有若干降低。

## 實施例2

將EAGLE-XG玻璃基板藉由丙酮及乙醇溶液分別進行10分鐘超音波洗淨，在進行過吹氮後，進行UV-臭氧處理5分鐘，並將表面親水性化。浸漬於1wt%之APTES((3-胺丙基)三乙氧矽烷)溶液中15分鐘，並藉由超純水淋洗而吹氮後，藉由150°C焙燒30分鐘。於依此使表面帶胺基端之玻璃基板旋轉澆鑄約10wt%之氧化石墨烯分散液後，藉由150°C焙燒5分鐘。其次，使用PMMA，將業已於銅箔上使用甲烷與氫而進行熱CVD成長的單層CVD石墨烯膜轉印於氧化石墨烯層上。非晶矽太陽電池之製作步驟、剝下步驟乃與實施例1相同，然而，剝下乃於屬於剝離用犧牲層的氧化石墨烯與石墨烯間實施(圖2之(c)態樣)。

[0035] 圖6顯示實施例2中所塗佈的氧化石墨烯之SEM相片(150倍)。

## 實施例3

於石墨烯積層膜上成膜非晶矽薄膜，並藉由金屬觸媒化學蝕刻(Metal-Assisted Chemical Etching)法，製作奈米線陣列(Adv.Mater.23(2011)285等)。混合使用作為樹脂之PDMS(聚(二甲基矽氧烷))之基劑與硬化劑，並攪拌5分鐘。將其旋轉澆鑄於試樣基板上，並以12小時自然乾燥後，藉由120°C焙燒15分鐘。於樹脂硬化後，使用保護片來剝離。剝下乃於屬於剝離用犧牲層的氧化石墨烯與石墨烯間實施(圖2之(c)態樣)。

[0036] 圖7顯示所製得之矽奈米線陣列之SEM相片(2萬

倍)。

產業上之可利用性

[0037]若藉由本發明，則可提供以下方法，即：可將屬於原子級、平坦之層狀化合物且作成電極亦具有充分導電性之多層石墨烯，於石墨烯層間或石墨烯層-基板間等輕易地剝離，再者，將石墨烯層直接活用作為電極，藉此，製作自立型薄膜太陽電池。

### 【符號說明】

[0038]1...基板	7...n-mc-SiO層
2...石墨烯層	8...Ag層
3...剝離用犧牲層	9...Al層
4...p-a-SiC層	10...樹脂
5...p-緩衝層	11...蓋玻璃
6...i-a-Si層	12...半導體元件

## 發明摘要

※ 申請案號：104108480

※ 申請日：104.3.17

※IPC 分類：H01L31/0224 (2006.01)

H01L31/0445 (2014.01)

H01L31/8 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

薄膜太陽電池之製造方法及薄膜太陽電池

## 【中文】

本發明乃藉由自基板表面直接或間接剝下業已形成於基板上的複數層石墨烯層且實質上不會損害其特性，製作無需支持基板之自立型薄膜太陽電池等電子元件，藉此，可提升高效率之多接合薄膜太陽電池等電子元件之設計自由度。本發明是有關於一種薄膜太陽電池之製造方法，其乃包含有含石墨烯層之第1電極、半導體薄膜及第2電極之薄膜太陽電池之製造，且特徵在於藉由下述來製造含有半導體薄膜之自立型薄膜太陽電池，即：於基板上形成複數層石墨烯層；於該石墨烯層上形成半導體薄膜及第2電極；接著，自基板直接或間接剝下石墨烯層，並將所剝下的石墨烯層作成第1電極。

## 【英文】

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

10.1...基板

2...石墨烯層

12...半導體元件

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

(無)



## 申請專利範圍

1. 一種薄膜太陽電池之製造方法，其係製造包含有含石墨烯層之第1電極、半導體薄膜及第2電極之薄膜太陽電池，且其特徵在於藉由下述方法來製造含有半導體薄膜之自立型薄膜太陽電池，即：
  - 於基板上形成複數層石墨烯層；
  - 於該石墨烯層上形成半導體薄膜及第2電極；
  - 接著，自基板直接或間接剝下石墨烯層，並將所剝下之石墨烯層作成第1電極。
2. 如請求項1之薄膜太陽電池之製造方法，其a)自該基板、b)於該石墨烯層間或c)自與該基板鄰接或設置於該石墨烯層間之剝離用犧牲層，剝下石墨烯層。
3. 如請求項1或2之薄膜太陽電池之製造方法，其中複數層石墨烯層是將業已藉由化學蒸鍍法形成於觸媒金屬箔或板上之石墨烯層轉印於基板上而形成。
4. 如請求項2之薄膜太陽電池之製造方法，其中剝離用犧牲層為硫屬化物系層狀物質、氧化石墨烯或六方晶氮化硼。
5. 一種薄膜太陽電池，其包含：
  - 第1電極，其含有已自基板直接或間接剝下之石墨烯層；
  - 半導體薄膜；及
  - 第2電極。

6. 一種薄膜太陽電池，其藉由如請求項1或2之製造方法所製得。







