(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0126323
(43) 공개일자 2014년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2014.01) *H01L 31/0216* (2014.01)
H01L 31/0749 (2012.01) *H01L 31/18* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7022685
(22) 출원일자(국제) 2013년01월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년08월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/021770
(87) 국제공개번호 WO 2013/109646
국제공개일자 2013년07월25일
(30) 우선권주장
61/588,611 2012년01월19일 미국(US)

(71) 출원인
누보선, 인크.
미국 캘리포니아주 95035 밀피타스 바버 레인 1565
(72) 발명자
홀라스 데니스 알
미국 캘리포니아주 95124 산 호세 크레스트몬트 드라이브 1908
(74) 대리인
제일특허법인

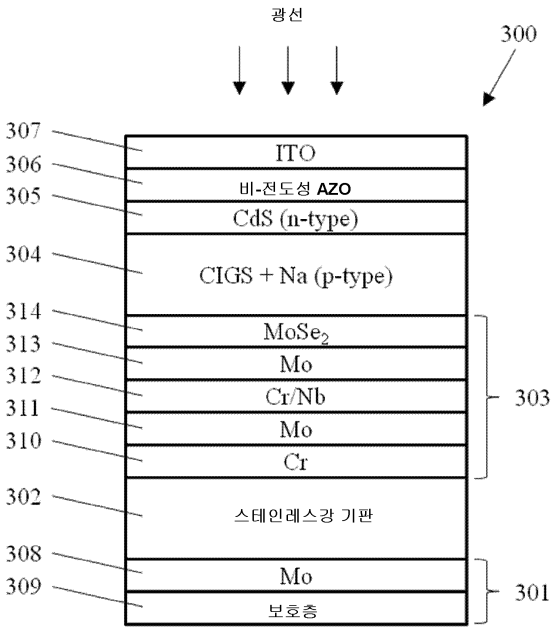
전체 청구항 수 : 총 58 항

(54) 발명의 명칭 **광발전 전지용 보호 코팅**

(57) 요 약

광발전 전지는 보호층, 보호층에 인접한 기판, 및 기판에 인접한 장벽층을 포함한다. 보호층은 니오븀, 또는 금속 탄화물, 금속 붕화물, 금속 질화물 또는 금속 규화물을 포함할 수 있다. 장벽층은 전기 전도성 물질을 포함할 수 있다. 광발전 전지는 장벽층에 인접한 흡수층을 더 포함한다. 흡수층은 일부 경우에 구리 인듐 갈륨 디-셀레나이드(CIGS)를 포함한다. 광발전 전지는 흡수층에 인접한 광학적으로 투명한 윈도우층, 및 윈도우층에 인접한 전기 비-전도성 알루미늄 아연 산화물(AZO) 층을 더 포함한다. 투명 산화물 층이 AZO 층에 인접하여 배치된다.

대 표 도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

니오븀 또는 탄탈륨을 포함하는 제 1 층;

상기 제 1 층에 인접한, 전기 전도성 물질을 포함하는 제 2 층;

상기 제 2 층에 인접한 기판;

상기 기판에 인접한, 전자기 방사선에 노출될 때 전자/홀(hole) 쌍을 발생하는 광활성 물질을 포함하는 흡수체; 및

상기 흡수체에 인접한 투명 윈도우층

을 포함하는 광발전 전지(photovoltaic cell).

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 윈도우층에 인접한 전기 비-전도성 금속 산화물 층을 더 포함하는 광발전 전지.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 전기 비-전도성 금속 산화물 층에 인접한 투명 금속 산화물 층을 더 포함하는 광발전 전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 윈도우층이 카드뮴 및 황을 포함하는, 광발전 전지.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 윈도우층이 n-형인, 광발전 전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 흡수체가 구리 인듐 갈륨 디-셀레나이드를 포함하는, 광발전 전지.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 CIGS가 p-형인, 광발전 전지.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 흡수체가 나트륨을 더 포함하는, 광발전 전지.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 기판이 스테인레스강 또는 알루미늄을 포함하는, 광발전 전지.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 기판과 상기 흡수체 사이에 전기 전도성 물질로 형성된 장벽층을 더 포함하는 광발전 전지.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 장벽층이 크롬 또는 티타늄을 포함하는, 광발전 전지.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 장벽층과 상기 흡수체 사이에, 상기 장벽층에 인접한 몰리브덴층, 상기 몰리브덴층에 인접한 크롬 또는 니오븀층, 및 상기 크롬 또는 니오븀층에 인접한 몰리브덴층을 더 포함하는 광발전 전지.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 층이 몰리브덴을 실질적으로 함유하지 않은, 광발전 전지.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 층이 몰리브덴 및 크롬중의 적어도 하나를 포함하는, 광발전 전지.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 층이 셀레늄 또는 황을 더 포함하는, 광발전 전지.

청구항 16

(a) 반응 공간내에 기판을 제공하는 단계로서, 상기 기판이 구리 및 인듐을 포함하는 제 1 층을 포함하고, 전면측 및 상기 전면측으로부터 떨어져 배치되는 배면측을 포함하는, 단계; 및

(b) 상기 제 1 층을 셀레늄 또는 황의 공급원과 접촉시킴으로써, 상기 제 1 층을 전자기 방사선에 노출될 때 전자/홀 쌍을 발생시키도록 구성된 흡수층으로 전환시키는 단계

를 포함하되,

상기 제 1 층이 상기 셀레늄 또는 황의 공급원과 접촉하기 전에 상기 기판의 상기 배면측에 인접하여 니오븀 또는 탄탈륨을 포함하는 제 2 층이 형성되며,

상기 제 2 층과 상기 기판 사이에 몰리브덴 또는 텅스텐을 포함하는 제 3 층이 형성되는,

광발전 전지를 형성하는 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 단계 (a)에서, 상기 제 1 층이 갈륨을 더 포함하며, 상기 단계 (b)에서, (i) 상기 기판 및 상기 제 1 층이 상기 셀레늄의 공급원과 접촉되며, (ii) 상기 흡수층이 구리 인듐 갈륨 디-셀레나이드를 포함하는, 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 단계 (b)에서, (i) 상기 기판 및 상기 제 1 층이 상기 황의 공급원과 접촉되며, (ii) 상기 흡수층이 구리 인듐 설파이드를 포함하는, 방법.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 제 2 층이 상기 단계 (b) 이전에 상기 배면측에 인접하여 형성되는, 방법.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

상기 제 2 층이 몰리브덴을 실질적으로 함유하지 않은, 방법.

청구항 21

제 16 항에 있어서,

상기 흡수층에 인접한 윈도우층을 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 윈도우층에 인접한 전기 비-전도성 금속 산화물 층을 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 전기 비-전도성 금속 산화물 층에 인접한 투명 금속 산화물 층을 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 24

제 21 항에 있어서,

상기 윈도우층이 카드뮴 및 황을 포함하는, 방법.

청구항 25

제 21 항에 있어서,

상기 윈도우층이 n-형인, 방법.

청구항 26

제 16 항에 있어서,

상기 CIGS가 p-형인, 방법.

청구항 27

제 16 항에 있어서,

상기 흡수층이 나트륨을 더 포함하는, 방법.

청구항 28

제 16 항에 있어서,

상기 기판이 스테인레스강 또는 알루미늄을 포함하는, 방법.

청구항 29

제 16 항에 있어서,

상기 제 1 층을 형성하기 전에 상기 기판에 인접한 장벽층을 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

상기 장벽층이 크롬 또는 티타늄을 포함하는, 방법.

청구항 31

제 29 항에 있어서,

상기 장벽층에 인접한 몰리브덴층, 상기 몰리브덴층에 인접한 크롬 또는 니오븀층, 및 상기 크롬 또는 니오븀층에 인접한 몰리브덴층을 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 32

제 29 항에 있어서,

상기 장벽층에 인접하여 몰리브덴 또는 니오븀을 포함하는 또 다른 장벽층을 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 33

제 29 항에 있어서,

상기 기판의 상기 배면측에 인접하여 몰리브덴 및 크롬중의 적어도 하나를 포함하는 제 3 층을 형성하는 단계, 및 상기 제 3 층에 인접하여 상기 제 2 층을 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 34

제 16 항에 있어서,

상기 제 1 층을 형성하는 단계가 상기 기판을 구리의 공급원, 인듐의 공급원 및 갈륨의 공급원에 노출시키는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 35

제 16 항에 있어서,

상기 제 3 층이 상기 제 2 층 이전에 형성되는, 방법.

청구항 36

제 35 항에 있어서,

단계 (a)와 단계 (b) 사이에, 상기 제 3 층을 니오븀의 공급원과 접촉시켜 상기 제 3 층에 인접한, 니오븀을 포함하는 상기 제 2 층을 형성하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 37

제 16 항에 있어서,

상기 단계 (a)가 상기 기판의 상기 전면측에 인접하여 상기 제 1 층을 형성하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 38

제 16 항에 있어서,

상기 제 1 층을 상기 셀레늄 또는 황의 공급원과 접촉시키는 단계가 상기 제 2 층내에 셀레늄 또는 황을 증착시키는, 방법.

청구항 39

전기 전도성 물질을 포함하는 보호층;

상기 보호층에 인접한 기판;

상기 기판에 인접한, 전기 전도성 물질로 형성된 장벽층;

상기 하나 이상의 전기 전도성 층에 인접한, 구리 및 인듐을 포함하며 전자기 방사선에 노출될 때 전자/홀 쌍을 발생하도록 구성된 흡수층;

상기 흡수층에 인접한 광학적으로 투명한 윈도우층;

상기 윈도우층에 인접한 전기 비-전도성 금속 산화물 층; 및

상기 전기 비-전도성 금속 산화물 층에 인접한 투명 금속 산화물 층

을 포함하는 광발전 전지.

청구항 40

제 39 항에 있어서,

상기 보호층이 금속 탄화물, 금속 붕화물, 금속 규화물 또는 금속 질화물중의 하나 이상을 포함하는, 광발전 전지.

청구항 41

제 39 항에 있어서,

상기 보호층이 티타늄, 텅스텐 및 몰리브덴중의 하나 이상을 포함하는, 광발전 전지.

청구항 42

제 41 항에 있어서,

상기 보호층이 이붕화티타늄, 탄화텅스텐, 질화티타늄 및 이규화몰리브덴중의 하나 이상을 포함하는, 광발전 전지.

청구항 43

제 39 항에 있어서,

상기 윈도우층이 카드뮴 및 황을 포함하는, 광발전 전지.

청구항 44

제 39 항에 있어서,

상기 윈도우층이 아연 및 황을 포함하는, 광발전 전지.

청구항 45

제 39 항에 있어서,

상기 윈도우층이 n-형인, 광발전 전지.

청구항 46

제 39 항에 있어서,

상기 흡수층이 p-형인, 광발전 전지.

청구항 47

제 39 항에 있어서,

상기 흡수층이 구리 인듐 갈륨 디-셀레나이드를 포함하는, 광발전 전지.

청구항 48

제 39 항에 있어서,

상기 흡수층이 나트륨을 더 포함하는, 광발전 전지.

청구항 49

제 39 항에 있어서,

상기 보호층이 셀레늄과 실질적으로 비반응성인, 광발전 전지.

청구항 50

제 39 항에 있어서,

상기 기판이 스테인레스강 또는 알루미늄을 포함하는, 광발전 전지.

청구항 51

제 39 항에 있어서,

상기 보호층과 상기 기판 사이에 접착 촉진층을 더 포함하되, 상기 접착 촉진층은 상기 보호층과 상기 기판 사이의 접착을 촉진시키도록 구성된, 광발전 전지.

청구항 52

제 51 항에 있어서,

상기 접착 촉진층이 크롬, 티타늄 및 몰리브덴중의 하나 이상을 포함하는, 광발전 전지.

청구항 53

제 39 항에 있어서,

상기 장벽층이 크롬 또는 티타늄을 포함하는, 광발전 전지.

청구항 54

제 53 항에 있어서,

상기 장벽층과 상기 흡수층 사이에, 상기 장벽층에 인접한 몰리브덴층, 상기 몰리브덴층에 인접한 크롬 또는 니오븀층, 및 상기 크롬 또는 니오븀층에 인접한 몰리브덴층을 더 포함하는 광발전 전지.

청구항 55

제 39 항에 있어서,

상기 장벽층에 인접하여 몰리브덴 또는 니오븀을 포함하는 또 다른 장벽층을 더 포함하는 광발전 전지.

청구항 56

제 39 항에 있어서,

상기 흡수층이 광활성 물질의 다중 층을 포함하는, 광발전 전지.

청구항 57

제 39 항에 있어서,

상기 전기 비-전도성 층이 알루미늄 아연 산화물을 포함하는, 광발전 전지.

청구항 58

제 39 항에 있어서,

상기 투명 금속 산화물 층이 산화아연을 포함하는, 광발전 전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 본원에서 참조로 인용된, 2012년 1월 19일자 출원된 미국 가특허출원 제 61/588,611 호의 우선권 주장 출원이다.

배 경 기 술

[0002] 구리 인듐 갈륨 디셀레나이드(CIGS), 구리 인듐 디셀레나이드(CIS), 카드뮴 텔루라이드, 및 셀레늄, 황 및 텔루륨을 사용하는 그들과 연관된 모든 화합물을 사용하는 박막 태양(광발전) 전지는 전형적으로는 고온(대략적으로는 400°C 내지 600°C) 성장 또는 상 어니일링을 통하여 물질을 형성한다. 이들 물질이 가요성 금속 호일(예를 들면, 스테인레스강) 상에 증착될 때, 기판의 특정 노출 영역이 고온 환경에서 셀레늄, 황 또는 텔루륨에 의해 급속하게 공격을 받을 수 있다. 보호되지 않고 잔류하는 경우, 스테인레스강상에서 철 셀레나이드, 설파이드, 또는 텔루라이드와 같은 반응 생성물을 형성할 수 있다. 이들 화합물은 전기 절연성이며 약하게 부착된다. 일반적으로, 이들은 화학적으로 유사한 화합물인 녹(rust)과 유사하게 떨어져 나가 태양 전지내에서 잠재적인 결함을 유발할 것이다. 내화성 금속(원소 주기율표의 IVB, VB, 및 VIB족 금속)이 때로는 보호 코팅으로서 사용된다. 그러나, 대부분의 CIGS 태양 전지에서 후방 전극(back electrode)으로서 사용되는 몰리브덴은 배면 보호 코팅(back side protective coating)으로서 사용될 경우 공정의 고온 상(high temperature phase) 도중에 약간의 반응성 생성물을 형성한다. 이러한 효과의 바람직하지 않은 양태는, 철 반응 생성물이 환원될 수 있기 때문에 데브리스 형성(debris formation)이 일반적으로 개선되는 경우에 조차도, 전지의 배면이 전기 전도성이 충분하지 않은 부산물로 보호된다는 것이다.

[0003] 가요성 금속 호일상에 증착된 박막 태양 전지를 이용하여 솔라 모듈(solar module)을 제조하는 통상적인 방법은 금속성 기판의 배면에 전기 접점을 제조하는 단계를 포함한다. 이는 호일의 배면이 고온 공정 도중에 형성되는 절연층에 의해 도전성이 빈약해지는 경우에 더 어려워진다. 물리적 마모법(예를 들면, 기계적 폴리싱)을 이용하여 반응 생성물을 깨끗이 닦아낼 수 있지만, 부수적이고 바람직하지 못한 제조 단계에서 새롭게 형성된 태양 전지가 손상되지 않도록 하기 위해서는 특별한 처치법이 이용될 수 있다. 예를 들면, 물리적 마모법은 태양 전지에 응력(stress)을 유도할 수 있으며, 이는 기계적인 결점을 도입할 수 있다. 또한, 초기에는 전도성인 깨끗한 스테인레스강 표면에 시간이 흐르면서 산화물 표면층이 축적될 수 있어 상호접속부의 저항이 증가할 것이고 궁극적으로는 모듈의 전력 출력(power output)이 감소할 것이다.

발명의 내용

[0004] 본원에서는 셀레늄 및/또는 황 환경에서와 같은 고온 처리 이후에 태양(또는 광발전) 전지의 배면이 손상되지 않고 전기 전도성을 유지할 수 있는 특성을 가진 코팅(들)에 대한 욕구가 인지된다.

[0005] 본 발명은 가요성 금속 호일 기판과 같은 기판상에 박막 광발전 전지를 형성하기 위한 방법 및 시스템을 제공한다. 본 발명에서 개시되는 방법은 광발전(또는 태양) 전지의 흡수층의 형성 도중에 셀레늄 및/또는 황과의 반응으로부터 금속 기판을 보호하기 위한 고온 보호 코팅을 형성하는데 이용될 수 있다.

[0006] 본 발명은 고온 노출 이후에 셀레늄, 황, 또는 텔루륨에 대한 접착성을 유지하는 금속 호일상에 증착되는 태양 전지의 배면용의 코팅을 제공한다. 본 발명은 또한 고온 노출 이후에 셀레늄, 황, 또는 텔루륨에 대한 전기 전도성을 유지하는 금속 호일상에 증착되는 태양 전지의 배면용의 코팅을 제공한다. 일부의 경우에, 코팅 물질은 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)에 의해 적용될 수 있다.

[0007] 본 발명의 하나의 양태는 니오븀 또는 탄탈륨을 포함하는 제 1 층, 및 상기 제 1 층에 인접한, 전기 전도성 물질을 포함하는 제 2 층을 포함하는 광발전(PV) 전지를 제공한다. PV 전지는 상기 제 2 층에 인접한 기판, 및 상기 기판에 인접한 흡수체를 더 포함한다. 흡수체는 흡수체가 전자기 방사선에 노출될 때 전자/홀 쌍을 발생시키도록 구성된 광활성 물질로 형성될 수 있다. 흡수체는 하나 이상의 흡수층을 포함할 수 있다. PV 전지는 상기 흡수층에 인접한 투명 윈도우 층을 더 포함한다. 일부 예에서, 제 1 층은 니오븀 및 탄탈륨을 포함할 수 있다. 제 1 층은 셀레늄 및/또는 황을 포함할 수 있다. 일례에서, 제 1 층은 실질적으로 몰리브덴을 함유하지 않는다.

[0008] 본 발명의 다른 양태는 (a) 반응 공간내에 제 1 층을 포함하는 기판을 제공하는 단계(여기서, 상기 기판은 전면

측 및 상기 전면측에서 멀리 떨어져 배치된 배면측을 포함하며, 상기 제 1 층은 구리 및 인듐을 포함한다), 및 (b) 상기 제 1 층을 셀레늄 또는 황과 접촉시킴으로써 상기 제 1 층을 전자기 방사선에 노출될 때 전자/홀 쌍을 발생시킬 수 있도록 구성될 수 있는 흡수층으로 전환시키는 단계를 포함하여 광발전 전지를 형성하는 방법을 제공한다. 니오븀 또는 탄탈륨을 포함하는 제 2 층은 제 1 층이 셀레늄 또는 황의 공급원과 접촉하기 전에 기판의 배면측에 인접하여 형성된다. 몰리브덴 또는 텅스텐을 포함하는 제 3 층은 제 2 층과 기판사이에 형성된다.

[0009] 본 발명의 또 다른 양태는 전기 전도성 물질을 포함하는 보호층, 및 상기 보호층에 인접한 기판을 포함하는 광발전 전지를 제공한다. PV 전지는 상기 기판에 인접한 장벽층을 더 포함한다. 장벽층은 전기 전도성 물질로 형성될 수 있다. PV 전지는 하나 이상의 전기 전도성 층에 인접한 흡수체(예를 들면, 하나 이상의 흡수층)를 더 포함한다. 흡수체는 구리 및 인듐을 포함할 수 있다. 흡수체는 상기 흡수체가 전자기 방사선에 노출될 때 전자/홀 쌍을 발생시키도록 구성될 수 있다. 광학적으로 투명한 윈도우 층은 상기 흡수층에 인접하여 배치될 수 있다. PV 전지는 상기 윈도우층에 인접한 전기 비전도성 금속 산화물 층, 및 상기 전기 비전도성 금속 산화물 층에 인접한 투명 금속 산화물 층을 더 포함할 수 있다.

[0010] 본 기술분야의 전문가들은 단지 본 발명의 예시적인 실시태양만을 나타내고 기술한 하기 상세한 설명으로부터 본 발명의 추가적인 양태 및 잇점들을 쉽게 인지할 것이다. 인식할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 대한 다른 상이한 실시태양이 가능하며, 다양한 명백한 관점에서 본 개시내용을 벗어 나지 않고서도 몇 가지 세부내용에 있어서의 수정이 가능할 수 있다. 따라서, 도면 및 상세한 설명은 사실상 예시적인 것으로 간주되어야 하며, 제한적인 것으로 간주되어서는 안된다.

[0011] 본 명세서에서 언급된 모든 공개 문헌, 특허, 및 특허출원은 각각의 개별 공개 문헌, 특허, 또는 특허출원이 구체적이고 개별적으로 참고로 인용되는 것으로 지적된 동일한 범위까지 본원에서 참고로 인용된다.

[0012] 본 발명(들)의 신규한 특징은 첨부된 특허청구범위에 상세하게 설명되어 있다. 본 발명(들)의 원리를 구현한 예시적인 실시태양을 설명한 하기 상세한 설명 및 첨부된 도면을 참조함으로써 본 발명(들)의 특징 및 잇점들을 잘 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은, 본 발명의 다양한 실시태양에 따른, 금속 호일 기판상에 형성된 흡수체, 및 상기 기판에 인접한 배면측 코팅을 포함하는 광발전 전지의 개략적인 측단면도이고;

도 2는 본 발명의 다양한 실시태양에 따른, 금속 호일 기판상에 배치된 흡수층, 상기 기판에 인접한 접착 촉진층, 및 상기 접착 촉진층에 인접한 배면측 코팅을 포함하는 광발전 전지의 개략적인 측단면도이고;

도 3은 본 발명의 다양한 실시태양에 따른 광발전 전지를 개략적으로 도시한 것이고;

도 4는, 본 발명의 다양한 실시태양에 따른, 적어도 2개의 광발전 전지를 포함하는 광발전 모듈(photovoltaic module)을 개략적으로 도시한 것이며;

도 5는 광발전 전지를 형성하기 위한 시스템을 개략적으로 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명의 다양한 실시태양이 본원에서 나타내고 설명될 것이지만, 본 기술분야의 전문가들에게 이러한 실시태양이 단지 예로서 제공되는 것임은 자명할 것이다. 본 기술분야의 전문가들은 본 발명을 벗어나지 않고서도 많은 변경, 변화 및 치환을 실시할 수 있을 것이다. 본원에서 기술된 본 발명(들)의 실시태양에 대한 다양한 대안이 본원에서 설명된 발명(들)중 특정의 것을 실시하는데 이용될 수 있는 것으로 이해되어야만 한다.

[0015] 본원에서 사용되는 용어 "광발전 전지(photovoltaic cell)" 또는 "태양 전지(solar cell)"는 전자기 방사선(또는 광선)의 에너지를 광발전(PV) 효과에 의해 전기로 전환하는 활성 물질(또는 흡수체)을 갖는 고체 상태 전기 장치(solid state electrical device)를 지칭한다.

[0016] 본원에서 사용되는 용어 "흡수체(absorber)"는 전자기 방사선에 노출될 때 전자기 방사선의 에너지를 광발전(PV) 효과에 의해 전기로 전환하는 광활성 물질을 지칭한다. 흡수체는 광선의 선택 파장에서 전기를 발생하도록 구성될 수 있다. 흡수층은 전자 및 홀 쌍을 발생하도록 구성될 수 있다. 광선에 노출될 때, 흡수체는 전자/홀 쌍을 발생할 수 있다. 흡수체의 예는, 국한되는 것은 아니지만, 구리 인듐 갈륨 디셀레나이드(CIGS) 및 구리 인듐 디셀레나이드(CIS)를 포함한다.

[0017] 본원에서 사용되는 용어 "광발전 모듈(photovoltaic module)" 또는 "태양광 모듈(solar module)"은 하나 이상의 PV 전지의 패키징된 어레이(packaged array)를 지칭한다. PV 모듈(또한 본원에서는 "모듈")은 상업용 및 주거용 용도에서와 같이 전기를 발생하고 공급하기 위한 대형 광발전 시스템의 구성요소로서 사용될 수 있다. PV 모듈은 하나 이상의 PV 전지를 갖는 지지 구조물을 포함할 수 있다. 일부 실시태양에서, PV 모듈은, 예를 들면, 상호접속에 의해 직렬로 상호 접속될 수 있는 다수의 PV 전지를 포함한다. PV 어레이는 다수의 PV 모듈을 포함할 수 있다.

[0018] 본원에서 사용되는 용어 "n-형(n-type)"은 일반적으로는 n-형 도펀트로 화학적으로 도핑된("도핑된(doped)) 물질을 지칭한다. 예를 들면, 실리콘은 인 또는 비소를 사용하여 n-형으로 도핑될 수 있다.

[0019] 본원에서 사용되는 용어 "p-형(p-type)"은 일반적으로는 p-형 도펀트로 도핑된 물질을 지칭한다. 예를 들면, 실리콘은 붕소 또는 알루미늄을 사용하여 p-형으로 도핑될 수 있다.

[0020] 본원에서 사용되는 용어 "층(layer)"은 일반적으로는 기판상의 원자 또는 분자의 층을 지칭한다. 일부의 경우, 층은 에피택셜층 또는 다수의 에피택셜층을 포함한다. 층은 막(film) 또는 박막(thin film)을 포함할 수 있다. 일부 상황에서, 층은, 예를 들면, 광선을 발생(또는 방출)하도록 구성된 활성층과 같이 예정된 장치 기능을 제공하는 장치의 구조적 구성요소(예를 들면, 발광 다이오드)이다. 층은 일반적으로는 약 하나의 모노층(monolayer)(ML) 내지 10개의 모노층, 100개의 모노층, 1000개의 모노층, 100만개의 모노층, 10억개의 모노층, 1조개의 모노층, 또는 그 이상의 두께를 갖는다. 일례에서, 층은 하나의 모노층 이상의 두께를 갖는 다층 구조이다. 또한, 층은 다중 물질 층(또는 서브-층)을 포함할 수 있다. 일례에서, 다중 양자 우물 활성층(multiple quantum well active layer)은 다중 우물 및 장벽층을 포함한다. 층은 다수의 서브-층을 포함할 수 있다. 예를 들면, 활성층은 장벽 서브-층 및 우물 서브-층을 포함할 수 있다.

[0021] 본원에서 사용되는 용어 "기판(substrate)"은 일반적으로는 그 위에 층, 막 또는 박막 형성이 요망되는 특정의 모재(workpiece)를 지칭한다. 기판은, 이들로 국한되는 것은 아니지만, 실리콘, 게르마늄, 실리카, 사파이어, 산화아연, 카본(예를 들면, 그래핀), SiC, AlN, GaN, 스피넬(spinel), 코팅된 실리콘, 산화물상 실리콘, 산화물상 탄화실리콘, 유리, 질화갈륨, 질화인듐, 이산화티타늄 및 질화알루미늄, 세라믹 물질(예를 들면, 알루미나, AlN), 금속 재료(예를 들면, 스테인레스강, 텅스텐, 티타늄, 구리, 알루미늄),또는 이들의 조합(또는 합금)을 포함한다.

[0022] 본원에서 사용되는 용어 "인접한(adjacent)" 또는 "~ 에 인접한(adjacent to)"은 '~ 다음에(next to)', '이웃한(adjoining)', '~ 와 접촉하는(in contact with)', 및 '~ 에 근접한(in proximity to)'을 포함한다. 일부의 경우, 인접한 구성요소는 하나 이상의 간섭층(intervening layer)에 의해 서로 분리된다. 예를 들면, 하나 이상의 간섭층은 약 10 ㎛("미크론") 미만, 1 미크론, 500 나노미터("nm"), 100 nm, 50 nm, 10 nm, 1 nm, 또는 그 이하의 두께를 가질 수 있다. 일례에서, 제 1 층이 제 2 층과 직접 접촉할 경우 제 1 층은 제 2 층에 인접한다. 다른 예에서, 제 1 층이 제 3 층에 의해 제 2 층과 분리되는 경우 제 1 층은 제 2 층에 인접한다.

[0023] 본원에서 사용되는 용어 "반응 공간(reaction space)"은 일반적으로는 기판에 인접한 물질 층, 막 또는 박막을 증착하거나, 또는 물질 층, 막 또는 박막의 물리적 특성을 측정하는데 적합한 특정 환경을 지칭한다. 반응 공간은 물질 공급원을 포함할 수 있거나 또는 물질 공급원에 유체적으로 결합될 수 있다. 일례에서, 반응 공간은 반응 챔버(본원에서는 또한 "챔버(chamber)")를 포함한다. 다른 예에서, 반응 공간은 다수의 챔버를 갖는 시스템내에 챔버를 포함한다. 반응 공간은 다수의 유체적으로 분리된 챔버를 갖는 시스템내에 챔버를 포함할 수 있다. 광발전 전지를 형성하기 위한 시스템은 다중 반응 공간을 포함할 수 있다. 반응 공간들은 서로 유체적으로 분리될 수 있다. 일부 반응 공간은 기판 또는 기판에 인접하여 형성된 층, 막 또는 박막상에서 측정을 실시하는데 적합할 수 있다.

[0024] 본 발명은 광발전 전지(또한 본원에서는 "태양 전지(solar cell)")를 형성하기 위한 시스템 및 방법을 제공한다. 광발전 전지는 서로 전기적으로 접속되어 태양광 시스템내에 설치될 수 있는 광발전 모듈을 형성할 수 있다. 광발전 전지 및 모듈은 전자기 방사선(또는 광선)에 노출될 때 전기를 발생시킬 수 있도록 채용될 수 있다.

[0025] 구리 인듐 갈륨 디셀레나이드(CIGS) 광발전 전지는 구리, 인듐 및 갈륨(CIG)을 포함하는 층을 기판의 전면측에 인접하게 증착시킨 다음, 층을 셀레늄의 공급원과 접촉시켜 CIGS를 생성시킴으로써 형성될 수 있다. 기판은 기판의 배면측에 몰리브덴의 층을 포함할 수 있다. 몰리브덴의 층은 하나의 광발전 전지를 다른 광발전 전지에 전기적으로 결합시켜 광발전 모듈을 형성하는데 사용될 수 있다.

[0026] 일부의 경우, 기판 및 CIG 층이 셀레늄의 공급원과 접촉하면 셀레늄이 몰리브덴의 층과의 반응을 유발시켜 감소된 전기 전도성을 가질 수 있고 바람직하지 않을 수 있는 물질을 생성하는 것으로 생각된다. 본 발명은 셀레늄에 대한 노출에 따른 전도성을 유지하는 배면 접점을 형성하기 위한 시스템 및 방법을 제공한다.

[0027] **보호층을 가진 광발전 전지**

[0028] 본 발명의 하나의 양태는 기판, 상기 기판에 인접한 적어도 하나의 장벽층 및 상기 장벽층에 인접한 흡수층을 포함하는 광발전 전지를 제공한다. 장벽층은 전기 전도성 물질로 형성될 수 있다. 흡수층은 구리 인듐 갈륨 디셀레나이드(CIGS) 또는 구리 인듐 디셀레나이드(CIS)를 포함할 수 있다. 흡수층은 전자기 방사선에 노출될 때 전자/홀 쌍을 발생하도록 구성된다.

[0029] 흡수층은 화학적 도펀트와 같은 I족 물질을 더 포함할 수 있다. 일부 예에서, 흡수층은 나트륨을 더 포함한다.

[0030] 장벽층은 광발전 전지의 가공 도중에 물질이 기판에서 흡수층으로 이동하는 것을 최소화하는데 도움을 줄 수 있다. 이러한 물질의 이동은 그것이 흡수층의 밴드 갭(band gap)에 악영향을 미칠 수 있기 때문에 바람직하지 못할 수 있다. 예를 들면, 일부의 경우에, 기판은 크롬과 철을 포함하는 스테인레스강이며, 장벽층은 기판과 흡수층 사이에 전기전도도를 제공하고 철과 크롬이 기판에서 흡수층내로 이동하는 것을 최소화하도록 구성된다. 장벽층은 광발전 전지의 사용 도중에 유입되는 전자기 방사선과 마주하는 측면인 기판의 전면측에 인접하여 형성될 수 있다.

[0031] 장벽층은 크롬 또는 티타늄으로 형성될 수 있다. 일부 상황에서, 광발전 전지는 기판과 흡수층 사이에 다중 장벽층(예를 들면, 장벽 스택(barrier stack))을 포함한다. 장벽 스택은 교대하는 크롬 및 몰리브덴 층, 교대하는 니오븀 및 몰리브덴 층, 교대하는 티타늄 및 몰리브덴 층, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들면, 광발전 전지는, 기판과 흡수층 사이에, 크롬 또는 티타늄 층, 상기 크롬 또는 티타늄 층에 인접한 몰리브덴 층, 상기 몰리브덴 층에 인접한 크롬 또는 니오븀 층, 및 상기 크롬 또는 니오븀 층에 인접한 몰리브덴 층을 포함할 수 있다. 일부 상황에서, 장벽 스택에 인접한 흡수층을 형성하는 도중에, 상기 흡수층으로부터의 셀레늄이, 예를 들면, 장벽 스택과 합금되어 몰리브덴 및 셀레늄-함유 층(예를 들면, $MoSe_2$)을 형성할 수 있다.

[0032] 그 외에도, 또는 대안으로서, 장벽층은 흡수층을 통과하여 흡수층으로 되돌아 오는 전자기 방사선을 반사할 수 있다. 장벽층은 반사층 또는 전자기 방사선을 흡수층으로 반사하는데 다중 층이 사용되는 경우에는 반사체 스택일 수 있다. 일부의 경우, 장벽층 및 반사층은 기판과 흡수층 사이에 제공된다. 일례에서, 장벽층은 기판에 인접하여 배치되며, 반사층은 장벽층과 흡수층 사이에 배치된다. 다른 예에서, 반사층은 기판에 인접하여 배치되며, 장벽층은 반사층과 흡수층 사이에 배치된다.

[0033] 보호층은 광발전 전지의 배면측에 인접하여 제공될 수 있다. 보호층은 전기 전도성 물질을 포함할 수 있다. 보호층은 셀레늄 및/또는 황에 실질적으로 비반응성일 수 있다. 따라서, 일부 상황에서, 보호층이 셀레늄 또는 황에 노출될 때, 셀레늄 또는 황은 보호층내로 인지할 수 있는 정도로 흡착되고/되거나 확산되지 않는다. 일부의 경우, 보호층은 금속 탄화물, 금속 붕화물, 금속 규화물 또는 금속 질화물중의 하나 이상을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 보호층은 티타늄, 텅스텐, 몰리브덴 및 지르코늄중의 하나 이상을 포함한다. 일부의 경우, 보호층은 이붕화티타늄, 탄화텅스텐, 질화티타늄 및 이규화몰리브덴중의 하나 이상을 포함한다.

[0034] 대안으로서, 보호층은, 셀레늄 또는 황과 반응할 때, 기판에 전기 흐름 통로를 제공하기에 적합한 전기전도도를 가진 물질을 형성하는 물질을 포함할 수 있다. 일부의 경우, 상기 물질은, 상기 물질이 셀레늄 또는 황과 반응할 때, 상기 물질이 전기 절연성이나 반도체성으로 되지 않도록 선택된다. 일부 예에서, 보호층은 니오븀을 포함한다. 니오븀과 셀레늄 또는 황과의 반응은 광발전 전지의 후방 전극(back electrode)으로서 사용하기에 적합할 수 있는 전기전도도를 가질 수 있는 물질을 제공한다. 일례에서, 보호층은 셀레늄과 반응하여, 예를 들면, $NbSe_y$('y'는 0 이상의 수이다)와 같은 니오븀 셀레나이드를 형성한다. 다른 예에서, 보호층은 탄탈륨을 포함한다. 이러한 경우에 있어서의 보호층은 탄탈륨과 반응하여, 예를 들면, $TaSe_y$('y'는 0 이상의 수이다)를 형성할 수 있다. 저온에서와 같은 일부의 경우, 니오븀은 셀레늄 또는 황과 인지할 수 있을 정도로 반응하지 않을 수 있다. 이러한 경우, 니오븀을 포함하는 보호층은 실질적으로 셀레늄 또는 황을 함유하지 않을 수 있다.

[0035] 보호층은, 일부 경우에, 몰리브덴을 함유하지 않는다. 일부 예에서, 보호층은 약 20%, 15%, 10%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1%, 0.1%, 0.01%, 0.001%, 0.0001%, 0.00001% 미만, 또는 그 이하의 몰리브덴 함량을 갖는다. 일부의 경우, 보호층은 텅스텐을 함유하지 않는다. 일부 예에서, 보호층은 약 20%, 15%, 10%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1%,

0.1%, 0.01%, 0.001%, 0.0001%, 0.00001% 미만, 또는 그 이하의 텅스텐 함량을 갖는다. 몰리브덴 또는 텅스텐 함량은 보호층의 소정의 면적 또는 부피중의 몰리브덴 또는 텅스텐 원자의 수를 측정하고, 상기 몰리브덴 또는 텅스텐 원자의 수를 보호층의 소정의 면적 또는 부피중의 원자의 총수로 나누어 추산할 수 있다. 이는, 예를 들면, x-선 광전자 분광법(x-ray photoelectron spectroscopy)(XPS)과 같은 다양한 분광 기법을 이용함으로써 달성될 수 있다.

[0036] 일부 상황에서, 보호층은 니오븀 및 셀레늄 및/또는 황을 포함한다. 보호층은 보호층의 외측부에서 셀레늄 및/또는 황을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 보호층은 적어도 약 0.01 모노층(monolayer(ML)), 0.1 ML, 0.2 ML, 0.3 ML, 0.4 ML, 0.5 ML, 0.6 ML, 0.7 ML, 0.8 ML, 0.9 ML, 1.0 ML, 2 ML, 3 ML, 4 ML, 5 ML, 10 ML, 100 ML, 또는 1000 ML의 셀레늄 및/또는 황 함량을 갖는다. 셀레늄 및/또는 황 함량은 XPS로 측정할 수 있다. 일부 상황에서, 보호층은 약 10 나노미터(nm) 내지 500 nm의 두께를 갖는다.

[0037] 일부 상황에서, 보호층은 니오븀을 포함하며, 몰리브덴, 텅스텐, 또는 몰리브덴 및 텅스텐 둘 모두를 함유하지 않는다. 니오븀을 포함하는 보호층은 20%, 15%, 10%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1%, 0.1%, 0.01%, 0.001%, 0.0001%, 0.00001% 미만, 또는 그 이하의 몰리브덴 및/또는 텅스텐 함량을 가질 수 있다. 일부 예에서, 보호층은 니오븀을 포함하며, 몰리브덴, 텅스텐, 또는 몰리브덴 및 텅스텐 둘 모두를 실질적으로 함유하지 않는다.

[0038] 보호층은 하나의 광발전 전지를 또 다른 광발전 전지에 전기적으로 결합시키는데 사용될 수 있다(예를 들면, 도 4 참조). 보호층은 하나의 광발전 전지의 배면측과 인접한 광발전 전지의 전면측 사이에 전기 접점을 형성시킴으로써 광발전 모듈을 제공할 수 있다.

[0039] 보호층은 광발전 전지의 후방 전극으로서 사용하기에 적합한 전기전도도를 가질 수 있다. 보호층은 높은 전기전도도(또는 낮은 전기전도도)를 가질 수 있다. 일부 예에서, 보호층은 25℃에서 약 0.1 mΩcm 내지 0.6 mΩcm의 전기 저항을 갖는다. 니오븀 및 셀레늄(예를 들면, $NbSe_2$) 층은, 예를 들면, 25℃에서 약 0.35 mΩcm의 전기 저항을 가질 수 있다. 다른 예로서, 탄탈륨 및 셀레늄(예를 들면, $TaSe_2$) 층은 25℃에서 약 0.40 mΩcm의 전기 저항을 갖는다.

[0040] 광발전 전지는 보호층과 기판 사이에 접착-촉진(또한 본원에서는 "접착(adhesion)")층을 더 포함할 수 있다. 접착-촉진층은 보호층과 기판 사이의 접착을 촉진하도록 구성될 수 있다. 일부 예에서, 접착-촉진층은 크롬, 티타늄 및 몰리브덴중의 하나 이상을 포함한다.

[0041] 광발전 전지는 흡수층에 인접한 광학적으로 투명한 윈도우층을 더 포함할 수 있다. 윈도우층은 n-형 화학적 도펀트로 도핑될 수 있다. 흡수층 및 윈도우층은 n-형 및 p-형으로 반대로 도핑될 수 있다. 일례에서, 흡수층은 p-형이고 윈도우층은 n-형이며, 흡수층 및 윈도우층은 p-n 접합(p-n junction)을 형성한다. 윈도우층은 카드뮴 또는 아연을 포함할 수 있다. 일례에서, 윈도우층은 카드뮴 및 황으로 형성된다. 다른 예에서, 윈도우층은 황화아연으로 형성된다. 윈도우층은 전자기 방사선에 광학적으로 투명할 수 있다.

[0042] 광발전 전지는 윈도우층에 인접한 전기 비-전도성 산화물 층, 및 상기 전기 비-전도성 산화물 층에 인접한 투명 산화물 층을 더 포함할 수 있다. 전기 비-전도성 산화물 층은 전기 비-전도성 금속 산화물을 포함할 수 있다. 전기 비-전도성 산화물 층은 투명할 수 있다. 투명한 산화물 층은 금속 산화물 층일 수 있다. 일례에서, 전기 비-전도성 산화물 층은 알루미늄 아연 산화물(AZO)로 형성된다. 일부 예에서, 전기 비-전도성 산화물 층은 약 1 Ωcm 내지 4 Ωcm의 저항을 가질 수 있다. 일례에서, 투명 산화물 층은 인듐 주석 산화물(ITO)을 포함할 수 있다. 투명 산화물 층은 흡수체에 전기 접속성(electrical connectivity)을 제공하는데 도움을 줄 수 있다. 투명 산화물 층은 전기 전도성일 수 있다. 일부 예에서, 투명 금속 산화물 층은 약 1 Ωcm, 0.1 Ωcm, 0.01 Ωcm, 또는 0.001 Ωcm 미만의 고유저항을 가질 수 있다.

[0043] 전기 비-전도성 산화물 층에 대한 대안으로서, 전기 비-전도성이고 투명한 특정의 물질이 사용될 수 있다. 투명 산화물 층에 대한 대안으로서, 전기 전도성이고 투명한 특정의 물질이 사용될 수 있다.

[0044] 광발전 전지는 기판의 배면측과 전기 접촉하는 제 1 전극 및, 예를 들면, 투명 산화물 층과 같은 흡수층에 인접하여 배치된 층을 통하여 흡수층과 전기 접촉하는 제 2 전극을 포함할 수 있다. 일례에서, 제 1 전극은 보호층과 접촉하고, 제 2 전극은 투명 산화물 층과 접촉한다.

[0045] 기판은 스테인레스강, 알루미늄 또는 티타늄을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 기판은 크롬 및 철을 포함할 수 있는 스테인레스강을 포함한다. 기판은, 예를 들면, 금속 호일 기판과 같은 전기 전도성 기판일 수 있다.

[0046] 이제부터는 도면을 참조할 것이다. 도면(및 본원에서는 피처)은 실제 축적으로 도시된 것이 아니라는 것을 알

것이다.

[0047] 도 1은 금속 호일 기판(101), 흡수층(102), 및 보호성 배면측 코팅층(103)을 포함하는 박막 태양전지(100)를 개략적으로 도시한 것이다. 태양전지(100)의 동작중에 유입되는 광선의 방향은 화살표로 나타나 있다. 기판(101)은 0.0001 내지 0.01 인치, 또는 0.001 내지 0.006 인치의 두께를 가진 400 계열 스테인레스강일 수 있다. 알루미늄, 티타늄 또는 다른 금속 호일이 스테인레스강 대신에 사용될 수 있다. 흡수층(102)은, 예를 들면, 구리, 인듐, 갈륨 및 셀레늄의 교대하는 층과 같은 다수의 광발전 물질의 층을 포함할 수 있다. 일부 예에서, CIGS 또는 CIS 흡수층은 약 0.5 마이크로미터(미크론) 내지 5 미크론의 총 두께를 가진 5 내지 6개의 개별층(individual layer)(또는 서브-층)을 포함할 수 있다. 보호성 배면측 코팅층(103)은 고온에서 셀레늄 및 황 증기와의 반응에 잘 견디고 전기 전도성을 유지하는 물질이 선택될 수 있다. 보호층(103)은 약 10 나노미터(nm) 내지 100 미크론, 50 nm 내지 10 미크론, 또는 100 nm 내지 1 미크론의 두께를 가질 수 있다.

[0048] 보호층(103)은 내화성 금속으로 형성될 수 있다. 보호층(103)은 전기 전도성 물질로 형성될 수 있다. 일부 예에서, 보호층(103)은 붕화물, 탄화물, 질화물 또는 규화물로 형성된다. 보호층(103)은 흡수층(102) 물질의 융점보다 더 높은 융점을 갖는 물질로 형성될 수 있다.

[0049] 흡수층(102) 및 보호층(103)은 기상 증착 기법에 의해 형성될 수 있다. 일부 예에서, 흡수층(102) 및 보호층(103)은 마그네트론 스퍼터링과 같은 물리적 기상 증착에 의해 형성된다. 일부 예에서는, 이붕화티타늄 또는 탄화텅스텐이 마그네트론 스퍼터링 타겟으로서 플레이트 형태로 제공되어 보호층(103)을 증착하는데 사용된다.

[0050] 도 2는 기판(201), 흡수층(202), 보호층(203) 및 접착-촉진층(204)을 포함하는 광발전 전지(200)를 나타낸다. 접착-촉진층은 기판(201)에 대한 보호층(203)의 접착성을 개선하는데 도움을 줄 수 있다. 접착-촉진층은, 예를 들면, 크롬, 티타늄 및 니켈중에서 선택되는 하나 이상의 금속과 같은 굴절성 금속으로 형성될 수 있다. 접착-촉진층(204)은 보호층(203)보다 더 얇을 수 있다.

[0051] 도 3은 후방 전극(301), 기판(302), 장벽 스택(303), 흡수체(304), 윈도우층(305), 비-전도성 층(306) 및 전기 전도성 산화물 층(307)을 포함하는 광발전 전지(300)를 나타낸다. 후방 전극(301)은 몰리브덴, 티타늄 또는 텅스텐과 같은 전기 전도성 물질의 층(308), 및 상기 층(308)에 인접한 보호층(309)을 포함할 수 있다. 보호층(309)은 본원의 어디에서든지 상술된 바와 같을 수 있다.

[0052] 흡수체(304)는 적어도 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 또는 1000개의 층을 포함할 수 있다. 흡수체는 CIS 또는 CIGS 흡수체일 수 있다. 일부 예에서, 흡수체(304)는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10개의 개별적인 CIGS 층을 가진 CIGS 흡수체를 포함한다. 흡수체(304)(예를 들면, 실리콘 흡수체)는 n-형 또는 p-형 도펀트와 같은 도펀트를 포함할 수 있다. 일례에서, 흡수체(예를 들면, 실리콘 흡수체)는 p-형으로 도핑된다. 또한, 흡수체(304)는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 또는 이들의 조합과 같은 알칼리금속을 포함할 수 있다.

[0053] 윈도우층(305)은 카드뮴 또는 아연을 포함할 수 있다. 윈도우층(305)은 광학적으로 투명(또는 적어도 부분적으로 투명)하여 유입되는 전자기 방사선이 흡수체(304)와 접촉가능할 수 있다. 일례에서, 윈도우층(305)은 황화카드뮴을 포함한다. 다른 예에서, 윈도우층(305)은 황화아연을 포함한다.

[0054] 장벽 스택(303)은 제 1 장벽층(310), 제 2 장벽층(311), 제 3 장벽층(312), 제 4 장벽층(313), 및 제 5 장벽층(314)을 포함할 수 있다. 일부 경우에서, 장벽 스택(303)은 더 많거나 더 적은 층을 포함할 수 있다. 장벽 스택(303)은 적어도 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 또는 1000개의 층을 포함할 수 있다. 장벽 스택(303)은 전자기 방사선을 흡수체(304)로 반사하도록 구성될 수 있다.

[0055] 일부 예에서, 제 1 장벽층(310)은 크롬을 포함하고, 제 2 장벽층(311)은 몰리브덴을 포함하고, 제 3 장벽층(312)은 크롬 및/또는 니오븀을 포함하고, 제 4 장벽층(313)은 몰리브덴을 포함하며, 제 5 장벽층(314)은 몰리브덴을 포함한다. 제 5 장벽층(314)은 흡수체(304)로부터의 셀레늄 또는 황과 합금되어 셀렌화몰리브덴(예를 들면, $MoSe_2$) 또는 황화몰리브덴(예를 들면, MoS_2) 층을 형성할 수 있다. 이러한 합금화는 광발전 전지(300)의 고온 처리를 포함한 공정중에 일어날 수 있다.

[0056] 기판(302)은 박층 호일 스테인레스강 기판과 같은 스테인레스강 기판일 수 있다. 대안으로서, 기판(302)은 알루미늄 기판일 수 있다.

[0057] 층(306)은 알루미늄 아연 산화물(AZO), 진성 산화아연(예를 들면, 산소-풍부 또는 화학양론 산화아연), 또는 산화주석과 같은 전기 비-전도성 물질을 포함할 수 있다. 층(307)은 인듐 주석 산화물 또는 산소 결핍 AZO와 같은

전기 전도성 산화물을 포함할 수 있다.

[0058] 광발전 모듈은 적어도 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 또는 1000개의 광발전 전지를 포함할 수 있다. 일부 경우에서, 광발전 전지는 서로 직렬로 전기적으로 결합되어 광발전 모듈을 형성할 수 있다. 대안으로서 또는 그 이외에도, 적어도 일부의 광발전 전지는 서로 병렬로 전기적으로 결합될 수 있다.

[0059] 도 4는 제 1 광발전 전지(401) 및 제 2 광발전 전지(402)를 포함하는 광발전 모듈(400)을 나타낸다. 제 1 광발전 전지(401) 및 제 2 광발전 전지(402)는 도 3의 광발전 전지(300)와 같이 본원의 어디에서든지 상술된 바와 같을 수 있다. 제 1 광발전 전지(401)의 전면측은 전기 커플링 부재(403)의 도움으로 제 2 광발전 전지(402)의 배면측에 전기적으로 접속된다. 2개의 광발전 전지가 예시되었지만, 광발전 모듈(400)은 임의 갯수의 광발전 전지를 포함할 수 있다. 광발전 전지들을 상호접속하기 위한 방법 및 시스템은 본원에서 각각 참고로 인용된 국제 특허출원 PCT/US2011/38887 호 및 PCT/US2012/068302 호에 기술되어 있다. 본 발명의 광발전 모듈은 본원에서 참고로 인용된 PCT/US2012/020829 호에 기술된 특징을 포함할 수 있다.

[0060] 광발전 전지의 형성 방법

[0061] 본 발명의 다른 양태는 광발전 전지를 형성하는 방법을 제공한다. 이러한 방법을 이용하여 본 발명의 특정의 광발전 전지를 형성할 수 있다.

[0062] 광발전 전지를 형성하는 방법은 기판을 반응 공간에 제공하는 단계를 포함한다. 기판은 롤-투-롤 시스템(roll-to-roll system)을 사용하여 반응 공간내로 보내지는 스테인레스강 또는 알루미늄 기판일 수 있다. 기판은 전면측 및 배면측을 포함하며, 배면측은 전면측으로부터 멀리 떨어져 배치된다. 이어서, 제 1 층이 기판의 전면측에 인접하여 형성된다. 제 1 층은 구리 및 인듐을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 제 1 층은 갈륨을 더 포함한다. 제 1 층은 기판 또는 기판에 인접한 하나 이상의 층(예를 들면, 장벽 스택)을 구리, 인듐 및, 일부 경우에는, 갈륨의 증기 공급원에 노출시킴으로써 형성될 수 있다. 일부 예에서, 증기 공급원은 하나 이상의 마그네트론 스퍼터링 시스템을 사용하여 제공한다. 예를 들면, 구리 타겟을 포함하는 마그네트론 스퍼터링 시스템은 구리의 공급원을 제공하는데 사용될 수 있고, 인듐 타겟을 포함하는 마그네트론 스퍼터링 시스템은 인듐의 공급원을 제공하는데 사용될 수 있으며, 갈륨 타겟을 포함하는 마그네트론 스퍼터링 시스템은 갈륨의 공급원을 제공하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 방법과 함께 사용될 수 있는 마그네트론 스퍼터링 시스템은 각각 본원에서 참고로 인용된 PCT/US2011/30793 호 및 PCT/US2012/050418 호에 기술되어 있다.

[0063] 이어서, 제 1 층이 셀레늄 또는 황의 공급원과 접촉되어 제 1 층이 흡수층(예를 들면, CIGS, CIS)으로 변환된다. 제 1 층은 동일한 반응 공간이나 상이한 반응 공간에서 셀레늄 또는 황의 공급원과 접촉될 수 있다. 일부 상황에서, 기판은 또한 셀레늄 또는 황의 공급원과도 접촉된다. 셀레늄의 공급원은, 예를 들면, 가스상 공급원(예를 들면, H_2Se 또는 디에틸 셀레나이드)으로부터 제공될 수 있다. 다른 예로서, 셀레늄의 공급원은 증발성 공급원(예를 들면, 셀레늄 펠릿)으로부터 제공될 수 있다. 황은 H_2S와 같은 가스상 황 공급원에 의해 제공될 수 있다. 제 1 층이 황 또는 셀레늄과 접촉할 때, 기판 및 제 1 층은 약 400℃ 내지 600℃의 온도로 가열될 수 있다.

[0064] 흡수층은 n-형 또는 p-형으로 도핑될 수 있다. 일부 흡수체는 특정의 추가적인 도핑 없이도 n-형 또는 p-형이다. 예를 들면, CIGS는, 형성되었을 때, p-형일 수 있으며, 특정의 추가적인 p-형 도핑이 필요하지 않을 수 있다. 일부의 경우, 흡수층(예를 들면, 실리콘 흡수층)을 형성할 때, n-형 또는 p-형 도펀트를 흡수층내로 혼입시키기 위하여 n-형 또는 p-형 도펀트의 전구체가 도입된다. 대안으로서, 흡수층이 형성된 다음, 이온 주입에 이어서 어니일링시킴으로써 n-형 또는 p-형 도펀트가 흡수층내로 도입될 수 있다. 일부 상황(예를 들면, CIGS)에서, 흡수층내에 나트륨을 포함시키기 위하여 나트륨 전구체가 흡수층에 제공된다.

[0065] 광발전 전지의 형성 도중에, 제 2 층이 기판의 배면측에 인접하여 형성될 수 있다. 제 2 층은 본원의 어디에서든지 상술된 바와 같은 보호층일 수 있다. 제 2 층은 기판 및 제 1 층이 셀레늄 또는 황의 공급원과 접촉하기 전에 형성될 수 있다. 일부 경우에, 제 2 층은 기판에 인접하여 제 1 층이 형성되기 전에 형성된다. 일부 경우에, 제 2 층은 몰리브덴 및 텅스텐을 실질적으로 함유하지 않는다.

[0066] 일부 예에서, 제 2 층은 약 20%, 15%, 10%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1%, 0.1%, 0.01%, 0.001%, 0.0001%, 0.00001% 미만, 또는 그 이하의 몰리브덴 함량을 갖는다. 몰리브덴 함량은 소정의 면적 뜨는 부피중의 몰리브덴 원자의 수를 측정하고, 상기 몰리브덴 원자의 수를 제 2 층의 소정의 면적 또는 부피중의 원자의 총수로 나누어 추산할 수 있다. 이는, 예를 들면, x-선 광전자 분광법(XPS)과 같은 다양한 분광 기법을 사용함으로써 달성될 수 있다.

[0067] 일부 예에서, 제 2 층은 약 20%, 15%, 10%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1%, 0.1%, 0.01%, 0.001%, 0.0001%, 0.00001% 미만, 또는 그 이하의 텅스텐 함량을 갖는다. 텅스텐 함량은 소정의 면적 뜨는 부피중의 텅스텐 원자의 수를 측정하고, 상기 텅스텐 원자의 수를 제 2 층의 소정의 면적 또는 부피중의 원자의 총수로 나누어 추산할 수 있다.

[0068] 일부 경우에, 제 2 층은 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 붕화물, 또는 금속 규화물을 포함한다. 대안으로서, 제 2 층은 니오븀(Nb)을 포함한다. 제 2 층은 물리적 기상 증착과 같은 기상 증착 기법에 의해 형성될 수 있다. 예를 들면, 마그네트론 스퍼터링 장치가 제 2 층의 기상 물질(예를 들면, Nb)을 제공할 수 있다. 니오븀이 바람직하거나 아니면 사용되는 경우, 마그네트론 스퍼터링 장치는 니오븀 타겟을 포함할 수 있다. 금속 탄화물, 붕화물, 질화물 또는 규화물이 바람직한 경우, 마그네트론 스퍼터링 장치는 금속(예를 들면, 텅스텐 또는 티타늄)의 타겟을 포함할 수 있으며, 가스상 전구체는 탄소(예를 들면, CH_4), 붕소(예를 들면, Br_2), 질소(예를 들면, N_2, NH_3) 또는 실리콘(예를 들면, Si_2H_6)을 제공하는데 사용될 수 있다.

[0069] 일부 경우에, 흡수층은 CIGS를 포함하며, 공정 중에 제 1 층은 셀레늄의 공급원과 접촉된다. 대안으로서, 흡수층은 CIS를 포함하며, 공정 중에 제 1 층은 셀레늄의 공급원과 접촉된다.

[0070] 흡수층이 형성되었을 때, 윈도우층은 흡수체에 인접하여 형성될 수 있다. 윈도우층은 일부 경우에 카드뮴 및 황을 포함한다. 대안으로서, 윈도우층은 아연 및 황을 포함한다. 윈도우층은 n-형일 수 있다. 윈도우층은, 예를 들면, 흡수층을 카드뮴 또는 아연에 노출시킴으로써 형성될 수 있다. 예를 들면, 카드뮴(또는 아연) 타겟을 포함하는 마그네트론 스퍼터링 장치는 카드뮴을 제공하는데 사용될 수 있다. 황 전구체(예를 들면, H_2S)는 카드뮴 황(또는 아연 황) 층을 위한 황의 공급원으로서 제공될 수 있다. 대안으로서, 황화카드뮴 또는 황화아연 타겟은 윈도우층을 생성하기 위하여 마그네트론 스퍼터링 장치에 사용될 수 있다. 일부 상황에서, 윈도우층은 황화카드뮴을 포함하며, 윈도우층은 흡수층을 카드뮴의 공급원 및 황의 공급원(예를 들면, H_2S)과 접촉시킴으로써 형성된다.

[0071] 일부 경우에, 윈도우층이 형성되었을 때, 전기 비-전도성 물질의 층이 윈도우층에 인접하여 형성된다. 일부 예에서, 전기 비-전도성 물질은 산화아연이다. 일례에서, 전기 비-전도성 물질은 알루미늄 아연 산화물(AZO)이다. 전기 비-전도성 물질은 스퍼터링과 같은 물리적 기상 증착 기법을 이용하여 증착시킬 수 있다. 일례에서, 산화아연을 형성하기 위하여, 아연 타겟이 아연의 공급원을 제공하는데 사용되어 윈도우층상에 아연이 증착될 수 있으며, 산소의 공급원(예를 들면, O_2)이 증착된 아연과 접촉하게 되어 산화아연이 형성될 수 있다. 일부 상황에서, AZO를 형성하기 위하여 알루미늄의 공급원(예를 들면, AlH_3)이 제공될 수 있다.

[0072] 전기 비-전도성 물질의 층은 전자기 방사선에 적어도 부분적으로 투명할 수 있다. 일부 경우에, 전기 비-전도성 물질의 층은 전자기 방사선의 선택 파장에 대해 투명할 수 있다.

[0073] 투명 산화물 층은 전기 비-전도성 물질의 층에 인접하여 형성될 수 있다. 일부 상황에서, 투명 산화물 층은, 예를 들면, 인듐 타겟을 가진 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 형성시킬 수 있는 인듐 주석 산화물이며, 주석 타겟은 전기 비-전도성 물질의 층상에 인듐 및 주석의 층을 증착시키기 위하여 사용될 수 있다. 산소의 공급원(예를 들면, O_2)은 인듐 및 주석의 층내에 산소를 증착시키기 위하여 제공될 수 있다.

[0074] 일부 경우에, 다수의 층을 포함하는 장벽층 또는 장벽 스택은 기판과 흡수층 사이에 형성된다. 장벽층은 초기의 광발전 전지가, 예를 들면, 몰리브덴의 공급원과 같은 장벽층 물질의 공급원에 노출됨으로써 형성될 수 있다. 예를 들면, 장벽층은 몰리브덴, 크롬, 니오븀, 텅스텐, 또는 티타늄을 포함하는 물질로 형성될 수 있으며, 이러한 물질은 공급원을 포함하는 타겟을 가진 마그네트론 스퍼터링 장치와 같은 물질의 공급원을 이용하여 도입할 수 있다. 일부 경우에, 스퍼터링 시스템은 각각 특정의 장벽층 물질용의 소정의 타겟을 가진 다수의 마그네트론 스퍼터링 장치를 포함한다. 스퍼터링 시스템은 개개의 장벽층을 형성하거나, 또는 결과적으로는 다중 장벽층을 포함하는 장벽 스택을 형성하기 위하여 사용될 수 있다.

[0075] 일례에서, 장벽 스택은 기판을 크롬 또는 티타늄의 공급원과 접촉시켜 크롬 또는 티타늄을 포함하는 층을 형성시킴으로써 형성된다. 이어서, 몰리브덴 층이 크롬 또는 티타늄의 층에 인접하여 형성되고, 크롬 또는 니오븀 층이 몰리브덴 층에 인접하여 형성되며, 몰리브덴 층이 크롬 또는 니오븀 층에 인접하여 형성된다.

[0076] 디바이스 층은 다양한 증착 기법에 의해 형성시킬 수 있다. 일부 실시태양에서, 디바이스 층은 화학 증착(CVD), 원자층 증착(ALD), 플라즈마 강화 CVD(PECVD), 플라즈마 강화 ALD(PEALD), 금속 유기 CVD(MOCVD), 열선 CVD(HWCVD), 개시 CVD(initiated CVD)(iCVD), 변형 화학 증착(MCVD), 기상 축 증착(vapor axial

deposition)(VAD), 외부 증착(outside vapor deposition)(OVD) 및 물리 증착(예를 들면, 스퍼터 증착, 증발 증착)에 의해 형성된다.

[0077] 광발전 전지를 형성하기 위한 시스템

[0078] 본 발명의 또 다른 양태는 광발전 전지를 형성하기 위한 시스템을 제공한다. 이러한 시스템은 증착 시스템, 증착 시스템과 유체 연통하는 펌핑 시스템, 및 광발전 전지를 형성하기 위한 방법을 이행하는 기계 판독형 코드를 실행하기 위한 컴퓨터 프로세서(또한 본원에서는 "프로세서(processor)")를 갖는 컴퓨터 시스템(또한 컨트롤러)을 포함할 수 있다. 코드는 본원에서 제공된 특정의 방법을 이행할 수 있다. 펌핑 시스템은 증착 시스템을 퍼징하거나 비우도록 구성될 수 있다.

[0079] 증착 시스템은 광발전 전지의 물질 층을 형성하기 위한 하나 이상의 반응 공간을 포함할 수 있다. 일부 상황에서, 증착 시스템은 (예를 들면, 챔버들의 중간 위치에서 퍼징시키거나 펌핑함으로써) 서로 유체적으로 격리될 수 있는 하나 이상의 반응 챔버를 가진 롤-투-롤 증착 시스템이다.

[0080] 펌핑 시스템은 하나 이상의 터보 몰레큘러(turbo molecular)("터보(turbo)) 펌프, 확산 펌프(diffusion pump) 및 기계식 펌프와 같은 하나 이상의 진공 펌프를 포함할 수 있다. 펌프는 하나 이상의 배압 펌프를 포함할 수 있다. 예를 들면, 터보 펌프는 기계식 펌프에 의해 지원을 받을 수 있다.

[0081] 일부 실시태양에서, 컨트롤러는 기판 온도, 전구체 유량, 성장 속도, 운반 가스 유량 및 증착 챔버 압력과 같은 하나 이상의 처리공정 변수를 조정하도록 구성된다. 컨트롤러는, 일부 경우에, 저장 용기와 증착 챔버 사이의 밸브와 통신하여 증착 챔버에 대한 전구체의 흐름의 정지(또는 조절)을 도와준다. 컨트롤러는 본원에서 제공되는 방법을 이행하도록 구성된 기계-실행 코드(machine-executable code)의 실행을 도와주도록 구성된 프로세서를 포함한다. 기계-실행 코드는 플래시메모리, 하드디스크, 또는 컴퓨터-실행 코드를 저장하도록 구성된 다른 물리적 저장 매체와 같은 물리적 저장 매체에 저장된다.

[0082] 일부 실시태양에서, 컨트롤러는 하나 이상의 처리공정 변수를 조절하도록 구성된다. 일부 상황에서, 컨트롤러는 성장 온도, 운반 가스 유량, 전구체 유량, 성장 속도 및/또는 성장 압력을 조절한다.

[0083] 도 5는 광발전 전지를 형성하기 위한 시스템을 나타낸다. 이러한 시스템은 마그네트론 스퍼터링 장치(27)의 어레이를 가진 드럼(25)을 사용하는 일련의 직렬로 연결된 롤(즉, 웹(web)) 코팅 스퍼터링 기계를 포함한다. 도 5는 유동 또는 구동 롤러(idle or drive rollers) 사이의 자유 스팬 영역(free span region)내의 웹상에서 달성될 수 있는 다양한 작업, 예를 들면, 표면 에칭 또는 플라즈마 처리(29), 평면 마그네트론 증착(30), 및 이중 로터리 마그네트론 증착(34)을 도시한 것이다. 특정 작업은 기판의 양측상에서 수행될 수 있다. 실제로는, 이중 로터리 마그네트론 증착(34)에 의해 제안된 바와 같이 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 보호층 또는 접착층을 기판의 배면측상에 코팅하는 것이 편리할 수 있다. 유동 롤러 사이의 자유 스팬 영역을 이용함으로써, 웹이 그의 에지까지 코팅될 수 있다. 이는 드럼상에 증착할 수 있는 코팅이 적어도 소량일 수 있고 초과시간에 따른 빌드업(build up)이 드럼에 대한 웹의 열접촉을 절충할 수 있기 때문에 드럼상에서 더 어렵게 될 수 있다. 도 5의 시스템은 본원에서 참고로 인용된 미국 특허 제 6,974,976 호에 기술된 바와 같은 특징 및 기능을 가질 수 있다.

[0084] 도 5를 참조하여 보면, 일부 예에서, 관측 평면에 수직인 방향에서 시스템(또는 기계)는 약 2 피트 내지 약 4 피트 넓이의 기판을 지지하는 크기이다. 이러한 폭은 필수적인 장치 한계가 아닐 수 있으며, 그보다는 차라리, 더 넓은 롤에서 품질 기판 물질(quality substrate material)을 수득하는 것이 실질적인 어려움이라는 것을 인지할 수 있다. 기계에는 입력, 또는 부하(load), 모듈(21a) 및 대칭하는 출력, 또는 무부하(unload), 모듈(21b)이 장치된다. 입력 모듈과 출력 모듈 사이가 공정 모듈(process module)(22a, 22b, 및 22c)이다. 공정 모듈의 갯수는 생성시킬 코팅의 요건에 맞도록 변경될 수 있다. 각각의 모듈은 코팅 작업중에 요구되는 진공을 제공하고 공정 가스의 흐름을 처리하기 위한 펌핑 수단을 갖는다. 진공 펌프는 각 모듈의 바닥부의 요소(23)로써 개략적으로 나타나 있다. 실제 모듈(real module)은 공정 가스의 최적 펌핑을 제공하도록 선택된 다른 위치에 놓인 다수의 펌프를 가질 수 있다. 이러한 용도에는 고처리량 터보몰레큘러 펌프(High throughput turbomolecular pump)가 바람직하다. 모듈은 매우 좁은 저전도력 격리 슬롯(low conductance isolation slot)을 함유하여 공정 가스가 모듈 사이에서의 혼합을 방해하는 슬릿 밸브(24)에서 함께 연결된다. 이러한 슬롯은 격리를 훨씬 더 증가시킬 필요가 있는 경우에 별도로 펌핑될 수 있다. 이와 달리, 단일의 대형 챔버가 모듈 영역을 효과적으로 제공하도록 내부적으로 분리될 수 있지만, 그러면 공정 진행이 필요한 경우 나중에 모듈을 첨가하는 것이 매우 어려워 진다.

[0085] 각각의 공정 모듈은 그 위에 웹 기판(26)이 지지되는 회전식 코팅 드럼(25)이 장착될 수 있다. 주변 정리된 각각의 코팅 드럼은 이중 실린더형 로터리 마그네트론 하우징(27)의 세트이다. 통상의 평면형 마그네트론으로 이중 실린더형 로터리 마그네트론을 대체할 수 있지만; 그러나, 효율이 떨어질 수 있으며, 공정이 장시간 가동시 안정적이지 못할 수 있다. 코팅 드럼은 도면에 예시된 것과 다른 갯수의 마그네트론을 수용하도록 크기가 더 커지거나 작아질 수 있다. 웹 기판(26)은 롤러(28)에 의해 기계를 완전하게 관리한다. 더 많은 수의 가이드 롤러가 실제 기계내에 사용될 수 있다. 본원에서 도시된 것들은 공정을 조리있게 설명하는데 필요한 최소 숫자이다. 실제 기계에서, 일부 롤러는 웹을 확산시키도록 구부러지고, 일부는 웹 스티어링(web steering)을 제공하도록 구동하고, 일부는 서보 컨트롤러에 웹 장력 피드백(web tension feedback)을 제공하며, 다른 것들은 단지 웹을 목적하는 위치에서 작동시키기 위한 아이들러(idler)이다. 입력/출력 스풀(input/output spool) 및 코팅 드럼이 능동적으로 구동되고 피드백 신호에 의해 제어되어 웹이 기계 전체에 걸쳐 일정한 장력을 유지한다. 또한, 입력 및 출력 모듈은 각각 웹 스플리싱 영역(web splicing region)(29)을 함유하는데, 여기에서 웹이 절단되고 리더(leader) 또는 트레일러(trailer) 구획으로 스플리싱되어 롤의 부하 또는 무부하를 용이하게 할 수 있다. 히터 어레이(30)는 공정 요건에 따라 웹 가열을 제공하는데 필수적인 위치에 위치된다. 이러한 히터는 코팅 드럼(및 웹)의 폭을 가로지르도록 설계된 고온 수정 램프의 매트릭스이다. 적외선 센서는 서보 램프 전력에 피드백 신호를 제공하며 드럼 전체에 균일한 가열을 제공한다. 또한, 코팅 드럼(25)은 물 또는 다른 유체의 내부 제어식 흐름이 장치되어 있어 웹 온도 규칙을 제공한다.

[0086] 입력 모듈은 금속 호일(예를 들면, 스테인레스강, 구리, 등등)에 적절한 대형 스풀(31)상의 웹 기판을 수용하여 물질이 저장 도중에 굳어지는 것을 방지한다. 출력 모듈은 유사한 스풀을 함유하여 웹을 수용한다. 미리 세정된(pre-cleaned) 기판 웹은 일차적으로, 적어도 표면 흡착수를 제거하는데 충분한 열을 제공하는 모듈(21a)내의 히터 어레이(30)을 통과한다. 이어서, 웹은 실린더형 로터리 마그네트론으로서 구성된 특수 롤러일 수 있는 롤러(32) 위를 통과할 수 있다. 이는 전기전도성(금속성) 웹의 표면이 롤러/마그네트론 주변을 통과함에 따라 직류(DC), 교류(AC), 또는 무선 주파수(radiofrequency)(RF) 스퍼터링에 의해 연속적으로 클리닝이 가능하게 한다. 스퍼터링된 웹 물질은 주기적으로 교환되는 실드(shield)(33)상에 캐치된다. 경우에 따라서는, 웹의 배면을 클리닝하기 위하여 (도시되지 않은) 또 다른 롤러/마그네트론이 추가될 수 있다. 전도성 웹의 직접 스퍼터 클리닝(Direct sputter cleaning)은, 포함된 특정 공정에 따라 기계의 다른 구역에서는 바람직하지 못할 수 있는, 기계 도처에서 웹상에 존재할 동일한 전기 바이어스를 유발할 것이다. 마그네트론 대신에 선형 이온총(linear ion gun)으로 스퍼터 클리닝함으로써 바이어싱(biasing)을 피할 수 있거나, 또는 대형 롤 코터내로 로딩되기 전에 개별 소형 기계내에서 클리닝을 완성할 수 있다. 또한, 전기 바이어스의 도입 없이 그 위치에서 코로나 글로 방전 처리(corona glow discharge treatment)를 실시할 수 있다. 웹이 폴리이미드 물질인 경우, 전기 바이어스는 시스템을 통하여 하류로 통과되지 않는다. 그러나, 폴리이미드는 과량의 물을 함유한다. 접착 목적과 물 탈착(water desorption)을 제한하기 위하여, 관례적으로 박층 금속이 추가될 수 있다. 이는 표면 전도성이 금속 호일 기판에 직면하는 유사한 문제를 갖도록 만든다.

[0087] 이어서, 웹은 밸브(24) 및 저 컨덕턴스 격리 슬롯을 통하여 제 1 공정 모듈(22a)을 통과한다. 코팅 드럼은 히터 어레이(30)에 의해 적절한 공정온도에서 유지된다. 드럼의 회전 방향(화살표)를 따라 장벽층(또는 반사층)의 모든 스택은 처음 2개의 마그네트론이 크롬 및 몰리브덴 층을 교대로 증착하기 시작한다. 그 다음의 마그네트론은 얇은 크롬 또는 니오븀 층에 이어서 얇은 몰리브덴 층을 제공한다.

[0088] 이어서, 웹은 p-형 등급 CIGS 층의 증착을 위하여 다음 공정 모듈(22b)을 통과한다. 히터 어레이(30)는 필수 공정 온도에서 드럼 및 웹을 유지한다. 제 1 마그네트론은 구리 인듐 디셀레나이드의 층을 증착하는 반면, 그 다음의 3개의 마그네트론은 갈륨(또는 알루미늄)의 양을 증가시킴으로써 밴드 갭을 증가시키고 그레이딩(grading)하는 하부 층을 증착한다. 그레이딩은 동일한 마그네트론 셋트를 재정렬하여 도치시킬 수 있다. 모듈중의 마지막 마그네트론은, 예를 들면, 평면형 마그네트론으로부터의 RF 스퍼터링에 의한 n-형 ZnS(또는 ZnSe)와 같은 윈도우층, 또는 n-형 상부층의 일부가 되어 p-n 접합을 한정하는 희생 금속층의 박층을 증착한다.

[0089] 일부 경우에, 웹이 공정 모듈(22b)을 통과하기 전에, 보호층이 기판의 배면측상에 증착된다. 보호층은, 일부 예에서, 니오븀을 포함하며, 일부 경우에는 몰리브덴, 텅스텐, 또는 이들 둘 모두를 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 보호층은 기판에 인접하여 장벽층이 증착되기 전에 증착될 수 있다. 보호층은, 예를 들면, 모듈(21a)내에 실린더형 로터리 마그네트론을 제공하고, 모듈(22a)내에 장벽층(들)이 형성되기 전에 기판의 배면측을 니오븀으로 코팅함으로써 형성될 수 있다.

[0090] 모듈(22b)에 이어서, 웹은 최종 공정 모듈(22c)로 전달되고, 거기에서 히터 어레이(30)는 다시 적절한 공정온도를 유지한다. 제 1 마그네트론은 더 높은 내성을 가져 앞의 층과 결합되어 p-n 접합을 형성하고 유지하는 알루

미늄 도핑된 ZnO(AZO)의 박층을 증착한다. 나머지 4개의 마그네트론은 상부 전극을 완성하는 비교적 두껍고, 고전도성이며, 투명한 알루미늄 도핑된 ZnO 층을 증착한다. 마그네트론 주변을 회전하는 순환 피대 마스크를 사용하여 격자선(grid line)을 스퍼터링하기 위한 (도시되지 않은) 여분의 마그네트론 스테이션이 추가될 수 있다. AR 층이 전지의 상부에 위치되는 경우, 기계는 적절한 층 또는 층 스택을 증착시킬 수 있는 추가의 공정 모듈(들)을 가질 수 있다. 여분의 모듈에도 또한 이동성, 롤 호환성, 마스킹 형판이 장치되어 상부 전극에 전기 접점을 제조하기 위한 금속성 그리드 및 버스 바를 제공할 수 있다. 여분의 모듈 및 마스킹 장치는 전지의 생산 비용을 상당히 증가시키며, 단지 공간 전력 시스템과 유사한 고가의 부가된 용도에만 정당화될 수 있다.

[0091] 다음으로, 웹은 테이크업 스풀(take up spool)상에 권취되는 출력 모듈(21b)을 통과한다. 그러나, 여기에서 부수적인 작업이 수행될 수 있으며, 이는 모듈내에서 셀을 후속 처리할 경우에 유익하다. 납땜된 기판 호일의 배면을 예비-습윤시키기 위하여 이중 실린더형 로터리 마그네트론(34)이 사용될 수 있다. 금속성 주석은 스테인레스강 호일과 함께 사용하기에 유용한 땜납 재료의 바람직한 특성을 가질 수 있지만, 그러한 작용을 하는 많은 땜납 제형들이 있다. 예비-습윤은 구리 호일이 청결하게 유지되는 경우에는 구리 호일에 있어서 불필요할 수 있다. 땜납 스퍼터링 이전의 호일 배면의 이온총 스퍼터 예비-클리닝도 또한 입력 모듈에서와 유사하게 출력 모듈에서 실시될 수 있다. 또한, 웹 온도는 예비-습윤 땜납의 융점(주석의 경우 약 232℃) 이하일 수 있다.

[0092] 도 5의 시스템은 기판 온도, 전구체 유량, 마그네트론 스퍼터링 작업 조건(예를 들면, 마그네트론 전력), RF 전력, 히터 전력, 성장 속도, 운반 가스 유량 및 모듈 압력과 같은 시스템의 하나 이상의 공정 변수를 프로그래밍하거나 아니면 조절하노록 구성된 컨트롤러(501)(또는 제어 시스템)을 더 포함한다. 컨트롤러(501)는, 국한되는 것은 아니지만, 모듈, 모듈 사이의 밸브, 전구체 밸브, (도시되지 않은) 시스템의 펌핑 시스템, 및 스풀(31)의 회전을 조절하는 모터 또는 액추에이터를 포함한 시스템의 다양한 구성요소와 통신(파선)할 수 있다. 컨트롤러는 상기 및 본원의 어디에서든지 제공된 방법을 이행하도록 구성된 기계-실행 코드를 실행하는 것을 도와주도록 구성된 프로세서를 포함한다. 기계-실행 코드는 플래시 메모리, 하드 디스크, 또는 컴퓨터-실행 코드를 저장하도록 구성된 다른 물리적 저장 매체와 같은 (도시되지 않은) 물리적 저장 매체상에 저장된다.

[0093] 본 발명에서 제공되는 시스템 및 방법의 양태는 프로그래밍에서 구현될 수 있다. 기술의 다양한 양태는 전형적으로는 기계 판독가능한 매체 형태상으로 전달되거나 그 안에 포함된 기계(또는 프로세서) 실행 코드 및/또는 연동 데이터의 형태의 "생성품" 또는 "제품"으로서 생각될 수 있다. 기계-실행 코드는 메모리(예를 들면, 읽기-전용 메모리, 랜덤-액세스 메모리(RAM), 플래시 메모리) 또는 하드 디스크와 같은 전자 저장 장치상에 저장될 수 있다. "저장(storage)"형 매체는, 수시로 소프트웨어 프로그래밍용의 비-일시성 저장 장치를 제공할 수 있는, 다양한 반도체 메모리, 테이프 드라이브, 디스크 드라이브와 같은 컴퓨터, 프로세서 등의 일부 또는 모든 유형(有形)의 메모리, 또는 그의 연관된 모듈을 포함할 수 있다. 소프트웨어의 전부 또는 일부는 때로는 인터넷 또는 다양한 다른 전기 통신망을 통하여 통신할 수 있다. 이러한 통신은, 예를 들면, 소프트웨어를 하나의 컴퓨터 또는 프로세서에서 다른 컴퓨터 또는 프로세서로, 예를 들면, 관리 서버 또는 호스트 컴퓨터에서 응용 서버의 컴퓨터 플랫폼으로 로딩할 수 있다. 따라서, 소프트웨어 소자를 포함할 수 있는 다른 형태의 매체는 예를 들면 유선 및 영상 전화망을 통하여 및 다양한 항공망상에서 로컬 디바이스간의 물리적 인터페이스 전체에 걸쳐 사용되는 광파, 전자파 및 전자기파를 포함한다. 유무선망, 광회선(optical link) 등과 같은, 이러한 파동(wave)을 반송하는 물리적 요소는 또한 소프트웨어를 포함하는 매체로도 간주될 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 비-일시성의 유형 "저장" 매체로 한정되지 않은 한은, 컴퓨터 또는 기계 "판독가능 매체(readable medium)"와 같은 용어는 실행용 프로세서에 명령을 하달할시에 관여하는 특정 매체를 지칭한다.

[0094] 따라서, 컴퓨터-실행 코드와 같은 기계 판독형 매체는 유형 저장 매체, 반송파 매체 또는 물리적 전송 매체를 포함한 많은 형태를 가질 수 있지만, 그들로 국한되는 것은 아니다. 비휘발성 저장 매체는, 예를 들면, 도면에 도시된 데이터베이스 등을 이행하는데 사용될 수 있는 바와 같은, 특정 컴퓨터내의 특정의 저장 장치 등과 같은 광 디스크 또는 자기 디스크를 포함한다. 휘발성 저장 매체는 이러한 컴퓨터 플랫폼의 주기억장치와 같은 동적 기억장치(dynamic memory)를 포함한다. 유형 전송 매체는 동축 케이블; 동선 및 광섬유, 예를 들면 컴퓨터 시스템내에 버스를 포함할 수 있는 와이어를 포함한다. 반송파 전송 매체는 전기 신호 또는 전자기 신호, 또는 무선 주파수(RF) 및 적외선(IR) 데이터 통신중에 발생되는 것과 같은 탄성파 또는 광파의 형태를 취할 수 있다. 따라서, 통상적인 형태의 컴퓨터 판독가능한 매체는 예를 들면 아래의 것들을 포함한다: 플로피 디스크, 플렉시블 디스크, 하드 디스크, 자기 테이프, 특정의 다른 자기성 매체, CD-ROM, DVD 또는 DVD-ROM, 특정의 다른 광학 매체, 펀치 카드 종이 테이프(punch cards paper tape), 홀 패턴을 가진 다른 물리적 저장 매체, RAM, ROM, PROM 및 EPROM, FLASH-EPROM, 특정의 다른 메모리 칩 또는 카트리지, 반송파 전송 데이터 또는 명령, 이러한 반송파를 전송하는 케이블 또는 링크, 또는 그로부터 컴퓨터가 프로그래밍 코드 및/또는 데이터를 판독할 수 있는 특

정의 다른 매체. 이러한 형태의 많은 컴퓨터 판독가능한 매체는 하나 이상의 명령의 하나 이상의 시퀀스를 실행용 프로세서에서 실행할 수 있다.

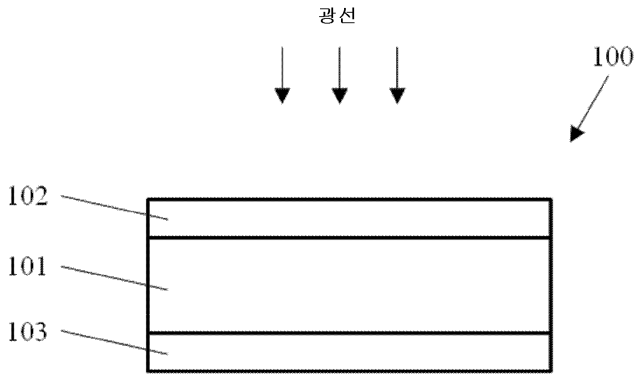
[0095] 본 발명에서 제공되는 장치, 시스템 및 방법은 본원에서 각각 참고로 인용된, 피나르바시(Pinarbasi) 등의 미국 특허 제 8,207,012 호, 피나르바시 등의 미국 특허 공개 제 2010/0140078 호 및 뉴옌(Nguyen) 등의 미국 특허 공개 제 2012/0006398 호에 기술되어 있는 장치, 시스템 및/또는 방법과 같은 다른 장치, 시스템 및 방법과 결합되거나 그러한 장치, 시스템 및 방법에 의해 변경될 수 있다.

[0096] 문맥상 명확하게 달리 요구하지 않는 한, 상세한 설명 및 특허청구범위 전반에 걸쳐, 단수 또는 복수를 사용하는 단어는 또한 각각 복수 또는 단수를 포함한다. 부수적으로, 단어 "본원(herein)", "이하(hereunder)", "상기(above)", "하기(below)", 및 유사한 의미의 단어들은 본 출원을 전체적으로 지칭하는 것이며, 본 출원의 특정 부분을 지칭하는 것이 아니다. "또는(or)"이란 단어가 2개 이상의 품목의 목록에 참고적으로 사용된 경우, 그러한 단어는 하기 설명의 단어를 모두 포함한다: 목록내의 특정 품목, 목록내의 모든 품목 및 목록내 품목의 특정 조합.

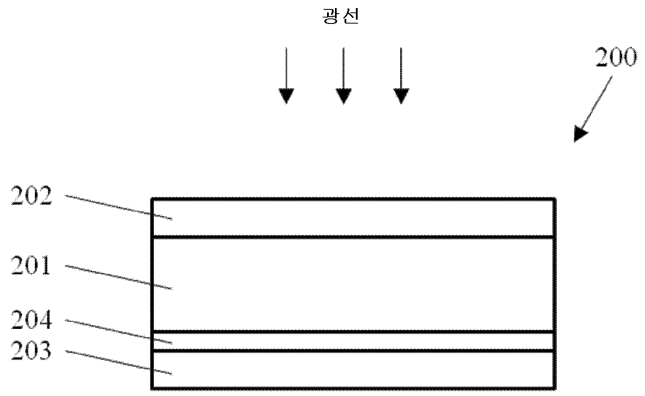
[0097] 특정 구현예를 예시하고 기술하였지만, 이에 대한 다양한 변경이 있을 수 있으며 이러한 변경도 본원에서 고려된다는 사실을 전술한 내용으로부터 이해하여야만 한다. 본 발명의 하나의 양태의 실시태양은 본 발명의 다른 양태의 실시태양과 결합되거나 그에 의해 변경될 수 있다. 본 발명(들)은 명세서에 제공된 특정 실시예로 국한되는 것이 아니다. 상기 언급된 상세한 설명을 참조로 본 발명(들)을 기술하였지만, 본원에서의 본 발명의 실시태양의 설명 및 예시가 한정의 의미로 해석되는 것을 의미하지 않는다. 또한, 본 발명(들)의 모든 양태가 다양한 조건 및 변수에 의존하는, 본원에서 설명된 특정한 서술, 구성 또는 상대적인 비율로 국한되는 것이 아니라는 사실을 이해하여야 한다. 본 기술분야의 전문가들에게 본 발명(들)의 실시태양의 형태 및 세부 사항의 다양한 변경은 자명할 것이다. 따라서, 본 발명(들)이 또한 특정의 이러한 변경, 변형 및 등가물도 포함해야 하는 것으로 이해된다.

도면

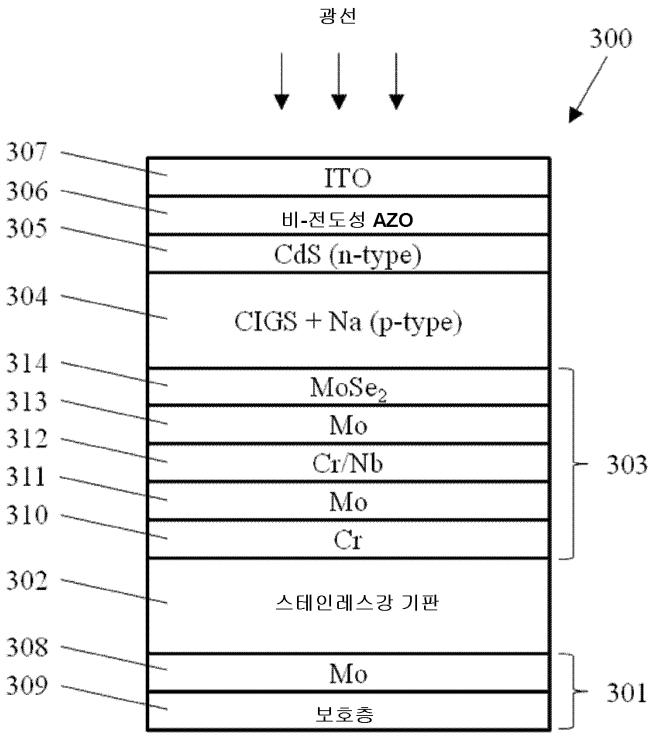
도면1



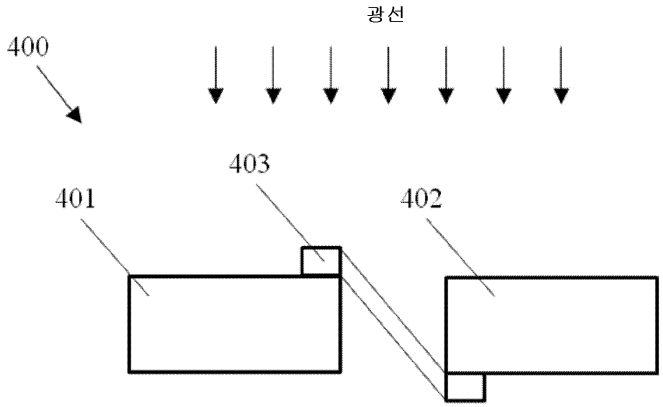
도면2


광선
200
202
201
204
203

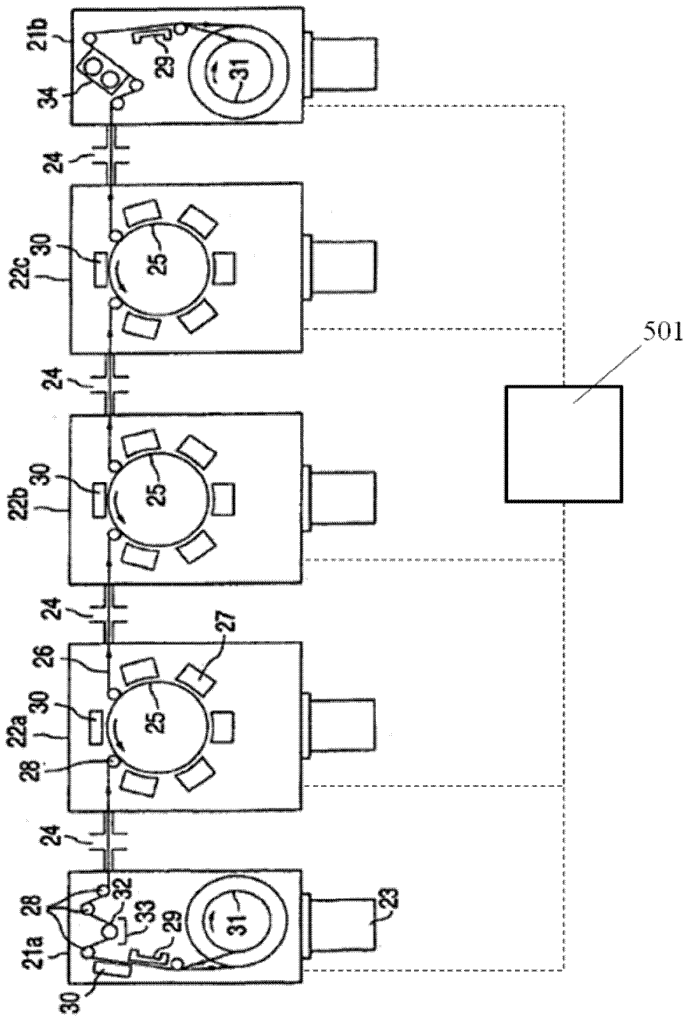
도면3


광선
300
307
306
305
304
314
313
312
311
310
302
308
309
ITO
비-전도성 AZO
CdS (n-type)
CIGS + Na (p-type)
MoSe2
Mo
Cr/Nb
Mo
Cr
303
스테인레스강 기판
Mo
보호층
301

도면4


광선
400
403
401
402

도면5


21b
34
29
31
24
22c
30
25
24
501
22b
30
25
24
27
26
22a
30
25
28
24
28
32
33
29
31
23
21a
30