



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0051586
(43) 공개일자 2010년05월17일

(51) Int. Cl.

H01L 31/042 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7021552

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년09월11일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년10월15일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/007466

(87) 국제공개번호 WO 2009/033674
국제공개일자 2009년03월19일

(30) 우선권주장

10 2007 043 051.7 2007년09월11일 독일(DE)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

센트로테에름 포토볼타이克斯 아게

독일, 블라우보이렌, 요하네스-슈미트-슈트라쎄 8
(우: 89143)

(72) 발명자

슈미트, 디이터

독일 72764 로이틀링엔 울란트슈트라쎄 35

렌츠, 라인하르트

독일 89143 블라우보이렌 베이 데어 훨레 4

하르퉁, 로베르트, 미하엘

독일 89143 블라우보이렌 크로이츨랜더베크 12

(74) 대리인

남상선

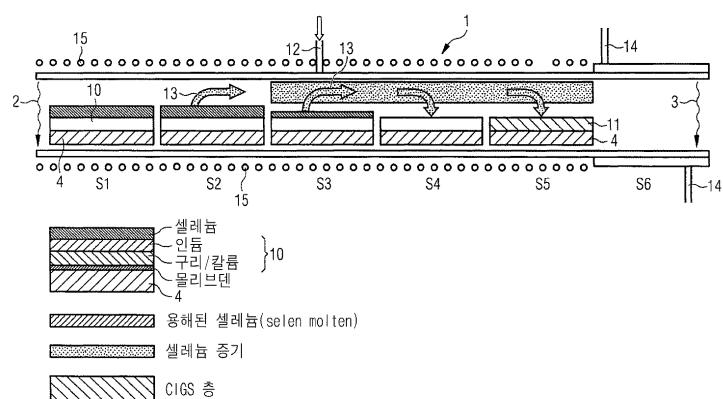
전체 청구항 수 : 총 35 항

(54) 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환하기 위한 방법 및 장치, 그리고 태양광 모듈

(57) 요 약

본 발명은 기판 상의 금속 전구체층을 반도체층(semiconducting layer)으로 열적 변환하기 위한 방법과 이러한 방법을 실행하기 위한 장치, 그리고 기판 상에 태양광 모듈을 만들기 위한 장치에 관한 것이다. 본 발명은 어떠한 원하는 기판 상의 금속층을 반도체층으로 열적 변환하기 위한 가속되고 간단히 구현할 수 있는 빠른 방법을 제공함을 목적으로 하고, 또한 고효율의 태양광 모듈을 만들며 상기 방법을 실행하기에 적절한 장치를 제공함을 목적으로 하고 있다. 이는 적어도 금속 전구체층(10)으로 미리 제조된 기판(4)을 400°C 내지 600°C의 최종 온도 까지 예정된 온도로 각각의 경우에 다수의 단계에서 대략 대기 주위 압력에서 다수의 온도 영역으로 분할된 퍼니스(1)에서 가열되고, 캐리어 가스 및 증기성 칼코겐의 혼합을 포함한 대기에서 최종 온도를 유지하면서 이는 반도체층으로 변환된다.

대 표 도



(30) 우선권주장

10 2007 047 098.5 2007년10월01일 독일(DE)

10 2007 047 099.3 2007년10월01일 독일(DE)

10 2007 048 204.5 2007년10월08일 독일(DE)

특허청구의 범위

청구항 1

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법으로서,

적어도 금속 전구체층(10)을 구비한 채로 미리 제조된 상기 기판(4)은, 다수의 온도 영역으로 분할된 퍼니스(1)에서, 각각의 경우에 400°C 내지 600°C의 최종 온도 이하의 예정된 온도로 다수의 단계에서 대략 대기압력에서 가열되고, 캐리어 가스 및 증기가 많은 칼코겐의 혼합물을 포함한 대기에서 상기 최종 온도를 유지하면서 반도체층으로 변환되는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 기판(4)은 이후에 하나 이상의 단계에서 상온으로 냉각되는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 기판(4)은 전구체층(10) 및 상기 퍼니스(1)로의 유입 이전에 상기 전구체층(10) 위에 칼코겐(chalcogens)층을 구비한 채로 제조되는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 칼코겐층은 원칙적으로 상기 전구체층(10) 위로 셀레늄의 증기 증착에 의해 만들어지는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체층(10)은 구리, 인듐 및 갈륨의 연속적인 스퍼터링에 의해 선행 프로세스에서 만들어지는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

유리를 포함한 기판(4)에 먼저 스퍼터링에 의해 제 1 몰리브덴층이 제공되고, 이후 상기 제 1 몰리브덴층 위에 복합체 타겟으로부터 구리/갈륨으로 이루어진 제 2 층이 스퍼터링되며, 마지막으로 높은 진공 하에서 인듐 타겟

으로부터 인듐으로 이루어진 제 3 층이 스퍼터링되는 것을 특징으로 하는,
기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 기판(4)의 가열 및 상기 전구체층(10)의 CIGS 층으로의 변환은 산소 및 수소가 없는 채로 수행되는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 기판(4)의 냉각은 계단-응답 함수(step-response function)로 실행되는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판(4)은 상기 분할된 퍼니스(1)를 통해 단계적으로 운반되고, 각각의 경우에 연속적인 세그먼트 (S1...Sn)에서 높은 온도로 가열되며,

상기 개별 세그먼트(S1...Sn)에서의 예정된 잔류 기간은 동일한 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 잔류 기간은 60초인 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 기판(4)은 상온으로부터 최종 반응 온도까지 감소하는 온도차로 세그먼트에서 가열되는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 기판은 세그먼트에서 세그먼트로 변하는 온도 변화도로 세그먼트들에서 가열되는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 기판(4)은 각각의 원하는 온도로 계단-응답 함수로 각각의 섹션에서 가열 처리되는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가열은 상온으로부터 150°C, 400°C 그리고 500°C 내지 600°C, 또는 550°C 이상으로 단계적으로(in stages) 실행되는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 개별 섹션에서 다음의 높은 온도로의 가열은 각각의 경우에 60초일 수 있는 동일한 시간 기간에 걸쳐 실행되는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 변환 프로세스 동안 상기 퍼니스(1)의 대기 압력은 예를 들어 1000hPa로 설정되는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

가장 높은 타겟 온도의 세그먼트에서, 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물의 혼합이 상기 기판의 표면 위에서 일어나는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물이 소스로부터 공급되는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물이 이전 세그먼트에서 상기 기판으로부터 증발된 증기성 칼코겐을 함유하는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

상기 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물이 상기 기판(4)으로부터 이전에 증발된 칼코겐 및 소스로부터 추가적으로 공급된 칼코겐 증기의 혼합물로 만들어지는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

셀레늄 증기 및 질소의 혼합물이 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물로서 이용되는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법.

청구항 22

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법을 퍼니스에서 실행하기 위한 장치로서,

프로세스 공간의 입구부 및 출구부에 유동 로크(flow lock)를 구비하고,

상기 퍼니스(1)는 상이한 온도를 가진 다수의 연속 섹션들(S1...Sn)로 분할되며, 다수의 연속 섹션들은 서로 연속적인 퍼니스 채널에 의해 연결되고,

입구부 섹션(S1) 및 출구부 섹션(Sn) 사이에 서로 독립적으로 가열될 수 있는 추가적인 섹션들이 가열 존으로서 배열되며, 그 후 하나 이상의 섹션이 냉각 존으로서 배열되고,

상기 섹션들(S1...Sn)을 연결시키는 퍼니스 채널에는, 하나의 섹션(1...Sn)으로부터 개별적인 다음 섹션(S1...Sn)으로 특히 빠른 속도로 상기 섹션들(S1...Sn)에 위치한 모든 기판(4)의 단계적 및 동시적 운반을 위한 특히 열적으로 그리고 기계적으로 낮은-질량의 운반 장치(5)가 위치하며,

상기 퍼니스(1)에 입구부 및 출구부 로크(2, 3)가 장착되어 있는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법을 퍼니스에서 실행하기 위한 장치.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 입구부 섹션은 로크 유입 챔버로서 구현되고, 상기 출구부 섹션은 출력 로크(output lock)로서 구현되는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법을 퍼니스에서 실행하기 위한 장치.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 퍼니스(1)에 대기 압력이 존재하는(prevail) 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법을 퍼니스에서 실행하기 위한 장치.

청구항 25

제 22 항에 있어서,

상기 운반 장치(5)는 그라파이트 롤러(6)를 포함하고, 상기 롤러는 상기 퍼니스(1)에 회전 가능하게 장착되며 상기 롤러 상에서 상기 기판(4)이 상기 퍼니스(1)를 통해 종방향으로 세그먼트들에서 이동 가능하게 안내되며,

상기 기판(4)의 공간 피치를 가진 운반 러그(lug; 7)가 부수적으로 제공된, 이동 가능하며 회전 가능한 푸쉬 로드(push rod; 8)가 상기 롤러(6) 사이에 장착되고,

운반 방향으로 볼 때 상기 운반 러그(7)는 각각의 경우에 상기 기판(4)의 트레일링 에지(trailing edge)와 접촉하게 될 수 있는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법을 퍼니스에서 실행하기 위한 장치.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 운반 러그(7)는 상기 푸쉬 로드(8)의 회전에 의해 접촉하게 될 수 있으며, 운반 이동이 일어난 이후 상기 기판(4)과의 접촉으로부터 벗어난 위치로 피벗될 수 있는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법을 퍼니스에서 실행하기 위한 장치.

청구항 27

제 22 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 개별적인 세그먼트들(S1...Sn)에서 상기 기판(4)의 잔류 기간은 동일한 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법을 퍼니스에서 실행하기 위한 장치.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

상기 잔류 기간은 60초인 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법을 퍼니스에서 실행하기 위한 장치.

청구항 29

제 22 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 퍼니스(1)는 6개의 세그먼트들(S1...S6)로 분할되고, 세그먼트들(S2...S4)은 각각 연속적으로 더 높은 타겟 온도로 상이하게 온도 조절되며,

예정된 농도를 가진 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물을 가장 높은 타겟 온도를 가진 세그먼트(S4)에 위치하는

것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법을 퍼니스에서 실행하기 위한 장치.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

상기 기판(4)에 대해, 150°C의 원하는 온도가 제 1 세그먼트(S1)에서 설정될 수 있고, 400°C의 타겟 온도가 이후의 세그먼트(S2)에서 설정될 수 있으며, 약 500°C의 타겟 온도가 다음 세그먼트(S3)에서 설정될 수 있고, 550°C의 타겟 온도가 세그먼트(S4 및 S5)에서 설정될 수 있는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법을 퍼니스에서 실행하기 위한 장치.

청구항 31

제 29 항 및 제 30 항에 있어서,

가장 높은 원하는 온도를 가진 세그먼트를 뒤따르는 세그먼트(S6)는 초과 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물을 방출하기 위한 배출 가스 채널(9)에 연결되는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법을 퍼니스에서 실행하기 위한 장치.

청구항 32

제 22 항에 있어서,

상기 입구부 및 출구부 로크(2, 3)가 가스 커튼을 포함하는 것을 특징으로 하는,

기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법을 퍼니스에서 실행하기 위한 장치.

청구항 33

태양광 모듈로서,

기판 상에 CIGS층을 포함하고,

상기 CIGS층은, 금속 전구체층으로 제조된 기판을 제공하는 단계; 상기 금속 전구체층을 상기 금속 전구체층에 가해진 증기성 칼코겐과 함께 CIGS층으로 변환시키기 위해 각각의 경우에 500°C의 변환 온도까지 상이한 온도 변화도를 갖는 더 높은 타겟 온도로 다수의 단계에서 기판을 가열하는 단계; 및 냉각 단계에 의해 만들어지는 것을 특징으로 하는,

태양광 모듈.

청구항 34

제 30 항에 있어서,

증기성 셀레늄, 황, 텔루르, 이들 간의 화합물 또는 다른 물질과의 화합물 또는 이들의 혼합물이 칼코겐으로서 이용되는 것을 특징으로 하는,

태양광 모듈.

청구항 35

제 30 항에 있어서,

상기 금속 전구체층이 구리, 인듐 및 갈륨을 포함하는 것을 특징으로 하는,
태양광 모듈.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기판 상의 금속 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법과 이러한 방법을 수행하여 기판 상에 태양광 모듈(solar module)을 만드는 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전구체층이라고도 불리는 이러한 변환 가능한 금속층은 구리, 갈륨, 및 인듐을 포함할 수 있다. 전구체층은 예를 들어 스퍼터링과 같은 공지된 기술에 의해 유리 기판일 수 있는 기판으로 가해질 수 있다. 반도체 CIGS 층 (CIGS: 구리 인듐 갈륨 셀레나이드)로의 변환을 위해, 소위 칼코겐(chalcogens)인 셀레늄, 황, 텔루르, 및 이들 간의 화합물 또는 다른 물질과의 화합물 또는 혼합물이 상기 층으로 공급되어야 한다. 20°C와 같은 상온에서, 상기 칼코겐은 고체 상태의 물질(a solid state of matter)이고 대략 350°C를 넘는 온도에서 증발한다. CIGS 층으로 제조된 이러한 유리 기판들은 이후 태양광 모듈을 형성하도록 블랭크(blanks)로서 추가적으로 처리될 수 있고, 이는 다양한 접촉 연결부를 포함하며 적절하다면 패시베이션(passivation), 필터층 등의 인가를 포함한다.

[0003] 좋은 효율을 위해 필수적인 것은 전구체층이 구역 위에서 동일한 층 두께로 CIGS로 가능한 완전하게 변환되는 것이다.

[0004] 종래 기술에 따르면, 이러한 제조된 전구체층을 반도체층으로 열적 변환시키는 방법이 개시되었고, 이는 진공 하에서 또는 수소 함유 가스의 공급이 있는 대기 조건 하에서(EP 0 318 115 A2) 진행되며, 하지만 이는 매우 시간 소비적이고 비용이 비싸다. 일반적으로 변환 온도는 550°C이다.

[0005] 진공 프로세스에서의 문제점은 긴 변환 시간(또한 프로세스 시간이라고도 불림)이다. 산업적 변환에서, 이는 문제를 일으키는데 왜냐하면 긴 프로세스 시간에 의해 항상 낮은 생산성이 뒤따르기 때문이다. 한 방법은 동시에 많은 기계를 이용하는 것인데, 이는 한편으로는 프로세스를 가속시키지만 다른 한편으로는 비용 지출 면에서 높은 비용이 듈다. 종래 기술은 이러한 면에서 어떠한 시도를 제공하고 있지 못하다.

[0006] EP 0 662 247 B1은 기판 상에 황동석을 만드는 방법을 개시하고 있고, 이 경우 구리, 인듐, 또는 갈륨과 같은 금속으로 제작된 기판은 적어도 10°C/초의 가열 속도로 적어도 350°C의 프로세스 온도로 비활성 프로세스 가스에서 가열된다. 프로세스 온도는 10초 내지 1시간의 시간 주기 동안 유지되고, 이 경우 기판은 구리, 인듐 또는 갈륨에 대해서 초파의 성분으로서 황 또는 셀레늄에 노출된다. 이를 위해, 커버링(covering)이 캡슐화의 관점에서 5mm 미만의 거리로 기판 상의 층 구성 위에 위치한다. 이러한 경우에, 황 또는 셀레늄의 부분압은 시작 성분인 구리, 인듐 또는 갈륨 및 황의 화학량론적으로 정확한 조성을 형성하는 부분압 위에 있게 된다.

발명의 상세한 설명

[0007] 본 발명은 어떠한 원하는 기판 상의 금속층을 반도체층으로 열적 변환하기 위한 빠르고 간단히 구현 가능한 방법과 이러한 방법을 실행하며 고효율의 태양광 모듈을 만들기에 적절한 장치를 제공하는데 목적을 두고 있다.

[0008] 이는 도입부에서 언급된 유형의 방법에 의해 이루어지는고, 이는 적어도 금속 전구체층으로 미리 제조된 기판이 상이한 온도 영역으로 분할된 퍼니스에서 대기 압력에서 400°C 내지 600°C의 최종 온도까지 예정된 온도로 다수의 단계로 가열된다는 사실에 의하며, 캐리어 가스 및 증기성 칼코겐의 혼합물을 포함한 대기에서 최종 온도를 유지하면서 반도체층으로 변환된다.

- [0009] 이후에 기판은 적어도 하나의 단계에서 상온으로 냉각된다.
- [0010] 본 발명의 일 개발에서, 기판은 퍼니스로 유입되기 이전에 전구체층으로 그리고 그 위에 칼코겐층으로 미리 제조된다.
- [0011] 이 칼코겐층은 전구체층으로 셀레늄의 증기 증착에 의해 만들어지는 것이 바람직하다.
- [0012] 또한, 본 발명은 전구체층이 구리, 인듐 및 갈륨의 연속적인 스퍼터링에 의해 만들어진다는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 이를 위해, 유리를 포함한 기판에 먼저 스퍼터링에 의해 제 1 몰리브덴층이 제공되고, 그 위에 이후에 복합체 타겟으로부터 구리/갈륨(CuGa)으로 이루어진 제 2 층이 스퍼터링되며, 마지막으로 진공 하에서 인듐 타겟으로부터의 인듐으로 이루어진 제 3 층이 스퍼터링된다.
- [0014] 또한, 기판의 가열 및 전구체층의 변환은 산소 및 수소가 없는 상태로 수행되거나 또는 최소의 가능한 산소 부분압에서 수행된다.
- [0015] CIGS층으로의 금속 전구체층의 변환의 종결 이후, 기판은 또한 계단-응답 함수로(in a step-response function) 냉각될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 추가적인 구성에서, 기판은 분할된 퍼니스를 통해 단계적으로 운반되고, 각각의 경우에 연속적인 세그먼트에서 더 높은 온도로 가열될 수 있으며, 개별 세그먼트에서의 예정된 잔류 기간은 동일하다.
- [0017] 잔류 기간은 60초일 수 있다.
- [0018] 또한, 기판은 상온, 즉 대략 20°C의 대기 온도로부터 최종 반응 온도까지 감소하는 온도차로 세그먼트들에서 가열되며, 온도 변화도는 가열 속도가 이전 섹션에서와 같은 제 2 섹션에서보다 대략 2배이고 그리고 이후의 섹션에서 최종 반응 온도까지 도달하도록 세그먼트로부터 세그먼트로 변한다.
- [0019] 대안적으로, 가열 프로세스는 계단-응답 함수로 개별의 원하는 온도로 각각의 섹션에서 실행될 수 있다.
- [0020] 가열은 상온으로부터 150°C, 400°C 및 500°C-600°C로 단계적으로 수행될 수 있고, 이 경우에 550°C 마크는 최종 온도로서 초과하지 말아야 한다.
- [0021] 개별 섹션에서의 가열은 각각의 경우에 60초일 수 있는 동일한 시간 기간에 걸쳐 수행된다.
- [0022] 기판은 예를 들어 8°C/초의 냉각 속도로 냉각된다.
- [0023] 또한, 변환 프로세스 동안 프로세스 챔버의 압력은 예를 들어 대략 1000hPa와 같은 대기 압력으로 설정될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 추가적인 구성은 가장 높은 타겟 온도를 가진 세그먼트에서, 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물의 혼합이 기판 표면 위에서 일어난다(a mixture of a chalcogen vapour/carrier gas mixture is brought over the surface of the substrate)는 것에 특징을 갖는다.
- [0025] 또한, 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물은 머플 퍼니스(muffle furnace) 외부의 가열된 소스로부터 공급될 수 있다.
- [0026] 대안적으로, 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물은 이전 세그먼트의 기판으로부터 증발된 증기성 칼코겐을 함유할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 특별한 구성에서, 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물은 이전의 세그먼트에서 기판으로부터 증발된 칼코겐과 추가적으로 소스로부터 공급된 칼코겐의 혼합물로부터 만들어진다.
- [0028] 셀레늄 증기 및 질소의 혼합물은 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물로서 이용될 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 목적은, 퍼니스가 상이한 온도를 가진 다수의 연속 섹션들로 분할되며, 다수의 연속 섹션들은 연속적인 퍼니스 채널에 의해 서로 연결되고, 입구부 섹션 및 출구부 섹션 사이에 서로 독립적으로 가열될 수 있는 추가적인 섹션들이 가열 존으로서 배열되며, 그 후 하나 이상의 섹션이 냉각 존으로서 배열되고, 섹션들을 연결시키는 퍼니스 채널에는, 하나의 섹션으로부터 개별적인 다음 섹션으로 빠른 속도로 상기 섹션들에 위치한 모든 기판의 단계적 및 동시적 운반을 위한 열적으로 그리고 기계적으로 낮은-질량의 운반 장치가 위치하며, 상기 퍼니스에 입구부 및 출구부 로크가 장착되는 장치에 의해 이루어진다.

- [0030] 또한, 입구부 섹션은 로크 유입 챔버로서 구현될 수 있고, 출구부 섹션은 출력 로크로서 구현될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 개발에서, 대기 압력이 퍼니스에서 존재해야 한다.
- [0032] 운반 장치는 그라파이트 롤러를 포함하고, 상기 롤러는 상기 퍼니스에 회전 가능하게 장착되며 상기 롤러 상에서 상기 기판이 상기 퍼니스 채널을 통해 중방향으로 세그먼트들에서 이동 가능하게(displaceably) 안내되며, 상기 기판의 공간 퍼치를 가진 운반 러그가 부수적으로 제공된, 이동 가능하며 회전 가능한 푸쉬 로드가 상기 롤러 사이에 장착되고, 운반 방향으로 볼 때 상기 운반 러그는 각각의 경우에 상기 기판의 트레일링 에지와 접촉하게 될 수 있으며, 기판의 리딩 에지(leading edge)는 브레이킹 목적을 위해 각각의 이전의 기판의 운반 러그와 접촉하게 될 수 있다.
- [0033] 운반 러그는 푸쉬 로드의 회전에 의해 접촉하게 될 수 있고, 운반 이동이 실행된 이후 기판과의 접촉으로부터 벗어난 위치로 피벗될 수 있다.
- [0034] 개별적인 세그먼트에서 기판의 잔류 기간은 동일하고 예를 들어 60초일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 추가적인 개발은, 퍼니스가 6개의 세그먼트들로 분할되고, 세그먼트들은 각각 연속적으로 더 높은 타겟 온도로 상이하게 온도 조절되며, 예정된 농도를 가진 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물은 가장 높은 타겟 온도를 가진 세그먼트에 위치함을 특징으로 한다.
- [0036] 기판에 대해서, 타겟 온도는 개별적인 세그먼트에서 그레이드되는데(graded), 예를 들어 150°C의 타겟 온도가 제 1 세그먼트에서 설정될 수 있고, 400°C의 타겟 온도가 이후의 세그먼트에서 설정될 수 있으며, 550°C의 타겟 온도가 다음 세그먼트에서 설정될 수 있다.
- [0037] 또한, 가장 높은 타겟 온도를 가진 세그먼트를 뒤따르는 세그먼트는 초과 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물을 방출하고 조절하기 위한 배출 가스 채널에 연결된다.
- [0038] 마지막으로, 입구부 및 출구부 로크는 가스 커튼을 포함하고, 이 가스 커튼은 퍼니스의 내부가 산소 및 수소에 대해서 충분하게 밀봉됨을 보장한다.
- [0039] 마지막으로, 본 발명의 목적은 기판 상에 CIGS층을 포함한 태양광 모듈에 의해 이루어지는데, 이 CIGS층은 금속 전구체층으로 제조된 기판을 제공하는 단계; 상기 금속 전구체층을 상기 금속 전구체층에 가해진 증기성 칼코겐과 함께 CIGS층으로 변환시키기 위해 각각의 경우에 550°C의 변환 온도까지 상이한 온도 변화도를 갖는 더 높은 타겟 온도로 다수의 단계에서 기판을 가열하는 단계에 의해 만들어진다.
- [0040] 냉각 단계는 예를 들어 대략 8-10°C/초의 냉각 속도에서 또는 계단-응답 함수로(in a step-response function) 실행될 수 있다.
- [0041] 온도 변화도는 세그먼트로부터 세그먼트로 변하는데, 이 경우 가열 속도는 이전 섹션에서 보다 제 2 섹션에서 대략 2배이고, 이후의 섹션에서 최종 반응 온도에 도달한다(the heating rate is approximately twice as high in the second section as in the preceding section and the succeeding section, in which the end and reaction temperature is reached).
- [0042] 본 발명에 따른 방법은 태양광 모듈의 더 높은 효율과 관련하여 CISG층의 특히 균일한 래티스 구조를 이룬다.
- [0043] 바람직하게, 증기성 셀레늄, 황, 텔루르, 이들 간의 화합물 또는 다른 물질과의 화합물 또는 이들의 혼합물이 칼코겐으로서 이용된다.
- [0044] 또한, 금속 전구체층은 구리, 인듐 및 갈륨을 포함한다.
- [0045] 본 발명은 금속층을 반도체층으로 변환하기 위한 가속된 방법을 구현한다.
- [0046] 금속층을 반도체층으로 변환하기 위한 프로세스는 온도 및 대기 압력에 의존한다고 알려져 왔다. 금속층의 반도체층으로의 변환과 같은 화학 반응은 온도 및 압력에 의한다고 일반적으로 알려져 있지만, 반응의 온도 의존성은 항상 이러한 문제에 대해서 이용되어 왔고, 이는 금속층의 반도체층으로의 변환과 관련하여 프로세스 압력을 전문가가 고려하지 않은, 즉 빠뜨리고 보는(overlooked) 것을 표시하는 것으로 간주될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 방법의 장점은 금속층에서 반도체층으로의 빠른 변환, 산업적 프로세스에서의 짧은 사이클 시간, 그리고 더 적은 설비의 필요성에 의한 낮은 자본 지출에 따른 더욱 비용 절감적인 제조이다.
- [0048] 본 발명은 원하는 기판에 대한 신규한 열적 프로세스에 관한 것이고, 이 경우 구리, 갈륨 및 인듐을 포함할 수

있는 금속층은 셀레늄 및/또는 황과 함께 반도체층으로 변환된다. 이러한 변환은 주위 또는 대기 압력에서 실 행된다.

[0049] 본 발명의 특별한 특징은 진공 하에서 작업하기 보다는 작업이 대기 조건 하에서 또는 증가된 프로세스 압력 하에서 수행된다는 것이고, 이에 의해 변환에 관련된 화학 반응의 속도는 상당히 증가된다.

실시예

[0063] 구리, 갈륨 또는 인듐을 포함할 수 있는 기판 상의 금속층을 반도체 CIGS 층(semiconducting CIGS layers)으로 열적 변환하기 위한 본 발명에 따른 방법은 예를 들어 머플 퍼니스(muffle furnace)와 같은 바람직한 퍼니스(1)에서 그 자체로 수행될 수 있고, 이는 이하의 전체 조건들을 만족시켜야 한다.

[0064] 퍼니스(1)는 가열 가능한 또는 냉각 가능한 세그먼트(S1...Sn)를 포함해야 하고, 이 중 가열 가능한 세그먼트(S1...Sn)는 적어도 부분적으로 빠른 가열 프로세스를 실행하는데 적절해야 한다.

[0065] 또한, 퍼니스(1)는 대기압 하에서 작동될 수 있어야만 하고 퍼니스에는 가스를 주입 및 방출하기 위한 적절한 장치가 제공되어야 한다.

[0066] 추가적인 중요한 전제 조건은 퍼니스의 전체 길이에 걸쳐 퍼니스(1)의 내부가 대부분 산소 그리고 적절하다면 수소 없이 일정하게 유지된다는 것을 보장하는 것이다.

[0067] 퍼니스(1)는 전체적으로 그라파이트로 만들어지고, 이중-벽의 높은-등급의 강 인클로저(enclosure)를 가지며, 도 1에 따르면 S1...S6의 6개의 연속적인 세그먼트로 나뉜다.

[0068] 퍼니스(1)의 내부를 산소 및 수소가 없는 채로 유지시키기 위해, 비활성 가스로 이루어진 가스 커튼의 형태의 로크(lock; 2, 3)가 입구부 및 출구부 상에 제공된다. 퍼니스(1)에서 산소 부분압은 어떠한 경우에서도 매우 낮게 유지되어야 한다. 로크(2, 3)는 동시에 기판(4)이 연속적인 방법으로 퍼니스(1)의 개별 세그먼트(S1...S6)를 통해 운반 장치(5)에 의해 운반되는 것을 가능하게 한다.

[0069] 도 3에 따른 운반 장치(5)는 퍼니스(1)에서 회전 가능하게 장착된 그라파이트 롤러(6)를 포함하고, 그 위에 기판(4)이 퍼니스(1)를 통해 종방향으로 단편으로(in segments) 푸쉬된다. 드라이브(미도시)를 갖추고 기판(4)의 공간 퍼치를 가진 운반 러그(7)가 부수적으로 제공된, 이동 가능한 그리고 회전 가능한 푸쉬 로드(8)는 이러한 목적을 위해 제공된다.

[0070] 동시에 모든 기판의 운반을 실행하기 위해, 각각의 운반 이동 이전에 운반 러그(7)는 윗방향으로 푸쉬 로드(8)의 회전에 의해 기판(4)과 맞물리게 되고, 모든 기판(4)은 동시에 가속된다. 각각의 운반 이동의 끝에서, 기판(4)이 브레이크되고, 이들의 선행 애지(leading edge)는 각각의 바로 이전의 기판(4)의 운반 러그(7)와 접촉하게 된다. 운반 이동이 실행된 이후, 운반 러그(7)는 다시 멀리 피벗되고(pivoted away), 그 후에 운반 로드(8)는 그 시작 위치로 다시 되돌아간다.

[0071] 개별 세그먼트(S1...Sn)에서 기판(4)의 잔류 기간은 각각의 경우에 동일하고 예를 들어 60초이다.

[0072] 퍼니스(1)의 내부에서 가스 안내는 퍼니스(1)에 제공된 또는 퍼니스에서 발생한 모든 가스 및 증기는 세그먼트(S1)로부터 이후의 세그먼트들(S2...Sn)를 통해 배출 가스 채널(9)로 안내된다. 반대 방향으로의 가스 운반은 배제된다.

[0073] 도 1에 따르면, 퍼니스(1)는 연속적인 퍼니스 채널을 통해 서로 연결된 6개의 세그먼트를 포함하고, 세그먼트(S1)는 대략 150°C의 내부 온도로 온도 조절되며, 이에 의해 세그먼트(1)로 유입된 기판(4)에 즉시 제 1 가열 프로세스가 행해진다. 이 세그먼트에서, 기판(4)의 운반과 함께 세그먼트(S1)로 비말동반된(entrained) 산소 및 수소는 세그먼트(S1)로부터 완전히 제거된다.

[0074] 다음 세그먼트(S2)에서, 기판들은 400°C의 온도로 가열되고, 이후의 세그먼트(S3)에서는 대략 500°C로 가열되며, 온도 변화도는 세그먼트로부터 세그먼트로 변하고, 이러한 방식으로 마지막으로 종료 때까지 이전의 섹션(S1)에서보다 제 2 섹션(S2)에서 (그리고 이후의 섹션(S3)에서) 대략 두 배로 높은 것과 같이 가열 속도는 상당히 높아지며 반응 온도는 550°C로 섹션(S4)에서 도달한다. 이러한 반응 온도는 이후의 섹션(S5)에서 유지된다.

[0075] 도 1은 섹션(S5)에 인접한 섹션(S6)을 도시하고, 수냉각의 형태로 활성 냉각 장치(14)가 도시되어 있다. 과도

하게 빠른 냉각의 경우에, 열적으로 유도된 문제들은 대면적 기판에서 일어날 수 있기 때문에, 섹션(S6)이전에 가열 없이 중간 섹션을 삽입하는 것이 가능할 수 있고, 또는 섹션(S6)의 냉각 장치를 생략하는 것이 가능할 수 있다.

- [0076] 이하에서 더욱 자세하게 설명될 것처럼, 구리, 갈륨 및 인듐으로 이루어진 금속 전구체층(10)은 이전에 제조된 기판(4) 상의 몰리브덴층 상에 위치한다.
- [0077] 이를 위해, 유리를 포함한 기판(4)에 먼저 스퍼터링에 의해 제 1 몰리브덴층이 제공되고, 이 층 위에 이후 복합체 타겟으로부터 구리/갈륨(CuGA)으로 이루어진 제 2 층이 스퍼터링 되며, 마지막으로 높은 진공 하에서 인듐 타겟으로부터 인듐으로 이루어진 제 3 층이 스퍼터링된다(도 1).
- [0078] 전구체층은 세그먼트(S3-S5)에서 반도체 CIGS 층으로 변환된다. 이 프로세스는 먼저 세그먼트(S3-S5)에서 550 °C의 온도와 예를 들어 증기가 많은 셀레늄과 같은 증기가 많은 칼코겐의 존재를 필요로 한다.
- [0079] 이를 위해, 예를 들어 기판(4)은 세그먼트(S3)에서 400°C 내지 약 500°C의 온도로 가열되고, 세그먼트(S4)에서 550°C 내지 600°C로 가열되며, 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물은 기판(4)의 표면으로 충분한 농도로 세그먼트(S3-S5)안으로 동시에 전달된다. 이러한 경우에, 금속 전구체층은 원하는 반도체 CIGS 층으로 갑자기 변환되고, 이후 과도한 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물은 배출 가스 채널(9)을 통해서 처분된다.
- [0080] 세그먼트(S1-S5)의 가열은 도 1에서 개략적으로 도시된 전기적 또는 다른 가열기(15)의 도움으로 외부적으로 실행될 수 있다. 퍼니스(1) 내에서, 가열은 이후 가열된 그라파이트 벽에 의해 실행되고, 세그먼트(S6)에서 또는 추가적인 세그먼트에서 냉각은 예를 들어 퍼니스 채널의 냉각된 그라파이트 벽에 의해 실행된다.
- [0081] 세그먼트(S3-S5)에서 필요한 칼코겐 농도를 만들기 위한 다양한 가능성성이 존재한다. 따라서, 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물은 추가적인 소스(12)로부터 제공될 수 있다. 다른 가능성은 퍼니스(1) 안으로의 유입 이전에 기판에 이미 증기-증착된 칼코겐층이 제공되는 것이고, 이는 이후 세그먼트(S2, S3)에서 증발하며 세그먼트(S4, S5)로 예를 들어 셀레늄 증기와 같은 칼코겐 증기(13)로서 퍼니스(1)에서 내부 가스 안내에 의해 전달되고, 이 경우 적절하다면 여전히 존재하는 잔류 칼코겐이 마지막으로 증발되고 유사하게 변환 프로세스를 위해 이용 가능하다.
- [0082] 변환 프로세스는 셀레늄 증기가 칼코겐으로서 이용되는 경우에 셀레늄 어닐링으로서 지칭된다. 대안적으로, 두 변형이 서로 조합될 수 있다. 기판으로부터 증발된 칼코겐의 농도가 불충분 하다면 추가적인 칼코겐 증기/캐리어 가스 혼합물은 동시에 세그먼트(S2, S3 또는 S3)로 유입될 수 있다(도 1).
- [0083] 세그먼트(S5)에서 예정된 잔류 기간, 일반적으로 60초 이후, 기판(4)은 추가적인 세그먼트(S6)로 푸쉬되고, 여기서 가능한 빠른 냉각이 냉각 장치(14)에 의해 실행되며, 이후 기판(4)은 로크를 통해서 방출되거나 또는 추가적인 세그먼트(S)로 푸쉬되고 거기로부터 100°C 미만의 온도로 로크를 통해 방출된다.
- [0084] 퍼니스(1)는 또한 6개를 넘는 세그먼트를 포함할 수 있고, 다른 온도 조건도 개별 세그먼트에서 설정/선택될 수 있으며, 500-600°C의 온도가 금속 전구체층이 원하는 CIGS 층으로 변환되려는 세그먼트에서 도달된다. 550°C의 온도는 여기서 최소이다.
- [0085] 퍼니스(1)에서의 압력은 예를 들어 1000hPa과 같이 대기 압력일 수 있다.
- [0086] 프로세스 제어에서 가장 중요한 것은 퍼니스 채널을 통해 세그먼트로부터 세그먼트로 퍼니스(1)를 통한 기판(4)의 운반 사이에서의 상호작용이다. 이 경우에, 반응 온도에 도달할 때 예를 들어 셀레늄 증기와 같은 충분한 증기성 칼코겐이 세그먼트(S4)에서 기판(4) 위의 퍼니스 대기에 존재한다. 이후 전구체층(10)의 인듐 및 구리/갈륨의 갑작스런 변환이 일어난다. 또한, 이는 각각의 세그먼트(S1-S6)가 어떠한 시간에서나 하나의 기판(4) 또는 서로 나란히 있는 다수의 기판을 구비함에 의해 이루어지고, 이는 퍼니스(1)의 준연속적(quasi-continuous) 작동으로 지정된다.

도면의 간단한 설명

- [0050] 본 발명은 예시적 실시예에 기초하여 이하에서 더욱 자세하게 설명될 것이다. 관련된 도면은 스케일에 맞게 도시된 것은 아니다.
- [0051] 도 1은 다수의 세그먼트로 나뉜 퍼니스의 개략도이고 기판의 단계적 운반에 적절하다.
- [0052] 도 2는 도 1에 따른 퍼니스의 개략적 상세도이다.

[0053] 도 3은 운반 장치의 개략적 평면도이다.

[0054] * 도면 부호 리스트

[0055] 1 퍼니스 2 입구측 유동 로크

[0056] 3 출구측 유동 로크 4 기판

[0057] 5 운반 장치 6 그라파이트 롤러

[0058] 7 운반 러그 8 푸쉬 로드

[0059] 9 배출 가스 채널 10 전구체충

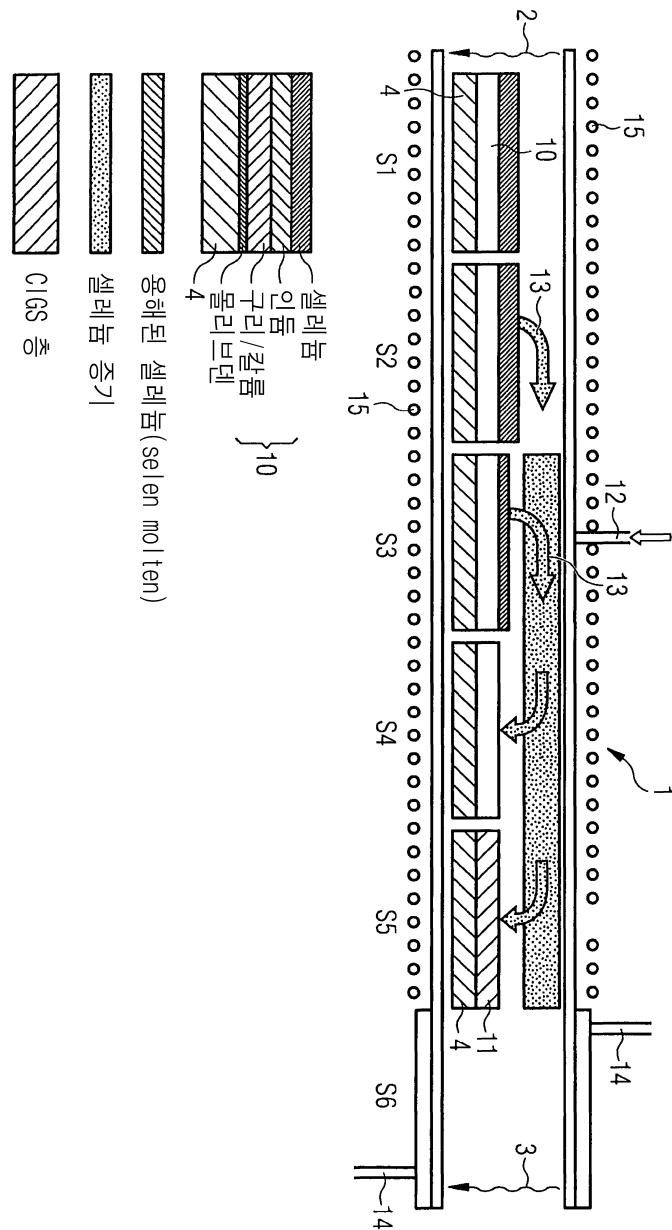
[0060] 11 CIGS충 12 소스

[0061] 13 칼코겐 증기 14 냉각 장치

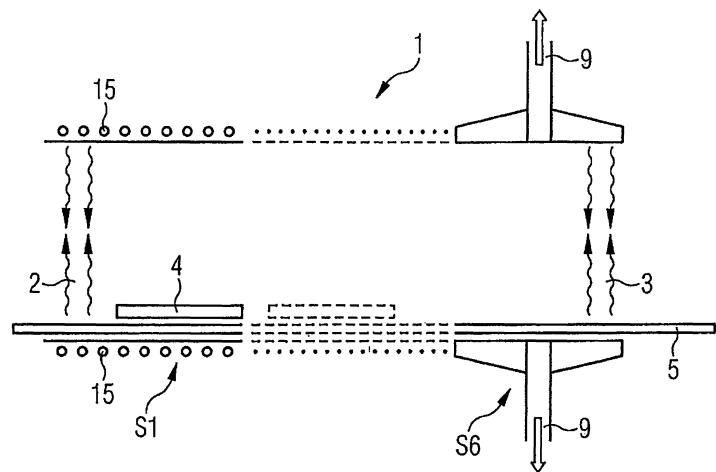
[0062] 15 가열기

도면

도면1



도면2



도면3

