

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-539679

(P2010-539679A)

(43) 公表日 平成22年12月16日 (2010. 12. 16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/203 (2006. 01)	H O 1 L 21/203 S	5 F 1 0 3
H O 1 L 31/04 (2006. 01)	H O 1 L 31/04 E	5 F 1 5 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-523359 (P2010-523359)	(71) 出願人	507399689
(86) (22) 出願日	平成20年9月11日 (2008. 9. 11)		セントロテルム・フォトヴォルテイクス・
(85) 翻訳文提出日	平成21年10月7日 (2009. 10. 7)		アクチエンゲゼルシャフト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/007466		ドイツ連邦共和国、8 9 1 4 3 ブラウボ
(87) 国際公開番号	W02009/033674		イレン、ヨハネス・シュミット・ストラー
(87) 国際公開日	平成21年3月19日 (2009. 3. 19)		セ、8
(31) 優先権主張番号	102007043051. 7	(74) 代理人	100069556
(32) 優先日	平成19年9月11日 (2007. 9. 11)		弁理士 江崎 光史
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100111486
(31) 優先権主張番号	102007047098. 5		弁理士 鍛冶澤 實
(32) 優先日	平成19年10月1日 (2007. 10. 1)	(74) 代理人	100139527
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 上西 克礼
(31) 優先権主張番号	102007047099. 3	(74) 代理人	100085774
(32) 優先日	平成19年10月1日 (2007. 10. 1)		弁理士 風間 弘志
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

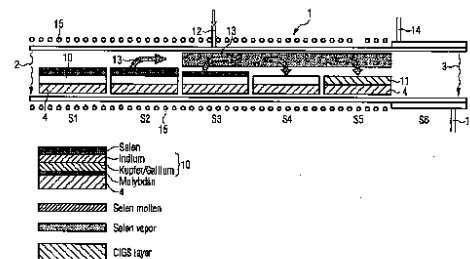
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属前駆体層を熱変換させて半導体層、およびまたソーラモジュールにする方法および装置

(57) 【要約】

本発明は、基板上の金属前駆体層を熱変換させて半導体層にする方法、およびまた、その方法を実施するおよび基板上にソーラモジュールを製造するための装置にも関する。任意の所望の基板上の金属前駆体層を半導体層に熱変換させるための促進されそして実現するのが簡単な速い方法、およびまた、その方法を実施しそしてソーラモジュールを高い効率で製造するために役に立つ装置も提示する。少なくとも金属前駆体層(10)によってあらかじめ調製した基板(4)を、複数の温度領域にセグメント化した炉(1)内で、複数の工程において大気圧で各々の場合に最終温度400 °C ~ 600 °Cまでの所定の温度に加熱しそして搬送ガスおよび蒸気状カルコゲンの混合物を含む雰囲気中で最終温度を維持しながら、半導体層に変換させる。

FIG 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも金属前駆体層(10)によってあらかじめ調製した基板(4)を、温度領域にセグメント化した炉(1)内で、複数の工程において圧力および大気周囲圧で各々の場合に最終温度400℃～600℃までの所定の温度に加熱しそして搬送ガスおよび蒸気状カルコゲンの混合物を含む雰囲気中で最終温度を維持しながら、半導体層に変換させる、ことを特徴とする基板上の金属前駆体層を半導体層に熱変換させる方法。

【請求項 2】

基板(4)を続いて少なくとも1工程で冷却して室温にする、ことを特徴とする請求項1記載の方法。

10

【請求項 3】

基板(4)をあらかじめ前駆体層(10)で調製しそして、その上に、カルコゲンの層で調製した後に、炉(1)の中に導入する、ことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 4】

カルコゲン層を、主にセレンを前駆体層(10)に蒸着することによって製造する、ことを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項 5】

前のプロセスにおいて、銅、インジウムおよびガリウムを連続してスパッタすることによって、前駆体層(10)を製造する、ことを特徴とする請求項1～4のいずれかーに記載方法。

20

【請求項 6】

高い真空下で、ガラスを含む基板(4)に、初めに第一モリブデン層をスパッタリングによって備え、次いで、該層の上に、複合ターゲットから銅/ガリウムで構成される第二層をそして、最終的に、インジウムターゲットからインジウムで構成される第三層をスパッタする、ことを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項 7】

基板(4)の加熱および前駆体層(10)のCIGS層への変換を、酸素および水素の不存在において行う、ことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 8】

基板(4)の冷却を、ステップ応答作用で行う、ことを特徴とする請求項1記載の方法。

30

【請求項 9】

基板(4)をセグメント化された炉(1)を通して段階的に輸送しそして各々の場合に、連続セグメント(S1...Sn)において加熱して一層高い温度にし、個々のセグメント(S1...Sn)における所定の滞留期間を同一にする、ことを特徴とする請求項1～8のいずれかーに記載の方法。

【請求項 10】

滞留期間が60秒である、ことを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項 11】

基板(4)を、セグメントにおいて室温から温度差を減少させながら最終のおよび反応温度まで加熱する、ことを特徴とする請求項9および10のいずれかーに記載の方法。

40

【請求項 12】

基板(4)を、セグメントにおいてセグメントからセグメントに変える温度勾配で加熱する、ことを特徴とする請求項11記載の方法。

【請求項 13】

基板(4)に、各々のセクションにおいてそれぞれの所望の温度へのステップ応答作用で加熱プロセスを施す、ことを特徴とする請求項11または12記載の方法。

【請求項 14】

加熱を、室温から150℃、400℃および500℃ - 600℃、または少なくとも550℃に段階的に行う、ことを特徴とする請求項1～13のいずれかーに記載の方法。

【請求項 15】

50

個々のセクションにおける次の一層高い温度への加熱を、各々の場合に、同一の期間にわたって行い、その期間は、60秒にすることができる、ことを特徴とする請求項1～14のいずれかーに記載の方法。

【請求項16】

変換プロセスの間炉(1)内で、大気圧、例えば1000hPaに設定する、ことを特徴とする請求項1～15のいずれかーに記載の方法。

【請求項17】

最も高いターゲット温度を有するセグメントにおいて、カルコゲン蒸気/搬送ガス混合物の混合物を基板の表面にわたってもたらし、ことを特徴とする請求項1～16のいずれかーに記載の方法。

10

【請求項18】

カルコゲン蒸気/搬送ガス混合物を源から供給する、ことを特徴とする請求項17記載の方法。

【請求項19】

カルコゲン蒸気/搬送ガス混合物が、前のセグメントにおいて基板から蒸発された蒸気状カルコゲンを含有する、ことを特徴とする請求項17記載の方法。

【請求項20】

カルコゲン蒸気/搬送ガス混合物を、基板(4)から前に蒸発されたカルコゲンおよび源から更に供給されるカルコゲン蒸気の混合物から製造する、ことを特徴とする請求項17記載の方法。

20

【請求項21】

セレン蒸気および窒素の混合物をカルコゲン蒸気/搬送ガス混合物として使用する、ことを特徴とする請求項1～20のいずれかーに記載の方法。

【請求項22】

炉(1)を、異なる温度領域を有する複数の連続セクション(S1...Sn)に分割し、それらを互いに、その場合、流入側セクション(S1)と流出側セクション(Sn)との間の連続炉流路によって接続し、互いに関係なく加熱することができる更なるセクションを加熱帯として配置しそして後に少なくとも1つのセクションを冷却域として配置し、セクション(S1...Sn)を接続する炉流路内に、セクション(S1...Sn)内に位置させた基板(4)すべてを1つのセクション(1...Sn)からそれぞれの次のセクション(S1...Sn)に特に高速で段階的におよび同時に輸送するための熱的におよび機械的に低い物質輸送手段(5)を位置させ、そして炉(1)に流入側ロックおよび流出側ロック(2、3)を備え付ける、ことを特徴とする炉内で方法を実施しそしてプロセス空間の入口および出口に流れロックを有する装置。

30

【請求項23】

流入側セクションをロック導入チャンバーとして具現しそして流出側セクションを排出ロックとして具現化する、ことを特徴とする請求項22記載の装置。

【請求項24】

周囲圧が炉(1)内に広がる、ことを特徴とする請求項23記載の装置。

【請求項25】

輸送手段(5)を、炉(1)内に回転自在に備え付けそしてその上で基板(4)をセグメントで置換可能に案内する縦方向に炉(1)を通して置換可能に案内するグラフィットローラーを含み、そして付随して基板(4)の間隔ピッチで輸送箱(7)を備えた置換可能なおよび回転自在な押し棒(8)をローラー(6)の間に備え付け、押し棒の輸送箱(7)は、輸送方向で見る通りに、各々の場合に、基板(4)の後縁へとかみ合わせる、ことを特徴とする請求項22記載の装置。

40

【請求項26】

輸送箱(7)は、押し棒(8)を回転させることによってかみ合わせることができそして、輸送移動を行った後に、基板(4)とのかみ合わせから離れた位置に旋回させることができる、ことを特徴とする請求項25記載の装置。

【請求項27】

50

個々のセグメントS1...Snにおける基板(4)の滞留期間が同一である、ことを特徴とする請求項22~26のいずれかに記載の装置。

【請求項28】

滞留期間が60秒である、ことを特徴とする請求項27記載の装置。

【請求項29】

炉(1)をさらに分割して6つのセグメント(S1...S6)にし、セグメント(S2...S4)を温度調整して異なる、それぞれ連続して高くなるターゲット温度にすることが可能であり、そして所定の濃度を有するカルコゲン蒸気/搬送ガス混合物を、最も高いターゲット温度を有するセグメント(S4)内に位置させる、ことを特徴とする請求項22~28のいずれかに記載の装置。

10

【請求項30】

基板(4)について、第一セグメント(S1)において、所望の温度150°Cを設定することができ、次に来るセグメント(S2)において、ターゲット温度およそ400°Cを設定することができ、そして次のセグメント(S3)において、ターゲット温度500°Cを設定することができそしてセグメント(S4)および(S5)において、ターゲット温度550°Cを設定することができる、ことを特徴とする請求項29記載の装置。

【請求項31】

最も高い所望の温度を有するセグメントの後のセグメント(S6)を、過剰のカルコゲン蒸気/搬送ガス混合物を排出するための排ガス流路(9)に接続する、ことを特徴とする請求項29および30のいずれかに記載の装置。

20

【請求項32】

流入側および流出側ロック(2、3)がガスカートンを含む、ことを特徴とする請求項22記載の装置。

【請求項33】

金属前駆体層によって調製した基板を提供し、基板を複数の段で、各々の場合に、異なる温度勾配で加熱して変換温度550°Cまで一層高いターゲット温度にして前駆体層に適用した蒸気状カルコゲンによって前駆体層を変換させてCIGS層にした後に、冷却することによって製造する、基板上にCIGS層を含む、ソーラモジュール。

【請求項34】

互いの中で蒸気状セレン、イオウ、テルル、それらの化合物または他の物質と共にまたはそれらの混合物をカルコゲンとして使用する、ことを特徴とする請求項30記載のソーラモジュール。

30

【請求項35】

金属前駆体層が銅、インジウムおよびガリウムを含有する、ことを特徴とする請求項30記載のソーラモジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板上の金属前駆体層を熱変換させて半導体層にする方法、およびまた、その方法を実施するおよび基板上にソーラモジュールを製造するための装置にも関する。

40

【背景技術】

【0002】

そのような変換可能な金属層は、また前駆体層とも呼ばれ、銅、ガリウムおよびインジウムを含有することができる。前駆体層は、ガラス基板にすることができる基板に、既知の技術を用いて、例えばスパッタリングによって適用することができる。半導体CIGS層(CIGS: セレン化銅インジウムガリウム)に変換させるために、互いの中でいわゆるカルコゲン、すなわちセレン、イオウ、テルルおよびそれらの化合物または他の物質と共にまたはそれらの混合物を、該層に供給しなければならない。該カルコゲンは、室温、すなわちおよそ20°Cで、物質の固体の状態を取りそしておよそ350°Cより高い温度で蒸発する。CIGS層を用いて調製されたそのようなガラス基板は、次いで、ブランクとして更に加工して

50

ソーラモジュールを形成し、これは、種々の接点接続および、適切な場合、不動態化、濾過層、等の適用を含むことができる。

【 0 0 0 3 】

良好な効率のために必須であるものは、前駆体層を面積にわたって同一の層厚さを有するCIGS層にできるだけ完全に交換させることである。

【 0 0 0 4 】

従来技術に従えば、減圧下か、さもなくば水素含有ガスを供給することによって大気条件下のいずれかで進行する、これらの調製された前駆体層を熱変換させて半導体層にする方法が開示された(EP 0 318 315 A2)が、立ち代わって、かかる方法は、非常に時間がかかりそして費用がかかる。代表的な変換温度は550 °Cである。

10

【 0 0 0 5 】

真空プロセスにおける問題は、長い変換時間(また工程所要時間とも呼ばれる)である。産業上の交換では、長い工程所要時間には、常に低い生産性が伴うことから、これは問題に至る。1つの解決策は、一方で、多くの機械を同時に使用することであろうが、これは、設備投資の点から見ると原価高を意味するか、さもなくば、他方で、プロセスを促進することを意味することになる。しかし、従来技術は、これに関して何ら指標をもたらない。

【 0 0 0 6 】

EP 0 662 247 B1は、銅、インジウムまたはガリウムのような金属によって調製された基板を不活性なプロセスガス中で加熱速度少なくとも10 °C/秒で加熱してプロセス温度少なくとも350 °Cにする、黄銅鉱半導体を基板上に製造する方法を開示した。プロセス温度を10秒~1時間の期間維持し、その間に、基板を成分銅、インジウムまたはガリウムに対して過剰の成分としてのイオウまたはセレンに暴露する。このために、被覆をカプセル封入という意味で、基板上の層建造物の上に5mmより短い間隔で位置させる。この場合は、イオウまたはセレンの分圧は、出発成分銅、インジウムまたはガリウムおよびイオウの化学量論的に精確な組成にわたって生成することになる分圧より高くに在る。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、その結果、任意の所望の基板上の金属層を半導体層に熱変換させるための促進されそして実現するのが簡単な速い方法、およびまた、その方法を実施しそしてソーラモジュールを高い効率で製造するのに役に立つために適した装置も提供することの目的をベースにする。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

これは、少なくとも金属前駆体層によってあらかじめ調製した基板を、異なる温度領域にセグメント化した炉内で、複数の工程において圧力および大気周囲圧で各々の場合に最終温度400 °C~600 °Cまでの所定の温度に加熱しそして搬送ガスおよび蒸気状カルコゲンの混合物を含む雰囲気中で最終温度を維持しながら、半導体層に変換させることによって導入において述べたタイプの方法を用いて達成される。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

基板を続いて少なくとも1工程で冷却して室温にする。

【 0 0 1 0 】

本発明の一つの開発では、基板をあらかじめ前駆体層で調製しそして、その上に、カルコゲンの層で調製した後に、炉の中に導入する。

【 0 0 1 1 】

このカルコゲン層は、セレンを前駆体層に蒸着することによって製造するのが好ましい。

【 0 0 1 2 】

50

本発明は、その上に、銅、インジウムおよびガリウムを連続してスパッタすることによって、前駆体層を製造することを特徴とする。

【0013】

このために、ガラスを含む基板に、高い真空下で初めに第一モリブデン層をスパッタリングによって備え、次いで、該層の上に、複合ターゲットから銅／ガリウム(CuGA)で構成される第二層をそして、最終的に、インジウムターゲットからインジウムで構成される第三層をスパッタする。

【0014】

その上に、基板の加熱および前駆体層の変換を、酸素および水素の不存在において、またはできるだけ低い酸素分圧で行う。

【0015】

金属前駆体層のCIGS層への変換を終結した後に、基板を、また、ステップ応答作用で冷却することもできる。

【0016】

本発明の更なる構成では、基板をセグメント化された炉を通して段階的に輸送しそして各々の場合に、連続セグメントにおいて加熱して一層高い温度にし、個々のセグメントにおける所定の滞留期間を同一にする。

【0017】

滞留期間は、60秒にすることができる。

【0018】

その上に、基板を、セグメントにおいて室温、すなわち周囲温度およそ20°Cから、温度差を減少させながら最終のおよび反応温度まで加熱し、温度勾配を、セグメントからセグメントに、加熱速度が第二セクションにおいて、前のセクションおよび後続セクションよりおよそ2倍高くなるように変え、最終のおよび反応温度に達する。

【0019】

代替りの方法として、加熱プロセスは、各々のセクションにおいてそれぞれの所望の温度へのステップ応答作用で行うことができる。

【0020】

加熱は、室温から150°C、400°Cおよび500°C - 600°Cに段階的に行うことができ、その場合、550°Cマークは、最終温度として超えてはならない。

【0021】

個々のセクションにおける加熱は、各々の場合に、同一の期間にわたって行い、その期間は、60秒にすることができる。

【0022】

基板を例えば冷却速度8°C/秒で冷却する。

【0023】

その上に、変換プロセスの間のプロセスチャンバー内の圧力は、大気圧、例えばおよそ1000hPaに設定することができる。

【0024】

本発明の更なる構成は、最も高いターゲット温度を有するセグメントにおいて、カルコゲン蒸気/搬送ガス混合物の混合物を基板の表面にわたってもたらすことを特徴とする。

【0025】

カルコゲン蒸気/搬送ガス混合物は、また、マッフル炉の外部の加熱された源から供給することもできる。

【0026】

代替りの方法として、カルコゲン蒸気/搬送ガス混合物は、前のセグメントにおいて基板から蒸発された蒸気状カルコゲンを含有することができる。

【0027】

本発明の特定の構成では、カルコゲン蒸気/搬送ガス混合物は、前のセグメントにおいて基板から蒸発されたカルコゲンおよび源から更に供給されるカルコゲン蒸気の混合物か

10

20

30

40

50

ら製造する。

【0028】

セレン蒸気および窒素の混合物をカルコゲン蒸気/搬送ガス混合物として使用することができる。

【0029】

本発明がベースとする目的は、また、炉を異なる温度領域を有する複数の連続セクションに分割し、それらを互いに、その場合、流入側セクションと流出側セクションとの間の連続炉流路によって接続し、互いに関係なく加熱することができる更なるセクションを加熱帯として配置しそして後に少なくとも1つのセクションを流出側セクションの直ぐ前に冷却域として配置し、これらのセクションを接続する炉流路内に、セクション炉流路内に位置させた基板すべてを一セクションからそれぞれの次のセクションに高速で段階的におよび同時に輸送するための熱的におよび機械的に低い物質輸送手段を位置させ、そして炉に流入側ロックおよび流出側ロックを備え付けることによって装置を用いても達成される。

10

【0030】

その上に、流入側セクションをロック導入チャンバーとして具現化することができそして流出側セクションを排出ロックとして具現化することができる。

【0031】

本発明の1つの開発では、周囲圧が炉内に広がるべきである。

【0032】

輸送手段は、炉内に回転自在に備え付けそしてその上で基板をセグメントで縦方向に炉流路を通して置換可能に案内するグラフィトロラーを含み、そしてグラフィトロラーでは、付随して基板の間隔ピッチで輸送箱を備えた置換可能なおよび回転自在な押し棒をローラーの間に装備し、押し棒の輸送箱は、輸送方向で見る通りに、各々の場合に、基板の後縁とのかみ合わせに取り入れることができ、ブレーキを掛ける目的で基板の前縁をそれぞれの前の基板の輸送箱とかみ合わせに取り入れることが可能である。

20

【0033】

輸送箱は、押し棒を回転させることによってかみ合わせに取り入れることができそして、輸送移動を行った後に、基板とのかみ合わせから離れた位置に旋回させることができる。

30

【0034】

個々のセグメントにおける基板の滞留期間は、同一でありそして例えば60秒にすることができる。

【0035】

本発明の更なる開発は、炉をさらに分割して6つのセグメントにし、セグメントを温度調整して異なる、それぞれ連続して高くなるターゲット温度にすることが可能であり、そして所定の濃度を有するカルコゲン蒸気/搬送ガス混合物を、最も高いターゲット温度を有するセグメント内に位置させることを特徴とする。

【0036】

ターゲット温度は、個々のセグメントにおいて、基板について、第一セグメントにおいて、ターゲット温度例えば150°Cを設定することができ、次に来るセグメントにおいて、ターゲット温度400°Cを設定することができ、そして次のセグメントにおいて、ターゲット温度550°Cを設定することができるよう勾配を付ける。

40

【0037】

その上に、最も高いターゲット温度を有するセグメントの後のセグメントを、過剰のカルコゲン蒸気/搬送ガス混合物を排出しそして状態調節するための排ガス流路に接続する。

【0038】

最終的に、流入側ロックおよび流出側ロックは、炉の内部を酸素および水素に関して十分にふさぐことをを確実にするガスカートンを含む。

50

【 0 0 3 9 】

最終的に、本発明がベースとする目的は、また、金属前駆体層によって調製した基板を提供し、基板を複数の段で、各々の場合に、変換温度550°Cまで異なる温度勾配で加熱して一層高いターゲット温度にして前駆体層に適用する蒸気状カルコゲンによって前駆体層を変換させてCIGS層にした後に、急速に冷却することによって製造する、基板上にCIGS層を含む、ソーラモジュールによって達成される。

【 0 0 4 0 】

急速な冷却は、ステップ応答作用においてまたは冷却速度およそ8-10°C/秒で行うことができる。

【 0 0 4 1 】

温度勾配は、セグメントからセグメントに、加熱速度が第二セクションにおいて、前のセクションおよび後続セクションよりおよそ2倍高くなるように変え、最終のおよび反応温度に達する。

【 0 0 4 2 】

本発明に従う方法は、ソーラモジュールの一層高い効率と関連して、CIGS層の特に均一な格子構造を達成する。

【 0 0 4 3 】

互いの中で蒸気状セレン、イオウ、テルル、それらの化合物または他の物質と共にまたはそれらの混合物をカルコゲンとして使用するのが好ましい。

【 0 0 4 4 】

その上に、金属前駆体層は、銅、インジウムおよびガリウムを含有する。

【 0 0 4 5 】

本発明は、金属層を半導体層に変換させる加速法を実現する。

【 0 0 4 6 】

金属層を半導体層に変換させるプロセスは、温度および周囲圧の両方に依存することが示された。化学反応 - 金属層の半導体性半導体層への変換がそのような化学反応である - が、温度および圧力の関数であることは、一般に知られているとはいえ、反応の温度依存性は、常に従来本問題について利用されてきており、このことは、金属層の半導体性半導体層への変換に関しては、専門家がプロセス圧力の変化を考慮に入れてこなかった、すなわち見過ごしてきた現れと見なすことができる。

【 0 0 4 7 】

本方法の利点は、金属層の半導体性半導体層への一層速い変換、産業プロセスにおける一層短いサイクル時間および設備投資の低下は、必要とされる設備が少なくなるおかげで生じるので、一層費用効率が低い製造である。

【 0 0 4 8 】

本発明は、銅、ガリウムおよびインジウムを含有することができる金属層を、セレンおよび/またはイオウによって半導体性半導体層に変換させる、任意の所望の基板についての新規な熱プロセスに関する。変換は、周囲圧または大気圧において行う。

【 0 0 4 9 】

本発明の特殊な特徴は、減圧下で作業するよりもむしろ、作業を大気条件下で、または増大したプロセス圧力下で行い、それによって、変換にかかわる化学反応の速度を相当に増大させることである。

【 0 0 5 0 】

本発明を、典型的な実施態様に基づいて、さらに詳細に下記に説明することにする。関連した図面において：

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 1 】

【 図 1 】 複数のセグメントに分割しおよび基板を段階的に輸送するために適した炉の略図を示す。

【 図 2 】 図 1 に従う炉を概略的に例示する詳細を示す。

10

20

30

40

50

【図3】輸送手段の略平面図を示す。

【0052】

基板上の銅、ガリウムまたはインジウムを含有することができる金属層を半導体CIGS層に熱変換させる本発明に従う方法は、それ自体下記的前提条件を満足させなければならない任意の所望の炉1、例えばマッフル炉内で行うことができる。

【0053】

炉1は、加熱可能なまたは冷却可能なセグメントS1...Snを含まなければならない、それらの内の加熱可能なセグメントS1...Snは、少なくとも一部分において、速い熱プロセスを実施するために適していなければならない。

【0054】

その上に、炉1は、大気圧下で動作させることができなければならないそしてガスを送り込みそして排出するための適した手段を備えなければならない。

【0055】

更なる重要な前提条件は、炉1の内部を、その長さ全体にわたって、常に主に無酸素のおよび、適切な場合、また無水素の状態に保つことを確実にするように気を付けることである。

【0056】

炉1は、全体に、グラファイトで構成され、二重壁の高級スチール囲いを有しそして、図1に従えば、さらに分割して6つの連続セグメントS1...S6にする。

【0057】

炉1の内部を無酸素および無水素の状態に保つために、不活性なガスで構成されるガスカートの形のロック2、3を流入側および流出側に設ける。炉1内の酸素分圧は、いずれにしても、極めて低い状態に保たなければならない。ロック2、3は、同時に、基板4を、輸送手段5を用いて、炉1の個々のセグメントS1...S6を通して連続方法で輸送することを可能にする。

【0058】

図3に従う輸送手段5は、炉1内に回転自在に備え付けそしてその上に基板4をセグメントで縦方向に炉1を通して押し付けるグラファイトローラー6を含むことができる。付随して基板4の間隔ピッチで輸送箱7を備えおよび駆動(例示せず)を備え付けた置換可能なおよび回転自在な押し棒8をこの目的に提供する。

【0059】

基板4すべてを同時に輸送することを実施するために、輸送箱7を、各々の輸送移動の前に、押し棒8を上へ向かって回転させることによって基板4とかみ合わせそして基板4すべてを同時に加速させる。各々の輸送移動の最後に、基板4にブレーキをかけ、それらの前縁は、それぞれの前の基板4の輸送箱7とかみ合う。輸送移動を行なった後に、輸送箱7を再び旋回させて離すと直ぐ輸送棒8は、再びその出発位置に戻される。

【0060】

個々のセグメントS1...Snにおける基板4の滞留期間は、各々の場合に、同一でありそして例えば60秒である。

【0061】

炉1の内部で案内するガスは、炉1に供給されるまたは後者で生じるガスおよび蒸気すべてを、セグメントS1から次のセグメントS2...Snを経て排ガス流路9に案内するように設定する。反対方向のガス輸送は、排除される。

【0062】

図1に従えば、炉1は、連続炉流路を経て互いに接続される6つのセグメントを収容し、セグメントS1を温度調整して内部温度およそ150°Cにし、それでセグメントS1に導入する基板4に直ぐに第一加熱プロセスを施すようにする。このセグメントでは、基板4を輸送することによりセグメントS1の中に同伴される酸素および水素もまたセグメントS1から完全に除く。

【0063】

10

20

30

40

50

次のセグメントS2では、基板を加熱して温度400 °Cにし、そして続くセグメントS3ではおよそ500 °Cにし、温度勾配をセグメントからセグメントに、加熱速度が、前のセクションS1および後続セクションS3に比べて、第二セクションS2において相当に高く、例えばおよそ2倍高くなり、最終的に、最後のおよび反応温度がセクション4において550 °Cに達するように変える。この反応温度を後続セクションS5において維持する。

【0064】

図1は、セクションS5に隣接してセクションS6を例示し、セクションS6は、水冷の形の能動冷却手段14によって例示する。極度に急速な冷却の場合には、大面積基板によって、熱的に誘発される問題が起こり得るので、また、セクション6の前に加熱しない中間セクションを挿入するかまたはセクション6の冷却手段を省くことも可能である。

10

【0065】

下記にさらに詳細に説明するように、銅、ガリウムおよびインジウムで構成される金属前駆体層10を、あらかじめ調製した基板4の上のモリブデン層上に位置させる。

【0066】

このために、ガラスを含む基板4に、高い真空下で、初めにスパッタリングによって第一モリブデン層を備え、次いで、該層に複合ターゲットからの銅/ガリウム(CuGA)で構成される第二の層をそして、最終的に、インジウムターゲットからのインジウムで構成される第三層をスパッタする(図1)。

【0067】

セグメントS3-S5において、前駆体層を半導体CIGS層に変換させる。このプロセスは、初めに、セグメントS3-S5において温度 550 °C、および蒸気状カルコゲン、例えば蒸気状セレンの存在を必要とする。

20

【0068】

このために、例として、セグメントS3において、基板4を、400 °Cから加熱しておよそ500 °CにしそしてセグメントS4において、550 °C - 600 °Cにしそしてカルコゲン蒸気/搬送ガス混合物を同時に十分な濃度 でセグメントS3-S5内の基板4の表面に導く。この場合は、金属前駆体層を突然に所望の半導体CIGS層に変換させ、その後、過剰のカルコゲン蒸気/搬送ガス混合物を排ガス流路9を経て処理する。

【0069】

セグメントS1-S5の加熱は、図1に概略的に例示する電気加熱または他の加熱15の助けを借りて外部から行うことができる。炉1内部で、次いで、加熱を、加熱したグラファイト壁によって、またはセグメントS6において、または更なるセグメントにおいて行い、冷却を、例えば、炉流路の冷却したグラファイト壁によって行う。

30

【0070】

セグメントS3-S5において、必要なカルコゲン濃度を製造するための可能性は種々ある。すなわち、カルコゲン蒸気/搬送ガス混合物を更なる源12から提供することができる。別の可能性は、基板に、炉1の中に導入する前に、すでに蒸着したカルコゲン層を備えておき、それが、次いで、セグメントS2およびS3において蒸発しそして炉1内でカルコゲン蒸気13として案内する内部ガス、例えばセレン蒸気を用いて、セグメントS4、およびS5の中に導き、そこで、適切な場合、依然最終的に存在する残留カルコゲンが蒸発しそして同様にそこで変換プロセスに利用可能である。

40

【0071】

セレン蒸気をカルコゲンとして使用する場合に、変換プロセスは、セレンアニーリングと呼ばれる。代替りの方法として、また、2つの変法を互いに組み合わせることもできる。基板から蒸発したカルコゲンの濃度が十分であるならば、更なるカルコゲン蒸気/搬送ガス混合物を同時にセグメントS2、S3またはS3の中に導入することができる(図1)。

【0072】

セグメントS5内での所定の滞留期間、一般に60秒の後に、基板4 を更なるセグメントS6に押し込み、その中で、冷却手段14によって、できるだけ急速な冷却を行うと直ぐ、基板4を、次いで、ロックを通して排出するかまたは更なるセグメントSに押し込みそしてそ

50

こからロックを通して100 °Cより低い温度で排出する。

【 0 0 7 3 】

金属前駆体層を所望のCIGS層に変換させることを意図するセグメントにおいて温度500-600 °Cに達しさえすれば、炉1が、また、6つより多いセグメントを収容することができること、および個々のセグメントにおいて、他の温度規定もまた設定する/選ぶことができることは言うまでもない。ここで、温度550 °Cが最低である。

【 0 0 7 4 】

炉1内の圧力は、周囲圧、例えば1000 hPaにすることができる。

【 0 0 7 5 】

プロセス制御について大事なことは、基板4を炉流路を通してセグメントからセグメントに炉1を通して輸送する間の相互作用である。この場合は、反応温度に達する時に、セグメントS4において、基板4より上の炉雰囲気内に、十分な蒸気状カルコゲン、例えばセレン蒸気、が存在することを確実にしなければならない。そのときにだけ、前駆体層10の銅 / ガリウムおよびインジウムのCIGSへの突然の変換が行われることができる。これは、また、各々のセグメントS1-S6に、任意の時間に、1つの基板4または互いに一緒になった複数の基板を備え付けることによって達成され、それで、これを、炉1の準連続の(quasi-continuous) 作動と表示することができるようになる。

10

【 符号の説明 】

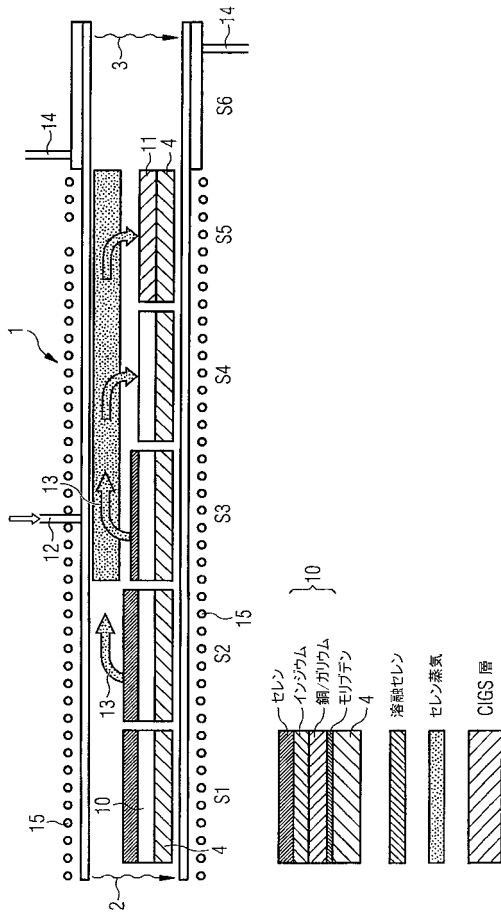
【 0 0 7 6 】

- 1 炉
- 2 流入側流れロック
- 3 流出側流れロック
- 4 基板
- 5 輸送手段
- 6 グラファイトローラー
- 7 輸送箱
- 8 押し棒
- 9 排ガス流路
- 10 前駆体層
- 11 CIGS層
- 12 源
- 13 カルコゲン蒸気
- 14 冷却手段
- 15 加熱

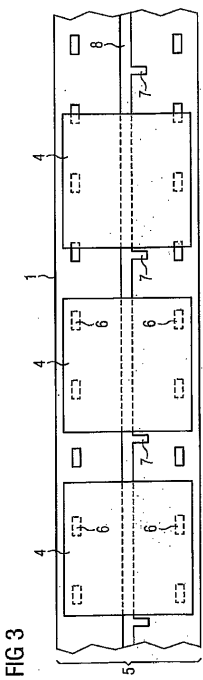
20

30

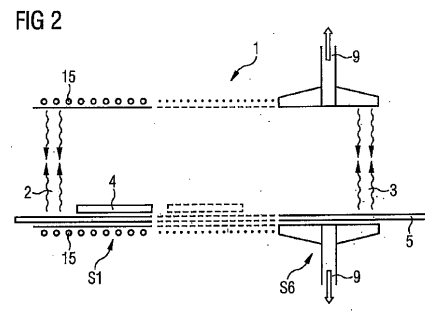
【図 1】



【図 3】



【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/007466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C14/06 C23C14/56 C23C14/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001 049432 A (SONY CORP) 20 February 2001 (2001-02-20) abstract; figures 1,2,4,5	22-32
X	EP 1 424 735 A (HONDA MOTOR CO LTD [JP]) 2 June 2004 (2004-06-02) claims 1-5; figures 1,5,6	33-35
X	WO 2005/086238 A (SOLIBRO AB [SE]; STOLT LARS [SE]; KESSLER JOHN [FR]) 15 September 2005 (2005-09-15) the whole document	33-35
P, X	WO 2008/085604 A (SOLOPOWER INC [US]; BASOL BULENT M [US]) 17 July 2008 (2008-07-17) the whole document	1-35

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 2009

Date of mailing of the international search report

20/03/2009

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lavéant, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

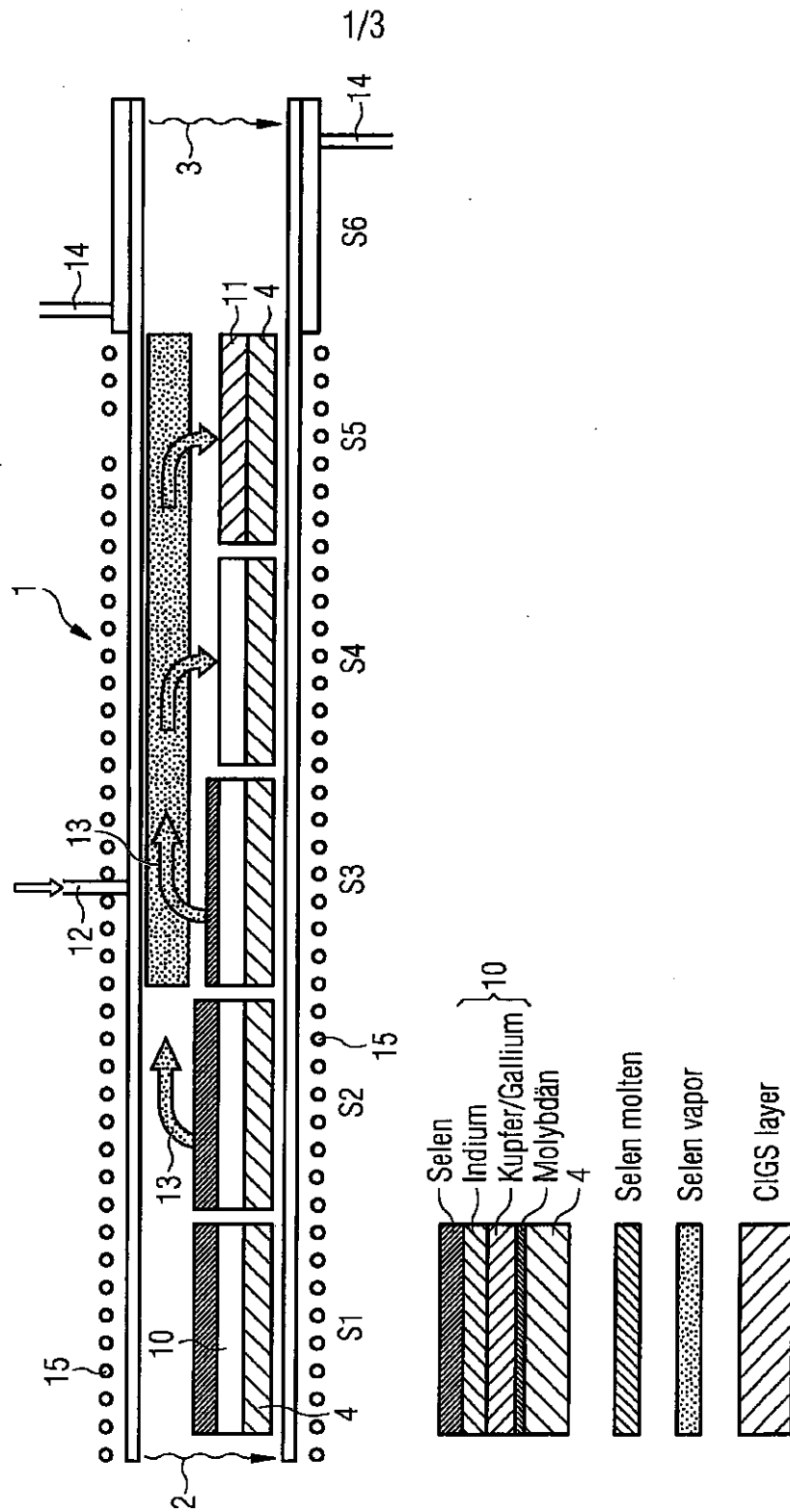
PCT/EP2008/007466

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001049432	A	20-02-2001	NONE	
EP 1424735	A	02-06-2004	WO 03005456 A1 JP 3811825 B2 US 2005006221 A1	16-01-2003 23-08-2006 13-01-2005
WO 2005086238	A	15-09-2005	AU 2005219926 A1 CN 1950952 A EP 1721339 A1 JP 2007527121 T KR 20070015538 A US 2008254202 A1	15-09-2005 18-04-2007 15-11-2006 20-09-2007 05-02-2007 16-10-2008
WO 2008085604	A	17-07-2008	NONE	

WO 2009/033674

PCT/EP2008/007466

FIG 1



ERSATZBLATT (REGEL 26)

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 102007048204.5

(32)優先日 平成19年10月8日(2007.10.8)

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100164781

弁理士 虎山 一郎

(72)発明者 シュミット・ディーター

ドイツ連邦共和国、7 2 7 6 4 ロイトリンゲン、ウーラントストラッセ、3 5

(72)発明者 レンツ・ラインハルト

ドイツ連邦共和国、8 9 1 4 3 ブラウボイレン、パイ・デル・ヒューレ、4

(72)発明者 ハルトゥンク・ローベルト・ミヒャエル

ドイツ連邦共和国、8 9 1 4 3 ブラウボイレン、クロイツレンダーヴェーク、1 2

Fターム(参考) 5F103 AA01 AA08 DD30 HH04 LL04 PP03 RR08

5F151 AA10 CB15 CB24 CB29 FA06 FA13 GA03