

(52) CPC특허분류

H01L 22/30 (2013.01)

G01N 2223/611 (2013.01)

G01N 2223/645 (2013.01)

Y02E 10/50 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

박막 태양 전지들을 생산하기 위한 층 구조 (1)의 제조 방법으로서,

-캐리어 기관 (2)을 제공하는 단계,

-캐리어 기관 (2) 상에 후면 전극층 (3)을 증착하는 단계,

-적어도 하나의 후면전극층이없는 영역 (5)을 생성하는 단계,

-측정층 (4)이 상기 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역 (5) 위에 위치하도록 상기 후면 전극층 (3) 위에 측정층 (4)을 생성하는 단계-여기서 측정층 (4)은 광활성 흡수층 (4) 또는 광활성 흡수층 (4)의 전구체 층이고-,

-상기 후면 전극층 (3)의 상기 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역 (5) 위에 위치한 상기 측정층 (4)의 영역 (9)에서 상기 측정층 (4)의 적어도 하나의 성분의 양 또는 상대적인 비율을 결정하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역 (5)은 상기 후면 전극층 (3)을 디코팅함으로써 생성되는, 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역 (5)은 습식 화학 에칭 또는 레이저 어블레이션에 의해 생성되는, 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역 (5)은 1 내지 1000, 특히 1 내지 500 피코 초의 펄스 지속 시간을 갖는 펄스 레이저 빔에 의해 디코팅되는, 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역 (5)의 가장 긴 치수는 최대 크기가 10mm, 특히 최대 크기가 5mm를 갖는, 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 후면전극층이없는 영역 (5)들이 생성되는, 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 후면전극층이없는 영역 (5)들은 상기 측정층 (4)을 증착하기 위한 상기 캐리어 기관 (2)의 이송 방향을 따라 배열되는, 제조 방법.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 상기 후면전극층이없는 영역 (5)들은 상기 측정층 (4)을 증착하기 위한 상기 캐리어 기관 (2)의 운송 방향에 횡 방향으로 배열되는, 제조 방법.

청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 후면전극층이없는 영역 (5)들은 서로 근처, 특히 균일하게 분포된 하나 또는 복수의 행으로 배열되는, 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 무코팅 (coating-free) 영역 (5)은 완전한 디코팅을 위해 제공된 캐리어 기판 (2)의 에지 영역 (8)에 배열되는, 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 무코팅 영역 (5)은 광전 에너지 생성을 위해 제공된 상기 캐리어 기판 (2)의 영역 (7)에 배치되는, 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 동일한 성분이 측정층 (4) 및 후면 전극층 (3)에 포함되는, 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 측정층 (4)은 특히 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$, $Cu(In,Ga,Al)(S,Se)_2$, $CuInSe_2$, $CuInS_2$, $Cu(In,Ga)Se_2$ 및 $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ 중에서 선택된 켈코피라이트 화합물 반도체 및/또는 케스트라이트 화합물 반도체 (CZTS) 또는 켈코피라이트 화합물 반도체의 전구체 층 및/또는 케스트라이트 화합물 반도체의 전구체 층을 포함하고 상기 후면 전극층(3)은 Cu 및/또는 Zn을 함유하는, 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 측정층 (4)의 재료가 열적으로 변환되고, 측정층 (4)의 적어도 하나의 성분의 양 또는 상대적 값이 측정층 (4)의 열 변환 전에 결정되는, 제조 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 방법을 사용하여 제조된 박막 태양 모듈.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 박막 태양 모듈 제조 분야에 속해 있으며, 직렬 연결되고 집적된 박막 태양 전지들 생산을 위한 층 구조 (layer structure)를 제조하는 방법 및 본 발명에 따른 방법을 사용하여 제조된 박막 태양 모듈에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 햇빛을 전기 에너지로 직접 변환하기 위한 태양 전지는 잘 알려져 있다. "박막 태양 전지"라는 용어는 적절한 기계적 안정성을 위해 캐리어 기판을 필요로 하는 단지 수 마이크로미터 두께를 갖는 층 시스템을 지칭한다. 공지된 캐리어 기판은 유리, 플라스틱 (폴리머) 또는 금속 및 캔으로 제조되며, 각각의 층 두께 및 특정 재료 특성에 따라 강성 플레이트 또는 가요성 필름으로 설계될 수 있다. 캐리어 기판은 광 입사를 향하거나 (superstrate configuration, 상위기판구성) 또는 광 입사로부터 멀어 질 수 있다(substrate configuration, 하위기판구성).

[0003] 광활성 반도체층 (흡수층)의 재료는 입사 태양 스펙트럼이 최대한 이용되도록 선택된다. 물리적 특성 및 기술적 취급 특성으로 인해, 켈코피라이트 (chalcopyrite) 유형 (구리 인듐 / 갈륨 셀파이드 / 셀레나이드) 및 케스트라이트 (kesterite) 유형 (구리 아연 주석 셀포셀레나이드)의 화합물 반도체는 박막 태양 전지에 특히 적합하다.

[0004] 박막 태양 전지의 생산에서 중요한 측면은 흡수층의 화학량론, 즉 포함되는 원소의 유형 및 양에 기초한 흡수층의 조성을 엄격하게 준수하다는 것이다. 이것이 박막 태양 전지의 효율 및 다른 물리적 특성에 실질적으로 영향을 미치기 때문이다. 결과적으로, 연속해서 생산할 때, 특정 품질 요구 사항이 충족되어야 한다면 흡수층의 조

성의 변동이 감지된다는 문제가 있다.

[0005] 흡수층에서 원소들의 상대적인 비율은 이 목적을 위해 주로 사용되는 과장 분산형 X-선 분광법 (WDX) 또는 에너지 분산형 X-선 분광법 (EDX)을 갖는 X-선 분광법에 의해 결정될 수 있다. 이들 방법에서, 예를 들어 전자에 의한 충격 또는 X-선 조사의 결과로서 흡수층에 의해 방출된 원소들의 특징적인 X-선 방사선은 정성적 및 정량적으로 또는 함유된 원소들의 상대적인 비율에 의해 검출되고 분석된다. 그러나, 실제로, 흡수층 원소의 측정된 값은 동일한 성분으로부터 유래된 후면 전극층으로부터의 신호에 의해 왜곡되는 것으로 입증되었다. 예를 들어, 켈코파이라이트 화합물 반도체의 경우, 구리 (Cu)가 후면 전극층에 포함되는 경우 흡수층에 있는 구리 (Cu)에 대한 신호는 후면 전극층으로부터의 신호에 의해 왜곡된다. 이는 흡수층의 조성이 공정 제어에서 적절한 정밀도로 결정될 수 없기 때문에 불리하다.

[0006] 후면 전극층의 효과는, 예를 들어, 후면 전극층의 예상된 신호에 대응하여, 흡수층의 특정 원소에 대한 신호로부터 일정한 값이 차감되는 것으로 고려되었다. 그러나, 이것은 제한적으로만 가능한데, 예를 들어, 켈코파이라이트 흡수층의 구리 (Cu), 인듐 (In) 및 갈륨 (Ga)의 함량에 대한 엄격한 사양으로 인해 측정의 정확성에 대한 요구 사항이 상대적으로 높고 후면 전극층의 비균질성에 의해 그 정확도가 이미 상당히 감소되기 때문이다. 예를 들어 갈륨 (Ga) 대 인듐 (In) 및 갈륨 (Ga) 원소의 비율, 즉 $Ga / (In + Ga)$ 의 비율을 측정하고 구리 (Cu) 대 인듐 (In) 및 갈륨 (Ga)의 비율에 대해, 즉 $Cu / (In + Ga)$ 에 대해 간접 측정으로 사용하는 것도 고려될 수 있다. 일반적으로 말해서 Ga의 상대적 함량, 즉 $Ga / (Cu + Ga)$ 은 사용되는 Cu / Ga 타겟에서 일정하다.

[0007] 실제로, 타겟 조성에 변동이 있고 사용된 도핑 물질의 양이 원하는 타겟 값을 변화시켜 전체적으로 정확도가 감소된다. 실제로는, 예를 들어, EDX X-선 분광법을 사용하여 검출된 Ga 강도가 비교적 낮다는 것이 더 복잡한 문제이다.

[0008] 매우 높은 정확도로 흡수층의 조성을 시험하기 위해서는 궁극적으로 소위 "위트니스 글라스 (witness glasses)"가 생성되어야 한다. 즉, 흡수층만 제공되고 후면 전극층은 제공되지 않는 별도의 기관들이 생성되어야 한다. 그러나, 한편으로, 이는 생산 비용을 증가시키는 결과가 초래되고, 적어도 자동화된 연속 생산에서 인라인 생산 시스템의 경우에는, 많은 노력으로만 가능하다. 또한, 사용하기 위해 제공된 캐리어 기관들은 개별적으로 시험되지 않아서 원칙적으로는 이러한 캐리어 기관의 흡수층이 원하는 조성을 갖고 있다는 것은 보장될 수 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 대조적으로, 본 발명의 목적은 흡수층의 조성을 신뢰성 있고 정확하게 제어할 수 있게 하는 직렬 연결되고 집적된 박막 태양 전지의 제조를 위한 층 구조를 제조하는 방법을 이용 가능하게 하는 것이다. 이 방법은 박막 태양 모듈의 자동화된 연속 생산에 사용할 수 있어야 하며 가능한 적은 불량으로 박막 태양 모듈을 경제적으로 생산할 수 있어야 한다. 이들 및 다른 목적들은 독립항의 특징을 갖는 층 구조를 생성하는 방법에 의해 본 발명의 제안에 따라 달성된다. 본 발명의 유리한 실시예는 종속항들의 특징들을 통해 나타난다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따른 방법은 직렬 연결되고 집적된 박막 집적 태양 전지들의 제조를 위한 층 구조를 생성하는 역할을 한다. 그것은 반드시 지시된 순서로 수행될 필요는 없지만, 향후 보여주는 순서로 수행될 수 있는 다수의 단계를 포함한다.

[0011] 따라서, 우선, 이 목적에 적합한 임의의 재료로 제조될 수 있는 캐리어 기관이 준비된다. 캐리어 물질은 특히 유리, 금속, 플라스틱 또는 세라믹으로 제조될 수 있다. 바람직하게는, 투명한 유리 또는 플라스틱 기관이 사용된다.

[0012] 그 후, 후면 전극층, 즉 박막 태양 전지의 후면 전극들이 패터닝에 의해 형성되는, 전기 전도성 물질로 만들어진 층이 캐리어 기관 상에 증착된다. 후면 전극층은 광의 입사로부터 멀어지도록 광활성층 면 상에 배열된다.

[0013] 그리고, 후면 전극층의 후면전극층이없는 영역 (rear-electrode-layer-free region)이 적어도 하나 만들어진다. 후면전극층이없는 영역이란 후면 전극층의 하나의 영역 또는 섹션이며, 여기에는 상기 후면전극층이없는 부분의 물질은 존재하지 않는다. 각각의 후면전극층이없는 영역은 후면 전극층의 재료에 의해 적어도 부분적으로, 특히 완전하게 둘러싸여 있다. 즉, 각각의 후면전극층이없는 영역은 후면 전극층의 리세스 (recess) 또는 불연속적인

형태로 구현된다. 본 발명의 맥락에서, 후술할 측정층 (measurement layer)의 적어도 하나의 성분 (원소)의 양 또는 상대적 비율을 측정하는 것이 잔류물에 의해 심각하게 손상되지 않는 한, 후면 전극층의 잔류물이 여전히 후면전극층이없는 영역에 있을 수 있다. 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역은 예를 들어 후면 전극층의 증착 시 마스크에 의해 생성될 수 있다. 바람직하게는, 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역은 디코팅 (decoating), 즉 후면 전극층의 증착 후 후속 제거에 의해 생성된다. 이것은 예를 들어 습식 화학 에칭에 의해 수행될 수 있다. 바람직하게는, 디코팅은 특히 레이저 펄스들이 사용되는 레이저 어블레이션 (ablation)에 의해 수행된다. 레이저 어블레이션에 의해, 후면전극층이없는 영역은 후면 전극층의 여러 상이한 위치에 간단하고 경제적으로 생성될 수 있다. 1 내지 1000 피코 초 (ps), 특히 1 내지 100 피코 초 (ps) 범위의 최대 펄스 지속 시간을 갖는 레이저 펄스들을 사용하는 것이 특히 유리하다. 본 발명자들은 이에 의해서 사실상 특별한 예방 조치없이 잔류물 없는 디코팅이 가능하다는 것을 입증하였다. 그러나, 특히 적어도 1 나노 초 범위에서 더 긴 펄스 지속 시간을 갖는 레이저 펄스들을 사용하는 것도 고려될 수 있다. 이러한 레이저 펄스들로 후면 전극층을 저 잔류 또는 잔류물이 거의 없이 제거하는 것이 또한 가능한 바, 레이저 유도 (laser guidance)를 통해서, 예를 들어 레이저 펄스들에 의해 조사된 영역을 적절하게 크게 오버랩 함으로써, 달성할 수 있다.

[0014] 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역을 형성한 후에, 하나의 측정층 (measurement layer)이 만들어지고, (적어도) 상기 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역이 측정층에 의해 겹쳐진다. 측정층의 재료가 상기 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역 위에 위치된다. 측정층은 광활성 흡수층 또는 광활성 흡수층의 전구체 층이다. 전구체 층은 열 처리에 의해 흡수층으로 전환될 수 있다 (2 단계 방법).

[0015] 그 후, 측정층의 적어도 하나의 성분 (원소)의 절대량 또는 상대적인 값(함량)은 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역 위에 (바로) 위치되어 있는 측정층의 영역에서만 배타적으로 결정된다. 후면 전극층의 후면전극층이없는 영역 바로 위에 위치하여 (즉, 평평한 캐리어 기판에 수직으로 보이거나 또는 투영되어 있는) 측정을 위해 사용되는 측정층 영역을 여기서 그리고 후술할 때 "측정 필드 (measurement field)"라고 지칭한다. 특히, 이러한 방식으로, 측정층의 조성이 결정된다. 측정은 측정 필드에서만 수행되며 측정 필드 외부에서는 측정이 수행되지 않는다. 이 측정에 바람직하게 사용되는 것은 X-선 분광법, 예를 들어, 파장분산 X-선 분광법 (WDX) 또는 에너지 분산 X-선 분광법 (EDX)에 기초한 방법이며, 바람직하게는 X-선 조사에 의해 여기 (excitation)된다.

[0016] 본 발명에 따른 방법의 특히 유리한 사용을 위해, 측정층은 후면 전극층의 재료에 포함되기도 하는 하나 이상의 성분 (원소)을 포함한다. 유리하게는, 본 발명에 따른 방법에서, 측정층 및 후면 전극층 모두에 포함되는 적어도 이 성분의 양 또는 상대적인 비율이 결정된다. 물론, 후면 전극층에 포함되지 않은 측정층의 성분 (원소)의 양 또는 상대적인 비율이 마찬가지로 결정될 수 있다. 전형적으로, 측정층은 몰리브덴을 포함하지 않으므로, 몰리브덴이 없다. 따라서, 측정층에서 몰리브덴의 양에 대한 결정은 이루어지지 않는다. 바람직하게는, 측정층에서 구리 (Cu) 및/또는 아연 (Zn)의 양 또는 상대 함량이 결정된다.

[0017] 측정층의 재료는 바람직하게는 화합물 반도체를 포함하거나, 측정층이 전구체 층인 경우, 화합물 반도체를 제조하기 위한 전구체 층의 원소들을 포함한다. 바람직하게는, 그러나 필수는 아니지만, 측정층은 켈코파이라이트 화합물 반도체 또는 켈코파이라이트 화합물 반도체를 제조하기 위한 전구체 층의 원소들, 특히 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$, $Cu(In,Ga,Al)(S,Se)_2$, $CuInSe_2$, $Cu(In,Ga)Se_2$ 또는 $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ 를 포함한다. 상기 화학식에서 괄호 안에 표시된 원소들이 단독으로 또는 조합하여 존재할 수 있다. 측정층의 유리한 실시 양태에서, 측정층은 켈코파이라이트 화합물 반도체 또는 켈코파이라이트 화합물 반도체를 제조하기 위한 전구체 층의 원소들로 제조된다. 측정층은 바람직하게는 케스트라이트 유형의 화합물 반도체 (구리-아연-주석-셀포셀레나이드, 약칭 CZTS) 또는 케스트라이트 화합물 반도체를 제조하기 위한 전구체 층의 원소들을 포함하거나, 이러한 케스트라이트 화합물 반도체 또는 이들의 케스트라이트 화합물 반도체를 제조하기 위한 전구체 층의 원소들로 만들어질 수 있다. 전구체 층들은 각각의 경우에 열 처리에 의해 변환되어 화합물 반도체를 형성할 수 있다.

[0018] 바람직하게는, 흡수층은 2 단계 공정에 의해 후면 전극층 상에 생성된다. 여기서, (복수의 개별층들을 포함할 수 있는) 전구체 층이 먼저 후면 전극층 상에 증착된다. 전구체 층은 예를 들어 스퍼터링에 의해 구리, 인듐 및 갈륨 원소를 포함한다. 전구체 층으로 코팅할 때, 예를 들어 EP 715 358 B1에 공지된 바와 같이, 계량된 량의 나트륨이 선택적으로 전구체 층에 선별적으로 도입될 수 있다. 또한, 전구체 층은 예를 들어 열기화에 의해 셀레늄 원소를 포함한다. 증착 공정 동안, 캐리어 기판의 온도는 일반적으로 100 °C 미만으로, 원소들은 실질적으로 미 반응 상태로 유지된다. 그 후, 이 전구체 층은 예를 들어 황-함유 분위기에서 급속 열처리 (RTP, rapid thermal processing)로 반응하여 켈코파이라이트 화합물 반도체를 형성한다. 열처리는 실제 반도체 층을 형성하기 위해 전구체 층의 결정화 및 상 변환을 야기한다. 이러한 2 단계 방법은 예를 들어 J. Palm 등의 "대면적 박막 전구체의 동시 신속한 셀레늄화 및 황화를 적용하는 CIS 모듈 파일럿 처리", 박막 고체 필름 431-432, pp.

414- 522 (2003)에 공지되어 있다.

- [0019] 후면 전극층의 재료는 바람직하게는 구리 (Cu) 및 / 또는 아연 (Zn)을 포함한다.
- [0020] 본 발명에 따른 방법은 측정층이 켈코파이라이트 화합물 반도체 및 / 또는 케스트라이트 화합물 반도체 또는 켈코파이라이트 화합물 반도체의 전구체 층 및 / 또는 케스트라이트 화합물 반도체의 전구체 층을 포함하는 층 시스템에 특히 유리하게 사용될 수 있다. 후면 전극층은 구리 (Cu) 및 / 또는 아연 (Zn)을 포함하는 바, 측정층의 적어도 하나의 성분 (예를 들어, Cu 및 / 또는 Zn)이 후면 전극층에 또한 포함된다.
- [0021] 본 발명에 따른 방법은 유리하게는 측정층의 하나 또는 복수의 구성 요소의 양 또는 상대적 비율 (함량)의 정확한 측정을 가능하게 하는데, 이는 각 경우에 측정이 후면전극층이없는 영역의 바로 위에 있는 측정 필드에 놓인 측정층의 영역들에서만 발생한다는 점이다. 따라서, 측정 결과들의 왜곡 또는 존재하는 측정층 구성 요소들의 왜곡이 방지될 수 있다. 상기 방법은 박막 태양 모듈의 생산의 시계열에 아무 문제 없이 통합될 수 있으며, 이로써 비용이 유리하게 절약될 수 있다. 특히 유리하게는, 본 발명에 따른 방법은 측정 목적만을 위해 제조된 위트니스글라스 (witness glass)와는 달리, 사용하기위한 실제 박막 태양 모듈에서 흡수체의 정확한 공정 제어를 가능하게 하여, 박막 태양 모듈 자체의 정확한 품질을 처음으로 가능하게 한다.
- [0022] 바람직하게는, 후면전극층이없는 복수의 영역들이 후면 전극층에 생성되어, 측정층의 여러 상이한 위치에 있는, 측정층의 적어도 하나의 성분의 양 또는 함량이, 후면전극층이없는 영역 위에서 각각의 경우에 신뢰성있고 확실하게 결정될 수 있다. 이러한 방식으로, 측정층에서 분석된 성분의 있을 수 있는 변동이 기록될 수 있어 측정층의 균질성도 검증될 수 있다. 따라서, 특히 고품질 요구 사항이 충족될 수 있다.
- [0023] 예를 들어, 후면전극층이없는 복수의 영역들이 측정층의 재료들을 증착하기 위한 캐리어 기관의 이송 방향 (즉, 코팅 방향)을 따라 배열되며, 그 결과 측정층의 양호한 제어 가능하다. 특히 유리하게는, 후면전극층이없는 복수의 영역들이 캐리어 기관의 이송 방향에 대해 횡 방향으로 배열된다. 실제로, 측정층 조성의 변동이 주로 이송 방향에 대해 횡 방향으로 발생하므로, 이 측정을 통해 특히 중요한 공정 제어가 가능하다는 것으로 나타났다. 예를 들어, 후면전극층이없는 영역들은 일렬로 배열되고, 특히 균일하게 분포된다. 유리하게는, 후면전극층이없는 영역들은 이송 방향을 따라 및/또는 가로 방향으로 캐리어 기관의 전체 크기에 걸쳐 분포되어 배치된다.
- [0024] 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역은 유리하게는 (완전한) 디코팅을 위해 제공되는 캐리어 기관 또는 박막 태양 모듈의 에지 영역에 배열되는데, 에지 영역은 광학적으로 활성화 되어 있지 않으며 태양 전지들을 둘러싸고 있다. 이것은 광학적으로 활성화된 영역이 후면전극층이없는 영역에 의해서 감소되지 않는다는 이점을 갖는다.
- [0025] 그러나, 가능하고 유리한 것은 또한 광전 에너지 생산을 위해 제공된 측정층 영역 내부에 후면전극층이없는 적어도 하나의 영역을 배열하는 것이다. 확실하게, 이것은 광활성 영역을 감소시킨다. 그러나, 측정층의 조성은 박막 태양 모듈의 에지 영역에서 뿐만 아니라 광활성 내부에서도 검출될 수 있으며, 그 결과 특히 높은 품질 요건이 충족될 수 있다. 비교적 작은 후면전극층이없는 영역을 생성함으로써 전기적 특성에 대한 영향을 완화시킬 수 있다. 유리하게는, 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역 또는 모든 후면전극층이없는 영역들의 가장 긴 또는 최대 치수는 최대 크기가 10 mm, 특히 최대 5 mm이다. 예를 들어, 가장 큰 치수는 1 내지 10 mm, 특히 1 내지 5 mm의 범위에 있다. 유리하게는, 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역 또는 모든 후면전극층이없는 영역들의 최단 또는 최소 치수는 적어도 1 mm 의 크기를 갖는다. 적어도 하나의 후방전극층이없는 영역은 바람직하게는 선형으로 구현되지 않으며, 본 발명의 맥락에서 "선형 치수"는 적어도 100 : 1 의 최대 치수 대 최소 치수의 비를 의미하고, 특히 10 : 1 보다 큰 비율을 의미한다.
- [0026] 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역은 2 개의 인접한 태양 전지들의 직렬 연결을 패터닝하기 위한 패터닝 라인 (P1, P2, P3 라인)과 다르다. 전형적으로, 2 개의 인접한 태양 전지들의 직렬 연결을 위한 패터닝 라인들은 적어도 후면 전극층을 분할하는 하나의 패터닝 라인 (P1 라인), 적어도 광전 활성 흡수층을 분할하는 하나의 패터닝 라인 (P2 라인)과 적어도 전면 전극층을 분할하는 하나의 패터닝 라인 (P3 라인)을 포함한다.
- [0027] 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역은 후면 전극층을 서로 공간적으로 분리된 2 개의 후면 전극층 영역들로 완전히 분할하지는 않는다. 특히, 적어도 하나의 후면전극층이없는 영역은 후면 전극층을 완전히 분할하는 P1 라인이 아니다.
- [0028] 유리하게는, 복수의 후면전극층이없는 영역들은 적어도 하나의 직선을 따라 일렬로 배열되고, 직선은 패터닝 라인들 (P1, P2, P3 라인)과 평행하지 않으며, 즉 패터닝 라인 (P1, P2, P3 라인)에 대해 0° 와 다른 각도, 예를

들어 수직을 이룬다. 후면전극층이없는 영역의 적어도 하나의 선형 배열은 캐리어 기관 또는 (완전한) 디코팅을 위해 제공된 박막 태양 모듈의 에지 영역에 위치될 수 있으며, 에지 영역은 광학적으로 비활성화이며 태양 전지들을 둘러싸고 있다. 그러나, 후면전극층이없는 영역의 적어도 하나의 선형 배열이 에지 영역 내부, 특히 광전 에너지 생산을 위해 제공된 측정층의 영역 내에 적어도 부분적으로, 특히 완전하게 위치하는 것이 또한 가능하다.

[0029] 태양 전지들에 의해 전류를 동일하게 생산하는 측면에서, 동일한 면적을 갖는 태양 전지들의 후면전극층이없는 영역들과 함께, 후면전극층이없는 영역이 태양 전지들의 광전 활성 영역들에 각각 배치되는 것이 유리할 수 있다. 따라서, 전체 면적이 합쳐진 복수의 후면전극층이없는 영역들이 각각의 경우에 총 면적이 동일한 태양 전지 내에 위치되는 것이 유리하다.

[0030] 명시적으로 나타내지 않았더라도, 본 발명의 맥락에서, 다른 층에 "over/above" 또는 "on" 으로 배열된다는 것이 층들이 서로 직접적으로 위에 있어야 한다는 것을 의미하지는 않는다. 이러한 의미는 캐리어 기관에 "on" 또는 "over/above" 하게 배열된다는 것에도 동일하게 적용된다. 적어도 하나의 다른 층이 하나의 층과 그 층 위에 있는 하나의 층 사이에 위치될 수 있다. 따라서, 적어도 하나의 다른 층이 캐리어 기관과 캐리어 기관 상에 배열된 층 사이에 위치될 수 있다. 용어 "층"은 하나의 동일한 재료로 제조된 개별 층을 나타낼 수 있지만, 또한 어느 하나의 층 위에 배치된 복수의 개별 층들까지 확장할 수 있고, 여기서 적어도 2 개의 바로 인접한 단일 층들은 구별을 위해 서로 상이한 재료로 제조될 수 있다. 예를 들어, 후면 전극층 및/또는 측정층은 각각의 경우에 하나 또는 복수의 서로 다른 개별 층들로 구성될 수 있다.

[0031] 후면 전극층 및 측정층을 제조하기 위해, 원칙적으로 모든 화학-물리적 증착 방법들이 적절하며, 예를 들면 화학기상증착 (CVD, chemical vapor deposition), 물리기상증착 (PVD, physical vapor deposition), 스퍼터링 (음극스퍼터링) 또는 열기화 이다.

[0032] 층 시스템을 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법은 직렬 연결되고 집적된 박막 태양 전지들 및 그와 함께 제조된 박막 태양 모듈의 제조에 사용될 수 있다. 물론, 직렬 연결되고 집적된 박막 태양 전지들의 제조는 추가 단계들, 예를 들어 전면 전극층 및 하나 또는 복수의 버퍼층들의 증착뿐만 아니라 다양한 층을 패터닝하는 단계들을 포함한다. 그러나 이러한 것들은 본 발명을 이해하는 데에 불필요하며, 따라서 더 이상의 상세한 설명을 필요로 하지 않는다.

[0033] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법을 사용하여 제조된 박막 태양 모듈에까지 확장된다. 특히, 하나 또는 복수의 후면전극층이없는 영역들이 박막 태양 모듈의 광활성 부분 내에 배열될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 본 발명은 이제 첨부 도면을 참조하여 예시적인 실시예를 사용하여 상세하게 설명된다.

도 1은 박막 태양 전지들의 제조를 위한 중간 생성물인 층 구조의 도 2의 절단선 A-A를 따라 절단한 단면도이다.

도 2는 도 1의 층 구조의 평면도이다.

도 3은 2 개의 캐리어 기관들 및 하나의 워트니스글라스 (witness glass)를 갖는 흡수층의 다양한 원소들의 상대적 비율을 나타내기 위한 박스 플롯 (box plot) 이다.

도 4는 측정 필드들이 있거나 없는 캐리어 기관들로 다양한 물리적 파라미터를 나타내기 위한 박스 플롯이다.

도 5는 흐름도를 사용하는 프로세스 단계들의 예시적인 실시예이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 먼저, 도 1 및 도 2를 고려하면, 본 발명에 따른 방법을 설명하기 위한 예시적인 층 구조(1)를 개략적으로 도시한다. 층 구조(1)는 직렬 연결되고 집적된 박막 태양 전지들의 생산에서 중간 생성물이다.

[0036] 층 구조(1)는 기관(2)과 기관(2)상의 후면 전극층(3)을 포함한다. 측정층(4)은 후면 전극층(3) 상에 배치되는데, 이는 광활성 흡수층 또는 광활성 흡수층의 전구체 층이다.

[0037] 여기서 기관(2)은 예를 들어 무기 유리로 제조되는 반면, 박막 태양 전지들을 제조하는데 있어서 거치는 공정 단계에 대한 불활성 거동뿐만 아니라 만족스러운 안정성을 갖는 다른 절연 재료들이 마찬가지로 사용될 수

있다. 예를 들어 플라스틱, 특히 중합체 또는 금속 또는 금속 합금을 사용할 수 있다. 층 두께 및 특정 재료 특성에 따라, 기관(2)은 강성판 또는 가요성 필름으로 설계될 수 있다. 기관(2)의 층 두께는 예를 들어 1mm 내지 5mm 이다. 후면 전극층(3)은 광 입사에 대면하는 기관(2)의 표면 상에 배열된다. 후면 전극층(3)은, 예를 들어 빛이 침투할 수 없는 금속으로 이루어진다. 예를 들어, 금속은 기상 증착 또는 마그네트론 강화 음극 스퍼터링에 의해 기관(2) 상에 증착될 수 있다. 후면 전극층(3)은 예를 들어 구리(Cu) 및/또는 아연(Zn)을 포함하거나 이것으로 만들어지거나 이러한 금속을 갖는 다층 시스템으로 구성된다. 후면 전극층(3)의 층 두께는 예를 들어 1 μm 미만이고 특히 300 nm 내지 600 nm의 범위이다. 패터닝 후, 박막 태양 전지들의 후면 접점은 후면 전극층(3)에 형성된다. 예를 들어 Si₃N₄, SiON 또는 SiCN으로 만들어진 알칼리 장벽은 기관(2)과 후면 전극층(3) 사이에 배치될 수 있다. 이것은 도 1에 도시되지 않았다.

[0038] 측정층(4)은 예를 들어 광활성 흡수층이고, 바람직하게는 켈코파이라이트 화합물 반도체, 특히 Cu₂ZnSn(S,Se)₄, Cu(In,Ga,Al)(S,Se)₂, CuInSe₂, CuInS₂, Cu(In,Ga)Se₂ 또는 Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 또는 케스트라이트 화합물 반도체(CZTS)를 포함하거나 이들로 만들어진다. 바람직하게는, 측정층(4)은 Cu(InGa)(S,Se)₂를 포함하거나 이로 이루어지고, 예를 들어 전술한 2 단계 RTP 공정에 의해 제조되었다. 측정층(4)은 또한 흡수층(선택적으로 다중층으로 구성됨)의 전구체 층일 수 있으며, 열처리에 의해 변환되어 화합물 반도체를 형성한다. 측정층(4)은 후면 전극층(3) 상에 직접 도포된다. 측정층(4)은 예를 들어 1.5 μm의 두께를 갖는다.

[0039] 전형적으로, 예를 들어 도포되지 않은 산화 아연(i-ZnO)을 포함하는 적어도 하나의 버퍼층(도시되지 않음)이 측정층(4) 상에 배열된다. 그 위에는 전면 전극층(도시되지 않음)이 위치한다. 전면 전극층은 가시 광선 스펙트럼 범위에서 방사선에 투명하고, 패터닝 후에 그것에는 박막 태양 전지의 전면 접점이 형성된다. 일반적으로, 환경 영향으로부터 보호하기 위한 커버층(도시되지 않음)이 전면 전극위 도포되며, 전면 전극은 예를 들어 폴리비닐부티랄(PVB), 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 또는 실리콘으로 만들어진 플라스틱 층(봉지 필름)으로 만들어진다. 또한, 햇빛에 투명한 커버 플레이트(도시되지 않음)가 마련될 수 있다. 직렬 연결되고 집적된 박막 태양 전지들의 제조를 위해, 후면 전극층(3) 및 전면 전극층(도시되지 않음)이 라인 P1, P2 및 P3(후면 전극층을 분할하기 위한 P1, 전면 전극색선과 후면 전극색선의 접촉을 위한 P2, 전면 전극층을 분리하기 위한 P3)을 패터닝함으로써 자체 공지된 방식으로 패터닝된다.

[0040] 중간 생성물이 도 1 및 도 2에 도시된, 박막 태양 전지들을 제조하기 위한 층 구조는 당업자에게 널리 공지되어 있으며, 이미 특허 문헌의 수많은 공보에, 예를 들어, DE 19956735 B4에 상세하게 기술되어 있다.

[0041] 도 1에 도시된 기관 구성에서, 후면 전극층(3)은 기관(2)에 인접한다. 물론, 층 구조(1)는 기관(2)이 투명하고 광의 진입면 위에 배치되는 상위기관구성(superstrate configuration)을 가질 수 있다.

[0042] 예를 들어, 캐리어 기관(2)은 인라인 생산 시스템에서 후면 전극층(3) 및 측정층(4)으로 코팅되며, 캐리어 기관(2)은 이러한 목적을 위해 도 2에서 화살표로 표시된 이송 방향(T)을 따라 이동된다. 측정층(4)이 흡수층의 전구체 층인 경우, 측정층(4)은 흡수층으로 열적 변환된다.

[0043] 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 캐리어 기관(2)은 더 긴 치수(a)와 더 짧은 치수(b)를 갖는 직사각형이며, 예를 들어 더 긴 치수(a)는 이송 방향(T)으로 연장된다. 캐리어 기관(2)의 표면이 후면 전극층(3) 및 측정층(4)으로 완전히 코팅되고, 즉 후면 전극층(3)이 캐리어 기관(2)을 완전히 덮고, 측정층(4)은 후면 전극층(3)을 완전히 덮는다. 도 2에 도시된 가상의 분리선(6)에 의해, 광전 에너지 생성을 위해 제공된 박막 태양 전지들의 광활성 영역(7)은 예지 영역(8)에서 분리되고, 여기서 캐리어 기관(2)은 나중에 완전히 디코팅된다(decoated). 도 1 및 도 2에 도시된 박막 태양 전지들을 제조시의 중간 생성물에서, 후면 전극층(3) 및 측정층(4)은 광활성 영역(7) 및 예지 영역(8) 모두에 존재한다.

[0044] 층 구조(1)에서, 후면 전극층(3)은 각각의 경우 후면 전극층(3)의 리세스(불연속) 형태로 구현되는, 후면전극층이없는 복수의 영역들(5)을 갖는다. 따라서 후면전극층이없는 영역들(5)은 각각의 경우 후면 전극층(3)의 외부 경계 내에 위치하고 각각의 경우에 후면 전극층(3)의 재료로 둘러싸여 있다. 후면전극층이없는 영역들(5)은, 예를 들어, 다른 형상이 마찬가지로 가능한, 직사각형 형상을 갖는다. 측정층(4)은 모든 후면전극층이없는 영역(5)들을 덮는다.

[0045] 도 2에 도시된 바와 같이, 선택적으로 존재할 수 있는, 후면전극층이없는 복수의 영역들(5)이 후면 전극층(3)에 구현된다. 예를 들어, 후면전극층이없는 복수의 영역들(5)이(나중에) 광학적으로 활성화된 영역(7) 및/또는(나중에) 디코팅된 예지 영역(8)에 구현된다. 후면전극층이없는 영역들(5)은 예를 들어 캐리어 기관의

이송 방향 (T)에 대해 횡 방향으로, 즉, 예를 들어, 여기서는, 캐리어 기관 (2)의 짧은 치수 (b)를 따라서 및/또는 캐리어 기관 (2)의 이송 방향 (T)을 따라, 즉, 예를 들어, 여기서는 캐리어 기관의 보다 긴 치수 (a)를 따라서 배열된다.

- [0046] 후면전극층이없는 영역들 (5)은 각각의 경우 후면 전극층 (3)을 바람직하게는 1 내지 1000 피코 초 범위의 펄스 지속 시간을 갖는 펄스 레이저 빔 (레이저 어블레이션)에 의해 디코팅함으로써 생성된다.
- [0047] 후면전극층이없는 각 영역 (5)위에 이하 "측정 필드"(9)로 지칭되는 측정층 (4)의 영역이 위치하며, 측정층 (4)의 하나 또는 복수의 원소들의 양 또는 함량 (상대적 값)을 측정 필드 (9)에서만 측정한다. 도 1에서, 측정층 (4)의 측정 필드 (9)는 해칭 (hatching)으로 식별된다.
- [0048] 도 1 및 도 2의 층 구조 (1)의 제조는 도 5의 흐름도를 참조하여 예시된 바와 같이 본 발명에 따른 방법의 일부이다. 따라서, 먼저 캐리어 기관 (2)이 준비된다 (단계 I). 그 후, 후면 전극층 (3)이 캐리어 기관 (2) 상에 도포된다 (단계 II). 이어서, 후면 전극층 (3)에서 후면전극층이없는 영역 (5)을 형성하고 (단계 III), 측정층 (4)을 만든다 (단계 IV). 그 후, 측정층 (4)의 적어도 하나의 성분 (원소)의 양 또는 상대적 함량은 각각의 경우 후면전극층이없는 영역 (5) 위에 위치한 측정층 (4)의 측정 필드들 (9)에서 결정된다 (단계 V). 이러한 측정 은 측정 필드들 외부에서 발생하지 않는다.
- [0049] 특히, 단계 V에서, 측정층 (4)의 정확한 조성, 예를 들어 원소 Cu, In 및 Ga의 양 또는 함량이 결정된다. 이는 예를 들어, 후면 전극층 (3)에 Cu가 포함되어 있더라도 매우 정확하게 측정된다. 예를 들어, 바람직하게는 X-선 방사선 조사를 통한 여기 (excitation)가 수행되는 파장분산 X-선 분광법 (WDX) 또는 에너지분산 X-선 분광법 (EDX)이 사용된다. 후면 전극층에 존재하는 동일 원소에 의해서 측정층 (4)의 하나의 원소에 대한 측정 신호 왜곡 또는 간섭은 후면전극층이없는 영역들 (5) 위의 측정 필드들 (9)에서만 독립적으로 측정하는 것에 의해 유리하게 회피될 수 있다.
- [0050] 도 3은 다양한 시편의 전구체 층에서 다양한 원소의 백분율 몫을 비교하기 위한 박스 플롯 (box plot)을 도시한다. 전구체 층 및 누락된 후면 전극층을 갖는 위트니스글라스 (witness glass) 및 구리 (Cu)를 함유하는 후면 전극층을 갖는 캐리어 기관상의 측정 필드에서 측정을 수행하였으며, 여기서 측정 필드 아래에서 두 개의 서로 다른 레이저 (피코 초 레이저 및 나노초 레이저)로 후면 전극층을 제거 하였다 . 왼쪽 도면은 다양한 시편에 대한 In 및 Ga의 백분율 점유율 (원자 %)을 기록한다. 오른쪽 도면은 다양한 시편에 대한 Cu의 백분율 점유율 (원자 %)과 Cu/(In+Ga) 비율을 기록한다. WDX X-선 분광법으로 측정하였다.
- [0051] 명백히, ps 레이저에 의해 후면 전극층이 제거된 측정 필드에서의 Cu/(In+Ga) 비는 위트니스글라스 (witness glass)에 대해 측정된 값에 가깝다. 대조적으로, ns 레이저로 처리된 측정 필드에서, 여전히 존재하는 Cu 잔류물로 인해 그 비율이 상당히 높다. 따라서, 본 실험에 사용된 ps 레이저는 Cu/(In+Ga) 비를 정확하게 결정하는데에 특히 적합한 반면, ns 레이저의 레이저 유도는 예를 들어 더 높은 펄스 대 펄스 중첩 또는 더 높은 전력에 의해 최적화 될 수있다. 그러나, 원칙적으로 ns 레이저도 적합하다. Cu/(In+Ga) 비는 ps 레이저 공정에 대해 1%의 편차를 가지며, ns 레이저 공정에 대해서는 위트니스글라스 (witness glass)에 대해 측정된 값에서 2%의 편차를 갖는다. 이것의 원인은 아마도 ns 공정에서 Cu의 잔류물이 비교적 높기 때문일 것이다. 레이저 프로세스의 조정을 통해 여기서도 여전히 상당한 개선이 달성될 것으로 예상된다. ps 레이저 공정의 경우, Cu 값들과 측정된 Cu/(In-Ga) 비율은, 대조적으로, 위트니스글라스 (witness glasses)의 값보다 약간 낮고, 이는 디코팅이 적절하게 되었다는 것을 확인해주는 것이다.
- [0052] 상기 결과들은 국부적인 저항 손실 (ohmic losses)을 나타내는 시편에 대한 로크인 적외선분석 (lock-in-infrared-analyses)에 의해 추가적으로 지지되었다. 여기서는 측정 필드들이 비활동 영역으로 인식될 수 있었지만 저항 손실이 증가하지 않았다.
- [0053] 측정층은 측정 필드들의 영역에서 현미경으로 추가로 분석되었다. 이들 영역들에서, 일부 성장 결함 및 최소 미세 스폴링 (spalling)이 확실하게 식별가능 하고, 그것들은 각각의 경우에 사용된 레이저 방법에 따라 좌우되었다. 그러나, 이들 영역들은 전기적으로, 적어도 광학 현미경 하에서는 중대해 보이지 않았다. 왜냐하면 그 영역들은 최종 모듈에서 전면 및 후면 전극 사이에 도전성 연결을 해서 부분적 단락을 초래할 수 없는 영역들에 위치하여 있기 때문이다. 적외선 분석으로 이 평가를 확인했다.
- [0054] 본 발명에 따른 방법이 나중에 광학적으로 비활성인 박막 태양 모듈의 영역에서뿐만 아니라 광활성 영역에서도 사용될 수 있다는 것이 실험으로 나타나고 있다.
- [0055] 도 4는 Cu를 함유하는 박막 태양 전지 후면 전극을 갖는 캐리어 기관 상에 측정 필드를 갖거나 갖지 않는 박막

태양 모듈의 IU 특성을 도시한다. 다수의 박막 태양 전지들 내에서, 후면 전극은 2 개의 상이한 레이저로 광활성 영역에서 제거되었다. 각각의 경우에, 30 x 30 cm² 캐리어 기판이 측정 필드를 갖거나 갖지 않은 채로 광활성 영역에 만들어졌다. 효율 (Eta), 단락 전류 밀도 (ISC), 모듈에서 태양 전지당 개방 회로 전압 (Voc) 및 충전 계수 (FF)의 측정값에 대한 박스 플롯이 도시되어 있다. 캡슐화 ("회로")뿐만 아니라 캡슐화 및 광노화후 ("LS후 모듈") 박막 태양 모듈간에 차이가 있다. 측정 필드의 존재 ("예") 또는 측정 필드의 부재 ("아니오")에 따라 추가 구별이 이루어진다. 박스 플롯의 유의 막대(significance bar)들은, 이 경우에 여러 측정 필드가 실제로 비교적 작은 영역에서 만들어졌더라도, 효율에 대한 측정 필드의 실질적인 영향이 없음을 보여 주고 있다. 따라서 모듈 면적이 약 1m² 인 일반 제품에 미치는 영향은 무시할 수 있다.

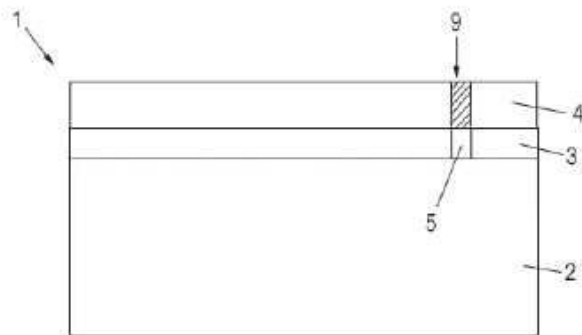
[0056] 상기 설명으로부터, 본 발명에 의해 흡수층 또는 이의 전구체 층의 조성을 제어하기 위한 종래 기술 방법의 단점이 극복될 수 있음이 명백해졌다. 측정층의 원소들이 후면 전극층의 신호 왜곡 없이 후면전극층이없는 영역들을 통해 신뢰성 있고 확실하게 검증될 수 있다. 후면전극층이없는 영역들이 박막 태양 모듈의 광활성 영역 내에 있을 때 박막 태양 모듈의 품질 자체는 실질적으로 손상되지 않는다. 적어도 WDX 또는 EDX X-선 분광법을 사용하여 측정한 경우, 후면전극층이없는 영역들에서 잔류물 존재의 영향은 무시할 만하다. 잔류물 존재 신호는 후면전극층이없는 영역들 위에 놓인 측정층에 의해 감소된다는 것이 추가적으로 밝혀진 사실이다. 후면전극층이없는 영역들에서는 전구체 층 또는 열 변환에 의해 생성된 흡수층의 접착력이 저하되는 문제점이 관찰되지 않았다. 마찬가지로, 예를 들어 실리콘 질화물 (SiN)로 만들어지고 캐리어 기판 상에 위치된 배리어 층은 후면전극층이없는 영역들에서 전구체 층 또는 흡수층의 성장에 불리한 영향을 미치는 것이 관찰되지 않았다. 결과적으로, 본 발명에 따른 방법은 박막 태양 전지들의 제조에 유리하게 사용될 수 있다.

부호의 설명

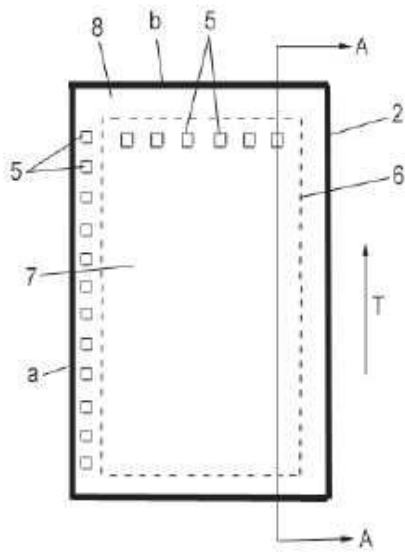
- [0057]
- 1 층 구조
 - 2 캐리어 기판
 - 3 후면 전극층
 - 4 측정층
 - 5 후면전극이없는 영역
 - 6 분리선
 - 7 광전 영역
 - 8 에지 영역
 - 9 측정 필드

도면

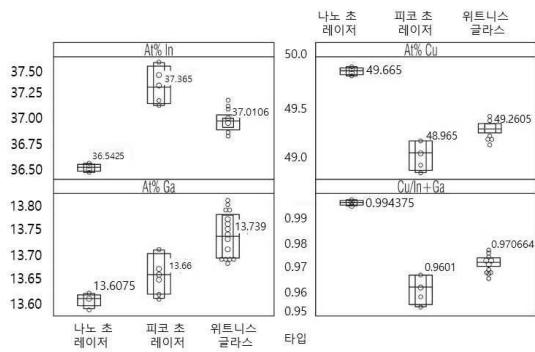
도면1



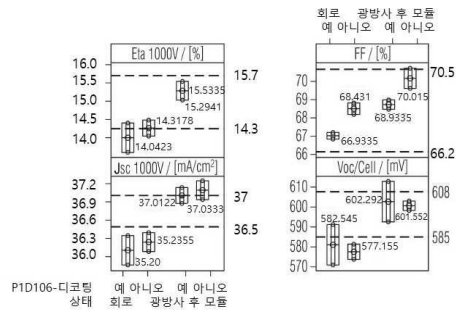
도면2



도면3



도면4



도면5

