(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0143109
(43) 공개일자 2013년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2006.01) *H01L 21/205* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7023495
(22) 출원일자(국제) 2012년02월22일
심사청구일자 2013년10월21일
(85) 번역문제출일자 2013년09월05일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/052993
(87) 국제공개번호 WO 2012/119857
국제공개일자 2012년09월13일
(30) 우선권주장
11157718.5 2011년03월10일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
쌩-고벵 글래스 프랑스
프랑스, 에프-92400 꾸르브브와 , 아비뉘 달자스 18
(72) 발명자
요스트 슈테판
독일 81543 뮌헨 퀴바흐슈트라쎄 4
팔름 외르크
독일 80797 뮌헨 아그네스-노이하우스-슈트라쎄 16
(74) 대리인
백만기, 양영준, 전경석

전체 청구항 수 : 총 10 항

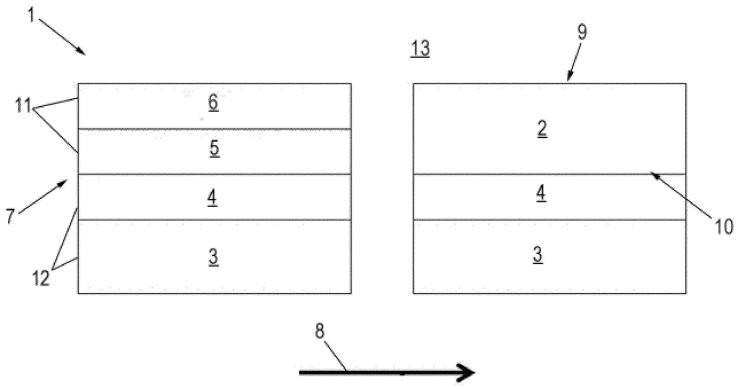
(54) 발명의 명칭 **5원 화합물 반도체 CZTSSE의 제조 방법, 및 박막 태양광 전지**

(57) 요 약

본 발명은 제1 스테이지에서, 본체 상에 구리, 아연 및 주석 금속을 침착시킴으로써 제조된 제1 전구체 층과, 제2 스테이지에서, 제1 전구체 층 상에 황 및/또는 셀렌 칼코겐을 침착시킴으로써 제조된 제2 전구체 층으로 이루어진 적어도 하나의 전구체 층 스택을 제조하는 단계; 제1 전구체 층의 금속 및 제2 전구체 층의 적어도 하나의 칼코겐이 화합물 반도체로 반응적으로 변환되도록 공정 챔버 내에서 적어도 하나의 전구체 층 스택을 열 처리하는 단계; 적어도 하나의 전구체 층 스택의 열 처리 동안 적어도 하나의 공정 가스를 공정 챔버 내로 공급하는 단계를 포함하고, 제2 전구체 층이 황 및 셀렌으로부터 선택된 칼코겐을 함유하는 경우, 공정 가스는 각각의 다른 칼코겐 및/또는 각각의 다른 칼코겐을 함유하는 화합물을 함유하거나, 또는 제2 전구체 층이 황 및 셀렌의 두 칼코겐을 함유하는 경우, 공정 가스는 황 및/또는 셀렌 및/또는 황 함유 화합물 및/또는 셀렌 함유 화합물을 함유하는, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 유형의 5원 케스테라이트/스태나이트로 구성된 화합물 반도체의 제조 방법에 관한 것이다.

더욱이, 본 발명은 흡광체가 반도체 표면으로부터 본체 계면을 향해 다양한 형태의 사전 결정가능한 황 깊이 프로파일을 갖는, 본체 상에 5원 화합물 반도체 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$로 이루어진 흡광체를 포함하는 박막 태양광 전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

$Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 유형의 5원 케스테라이트/스태나이트로 구성된 화합물 반도체의 제조 방법이며,

- 제1 스테이지에서, 본체(12) 상으로의 구리, 아연 및 주석 금속의 침착에 의해 제조된 제1 전구체 층(5)과, 제2 스테이지에서, 제1 전구체 층(5) 상으로의 황 및/또는 셀렌 칼코겐의 침착에 의해 제조된 제2 전구체 층(6)으로 이루어진 적어도 하나의 전구체 층 스택(11)을 제조하는 단계,

- 제1 전구체 층(5)의 금속 및 제2 전구체 층(6)의 적어도 하나의 칼코겐이 화합물 반도체(2)로 반응적으로 변환되도록 공정 챔버(13) 내에서 적어도 하나의 전구체 층 스택(11)을 열 처리하는 단계,

- 적어도 하나의 전구체 층 스택(11)의 열 처리 동안 적어도 하나의 공정 가스를 공정 챔버(13) 내로 공급하는 단계를 포함하고,

황 및 셀렌으로부터 선택된 칼코겐이 제2 전구체 층(6) 내에 함유되는 경우, 각각의 다른 칼코겐 및/또는 각각의 다른 칼코겐을 함유하는 화합물이 공정 가스 내에 함유되거나, 또는 황 및 셀렌의 두 칼코겐이 제2 전구체 층(6) 내에 함유되는 경우, 황 및/또는 셀렌 및/또는 황 함유 화합물 및/또는 셀렌 함유 화합물이 공정 가스 내에 함유되는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

- 황 함량이 표면(9) 상에서 최댓값을 갖고, 계면(10)을 향해 감소하고, 계면(10) 상에서 최솟값을 갖거나; 또는

- 황 함량이 표면(9) 상에서 최솟값을 갖고, 계면(10)을 향해 증가하고, 계면(10) 상에서 최댓값을 갖거나; 또는

- 황 함량이 표면(9) 상에서 제1 최댓값을 갖고, 계면(10)을 향해 최솟값으로 감소한 후 다시 증가하고, 계면(10) 상에서 제2 최댓값을 갖거나; 또는

- 황 함량이 표면(9) 상에서 제1 최솟값을 갖고, 계면(10)을 향해 최댓값으로 증가한 후 다시 감소하고, 계면(10) 상에서 제2 최솟값을 갖도록

화합물 반도체(2)의 표면(9)으로부터 본체(12)와의 계면(10)까지 황 깊이 프로파일을 구현하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 황 함량의 상대 변동률이 깊이 프로파일의 적어도 일부에 걸쳐 10% 이상이 되도록 황 깊이 프로파일을 구현하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

- 구리, 아연 및 주석 금속의 개별 층들로 이루어진 층 스택을 연속해서 수 회 침착시키고/시키거나,

- 황 및 셀렌 칼코겐의 개별 층들로 이루어진 층 스택을 연속해서 수 회 침착시키는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 전구체 층 스택(11)을 연속하여 수 회 침착시키는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 또는 복수의 제2 시간 간격 동안 적어도 하나의 공정 가스를 공급하되, 제2 시간 간격은 각각의 경우에, 열 처리를 수행하는 제1 시간 간격보다 더 짧은 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

- 구리 함량이 아연 및 주석의 합계 함량보다 적고,

- 아연 함량이 주석 함량보다 크도록

제1 전구체 층(5)을 구현하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 칼코겐의 총 함량 대 금속의 총 함량의 비가 1 이상이 되도록 2개의 전구체 층(5, 6)을 구현하는 방법.

청구항 9

본체(12) 상에 배치된 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 유형의 5원 케스테라이트/스태나이트로 이루어진 화합물 반도체로 구성된 흡광체(2)를 갖는 박막 태양광 전지이며,

화합물 반도체(2)는 화합물 반도체(2)의 표면(9)으로부터 본체(12)와의 계면(10)을 향해 사전 정의가능한 황 깊이 프로파일을 가지며, 황 깊이 프로파일은

- 황 함량이 표면(9) 상에서 최댓값을 갖고, 계면(10)을 향해 감소하고, 계면(10) 상에서 최솟값을 갖거나; 또는

- 황 함량이 표면(9) 상에서 최솟값을 갖고, 계면(10)을 향해 증가하고, 계면(10) 상에서 최댓값을 갖거나; 또는

- 황 함량이 표면(9) 상에서 제1 최댓값을 갖고, 계면(10)을 향해 최솟값으로 감소한 후 다시 증가하고, 계면(10) 상에서 제2 최댓값을 갖거나; 또는

- 황 함량이 표면(9) 상에서 제1 최솟값을 갖고, 계면(10)을 향해 최댓값으로 증가한 후 다시 감소하고, 계면(10) 상에서 제2 최솟값을 갖도록 구현된 것인 박막 태양광 전지.

청구항 10

박막 태양광 전지 또는 박막 태양광 모듈의 흡광체(2)를 제조하기 위한, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 유형의 5원 케스테라이트/스태나이트로 구성된 화합물 반도체의 제조 방법의 용도.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 박막 태양광 전지의 제조의 기술 분야 내에 있으며, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 유형의 5원 케스테라이트(kesterite)/스태나이트(stannite)로 이루어진 화합물 반도체의 제조 방법, 및 정의된 황 깊이 프로파일을 갖는 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 유형의 5원 케스테라이트/스태나이트로 제조된 흡광체를 갖는 박막 태양광 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근에, 태양광 전지는 태양광의 전기 에너지로의 광발전 변환에의 사용이 점점 더 증가하고 있다. 효율에 관하여, $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ 군의 다결정질 칼코파이라이트 반도체를 기재로 한 박막 태양광 전지가 유리한 것으로 입증되어 왔으며, 특히 구리 인듐 이황화물($CuInSe_2$)은 태양광의 스펙트럼에 적합한 그의 밴드 갭으로 인한 특히 높은 흡광 계수에 의해 구별된다.

[0003] 인듐 및 갈륨의 높은 재료 비용으로 인해 그리고 장기적인 재료 이용가능성에 비추어, 보다 최근에는 $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$를 기재로 한 화합물 반도체의 대체물에 대한 조사가 증가되고 있다. 5원 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ (일반적으로 "CZTSSe"로 약칭됨), 4원 $Cu_2ZnSnSe_4$ (일반적으로 "CZTSe"로 약칭됨), 또는 4원 Cu_2ZnSnS_4 (일반적으로

"CZTS"로 약칭됨)로 이루어지는 케스테라이트/스태나이트 유형의 반도체 층은 매우 유망한 개발이다. 이들 반도체 층은 가시광에 대해, 약 10^4 cm^{-1} 정도의 높은 흡광 계수 및 약 1.5 eV 정도의 직접 밴드 갭을 갖는다.

[0004] 그들을 제조하기 위한, 특히 기판 상으로의 반도체 성분들의 공침착(co-deposition)을 사용하여 제조하기 위한 다양한 방법이 문헌에 기재되어 있다(참조: 문헌[IBM, K. Wang et al., APL 97, 143508 (2010)]; 문헌[HZB, B. A. Schubert et al., Progr. In Photov.: Res. and Appl. (2010) 10.10002 / p. 976]; 문헌[ZSW 1997, Friedelmeier et al. Conf. Proc. EUPVSEC 14th (1997) 1242-1245]).

[0005] 문헌[Volobujeva et al.: "SEM analysis and seleniumization of Cu-Zn-Sn sequential films produced by evaporation of metals", Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices 2008, Commad 2008, Conference on, IEEE, Piscataway, NJ, USA, July 28, 2008, pages 257-260, XP031437704]에는 4원 CZTSe-화합물 반도체의 제조 방법이 기재되어 있다. 이 문헌에서 제시된 방법에서는, Cu, Zn 및 Sn 원소의 층 스택(layer stack)을 먼저 진공 침착에 의해 몰리브덴 기판 상에 침착시킨다. 이어서, 이 층 스택을 원소상 Se로 대기 중에서 열 처리함으로써 화합물 반도체로 변환시킨다.

[0006] 문헌[Katagiri et al.: "Development of CZTS-based thin film solar cells", Thin Solid Films, Elsevier-Sequoia S.A. Lausanne, CH, Vol. 517, No. 7, February 2, 2009, pages 2455-2460, XP025928657]에는, CZTS-화합물 반도체의 제조 방법이 기재되어 있다. 이 문헌에서 제시된 방법에서는, Cu, Zn 및 Sn 원소를 공-스퍼터링(co-sputtering)함으로써 침착시키고, 이어서 S 함유 분위기 중에서 열 처리함으로써 상기 화합물 반도체로 변환시킨다.

발명의 내용

[0007] 이와 대조적으로, 본 발명의 목적은 유리하게는 종래 기술에서 공지된, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 또는 CZTSSe 유형의 5원 케스테라이트/스태나이트로 구성된 화합물 반도체를 제조하는 방법 및 상응하는 화합물 반도체를 개선하는 데 있다. 상기 및 다른 목적은 본 발명의 제안에 따라 화합물 반도체의 제조 방법뿐만 아니라, 편성된 특허청구범위의 특징을 갖는 박막 태양광 전지에 의해 달성된다. 본 발명의 유리한 실시양태가 특허청구범위의 종속항의 특징에 의해 제시된다.

[0008] 본 발명에 따르면, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 유형의 5원 케스테라이트/스태나이트로 구성된 화합물 반도체의 제조 방법이 제공되며, 본 방법은 바람직하게는 박막 태양광 전지 또는 박막 태양광 모듈의 제조 방법의 일부이다. 화합물 반도체는 구리(Cu), 아연(Zn) 및 주석(Sn) 금속뿐만 아니라 황(S) 및 셀렌(Se) 칼코겐을 함유한다. 용어 "박막 태양광 전지"는 여기서 그리고 하기의 내용에서 두께가 단지 수 마이크로미터인 광발전 층 시스템을 말한다. 그러한 층 시스템은 충분한 기계적 안정성을 제공하기 위해 캐리어 기판을 필요로 한다. 박막 태양광 전지를 위한 공지된 캐리어 기판에는 무기 유리, 중합체 또는 금속 합금이 포함되며, 이는 층 두께 및 재료 특성의 함수로서 강성 플레이트 또는 가요성 필름으로서 설계될 수 있다.

[0009] 본 발명에 따른 방법은 하기 단계들을 포함한다:

[0010] 제1 전구체 층 및 제2 전구체 층으로 이루어진 적어도 하나의 전구체 층 스택을 2개의 스테이지로 제조하는 단계로서, 제1 스테이지에서, 본체 상으로의 구리(Cu), 아연(Zn) 및 주석(Sn) 금속의 침착에 의해 제1 전구체 층을 제조하고, 제2 스테이지에서, 제1 전구체 층 상으로의 황(S) 및 셀렌(Se)으로부터 선택된 적어도 하나의 칼코겐의 침착에 의해 제2 전구체 층을 제조하는 단계. 따라서, 제2 스테이지에서, 제2 전구체 층은 황의 침착에 의해, 또는 대안적으로 셀렌의 침착에 의해, 또는 대안적으로 조합된 황 및 셀렌의 침착에 의해 제조한다.

[0011] 제1 전구체 층의 금속 및 제2 전구체 층의 적어도 하나의 칼코겐이 5원 화합물 반도체 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$로 반응적으로 변환되도록 제1 시간 간격 동안 공정 챔버 내에서 적어도 하나의 전구체 층 스택을 열 처리하는 또 다른 단계. 표기 "$Cu_2ZnSn(S,Se)_4$"는 황(S) 및 셀렌(Se) 칼코겐이 화합물 반도체 내에 조합하여 포함됨을 의미한다.

[0012] 적어도 하나의 전구체 층 스택의 열 처리는 공정 가스 분위기 내에서 일어나고, 이 분위기는 적어도 때때로 적어도 하나의 칼코겐, 즉 황(S) 및/또는 셀렌(Se), 및/또는 황 및/또는 셀렌이 결합된 형태로 포함된 적어도 하나의 칼코겐 함유 화합물을 함유한다. 이를 위하여, 황 및 셀렌으로부터 선택된 적어도 하나의 원소상 칼코겐, 및/또는 황 및/또는 셀렌이 결합된 형태로 포함된 적어도 하나의 칼코겐 함유 화합물, 예를 들어 황화수소(H_2S) 또는 셀렌화수소(H_2Se) 또는 다른 황 또는 셀렌 함유 가스를 함유하는 하나 또는 복수의 공정 가스를 적어도 하

나의 전구체 층 스택의 열 처리 동안 적어도 때때로 공정 챔버 내로 공급한다.

[0013] 본 명세서에서는 황 및 셀렌으로부터 선택된 칼코겐(황, 또는 대안적으로, 셀렌)이 제2 전구체 층 내에 함유되는 경우, 각각의 다른 칼코겐 및/또는 각각의 다른 칼코겐을 함유하는 화합물이 공정 가스 내에 함유되거나, 또는 대안적으로, 황 및 셀렌의 두 칼코겐이 제2 전구체 층 내에 조합하여 함유되는 경우, 황 및/또는 셀렌 및/또는 황 함유 화합물 및/또는 셀렌 함유 화합물이 공정 가스 내에 함유되는 것이 본질적이다.

[0014] 본 발명은 5원 화합물 반도체 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$를 제조하기 위한 신규한 방법을 제공하며, 본 방법은 (2 스테이지의) 제1 단계에서, 구리, 아연 및 주석 금속, 및 이어서 황 및/또는 셀렌 칼코겐을 침착시킨다. 전구체 원소들을 침착시킨 후에, 제2 단계에서 전구체 층을 5원 화합물 반도체로 변환시키기 위한 칼코겐 함유 환경 내에서 열 가공이 일어난다.

[0015] 최초로, 본 발명에 따른 방법에서, 정의가능한 또는 정의된 황 깊이 프로파일(셀렌 및 황의 합계 함량을 기준으로 함)을 공정 가스 내의 칼코겐에 의해 5원 화합물 반도체 $Cu_2ZnSn(Se,S)_4$ 내에 사전 정의가능한 방식으로 구현할 수 있다. 예를 들어, 제2 전구체 층 내에 함유된 셀렌은, 황 함량은 깊이가 증가함에 따라 감소하고 상보적으로 셀렌 함량은 증가하도록 공정 가스 내의 황으로 대체된다. 마찬가지로, 제2 전구체 층 내에 함유된 황은, 황 함량은 깊이가 증가함에 따라 증가하고 상보적으로 셀렌 함량은 감소하도록 화합물 내에서 공정 가스 내의 셀렌으로 대체될 수 있다. 따라서, 이는 변환된 화합물 반도체 내로 도입되지 않으며, 즉 공정 가스 내의 칼코겐(황 또는 셀렌)에 의해 화합물 반도체의 조성에 영향을 주는 것이 아니라 오히려, 추가적으로, 제2 전구체 층 내에 함유된, 각각의 다른 칼코겐(셀렌 또는 황)의 치환을 통해, 황 및 셀렌의 총 함량을 기준으로 한 황 깊이 프로파일을 선택적으로 조정할 수 있다. 공정 가스 내의 칼코겐을 통해, 황 함량(화합물 내의 셀렌 및 황의 합계 함량을 기준으로 함(S/Se+S))은 이와 같이 조정할 수 있다. 이런 식으로, 정의된 밴드 갭 프로파일을 갖는 화합물 반도체를 제조할 수 있다.

[0016] 특정 이론에 구애되지 않고, 박막 태양광 전지의 효율 증가가 이의 결과인 것으로 예상된다. 예를 들어, 흡광체 표면 상에서 S/(Se+S) 비의 최댓값을 갖고 흡광체 내부에서 S/(Se+S) 비의 감소하는 값을 갖는 황 깊이 프로파일을 설정할 수 있다. 그 결과 생긴 흡광체 표면 상의 증가된 밴드 갭은 박막 태양광 전지에서 개방 회로 전압의 증가로 이어진다. 다른 한편으로, 단락-회로 전류의 수준은 흡광체 내부에서의 밴드 갭의 최솟값에 의해 결정된다. 이들의 조합으로, 정의된 황 깊이 프로파일은 박막 태양광 전지의 효율 증가로 이어진다.

[0017] 밴드 갭-깊이 프로파일의 조정에 더하여, 반도체 층의 결정 품질의 개선을 통하여 박막 태양광 전지의 효율을 증가시킬 가능성이 존재한다. 예를 들어, Cu-In-Ga-Se-S 재료 시스템의 분석으로부터 이들 다양한 금속이 상이한 칼코겐과의 상이한 반응 속도론을 가진다는 것이 알려져 있다. 이는 다양한 금속-칼코겐화물 상(phase)의 형성 온도의 명백한 차이를 가져오며, 이에 따라 $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ 반도체의 결정 품질에 부정적인 영향을 줄 수 있다. 이론에 구애되지 않고, 유사한 상관이 또한 Cu-Zn-Sn 재료 시스템에 대해서도 고려할 수 있다. 특히, 가열 공정 내의 변화된 칼코겐 가스 분위기(Se/S 조성)가 Cu-Zn-Sn 전구체의 칼코겐화에 대해 영향을 줄 수 있음을 추정할 수 있다. 따라서, 칼코겐화 속도론의 차이가 일시적으로 변경된 공정 가스 분위기(Se/S 조성)에 의해 보상될 수 있다. 이에 의해 결정 품질 및 효율에 긍정적인 영향을 줄 수 있음이 예상된다.

[0018] 이는 높은 결정 품질을 갖는 화합물 반도체 및 양호한 효율을 갖는 박막 태양광 전지의 제조를 가능하게 한다.

[0019] 단지 완전성을 위하여, 특히 황 함량에 관하여 균질한 조성을 갖는 화합물 반도체(여기서, 황 함량은 층 두께에 걸쳐 변화되지 않음)를 제조하는 것이 또한 가능하다는 것을 유의한다.

[0020] 이미 언급된 바와 같이, 5원 화합물 반도체에서의 황 깊이 프로파일은 밴드 갭 및 결정 품질에 관하여 선택적으로 조정할 수 있다. 특히, 화합물 반도체의 표면으로부터 본체 계면을 향한 황 깊이 프로파일은

[0021] - 황 함량이 반도체 표면 상에서 최댓값을 갖고, 본체 계면을 향해 감소하고, 본체 계면 상에서 최솟값을 갖거나; 또는

[0022] - 황 함량이 반도체 표면 상에서 최솟값을 갖고, 본체 계면을 향해 증가하고, 본체 계면 상에서 최댓값을 갖거나; 또는

[0023] - 황 함량이 반도체 표면 상에서 제1 최댓값을 갖고, 본체 계면을 향해 최솟값으로 감소한 후 다시 증가하고, 본체 계면 상에서 제2 최댓값을 갖거나; 또는

[0024] - 황 함량이 반도체 표면 상에서 제1 최솟값을 갖고, 본체 계면을 향해 최댓값으로 증가한 후 다시 감소하고,

본체 계면 상에서 제2 최솟값을 갖도록 구현될 수 있다.

[0025] 바람직하게는, 황 깊이 프로파일은 황 함량의 상대 변동률이, 황 깊이 프로파일의 적어도 일부에 걸쳐, 즉 화합물 반도체의 층 두께의 적어도 일부에 걸쳐, 특히 반도체 표면으로부터 본체 계면까지, 10% 이상, 20% 이상, 30% 이상, 40% 이상, 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상 또는 80% 이상이 되도록 구현된다. 특히 바람직하게는, 황 함량의 상대 변동률은 20% 이상이다.

[0026] 본 발명에 따른 방법에서, 적어도 하나의 공정 가스는 열 처리의 제1 시간 간격 동안, 또는 그러나, 단지 하나 또는 복수의 제2 시간 간격 동안에만 연속하여 공정 챔버 내로 공급할 수 있으며, 이때 제2 시간 간격은 각각의 경우에 제1 시간 간격보다 더 짧다. 예를 들어, 적어도 하나의 공정 가스는 열 처리의 조기 단계 및/또는 나중 단계에서 공정 챔버 내로 공급할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 방법에서 적어도 하나의 공정 가스는 공정 챔버 내의 칼코겐 함유 분위기의 조성이 열 처리 동안 변동됨에 따라 제조되는 화합물 반도체의 조성에 선택적으로 영향을 주도록 공급하는 것이 가능하다.

[0027] 유리하게는, 제2 전구체 층의 침착의 시점에서, 본체의 온도는 100℃ 미만인데, 이에 의해 고의가 않은(부분적인) 반응을 전구체 재료의 침착의 시점에서 이미 신뢰성 있게 방지할 수 있다. 구리, 아연 및 주석 금속의 침착 및 적어도 하나의 칼코겐의 침착의 양쪽 모두 동안, 하나 또는 복수의 도펀트(예를 들어, 나트륨)를 침착시킬 수 있다.

[0028] 제조되는 화합물 반도체의 결정 품질, 및 특히 박막 태양광 전지의 효율에 영향을 주기 위하여, 제1 전구체 층의 침착의 경우, 구리, 아연 및 주석 금속의 개별 층들(이때, 각각의 개별 층은 단일 금속으로 이루어짐)로 이루어진 층 스택을 연속해서 수 회 침착시키는 것이 유리하다. 이 목적을 위하여, 제2 전구체 층의 침착의 경우, 황 및 셀렌 칼코겐의 개별 층들(이때, 각각의 개별 층은 단일 칼코겐으로 이루어짐)로 이루어진 층 스택을 연속해서 수 회 침착시키는 것이 추가로 유리할 수 있다. 마찬가지로, 결정 품질에 관하여, 전구체 층 스택을 연속해서 수 회 침착시키는 것이 유리할 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 방법에서, 제1 전구체 층은 원칙적으로

[0030] - 구리 함량이 아연 및 주석의 합계 함량의 합계 함량보다 적거나, 또는

[0031] - 구리 함량이 아연 및 주석의 합계 함량과 같거나, 또는

[0032] - 구리 함량이 아연 및 주석의 합계 함량의 합계 함량보다 크도록 구현될 수 있다.

[0033] 다른 한편으로, 제1 전구체 층은 원칙적으로

[0034] - 아연 함량이 주석 함량보다 적거나, 또는

[0035] - 아연 함량이 주석 함량과 같거나, 또는

[0036] - 아연 함량이 주석 함량보다 크도록 구현될 수 있다.

[0037] 특히 유리하게는, 제1 전구체 층은, 구리 함량은 아연 및 주석의 합계 함량보다 적고, 이와 동시에 아연 함량은 주석 함량보다 크도록 구현되는데, 이는 이러한 조치에 의해, 결정 품질 및 박막 태양광 전지의 효율에 대한 유익한 영향을 달성할 수 있다는 가정 하에서이다.

[0038] 본 발명에 다른 방법의 또 다른 유리한 실시양태에서, 5원 화합물 반도체 CZTSSe의 제조의 경우, 2개의 전구체 층은 칼코겐의 총 함량 대 금속의 총 함량의 비가 1 이상이 되도록 구현된다. 마찬가지로 이러한 조치에 의해, 결정 품질 및 박막 태양광 전지의 효율에 대한 유익한 영향을 달성할 수 있다.

[0039] 본 발명은 본체 상의 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 유형의 5원 케스테라이트/스태나이트로 이루어진 화합물 반도체로서 구현된 흡광체를 갖는 박막 태양광 전지로 추가로 확대되고, 흡광체는 반도체 표면으로부터 본체 계면까지 정의가능한 또는 정의된 황 깊이 프로파일(셀렌 및 황의 합계 함량을 기준으로 함)을 갖는다. 본 명세서에서, 황 깊이 프로파일은

[0040] - 황 함량이 반도체 표면 상에서 최댓값을 갖고, 본체 계면을 향해 감소하고, 본체 계면 상에서 최솟값을 갖거나; 또는

[0041] - 황 함량이 반도체 표면 상에서 최솟값을 갖고, 본체 계면을 향해 증가하고, 본체 계면 상에서 최댓값을 갖거나; 또는

[0042] - 황 함량이 반도체 표면 상에서 제1 최댓값을 갖고, 본체 계면을 향해 최솟값으로 감소한 후 다시 증가하고, 본체 계면 상에서 제2 최댓값을 갖거나; 또는

[0043] - 황 함량이 반도체 표면 상에서 제1 최솟값을 갖고, 본체 계면을 향해 최댓값으로 증가한 후 다시 감소하고, 본체 계면 상에서 제2 최솟값을 갖도록 구현된다.

[0044] 바람직하게는, 황 깊이 프로파일은 황 함량의 상대 변동률이, 황 깊이 프로파일의 적어도 일부에 걸쳐, 즉 화합물 반도체의 층 두께의 적어도 일부에 걸쳐, 특히 반도체 표면으로부터 본체 계면까지, 10% 이상, 20% 이상, 30% 이상, 40% 이상, 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상 또는 80% 이상이 되도록 구현된다. 특히 바람직하게는, 황 함량의 상대 변동률은 20% 이상이다.

[0045] 본 발명은 박막 태양광 전지 또는 박막 태양광 모듈의 반도체 층(흡광체)을 제조하기 위한, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 유형의 5원 케스테라이트/스태나이트로 구성된 화합물 반도체의 전술된 제조 방법의 용도로 추가로 확대된다.

[0046] 본 발명의 다양한 실시양태를 개별적으로 또는 임의의 조합으로 실현할 수 있음을 이해한다. 특히, 상기 언급된 특징 및 하기에서 설명될 특징은 지시된 조합에서뿐만 아니라, 본 발명의 범주로부터 벗어나지 않고서 다른 조합에서나 또는 단독으로 또한 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 이제, 본 발명을 첨부된 도면을 참고하여 예시적인 실시양태를 사용하여 상세하게 설명한다. 도면은 축적대로 도시되지 않고 간소화된 도면으로 도시된다:

도 1은 화합물 반도체 CZTSSe로 이루어진 박막 태양광 전지의 흡광체를 제조하기 위한 일반적 방법을 예시한 단면도이다.

도 2 내지 도 4는 5원 화합물 반도체 CZTSSe를 제조하기 위한 구체적인 절차를 예시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 먼저 도 1을 참고하면, 여기서는 개략적 단면도를 사용하여, 박막 태양광 전지 또는 박막 태양광 모듈의 층 구조체 내의 광-흡수 화합물 반도체 층 또는 흡광체(2)를 제조하기 위한 일반적 방법(전체적으로 도면 부호 1로 지칭됨)이 예시되어 있다. 층 구조체(1)는 대면적 배열로 모놀리식으로 일체화된 방식으로 직렬로 서로 연결된 다수의 박막 태양광 전지의 제조에 유용할 수 있음을 이해한다.

[0049] 본 명세서에서, 층 구조체(1)는 복수의 박형 층으로 이루어진 층 구조물(7)이 (캐리어) 기판(3) 상에 적용되는 기판 구성을 갖는다. 이 경우에, 기판(3)은, 예를 들어 무기 유리로 제조되며, 박막 태양광 전지의 제조 동안 수행되는 공정 단계에 대해 불활성 거동뿐만 아니라 충분한 안정성을 갖는 다른 절연 재료, 예를 들어 플라스틱, 특히 중합체 또는 금속, 특히 금속 합금을 사용하는 것이 마찬가지로 가능하다. 층 두께 및 특정 재료 특성에 따라, 기판(3)은 강성 플레이트 또는 가요성 필름으로 설계될 수 있다. 본 예시적인 실시양태에서, 기판의 층 두께는, 예를 들어 1 내지 5 ㎜이다.

[0050] 기판(3) 상에 적용되는 층 구조물(7)은 후방 전극 층(4)을 포함하는데, 이는 기판(3)의 광-진입 측 표면 상에 배치되고, 예를 들어 불투명 금속으로부터 제조된다. 이는, 예를 들어 증착 또는 자기장-이용 캐소드 스퍼터링(magnetic field-assisted cathode sputtering)에 의해 기판(3) 상에 침착될 수 있다. 후방 전극 층(4)은, 예를 들어 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 티타늄(Ti)으로부터, 또는 그러한 금속, 예를 들어 몰리브덴(Mo)을 갖는 다층 시스템으로부터 제조된다. 이 경우에, 후방 전극 층(4)의 층 두께는 1 ㎛ 미만, 바람직하게는 300 nm 내지 600 nm의 범위이며, 예를 들어 대략 500 nm이다. 후방 전극 층(4)은 박막 태양광 전지의 후방 접점 또는 후방 전극으로서의 역할을 한다. 예를 들어 Si_3N_4, SiON 또는 SICN으로 제조된 알칼리 배리어(alkali barrier)가 기판(3)과 후방 전극 층(4) 사이에 배치될 수 있다. 이는 도 1에 상세히 도시되어 있지는 않다.

[0051] 제1 전구체 층(5) 및 제2 전구체 층(6)이 후방 전극 층(4) 상에 차례로 배치된다. 2개의 전구체 층(5, 6)은 화살표(8)에 의해 나타낸 열 처리에 의해 광발전 층 활성 흡광체(2)로 반응적으로 변환될 수 있다. 흡광체(2)의 층 두께는, 예를 들어 1 내지 5 ㎛의 범위이며, 특히 대략 2 ㎛이다.

[0052] 도 1에 도시된 층 구조체(1)는 박막 태양광 전지의 제조에서의 중간 생성물을 나타낸다. 층 구조체(1)의 추가

가공은 본 발명의 이해에 불필요하여, 이는 본 명세서에서 추가로 논의할 필요가 없다. 단지 완전성을 위하여, 전방측 접점 또는 전방 전극으로서의 역할을 하고 가시 스펙트럼 범위의 방사선에 대해 투명한 전방 전극 층(" 윈도우 층")이 흡광체(2) 위에 구현됨을 유의해야 한다. 통상, 도핑된 금속 산화물(TCO = 투명 전도성 산화물), 예를 들어 n-전도성의, 알루미늄(Al)-도핑된 아연 산화물(ZnO), 붕소(B)-도핑된 아연 산화물(ZnO) 또는 갈륨(Ga)-도핑된 아연 산화물(ZnO)이 전방 전극 층에 사용된다. 예를 들어, 임의적으로 고유의 i-ZnO 와 조합된 CdS, In_xS_y, $(In,Ga,Al)_x(S,Se)_y$, ZnS, Zn(O,S), Zn(Mg,O)로 제조된 박형 완충 층이 흡광체(2)와 전방 전극 층 사이에 통상 배치된다. 완충 층에 의해, 격자 상수 및 밴드 트래킹(band tracking)에 관하여 흡광체(2)에 대한 전방 전극 층의 개선된 적응이 달성될 수 있다.

[0053] 전방 전극 층, 완충 층, 흡광체 층 및 후방 전극 층은 함께 헤테로접합(heterojunction), 즉 대향 전도체 유형의 일련의 층들을 형성한다. 전방 전극 층의 층 두께는, 예를 들어 대략 300 내지 1500 nm이며; 완충 층의 층 두께는, 예를 들어 대략 50 nm이다.

[0054] 환경적 영향에 대해 보호하기 위하여, 예를 들어 폴리비닐 부티랄 (PVB), 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA) 또는 DNP로 제조된 플라스틱 층(봉지 필름(encapsulation film))을 전방 전극 층에 적용할 수 있다. 게다가, 예를 들어 낮은 철 함량을 갖는 고백색(extra white) 유리(전방 유리)로부터 제조되고 두께가, 예를 들어 1 내지 4 mm일 수 있는, 태양광에 대해 투명한 커버 플레이트를 설치할 수 있다.

[0055] 박막 태양광 전지 또는 박막 태양광 모듈의 기재된 구조물은, 예를 들어 구매가능한 박막 태양광 전지 또는 박막 태양광 모듈로부터 당업자에게 잘 알려져 있으며, 또한 특허 문헌(예를 들어, DE 19956735 B4)의 다수의 인쇄된 문서에 이미 상세하게 기재된 바 있다.

[0056] 도 1에 도시된 기판 형태에서, 후방 전극 층(4)은 기판(3)과 인접한다. 층 구조체(1)는 또한, 기판이 투명하고 전방 전극 층이 광-진입 측으로부터 멀어지는 쪽으로 대면하는 기판(3)의 표면 상에 배치된 기판 형태를 가질 수 있음을 이해한다.

[0057] 이미 언급된 바와 같이, 층 구조체(1)는 일체화된 직렬로 연결된 박막 태양광 전지의 제조를 위해 제공될 수 있으며, 이때 층 구조체(1)는 다양한 구조화 라인(후방 전극의 경우 "P1", 전방 전극/후방 전극 접점의 경우 "P2" 및 전방 전극의 분리의 경우 "P3")에 의해 그 자체로 알려진 방식으로 구조화된다. 대안적으로, 전방 전극 및 그리드를 갖는 박막 태양광 전지의 구조물을 제공할 수 있다.

[0058] 도 1에 예시된 방법은 케스테라이트 또는 스태나이트 유형의 광-흡수 박막 반도체 층 또는 흡광체(2)의 제조를 위해 제공되며, 여기서 흡광체(2)는 CZTSSe로 제조된다.

[0059] 제1 전구체 층(5)은 Cu, Zn 및 Sn 전극으로 제조되고, 순수한 금속 공급원으로부터 후방 전극 층(4), 또는 기판(3) 및 후방 전극 층(4) (뿐만 아니라, 임의적으로 추가 층)으로 이루어진 (다층) 본체(12) 상에 침착된다. 본체(12) 상으로의 Cu, Zn, Sn 금속의 침착은, 특히 하기에 언급되는 방법에 의해 실현할 수 있는데, 이때 이들 방법은 임의적으로 하나 또는 복수의 도펀트(예를 들어, Na)를 공급할 가능성을 갖는다. 이들은 전형적으로 진공 코팅 방법이며, 이 방법에서는 고체 또는 액체 재료를 에너지를 입력함으로써 가스상으로 변형시키고 본체(12) 상에 응축시킨다 (PVD = 물리적 증착):

[0060] - Cu, Zn, Sn 금속이 원소상 형태로 함유된 표적(원소 표적)으로부터 Cu, Zn, Sn 원소의 스퍼터링. 바람직하게는, 원소 표적은 각각의 경우에 순도가 4 N 이상, 더욱 더 바람직하게는 5 N 이상이다.

[0061] - Cu, Zn, Sn 금속의 2원 및/또는 3원 합금, 예를 들어 Cu-Sn, Cu-Zn, Zn-Sn 또는 Cu-Zn-Sn 및/또는 그의 조합이 함유된 표적(합금 표적)으로부터 Cu, Zn, Sn 원소의 스퍼터링. 바람직하게는, 합금 표적은 각각의 경우에 순도가 4 N 이상, 더욱 더 바람직하게는 5 N 이상이다. 임의적으로, 원하는 대로 제1 전구체 층(5)의 조성(화학량론)을 조정하기 위하여 Cu, Zn, Sn 원소의 원소 표적으로부터 스퍼터링하는 것이 추가로 가능하다.

[0062] - Cu, Zn, Sn 금속이 원소상 형태로 함유된 공급원(원소 공급원)으로부터의 Cu, Zn, Sn 원소의 열 증발, 전자 빔 증발, 또는 레이저 재료 어블레이션(ablation). 바람직하게는, 원소 공급원은 각각의 경우에 순도가 4 N 이상, 더욱 더 바람직하게는 5 N 이상이다.

[0063] - Cu, Zn, Sn 금속의 2원 및/또는 3원 합금, 예를 들어 Cu-Sn, Cu-Zn, Zn-Sn 또는 Cu-Zn-Sn 및/또는 그의 조합이 함유된 공급원(합금 공급원)으로부터 Cu, Zn, Sn 원소의 열 증발, 전자 빔 증발, 또는 레이저 재료 어블레이션. 바람직하게는, 합금 공급원은 각각의 경우에 순도가 4 N 이상, 더욱 더 바람직하게는 5 N 이상이다. 임의적으로, 원하는 대로 제1 전구체 층(5)의 조성(화학량론)을 조정하기 위하여 Cu, Zn, Sn 원소의 원소 공급원으

로부터 침착시키는 것이 추가로 가능하다.

[0064] 원소 표적 또는 원소 공급원을 사용하여 Cu, Zn, Sn 금속을 침착시키는 경우, 제1 전구체 층(5)은 다수의 금속 개별 층들을 포함하며, 이때 각각의 개별 층은 Cu, Zn 또는 Sn으로 이루어진다. 예를 들어, 개별 층들은 Cu/Zn/Sn 층 시퀀스로 침착시킬 수 있지만, 다른 층 시퀀스가 또한 가능하다. 바람직한 실시양태에서, Cu, Zn, Sn 금속의 개별 층들로 이루어진 층 시퀀스, 예를 들어 Cu/Zn/Sn을, 제1 전구체 층(5)이 n개의 동일하거나 상이한 층 시퀀스(예를 들어, n x Cu/Zn/Sn)의 스택으로 이루어지도록 연속해서 수 회 침착시킨다. 바람직하게는 2 내지 20개의 층 시퀀스를 연속해서 침착시킨다(n = 2 내지 20).

[0065] 합금 표적 또는 합금 공급원을 사용하여 Cu, Zn, Sn 금속을 침착시키는 경우, 제1 전구체 층(5)은 Cu, Zn 및/또는 Sn 원소의 2원 또는 3원 합금으로 제조된 하나 또는 복수의 금속 개별 층들을 포함한다. 게다가, 원소 표적 또는 원소 공급원으로부터 침착을 수행한다면, 개별 층들은 또한 원소상 Cu, Zn 및/또는 Sn을 함유할 수 있다. 금속 개별 층들은 정의된 층 시퀀스로 침착시킬 수 있다. 바람직한 실시양태에서, Cu, Zn, 및/또는 Sn 금속의 2원 또는 3원 합금(뿐만 아니라, 임의적으로 원소상 Cu, Zn, 및/또는 Sn)의 개별 층들로 이루어진 층 시퀀스를, 제1 전구체 층(5)이 n개의 동일하거나 상이한 층 시퀀스의 스택으로 이루어지도록 연속해서 수 회 침착시킬 수 있다. 바람직하게는 2 내지 20개의 층 시퀀스를 연속해서 침착시킨다(n = 2 내지 20).

[0066] 층 구조체(1)에서, 제1 전구체 층(5)은 그의 조성이 하기와 같도록 구현될 수 있다:

[0067] - 구리 부족(이는 구리 함량이 Zn 및 Sn의 합계 함량보다 적음(Cu/(Zn+Sn) < 1)을 의미함), 또는 대안적으로

[0068] - 화학량론적(이는 구리 함량이 Zn 및 Sn의 합계 함량과 같음(Cu/(Zn+Sn) = 1)을 의미함), 또는 대안적으로

[0069] - 구리 풍부(이는 구리 함량이 Zn 및 Sn의 합계 함량보다 큼(Cu/(Zn+Sn) > 1)을 의미함).

[0070] 구리 함량에 관하여 모두 3개의 변형을 본 발명에 따른 방법에서 제공할 수 있다.

[0071] 더욱이, 제1 전구체 층(5)은 그의 조성이 하기와 같도록 층 구조체(1) 내에 구현될 수 있다:

[0072] - 아연 부족(이는 아연 함량이 주석 함량보다 적음(Zn/Sn < 1)을 의미함), 또는 대안적으로

[0073] - 화학량론적(이는 아연 함량이 주석 함량과 같음(Zn/Sn = 1)을 의미함), 또는 대안적으로

[0074] - 아연 풍부(이는 아연 함량이 주석 함량보다 큼(Zn/Sn > 1)을 의미함).

[0075] 아연 함량에 관하여 모두 3개의 변형을 본 발명에 따른 방법에서 제공할 수 있다. 구리 함량에 관한 각각의 변형은 아연 함량에 관한 각각의 변형과 조합할 수 있다. 박막 태양광 전지의 특히 양호한 효율의 관점에서, 본 발명에 따르면, 제1 전구체 층(5)은 그의 조성이 구리 부족(Cu/(Zn+Sn) < 1), 및 이와 동시에 아연 풍부(Zn/Sn > 1)가 되도록 구현되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 이를 위하여, 흡광체(2)는 아연 및 주석의 합계 함량을 기준으로 구리 함량이 0.8 (Cu/(Zn+Sn) = 0.8)이고, 아연 함량이 주석 함량을 기준으로 1.22 (Zn/Sn = 1.22)일 수 있다.

[0076] 다음에, 제2 전구체 층(6)을 제1 전구체 층(5) 상에 침착시킨다. 제2 전구체 층(6)은 적어도 하나의 칼코겐, 즉 S 및/또는 Se로 이루어진다. 적어도 하나의 칼코겐은 금속 성분들 또는 2원 금속-칼코겐 화합물 없이 침착시킨다. 바람직하게는, 적어도 하나의 칼코겐의 침착 동안 기판(3)의 온도는 150℃ 미만, 특히 바람직하게는 100℃ 미만이며, 이에 의해 유리하게는, 제2 전구체 층(6)의 적어도 하나의 칼코겐과의 제1 전구체 층(5)의 금속의 이미 시작되는 부분 반응을 방지할 수 있다.

[0077] S 및/또는 Se의 침착은, 예를 들어 하기에 언급되는 방법에 의해 실현할 수 있는데, 이때 이들 모든 방법에 대해서는 임의적으로 하나 또는 복수의 도펀트(예를 들어, Na)를 공급할 가능성을 갖는다:

[0078] - 1개 또는 2개의 증발 공급원으로부터 (순차로 또는 동시에) S 및/또는 Se의 열 증발(PVD [물리적 증착]), 이때 임의적으로, 도펀트 또는 도펀트 함유 화합물의 증발에 의한 도펀트(예를 들어, Na)의 첨가가 행해짐.

[0079] - 각각의 칼코겐(S 또는 Se)이 원소상 형태로 함유된 표적(원소 표적)으로부터의 스퍼터링.

[0080] 2개의 전구체 층(5, 6)은 함께, 전구체 층 스택(11)을 형성한다. 본 발명에 따르면, 전구체 층 스택(11)은 연속해서 수 회(다중-시퀀스) 침착시키는 것이 유리할 수 있다. 이러한 조치는 특히 결정 형성 및/또는 원하는 황 깊이 프로파일(총 칼코겐 양을 기준으로 함)의 조정에 유리할 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 한 실시양태에 따르면, 5원 흡광체(2)에 대해 2개의 전구체 층(5, 6)은 할코겐/금속 비가 1 이상인 조성을 갖는 것이 바람

직할 수 있다.

[0081] 도 1에서 화살표로 개략적으로 나타낸 바와 같이, 2개의 전구체 층(5, 6)에는 한 형태의 급속 열 처리(일반적으로 "급속 열 가공" (rapid thermal processing, RTP)으로 알려짐)를 적용시키는데, 이는 Cu, Zn, Sn 금속과 S 및/또는 Se의 5원 화합물 반도체 CZTSSe로의 반응적 변환을 달성한다. 2개의 전구체 층(5, 6)의 열 처리는 층 구조체(1)를 수용하는 공정 챔버(13) 내의 할로겐 함유 분위기 내에서 적어도 때때로 수행하는데, 여기서는 제조되는 화합물 반도체에 따라, 하나 또는 복수의 공정 가스(황 및/또는 셀렌 및/또는 황화수소(H_2S) 및/또는 셀렌화수소(H_2Se) 또는 그의 조합)를 제어된 방식으로 공정 챔버(13) 내로 공급한다. 각각의 공정 가스는 열 처리 동안의 적어도 하나의 (사전 정의된) 시간 간격 동안 공급하는데, 이때 이 시간 간격은 전체 열 처리의 시간 또는 전체 열 처리의 시간에 상응하는 시간보다 더 짧다. 시간 단위당 공급되는 각각의 공정 가스의 양은 첨가 동안 변화가 없거나 변동될 수 있다. 특히, 열 처리 동안의 칼코겐 함유 분위기의 조성은 변화가 없거나 변동될 수 있다.

[0082] 열 처리는 하기를 필요로 한다:

[0083] - 수 K/sec 범위의 급속한 가열 속도,

[0084] - 400℃ 초과, 바람직하게는 500℃ 초과의 최대 온도,

[0085] - 기판 면적(횡방향) 및 그의 층 두께에 걸친 고온 균질성,

[0086] - 열 가공 동안 적어도 하나의 칼코겐(Se 및/또는 S)의 충분히 높은 제어가능하고 재현가능한 부분 압력의 확보(Se 및/또는 S 손실의 방지),

[0087] - 적절한 가스 온도-시간 프로파일을 갖는 제어된 공정 가스 공급물, 예를 들어 H_2, N_2, Ar, S 가스, Se 가스, H_2S, H_2Se 및 그의 조합.

[0088] 2개의 전구체 층(5, 6)의 열 처리는, 예를 들어 층 구조체(1)를 둘러싸는 공정 후드 내에 또는 터널 내에 층 구조체(1)를 수용하는 공정 박스를 사용하여 일어날 수 있다. 열 처리의 성능을 위하여, 평행한 기판(3)을 갖는 하나 또는 복수의 층 구조체(1)를 좌우로 또는 상하로 배열할 수 있다(이중 기판 또는 다층 공정).

[0089] 5원 화합물 반도체 CZTSSe의 제조를 위하여, 2개의 전구체 층(5, 6)의 열 가공은 바람직하게는 흡광체(2)에서의 S/(Se+S) 비, 즉 S 및 Se의 합계 함량을 기준으로 한 황 함량이 정의된 깊이 프로파일을 갖도록 제어된 온도-공정 가스 프로파일을 사용하여 수행한다.

[0090] 용어 "(황-)깊이 프로파일"은 기판(3)으로부터 멀어지는 쪽과 마주하는 (흡광체) 표면(9)으로부터 시작하여 기판(3)과 마주하는 계면(10)까지 층 구조물(7)의 스택 시퀀스에 대해 수직한 방향으로 또는 층 두께의 방향으로 흡광체(2)의 선형 치수를 따라 흡광체(2)에서의 S/(Se+S) 몫의 값의 황 함량 또는 곡선을 말한다.

[0091] 제1 변형에 따르면, 열 처리(RTP 가공)는 깊이 프로파일이 층 두께에 걸쳐 하강 곡선을 갖고, 즉 S/(Se+S) 비의 값이 표면(9) 상에서 그의 최댓값에 있고, 표면(9)으로부터 계면(10)을 향해 감소하여 S/(Se+S) 비의 값이 계면(10) 상에서 그의 최솟값에 있도록 수행된다.

[0092] 제2 변형에 따르면, 열 처리(RTP 가공)는 깊이 프로파일이 층 두께에 걸쳐 상승 곡선을 갖고, 즉 S/(Se+S) 비의 값이 표면(9) 상에서 그의 최솟값에 있고, 표면(9)으로부터 계면(10)을 향해 증가하여 S/(Se+S) 비의 값이 계면(10) 상에서 그의 최댓값에 있도록 수행된다.

[0093] 제3 변형에 따르면, 열 처리(RTP 가공)는 깊이 프로파일이 층 두께에 걸쳐 먼저 하강 곡선을 갖고, 이어서 상승 곡선을 갖고, 즉 S/(Se+S) 비의 값이 먼저 표면(9) 상에서 최댓값을 갖고, 초기에 표면(9)으로부터 계면(10)을 향해 감소하고, 표면(9)과 계면(10) 사이에서 (단일) 최솟값을 나타내고, 이어서 다시 증가하여 S/(Se+S) 비의 값이 계면(10) 상에서 제2 최댓값을 나타내도록 수행되며, 이때 제2 최댓값은 제1 최댓값과 동일할 수 있지만 통상은 상이하다.

[0094] 제4 변형에 따르면, 열 처리(RTP 가공)는 깊이 프로파일이 층 두께에 걸쳐 먼저 상승 곡선을 갖고, 이어서 하강 곡선을 갖고, 즉 S/(Se+S) 비의 값이 표면(9) 상에서 제1 최솟값을 갖고, 초기에 표면(9)으로부터 계면(10)을 향해 증가하고, 표면(9)과 계면(10) 사이에서 (단일) 최댓값을 나타내고, 이어서 다시 감소하여 S/(Se+S) 비의 값이 계면(10) 상에서 제2 최솟값을 나타내도록 수행되며, 이때 제2 최솟값은 제1 최솟값과 동일할 수 있지만 통상은 상이하다.

[0095] 본 발명에 다른 방법에서는, 특히 구리-풍부 가공(Cu/(Zn+Sn) > 1)에 대해, 셀렌화구리 및/또는 황화구리를 제거하기 위하여, 예를 들어 KCN에 의한 에칭을 임의적으로 제공한다.

[0096] 하기에는 도 2 내지 도 4를 참고하여, 도 1의 층 구조체(1) 내의 5원 화합물 반도체 CZTSSe 또는 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 유형의 5원 케스테라이트/스태나이트로 이루어진 흡광체(2)를 제조하기 위한 상이한 절차가 나타나 있다.

[0097] 예시적인 실시양태 1

[0098] 도 2는 5원 화합물 반도체 CZTSSe로 이루어진 흡광체(2)를 제조하기 위한 첫 번째 절차를 예시한다.

[0099] 먼저, 예를 들어 Cu, Zn 및 Sn으로 이루어진 3개의 원소 표적으로부터 Cu, Zn, Sn 원소를 스퍼터링함으로써(이때, 임의적으로 추가 도펀트 침착을 행함) 제1 전구체 층(5)을 후방 전극 층(4) 상에 침착시킨다. Cu, Zn, Sn 금속의 개별 층들을, 예를 들어 Cu/Zn/Sn 층 시퀀스로 침착시키지만, 다른 층 시퀀스가 또한 가능하다. 바람직하게는, 특정 층 시퀀스, 예를 들어 Cu/Zn/Sn을 연속해서 수 회(바람직하게는 2 내지 20회) 침착시키며, 여기서 이들 층 시퀀스는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 이어서, 셀렌 칼코겐으로 제조된 제2 전구체 층(6)을 제1 전구체 층(5) 상에 침착시키는데, 이는, 예를 들어 열 증발(PVD [물리적 증착])에 의해 행할 수 있다. 따라서, 층 구조물(7)은 전구체 원소 또는 전구체 상 Cu-Zn-Sn/Se(이하, "Cu-Zn-Sn/Se 전구체"로 지칭됨)를 포함한다.

[0100] 이어서, Cu-Zn-Sn/Se 전구체를 황 함유 분위기 내에서 급속 열 가공(RTP)에 적용시킨다. 이를 위하여, S 가스 및/또는 H_2S 가스를 층 구조체(1)를 수용하는 공정 챔버(13) 내로 공급한다. 열 처리 동안의 온도는, 바람직하게는 400℃ 초과, 특히 바람직하게는 500℃ 초과이다. 열 처리에 의해, Cu-Zn-Sn/Se 전구체의 5원 화합물 반도체 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$로의 반응적 전환(이는 흡광체(2)를 형성함)을 달성한다.

[0101] 황 함유 분위기 내에서의 셀렌 함유 Cu-Zn-Sn/Se 전구체의 가공은 제2 전구체 층(6)과 공정 분위기 사이에서의 셀렌과 황의 교환 공정을 가능하게 한다. 이러한 수단에 의해, 황 함량 및 이에 따라 형성되는 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 화합물 반도체의 밴드 갭에, 층 형성 공정 동안 선택적으로 영향을 줄 수 있다. 따라서, 열 가공 동안 반응 가스 분위기 내의 황 함량의 시간-의존적 및/또는 농도-의존적 변동에 의해, 원하는 대로, 형성되는 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 화합물 반도체의 층 두께를 따라 정의된 농도 프로파일(깊이 프로파일)을 생성하는 것이 가능하다. 박막 태양광 전지의 효율의 개선을 흡광체(4)에 의해 생성되는 밴드 갭 프로파일에 의해 얻을 수 있다.

[0102] 예를 들어, 본 방법의 특별한 실시양태에서는, 제1(조기) 단계에서, 불활성 공정 가스(예를 들어, 질소(N_2) 또는 아르곤(Ar))를 공급할 수 있으며, 제2(나중) 공정 단계에서, S 가스 및/또는 H_2S 가스(또는 또 다른 S 함유 가스)를 공정 가스로서 공급할 수 있다. 예를 들어, 그러나 강제적이지는 않고, S 가스 및/또는 H_2S 가스는 열 처리의 시간 간격의 후반에만 공급할 수 있으며, 여기서 이 공급의 시간 간격은 시종 열 처리의 종료까지 지속되거나 또는 더 빨리 종료될 수 있다. H_2S 가스 및/또는 S 가스의 공급에 의해, S의 포함 및 이어서 S/(Se+S) 비가 표면(9) 상에서 최댓값에 있고 계면(10)을 향해 감소되도록 하는 확산 공정을 통해 황 프로파일을 생성한다. 표면(9) 상에서의 이렇게 증가된 밴드 갭(S/(Se+S) 비의 최댓값)은 박막 태양광 전지에서 개방 회로 전압의 증가로 이어진다. 다른 한편으로, 단락-회로 전류의 수준은 흡광체(2) 내부에서의 밴드 갭의 최솟값에 의해 결정된다. 이들의 조합으로, 정의된 황 프로파일은 유리하게는 박막 태양광 전지 또는 박막 태양광 모듈의 효율의 증가로 이어진다.

[0103] 대안적으로 또는 추가적으로, 황 깊이 프로파일에 선택적으로 영향을 주기 위하여, S 가스 및/또는 H_2S 가스는 열 처리의 (조기의) 제1 단계 동안(예를 들어, 그러나 강제적이지는 않고, 시간 간격의 전반 동안) 공급하고, 임의적으로 제2(나중) 공정 단계에서, 불활성 가스를 공급하는 것이 가능할 것이다. 예를 들어, S 가스 및/또는 H_2S 가스를 공급하는 2개의 시간 간격을 단지 불활성 가스만을 공급하는 시간 간격에 의해 중단시킬 수 있다. 그러나, S 가스 및/또는 H_2S 가스를 전체 열 처리 동안 공급하는 것을 또한 고려할 수 있을 것이다.

[0104] 예시적인 실시양태 2

[0105] 도 3은 5원 화합물 반도체 CZTSSe로 이루어진 흡광체(2)를 제조하기 위한 또 다른 방법을 예시한다. 불필요한 반복을 피하기 위하여, 예시적인 실시양태 1과의 차이만을 설명하고, 그 외에는 거기에 기재된 설명을 참고한다.

[0106] 따라서, 제2 전구체 층(6)의 제조를 위해 Se를 침착시키는 대신에, 층 구조물(7)이 전구체 원소 Cu-Zn-Sn/S (Cu-Zn-Sn/S 전구체)를 포함하도록 S 칼코겐의 침착을 제공한다. Cu-Zn-Sn/S 전구체를 Se 함유 분위기 내에서 급속 열 가공에 적용시킨다. 이를 위하여, Se 가스 및/또는 H_2Se 가스를 층 구조체(1)를 수용하는 공정 챔버(13) 내로 공급한다. 열 처리에 의해, Cu-Zn-Sn/S 전구체의 5원 화합물 반도체 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$로의 반응적 전환(이는 흡광체(2)를 형성함)을 달성한다.

[0107] Se 함유 분위기 내에서의 S 함유 Cu-Zn-Sn/S 전구체의 가공은 제2 전구체 층(6)과 가스상 사이에서의 S와 Se의 교환 공정을 가능하게 한다. 이러한 수단에 의해, 형성되는 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 화합물 반도체의 황 함량에, 층 형성 공정 동안 선택적으로 영향을 줄 수 있다.

[0108] 예를 들어, 본 방법의 특별한 실시양태에서는, (나중의) 제2 단계에서, Se 가스 및/또는 H_2Se 가스(또는 또 다른 Se 함유 가스)를 공정 가스로서 공급할 수 있으며, (조기의) 제1 공정 단계에서, 불활성 가스(예를 들어, 질소(N_2) 또는 아르곤(Ar))를 공급할 수 있다. 예를 들어, 그러나 강제적이지는 않고, Se 가스 및/또는 H_2Se 가스는 열 처리의 시간 간격의 후반에만 공급할 수 있다. H_2Se 가스 및/또는 Se 가스의 공급에 의해, Se의 포함 및 이어서 S/(Se+S) 비가 표면(9) 상에서 최솟값에 있고 계면(10)을 향해 증가되도록 하는 확산 공정을 통해 황 프로파일을 생성한다.

[0109] 대안적으로 또는 추가적으로, 황 깊이 프로파일에 선택적으로 영향을 주기 위하여, Se 가스 및/또는 H_2Se 가스는 열 처리의 (조기의) 제1 단계 동안(예를 들어, 그러나 강제적이지는 않고, 시간 간격의 전반 동안) 공급하고, 임의적으로 제2 공정 단계에서, 불활성 가스를 공급하는 것이 가능할 것이다. 예를 들어, Se 가스 및/또는 H_2Se 가스를 공급하는 2개의 시간 간격을 단지 불활성 가스만을 공급하는 시간 간격에 의해 중단시킬 수 있다. 그러나, Se 가스 및/또는 H_2Se 가스를 전체 열 처리 동안 공급하는 것을 또한 고려할 수 있을 것이다.

[0110] 예시적인 실시양태 3

[0111] 도 4는 5원 화합물 반도체 CZTSSe로 이루어진 흡광체(2)를 제조하기 위한 또 다른 방법을 예시한다. 불필요한 반복을 피하기 위하여, 예시적인 실시양태 1과의 차이만을 설명하고, 그 외에는 거기에 기재된 설명을 참고한다.

[0112] 따라서, 제2 전구체 층(6)의 제조를 위해 Se를 침착시키는 대신에, 층 구조물(7)이 전구체 원소 Cu-Zn-Sn/S-Se (Cu-Zn-Sn/S-Se 전구체)를 포함하도록 S 및 Se의 두 칼코겐의 침착을 제공한다. 제2 전구체 층(6)은 S 및 Se 또는 Se 및 S로 제조된 적어도 2개의 개별 층들을 포함할 수 있다. 게다가, 제2 전구체 층(6)은 복수의 n (n>2)의 층 시퀀스를 포함하는 것이 유리할 수 있으며, 이때 층 시퀀스 각각은 S 및 Se 또는 Se 및 S의 2개의 개별 층들로 이루어진다(n x S/Se 또는 n x Se/S).

[0113] Cu-Zn-Sn/S-Se 전구체를 S 함유 및/또는 Se 함유 분위기 내에서 급속 열 가공에 적용시킨다. 이를 위하여, Se 가스 및/또는 H_2Se 가스(또는 또 다른 셀렌 함유 가스) 및/또는 S 가스 및/또는 H_2S 가스(또는 또 다른 황 함유 가스)를 층 구조체(1)를 수용하는 공정 챔버(13) 내로 공급한다. 열 처리에 의해, Cu-Zn-Sn/S-Se 전구체의 5원 화합물 반도체 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$로의 반응적 전환(이는 흡광체(2)를 형성함)을 달성한다.

[0114] S 함유 및/또는 Se 함유 분위기 내에서의 황 함유 및 셀렌 함유 Cu-Zn-Sn/S-Se 전구체의 가공은 제2 전구체 층(6)과 가스상 사이에서의 S와 Se의 교환 공정을 가능하게 한다. 이러한 수단에 의해, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 화합물 반도체의 황 함량에, 층 형성 공정 동안 선택적으로 영향을 줄 수 있다. 게다가, 제2 전구체 층(6) 내에 Se 및 S를 제공함으로써, RTP 공정에서의 반응 속도론에 영향을 줄 수 있는데, 특히, (예를 들어, Cu와 S의 바람직한 반응으로 인해) 공정 시간 최소화에 관하여 긍정적인 효과가 가능할 수 있다.

[0115] 예를 들어, 본 방법의 특별한 실시양태에서는, (조기의) 제1 단계에서, Se 가스 및/또는 H_2Se 가스(또는 또 다른 셀렌 함유 가스) 및/또는 S 가스 및/또는 H_2S 가스(또는 또 다른 황 함유 가스)를 공정 가스로서 공급할 수 있으며, (나중의) 제2 공정 단계에서, 불활성 가스를 층 구조체(1)를 수용하는 공정 챔버(13) 내로 공급할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, Se 가스 및/또는 H_2Se 가스 및/또는 S 가스 및/또는 H_2S 가스는 (나중의) 제2 단계 동안 공급하고, 임의적으로 조기의 제1 단계에서, 불활성 가스를 공정 챔버(13) 내로 공급하는 것이

가능할 것이다. 예를 들어, Se 가스 및/또는 H_2Se 가스 및/또는 S 가스 및/또는 H_2S 가스를 공급하는 2개의 시간 간격을 단지 불활성 가스만을 공급하는 시간 간격에 의해 중단시킬 수 있다. 그러나, Se 가스 및/또는 H_2Se 가스 및/또는 S 가스 및/또는 H_2S 가스를 전체 열 처리 동안 공급하는 것을 또한 고려할 수 있을 것이다.

부호의 설명

[0116] 1: 층 구조체 2: 흡광체

3: 기판 4: 후방 전극 층

5: 제1 전구체 층 6: 제2 전구체 층

7: 층 구조물 8: 화살표

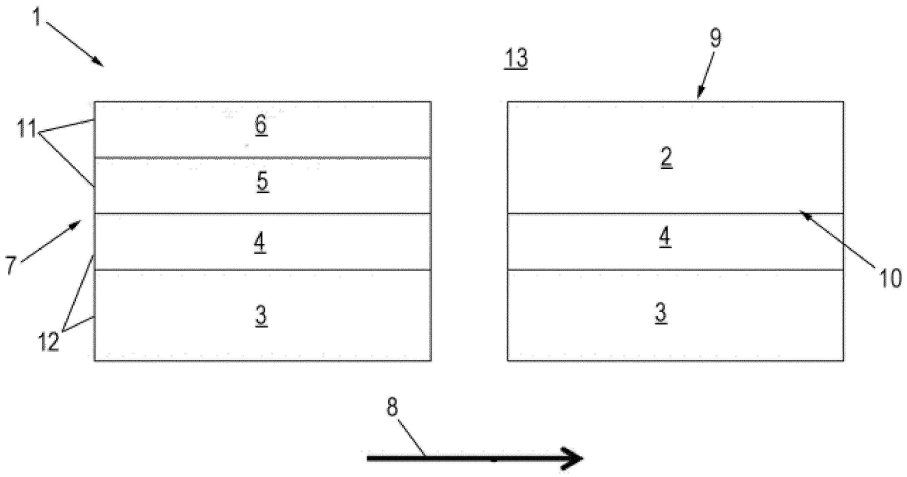
9: 표면 10: 계면

11: 전구체 층 스택 12: 본체

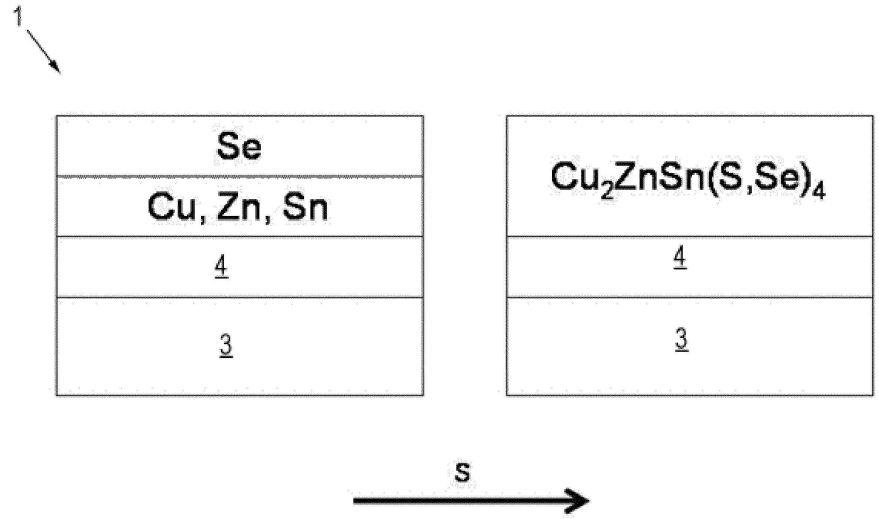
13: 공정 챔버

도면

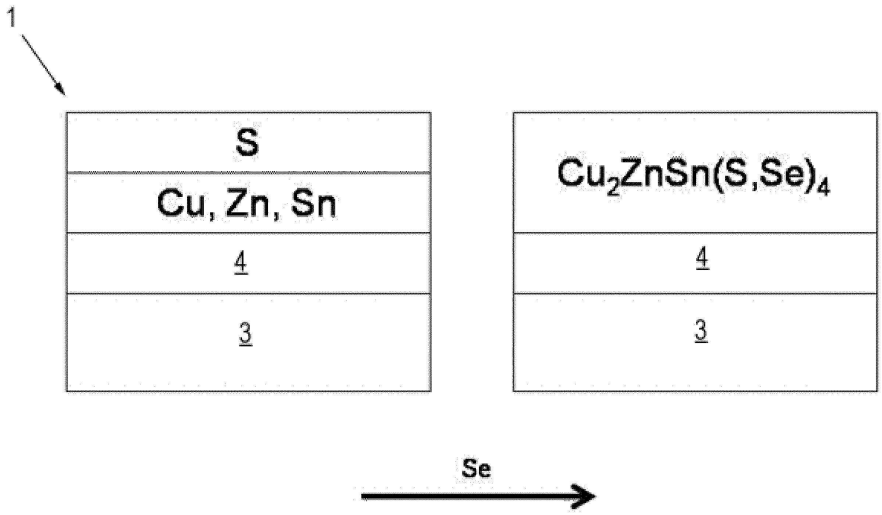
도면1



도면2


1
Se
Cu, Zn, Sn
4
3
Cu2ZnSn(S,Se)4
4
3
S

도면3


1
S
Cu, Zn, Sn
4
3
Cu2ZnSn(S,Se)4
4
3
Se

도면4

