

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5592461号
(P5592461)

(45) 発行日 平成26年9月17日(2014.9.17)

(24) 登録日 平成26年8月8日(2014.8.8)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 L	31/0392	(2006.01)	HO 1 L	31/04 284
HO 1 L	31/0749	(2012.01)	HO 1 L	31/06 460
HO 1 L	31/0224	(2006.01)	HO 1 L	31/04 260
CO 3 C	17/36	(2006.01)	CO 3 C	17/36
CO 3 C	17/09	(2006.01)	CO 3 C	17/09

請求項の数 11 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2012-256761 (P2012-256761)	(73) 特許権者	500374146
(22) 出願日	平成24年11月22日(2012.11.22)		サンゴバン グラス フランス
(62) 分割の表示	特願2010-53008 (P2010-53008) の分割		フランス国, エフ-92400 クールブ ボワ, アベニュー ダルザス, 18
原出願日	平成14年1月23日(2002.1.23)	(74) 代理人	100099759
(65) 公開番号	特開2013-48297 (P2013-48297A)		弁理士 青木 篤
(43) 公開日	平成25年3月7日(2013.3.7)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成24年12月21日(2012.12.21)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	01/01292	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成13年1月31日(2001.1.31)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極を備えた透明基材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス製の透明基材であって、該基材が太陽電池用の電極を備え、該電極が厚さが20 nmのモリブデンMoに基づいた導電層を含んで成り、該基材がアルカリ金属に対してバリアーとして働く、少なくとも1つのバリアー層を備え、該バリアー層が該基材と該電極の間に挿入されており、且つ該電極が、モリブデンに基づいた層とは異なる少なくとも1つの補足導電層であって、金属又は金属合金に基づいた少なくとも1つの補足導電層Mをモリブデンに基づいた導電層Moの下に含んで成ることを特徴とする、ガラス製の透明基材。

【請求項2】

該バリアー層が、以下の化合物、即ち、窒化ケイ素又は酸窒化ケイ素、窒化アルミニウム又は酸窒化アルミニウム、酸化ケイ素又は酸炭化ケイ素のうち少なくとも1つから選択された誘電材料に基づくことを特徴とする、請求項1に記載の基材。

【請求項3】

該バリアー層が、少なくとも20 nm及び多くとも300 nmの厚さであることを特徴とする、請求項1又は請求項2の何れか1項に記載の基材。

【請求項4】

該補足導電層、又は、少なくとも2つある場合にはそれらのうちの少なくとも1つが、少なくとも10 nm及び多くとも300 nmの厚さであることを特徴とする、請求項1～3の何れか1項に記載の基材。

【請求項 5】

該金属又は金属合金が、以下の金属又は合金、即ち、Cu、Ag、Al、Ta、Ni、Cr、NiCr、鋼のうちの1つから選択されたことを特徴とする、請求項1～4の何れか1項に記載の基材。

【請求項 6】

該電極の導電層厚さの合計が、600nm以下であることを特徴とする、請求項1～5の何れか1項に記載の基材。

【請求項 7】

該電極が、 $2 \Omega / \square$ 以下の表面抵抗 (resistance per square) R を有することを特徴とする、請求項1～6の何れか1項に記載の基材。

10

【請求項 8】

該電極の上部に黄銅鉱の吸収剤層を含んで成ることを特徴とする、請求項1～7の何れか1項に記載の基材。

【請求項 9】

太陽電池電極としての、請求項1～7の何れか1項に記載の該基材の使用。

【請求項 10】

太陽電池を作製するための請求項8に記載の該基材の使用。

【請求項 11】

請求項8に記載の該基材を含んで成ることを特徴とする、太陽電池。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極を備えた、特にガラス製の透明基材に関する。この導電性基材は、太陽電池の一部を形成することを最も特に意図する。

【背景技術】

【0002】

事実、太陽電池は、この種の導電性基材を組み入れ、次いで、該導電性基材が、一般的に、銅Cu、インジウムIn、及び、セレンSe、及び/又は、硫黄Sに基づいた黄銅鉱から作製した吸収剤層でコーティングされることが公知である。それは、例えば、CuInS (登録商標) e₂ タイプの材料であることができる。この種の材料は、略語CISとして知られる。

30

【0003】

この種の用途について、電極は、通常、モリブデンMoに基づいている。というのも、この材料はいくつかの利点、即ち、(1) 良い電気導体であること (約5.2mWcmの比較的低い比抵抗)、(2) 高融点 (2,610) であるので、必要な高熱処理にさらすことができること、(3) セレン及び硫黄に対して、ある程度まで、良い抵抗性を示すこと、を有するためである。吸収剤層の堆積は、通常、電極がセレン又は硫黄を含む雰囲気と接触しなければならないことを意味するが、その雰囲気においては、ほとんどの金属が劣化する傾向にある。対照的に、モリブデンは、特にセレンと表面で反応し、MoSe₂を形成する。しかしながら、それは、その性質、特に電氣的な性質のほとんどを維持し、CIS層と適切な電氣的接触を維持する。最後に、モリブデンは、CIS層によく付着する材料であり、その結晶の成長を促進させる傾向さえある。

40

【0004】

しかしながら、モリブデンは、産業上の製造を考えたときに、大きな障害がある。即ち、それは高価な材料である。これは、Mo層が、通常、(磁界をかけることで促進された) スパッタリングによって堆積されるためである。現在、Moターゲットは高価である。所望のレベルの導電率、即ち、S又はSeを含む雰囲気において処理した後、 $2 \Omega / \square$ 未満、好ましくは $1 \Omega / \square$ 、又は、 $0.5 \Omega / \square$ 未満の表面抵抗 (resistance per square) を得るために、一般的には、およそ700nm～1μmの厚いMo層が必要とされるので、このことはなおさら無視できない。

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

それゆえ、本発明の目的は、太陽電池への使用を意図する、電極を備えた基材を得ることであり、該電極は公知のMo電極よりも製造するのに容易であり、及び/又は、高価でなく、しかし、その性能、特に電氣的な性能は、予想される用途について、同等、又は、少なくとも十分である。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明の主題は、第一に、特にガラス製の透明基材であり、それは電極、特に太陽電池に適した電極を備え、多くとも500nm、特に多くとも400nm、多くとも300nm、又は、多くとも200nmのモリブデンMoに基づいた導電層を含んで成る。好ましくは、それは、少なくとも20nm、又は、少なくとも50nm、少なくとも80nm、若しくは、少なくとも100nmの厚さとする。

10

【図面の簡単な説明】**【0007】**

【図1】セレン化工程の後、ガラスを顕微鏡で1000倍に拡大した写真である。

【図2】セレン化試験の後、多層コーティングしたガラスの一部について、例5を1000倍に拡大した顕微鏡写真に相当する。

【発明を実施するための形態】

20

【0008】

本発明の文脈内において、“層”という用語は、特に、(連続層をエッチングすること、又は、例えばマスクシステムによって、所望のパターンを有する不連続層を直接堆積させることの何れかによる)パターンを有する連続層、又は、不連続層のどちらかを意味すると解される。これは本出願に関係するすべての層に適用する。

【0009】

本発明の手法は、別の金属を選んで、モリブデンを完全に排除することにあるわけではない。というのも、特にセレン又は硫黄と接触するとき、上記の熱処理の間、主な劣化(Moに起こり得る劣化の問題は、それを被覆する吸収剤層に関して、同様に影響がある)もなく、十分に抵抗性のあるとみなされる金属がまったくないためである。しかしながら、該手法は、モリブデンの厚さを相当に減少させることになり、即ち、通常使用するよりも、はるかに薄い厚さ(即ち1 μ mよりもはるかに薄い)が、結果として、原料コストに関してのかなりの節約とともに、所望の電氣的性質を得るには、相当に十分であるということが、すべての予想に反して見出された。モリブデン層の厚さを減少させることには、もう1つの利点がある。即ち、これらの比較的薄い層は、堆積パラメータを用いて、スパッタリングによって堆積させることが可能であり、その結果、厚い層を用いるこの特別の場合に生ずることのある離層を問題としないで、層に高い応力を加えるということが見出された。より薄い層はまた、ピンホールとして知られる欠陥もほとんどない傾向がある。

30

【0010】

確実により薄いモリブデン層の有効性を維持するために、本発明は、好ましくは、代わりになるものとして、又は、組み合わせて使用される、(しかしながら選択的なままである)いくつかの変化形に役立つ。

40

【0011】

第1の変化形によれば、バリアー層と呼ばれる層が、有利には、基材と電極の間に挿入される。その主な機能は、基材から電極へ、及び、吸収剤層までの化学種の拡散(あるいはまた、相互に、電極から基材への化学種の拡散)による移動に対して、バリアーを形成することである。基材がガラス製であるときに、ガラスから拡散しやすい化学種、並びに、電極及び吸収剤層を劣化させやすい化学種は、特にアルカリ金属である。このようなバリアー層を提供することで、電極又は黄銅鋳製の吸収剤層が劣化するという恐れなく、フ

50

ロート法によって得られた標準のシリカ - ソーダライムガラスを、基材として使用することが可能となる。本発明の文脈内において、これは、小さい厚さについては、わずかな劣化でさえ、相当により厚い層の場合よりも影響が大きいので、モリブデン層が薄いほどますます重要となる。

【 0 0 1 2 】

有利には、このバリアー層は、以下の化合物、即ち、窒化ケイ素又は酸窒化ケイ素、窒化アルミニウム又は酸窒化アルミニウム、酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素のうち少なくとも1つから選択した誘電材料に基づいている。(場合によって、Al又はホウ素種の少数金属を含む)窒化ケイ素が、特に効果的であることが示された。これは非常に不活性な材料であり、実際、熱処理に対してセンシティブでなく、アルカリ金属の拡散に対して十分なバリアーを提供する。

10

【 0 0 1 3 】

好ましくは、バリアー層は少なくとも20nm、特に少なくとも100nm、少なくとも120nm、又は、少なくとも150nmの厚さ、及び、多くとも300nm、特に多くとも250nm、又は、多くとも200nmの厚さとする。

【 0 0 1 4 】

第2の変化形によれば、厚いMo層ほど導電性でない場合、全体として、同じくらいに導電性のある電極を得るために、Mo層の厚さにおける減少を“補う”ことが望ましい場合がある。本発明に従った解決法は、電極において、Moに基づいた層に、少なくとも1つの他の異なる種類の導電層を加えることにある。有利には、この“補足(complementary)”導電層は、モリブデンよりも薄い層として(スパッタリングによって)堆積させるのに高価でない材料から作製するように選択される。

20

【 0 0 1 5 】

補足導電層、又は、それがいくつがある場合、補足導電層を組み合わせたものは、好ましくは少なくとも10nm、特に少なくとも40nmの厚さとする。好ましくは、それは多くとも300nmの厚さとし、有利には、その厚さは50~200nm又は300nmの範囲になるように選択される。

【 0 0 1 6 】

この第2変化形のうちの第1実施態様によれば、電極は、金属又は少なくとも2つの金属の合金に基づいたMと呼ばれる少なくとも1つの補足導電層を含んで成る。これらは特に以下の金属又は合金、即ち、Cu、Ag、Al、Ta、Ni、Cr、NiCr、鋼であってよい。この(これらの)補足金属層をモリブデンに基づいた層の下に配置することが有利である。即ち、セレン又は硫黄に対して、これらの部材は特に腐食性であるが、モリブデンは適切な抵抗性があるので、この構成において、モリブデン層が、これらの金属層をセレン又は硫黄との接触から隔離する。

30

【 0 0 1 7 】

第1実施態様に代わるものとして、又は、それに関連した、第2変化形のうちの第2実施態様によれば、電極は、金属窒化物に基づいたM'Nと呼ばれる少なくとも1つの補足導電層を含んで成る。これは、特に以下の金属、即ち、Ta、Zr、Nb、Ti、Mo、Hfのうち少なくとも1つの窒化物であってよい。この層はモリブデンに基づいた層の下、又は、上に配置してもよい(又は、2つの層であって、1つは前記層の下に、もう1つは前記層の上にあってもよい)。該窒化物は、窒素に関して、化学量論的(stoichiometric)、亜化学量論的(substoichiometric)又は過化学量論的(superstoichiometric)であってもよい。化学量論的量は、特に、金属ターゲットを使用して、反応性スパッタリングによって、該層を堆積させるときに、スパッタリングチャンバー内の窒素比率を変化させることで調節することができる。

40

【 0 0 1 8 】

1つの特に有利な実施態様は、層MとMoに基づいた層の間に、層M'Nを提供することによって、最初の2つを組み合わせることにある。これは、この構成において、窒化物層M'Nは、導電層としてだけではなく、2つの金属層(MとMo)の間で、化学種が相互

50

拡散するのを防ぐ（又は、少なくとも十分に減少させる）層としても働くためである。TiN、TaN、ZrN、NbN及びMoN層が、モリブデン層への銅の拡散を防ぐことに効果的であることがわかっている。また、HfN層が、モリブデン層へのアルミニウムの拡散を防ぐことに特に効果的であることも示されている（HfNなどに基づいたこの種の組成は、窒化物の化学量論性を損なわない。本明細書に記載する残りの窒化物の組成物すべてについてと同様に、亜化学量論的、又は、過化学量論的な窒化物のどちらであってもよい）。

【0019】

例えば、以下の順序の層、即ち、

M / Mo / M' N

M / M' N / Mo

M / Mo

M' N / Mo

Mo / M' N

を含んでなる、本発明に従った電極の構成を有することが可能である。

【0020】

金属Mの層が銀に基づく場合、それが、下方の層（例えば、1つの構成におけるSi₃N₄種のバリヤー層、即ち、バリヤー層 / M層 / M' N層 / Mo層）に、前記バリヤー層と前記銀に基づいた層の間に、酸化亜鉛に基づいた核形成層を挿入することによって、しっかりと付着することを確実にすることが好ましい。さらに多層のより良い密着を確実にするために、該銀層の上部に酸化亜鉛に基づいた第2の層を提供することもまた有利なことがある。ZnOに基づいた1つの層又は複数の層は、場合によって、ZnOは（Al、Bなどで）ドーパされ、少なくとも5nm、例えば7~20nmの厚さとなるように例えば選択される。

【0021】

好ましくは、電極の導電層厚さの合計は600nm以下、特に500nm又は400nm以下とする。

【0022】

有利には、電極は表面抵抗を2 / 以下、特に1 / 以下、好ましくは0.50 / 、又は、0.45 / 以下とする。これらの値は太陽電池の電極に適している。

【0023】

好ましい変化形によれば、本発明は、太陽電池の外観を改良することを目的としている。これは、太陽電池が建物の壁又は屋根に取り付けられるとき、建物の“内側”のその外観（外側については、電極が鏡を形成する）が、ときに魅力的でないことがあるためである。反射における測色学的応答（colorimetric response）は改良することができる。

【0024】

本発明によるこの副次的問題に対する第1の解決法は、実電極の“下に”光学的な目的のために、多層コーティングに上記のバリヤー層を含めることにある。光学コーティングは、異なる屈折率を有する誘電材料のうちの少なくとも2つの層から成る。したがって、層と層の間で、厚さ及び屈折率の差を変えることにより、反射における多層コーティング基材の測色学的応答は、干渉によってかなり細かく調節することができる。

【0025】

好ましくは、このコーティングは、高屈折率（例えば1.9~2.3）を有する層と低屈折率（例えば1.4~1.7）を有する層の交互配列を含んで成る。このコーティングの実施態様は、例えば、Si₃N₄ / SiO₂、又は、Si₃N₄ / SiO₂ / Si₃N₄である。

【0026】

第1の解決法に代わるものとして、又は、それに関連した、第2の解決法は、窒化物M' Nに基づいた少なくとも1つの層を含む電極を使用し、且つ、窒素の化学量論的量をわずかに変更することにある。これは、わずかに亜化学量論的、又は、過化学量論的な窒化

10

20

30

40

50

物は、同じ電気的性質を維持するが、基材の測色学的応答をある程度まで変化させることができるということが見出されたためである。2つの解決法を組み合わせることによって、測色学的応答を調節する際の選択肢の数が増える。

【0027】

最初の2つの解決法のうち、少なくとも1つに代わるものとして、又は、それに関連した、第3の解決法は、可視光領域において吸収性の薄層を電極の下に、特にそれをバリアー層と電極の間に入れることによって、配置することにある。例えば、これはTiNタイプの金属窒化物層であってもよく、好ましくは、2~15nmの範囲内にある厚さを有する。したがって、該タイプの一連の層、即ち、ガラス/バリアー層(Si₃N₄/薄い吸収剤層(TiN/SiO₂/Moなど)など)を有することが可能であり、つまり、この場合には、吸収剤層はSi₃N₄/SiO₂光学コーティングの“中間に”存在する。

10

【0028】

したがって、このコーティングと電極を備えた基材を得ることが可能であって、反射において、(L, a*, b*)表色系で、マイナスのa*とb*値を有する該基材は、青緑の色に相当し、又は、わずかにプラスのa*値とマイナスのb*値を有する該基材は、ピンクの色に相当する。

【0029】

本発明の主題はまた、上に規定し、電極の上部に黄銅鉍の吸収剤層をコーティングした基材にもある。

【0030】

本発明の主題はまた、太陽電池を作製するための前記基材にもある。

20

【0031】

次に、本発明は、太陽電池用電極の制限しない実施例を用いて、詳細に説明され、多層コーティングしたガラス基材の顕微鏡写真によって、図1及び図2において説明される。

【0032】

それぞれの例は、厚さ2mmの透明なシリカ-ソーダライムガラスの基材を使用する(一般的には、ガラス基材は1~4mm、又は、1~3mmの厚さとする)。

【0033】

すべての層は、磁界促進スパッタリング(magnetic-field-enhanced sputtering)によって、ガラス基材上に堆積させた。即ち、

30

- (1) 金属層は、不活性雰囲気において、対応する金属ターゲットを使用し、
- (2) 金属窒化物層は、不活性ガスと窒素の混合物を含む反応性雰囲気において、対応する金属ターゲットを使用し、
- (3) 窒化ケイ素層は、不活性ガスと窒素の混合物を含む反応性雰囲気において、AlをドーブしたSiターゲットを使用し、
- (4) 酸化ケイ素層は、AlをドーブしたSiターゲットと、不活性ガスと酸素の混合物を含んで成る反応性雰囲気を使用した。

【0034】

該層を以下の方法で試験した。即ち、

- (1) すべての層を堆積させた後、4点法によって表面抵抗R(1)を測定すること。
- (2) いわゆる“ブロンズ(bronze)”試験、即ち、この試験は、空气中350で10分間、すべての層を備えたガラスを加熱することにある。該試験は、ナトリウムが、ガラスから電極に拡散したかどうかを調べることを意図するものである。該試験の最後に、表面抵抗R(2)を、再度4点法によって測定する。加えて、顕微鏡を(100倍、及び、1000倍の倍率で)使用して、熱処理によって欠陥(ピンホール)等が生じたかどうかを確認する。

40

- (3) いわゆる“セレン化(selenization)”試験、即ち、この試験は、セレン雰囲気中において、10分間、すべての層を備えたガラス基材を、さらに加熱することにある。セレン温度は200~240の間とし、ガラス温度は325~365の間とする。該試験の最後に、表面抵抗R(3)を再度測定し、これからセレン化前の値とセレン化後の

50

値とで、抵抗率（表面抵抗）の差、 R （3）を算出する。

【0035】

このセレン化試験は、事実、実際におけるよりも非常に“厳しい”ということに注意すべきである。これは、ここで本発明が、第一に電極の製造にのみ関係するためである。しかしながら、完全な状態の太陽電池を製造するとき、このセレン化工程は、CIS層を堆積させた後、直ちに実施される。即ち、太陽電池の通常の製造サイクルにおいては、電極は黄銅鉱層によってセレンとの直接の接触から“保護”される。

【0036】

電極が十分であるとみなされるには、

- (1) ガラス中のナトリウムが電極へ拡散するのを妨げられること、
 - (2) 電極が“ブロンズ”試験及び“セレン化”試験に対して、ある程度の抵抗性、即ち、欠陥がほとんどなく、且つ、十分な表面抵抗を有すること、
 - (3) 電極がCIS層によく付着すること、及び、
 - (4) 電極が特にレーザーによって、容易にエッチングできること、
- が有利であると考えられる。

【実施例】

【0037】

例1～7

例1

この例は、バリアー層とモリブデンの単一層電極を、ガラス/ Si_3N_4 （200nm）/ Mo （500nm）の順序で使用する。図1は、セレン化工程の後、ガラスを顕微鏡で1000倍に拡大した写真である。顕微鏡写真によって、欠陥が少ししかなく、その上、小さいことが示される。電極の品質は良好であるとみなされる。

【0038】

例1a

この例は、例1と同じであるが、著しくより薄い Mo 層を有する多層スタックを、ガラス/ Si_3N_4 （200nm）/ Mo （200nm）の順序で使用する。

【0039】

例2

この例は、バリアー層と2層電極（即ち、金属 M 層/ Mo 層）を、ガラス/ Si_3N_4 （200nm）/ Ag （50nm）/ Mo （175nm）の順序で使用する。

【0040】

例3

この例は、例2と同じであるが、別のタイプの金属 M 層を有する構成、即ち、ガラス/ Si_3N_4 （200nm）/ Al （100nm）/ Mo （175nm）を使用する。

【0041】

例4

この例は、バリアー層と、金属/金属窒化物/ Mo の3層電極を、ガラス/ Si_3N_4 （200nm）/ Cu （100nm）/ TiN （100nm）/ Mo （175nm）の順序で使用する。

【0042】

例5

これは例4と同じであるが、銅層の厚さが異なる構成、即ち、ガラス/ Si_3N_4 （200nm）/ Cu （50nm）/ TiN （100nm）/ Mo （175nm）である。

【0043】

図2は、セレン化試験の後、多層コーティングしたガラスの一部について、この例5を1000倍に拡大した顕微鏡写真に相当する。欠陥は少ししか確認することができず、非常に小さい。この顕微鏡写真は、図1の顕微鏡写真とかなり類似している。

【0044】

例6

10

20

30

40

50

この例は、バリアー層と3層電極を、ガラス/ Si_3N_4 (200 nm) / Ag (50 nm) / TiN (100 nm) / Mo (175 nm) の順序で使用する。それは例2に対応するが、加えてTiN層を有する。

【0045】

例7

さらに、この例は、バリアー層と3層電極を、ガラス/ Si_3N_4 (200 nm) / Al (100 nm) / TiN (100 nm) / Mo (175 nm) の順序で使用する。それは例3に対応するが、加えてTiN層を有する。

【0046】

下表1に、例1～7のそれぞれについて、 R (1)と R (2)の値と、ブロンズ試験後の欠陥の数(“欠陥”)と、 R (3)の値を与える。これらの用語は上で説明された。

【0047】

【表1】

表1

例	R (1)	R (2)	欠陥	ΔR (3)
例1 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$	0.37	0.37	なし	0-5%
例1 a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$	0.98	0.96	なし	0-3%
例2 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Mo}$	0.42	0.42	なし	-17%
例3 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{Mo}$	0.36	0.34	なし	-
例4 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{TiN}/\text{Mo}$	0.45	0.45	なし	-9%
例5 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{TiN}/\text{Mo}$	0.44	0.44	なし	-10%
例6 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{TiN}/\text{Mo}$	0.44	0.44	なし	-12%
例7 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{TiN}/\text{Mo}$	0.38	0.36	なし	-

【0048】

このデータから、以下の結論を引き出すことができる。

【0049】

1 / よりも著しく小さい R 値は、200 nm未満のモリブデンを使用して得ることができ、それは、金属窒化物層、及び/又は、適当な厚さの金属層と関連している(全体で、2層又は3層電極は、400 nm又は500 nm未満の合計厚さとする)。

【0050】

Si_3N_4 バリアー層は効果的であり、電極がナトリウムの拡散によって劣化することを妨げる。というのも、すべての例において、 R (1)と R (2)の値が同じ、又は、ほとんど同じためである。それゆえ、 Si_3N_4 バリアー層はまた、CIS吸収層が劣化することも妨げる。

【0051】

(例1、即ち、バリアー層と組み合わせた500 nmの) Mo単一電極を有するように選択することもまた可能である。それは良い結果を与える。電極を200 nmのMoのみか

ら構成し、1 / 未満の表面抵抗とすることさえ可能である。これは、これまで真実であると考えられていた、極めてより厚いMo層を有することが必要でないということを証明する。

【0052】

例8 ~ 11 b

これらの例の目的は、反射における電極の側色学的応答を調節することである。

【0053】

これらすべての例において、モリブデン層は、厚さを400 nm又は500 nmとする。ガラス面での側色学的応答の観点からは、モリブデン層が少なくとも50 ~ 100 nmの厚さを超えるとまったく効果がない。というのも、その時には、完全に不透明な鏡層となるためである。即ち、Mo層が175 nm又は200 nmの場合、同じ結果となる。

10

【0054】

例8

この例は、ガラス/Si₃N₄ (200 nm) / TiN (100 nm) / Mo (400 nm) の多層スタックを使用し、TiN層は、20 vol %の窒素を含む反応性雰囲気において、反応性スパッタリングによって堆積させた。

【0055】

例8 a

これは例8と同じ構成であるが、この場合においては、TiN層を40 vol %の窒素を含む雰囲気中で堆積させた。

20

【0056】

例8 b

これは例8と同じ構成であるが、この場合においては、TiN層を70 vol %の窒素を含む雰囲気中で堆積させた。

【0057】

下表に、これら3つの例について、(L、a*、b*)表色系におけるa*とb*の値(該値はガラス面で測定した)と、R値(“ブロンズ”試験前に行った測定)を与える。

【0058】

【表2】

30

例	a*	b*	R□ (Ω/□)
例8	-8.6	19.4	0.44
例8 a	-9.2	1.5	0.38
例8 b	-11.6	-3.6	0.35

【0059】

TiNの化学量論的量における変化(それは堆積する間の窒素量に依存する)は、電極の電気的性質を著しくは変化させない。もう一方で、a*の値に大きな変化と、b*の値にさらに大きな変化を与える。したがって、例8は大きなプラスのb*で赤く色づくが、例8 bはわずかにマイナスのb*で青緑になる。

40

【0060】

窒素に関して、例8はわずかに亜化学量論的なTiN層を有し、例8 aはほぼ化学量論的なTiN層を有し、一方、例8 bは過化学量論的な傾向がある。

【0061】

例9

この例において、高屈折率/低屈折率の光学コーティングを形成するために、屈折率を約2とするSi₃N₄バリアー層を、屈折率を約1.45とするSiO₂に基づいた付加

50

的な層と組み合わせる。

【0062】

該構成は、ガラス/ Si_3N_4 (200nm) / SiO_2 (20nm) / TiN (100nm) / Mo (400nm) である。 TiN 層は20vol%の窒素を含む雰囲気において堆積させた。

【0063】

例9a

例9を繰り返し行うが、今度は40vol%の窒素が TiN の堆積雰囲気にある状態で行った。

【0064】

例9b

例9を繰り返し行うが、今度は70vol%の窒素が TiN の堆積雰囲気にある状態で行った。

【0065】

下表に、これら3つの例について、上で説明した a^* 、 b^* 及び R_{\square} の値を与える。

【0066】

【表3】

例	a^*	b^*	R_{\square} (Ω/\square)
例9	-8.1	22.5	0.34
例9a	-10.6	-8.3	0.38
例9b	-14.0	5.5	0.35

【0067】

例10

今度は、使用する窒化物層を NbN から作製し、ガラス/ Si_3N_4 (200nm) / SiO_2 (30nm) / NbN (100nm) / Mo (500nm) の構成とした。該 NbN 層は、20vol%の窒素を含む雰囲気において堆積させた。

【0068】

例10a

例10を繰り返し行うが、この場合においては、 NbN 層を40vol%の窒素を含む雰囲気中で堆積させた。

【0069】

例10b

例10を繰り返し行うが、この場合においては、 NbN 層を70vol%の窒素を含む雰囲気中で堆積させた。

【0070】

下表に、これら3つの例について、すでに説明した a^* 、 b^* 及び R_{\square} の値を与える。

【0071】

【表4】

例	a^*	b^*	R_{\square} (Ω/\square)
例10	-14	-0.5	0.29
例10a	-10.6	-9.2	0.37
例10b	-17.6	-0.9	0.42

10

20

30

40

50

【0072】

この場合においては、NbNは、より亜化学量論的、又は、過化学量論的であるが、 a^* と b^* の値がマイナスであり、そのことは強度が変化する魅力的な青緑色に対応する。

【0073】

例11

この例は、例10、10a、10bの一連の層を繰り返し行うが、 Si_3N_4 と SiO_2 の厚さが異なる。

【0074】

該構成は、ガラス/ Si_3N_4 (150nm)/ SiO_2 (90nm)/NbN (100nm)/Mo (500nm)である。

10

【0075】

例11a

この例は、例11を繰り返し行うが、この場合においては、40vol%の窒素を含む雰囲気中NbN層を堆積させた。

【0076】

例11b

この例は、例11を繰り返し行うが、この場合においては、70vol%の窒素を含む雰囲気中NbN層を堆積させた。

【0077】

下表に、これら3つの例について、すでに説明した a^* 、 b^* 及びRの値を与える。

20

【0078】

【表5】

例	a^*	b^*	R \square (Ω/\square)
例11	0.3	-7.6	0.34
例11a	2.8	-10.3	0.33
例11b	8.8	-14.2	0.28

30

【0079】

その結果、これらの例はピンクであり、この色もまた魅力的であると思われる。

【0080】

例12

この例は、ガラス/ Si_3N_4 (150nm)/ SiO_2 (65nm)/ Si_3N_4 (15nm)/Mo (500nm)の順序の層とする。

【0081】

したがって、それは高屈折率/低屈折率/高屈折率の3層光学コーティングにバリアー層を組み込んでいる。

【0082】

下表に、先の例と同様に、この例について同じデータを与える。

40

【0083】

【表6】

例	a^*	b^*	R \square (Ω/\square)
例12	-4.1	-6.3	0.28

【0084】

50

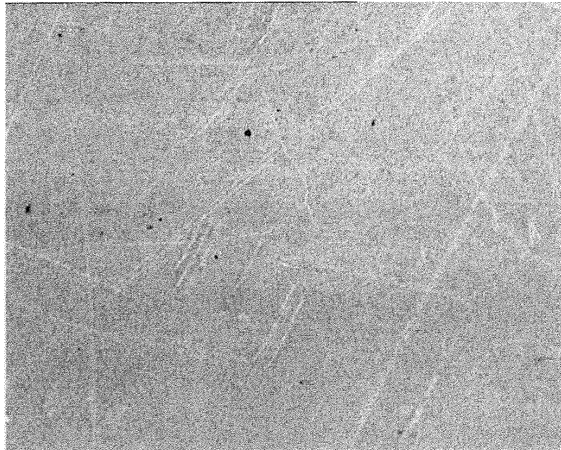
その結果、この例は青緑色を弱くもする。

【0085】

最後に、その結果、本発明による電極の色は、窒化物層の化学量論的量を変化させることによって、及び/又は、有利にはバリヤー層を含めて、少なくとも2つの層にフィルターを加えることによって、細かく調節することができる。さらには、この第2の一連の例による a^* と b^* の値は、一度“ブロンズ”試験を通過すれば、ほとんど変化しない(±2未満)ことが確認された。

【図1】

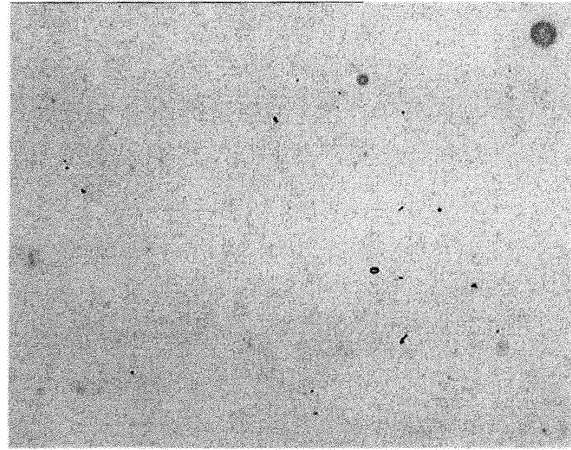
図1



ガラス/ Si_3N_4 (200 nm)/Mo(500nm)

【図2】

図2



ガラス/ Si_3N_4 /Cu(50 nm)/TiN(100 nm)/Mo(175nm)

フロントページの続き

- (74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
- (72)発明者 フィス, ルノー
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18951, クエーカータウン, ノース アンブラー ストリート 58
- (72)発明者 エーツ, ティボー
フランス国, エフ - 69005 リヨン, デーリュ デュ フォール - サン - イレネー, 87
- (72)発明者 ロンドー, ベロニク
フランス国, エフ - 93700 ドランシー, アレデバンガリ, 3
- (72)発明者 ブリースケ, ウルフ
ドイツ連邦共和国, 41236 モンヒェングラドバッハ, ケプラーシュトラッセ 65
- (72)発明者 ヤンケ, ニコラス
ドイツ連邦共和国, 52134 ヘルツォゲンラート, ベンシュトラッセ 2
- (72)発明者 ネアンダー, マルクス
ドイツ連邦共和国, 52223 ストルベルク, ドーレンバーク 12

審査官 森江 健蔵

- (56)参考文献 特開平05 - 114749 (JP, A)
特開平10 - 135501 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/0392
H01L 31/0224
H01L 31/0749