

(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2016-517183

(P2016-517183A)

(43) 公表日 平成28年6月9日(2016.6.9)

(51) Int.Cl.

H01L 31/0392 (2006.01)
H01L 31/0749 (2012.01)

F 1

H01L 31/04 284
H01L 31/06 460

テーマコード(参考)

5F151

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2016-511059 (P2016-511059)
 (86) (22) 出願日 平成26年4月30日 (2014.4.30)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年12月28日 (2015.12.28)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2014/058839
 (87) 國際公開番号 WO2014/177621
 (87) 國際公開日 平成26年11月6日 (2014.11.6)
 (31) 優先権主張番号 13166460.9
 (32) 優先日 平成25年5月3日 (2013.5.3)
 (33) 優先権主張國 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 500374146
 サンゴバン グラス フランス
 フランス国, エフ-92400 クールブ
 ポワ, アベニュ ダルザス, 18
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100093665
 弁理士 蜷谷 厚志
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

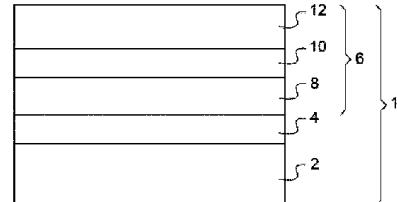
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光電池又は光電池モジュール用のバックコンタクト基材

(57) 【要約】

支持基材(2)と電極(6)とを含む光電池用のバックコンタクト基材(1)であって、前記電極(6)が、銅(Cu)と銀(Ag)のうちの少なくとも一方と、亜鉛(Zn)とをベースとする合金薄膜を含む、光電池用のバックコンタクト基材(1)。

Fig.1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持基材(2)と電極(6)とを含む光電池用のバックコンタクト基材(1)であって、前記電極(6)が、

- ・銅(Cu)と銀(Ag)のうちの少なくとも一方と、
- ・亜鉛(Zn)と、

をベースとする合金薄膜を含む、光電池用のバックコンタクト基材(1)。

【請求項 2】

前記合金薄膜が銅(Cu)と亜鉛(Zn)とをベースとしている、請求項1記載のバックコンタクト基材(1)。

10

【請求項 3】

前記合金薄膜の銅(Cu)及び/又は銀(Ag)と亜鉛(Zn)とと一緒にした原子含有量が少なくとも95%である、請求項1又は2記載のバックコンタクト基材(1)。

【請求項 4】

前記合金薄膜の亜鉛(Zn)の原子含有量が少なくとも5%及び最大20%、又は少なくとも35%及び最大55%、又は少なくとも70%及び最大90%、好ましくは35%と55%の間である、請求項4に記載のバックコンタクト基材(1)。

【請求項 5】

前記合金薄膜が、熱アニーリング後に主として、又は結晶相であり、好ましくは主として相である、請求項4又は5に記載のバックコンタクト基材(1)。

20

【請求項 6】

前記合金薄膜の(Cu)及び/又は銀(Ag)と亜鉛(Zn)と一緒にした原子含有量が少なくとも80%及び最大95%であり、当該合金薄膜がさらに、チタン(Ti)、スズ(Sn)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、炭素(C)及び鉛(Pb)のうちの少なくとも1種の元素、好ましくはチタン(Ti)、を含有しており、このさらなる基本元素は当該合金薄膜中に少なくとも1%及び最大20%の原子含有量で存在している、請求項1又は2に記載のバックコンタクト基材(1)。

【請求項 7】

前記電極(6)がさらに、前記金薄膜をセレン化から保護するためのセレン化に対するバリア薄膜(10)を含み、このセレン化に対するバリア薄膜が好ましくは $M_{0.8}O_{0.2}N_2$ 、 $W_{0.8}O_{0.2}N_2$ 、 $Ta_{0.8}O_{0.2}N_2$ 、 $Nb_{0.8}O_{0.2}N_2$ 、 $Re_{0.8}O_{0.2}N_2$ のうちの少なくとも1種をベースとしている、請求項1~6のいずれかに記載のバックコンタクト基材(1)。

30

【請求項 8】

前記電極(6)がさらに、前記合金薄膜上に形成されるか、又は前記合金薄膜と存在する場合セレン化に対する前記バリア薄膜との間に形成された中間層薄膜を含み、当該中間層薄膜が、チタン(Ti)、タンクスチル(W)、モリブデン(Mo)、レニウム(Re)、ニオブ(Nb)又はタンタル(Ta)のうちの少なくとも1種をベースとしている、請求項1~7のいずれかに記載のバックコンタクト基材(1)。

【請求項 9】

前記電極(6)がさらに、少なくとも1種の金属Mをベースとする、好ましくはモリブデン(Mo)及び/又はタンクスチル(W)をベースとする、オーミックコンタクト薄膜を含む、請求項1~8いずれかに記載のバックコンタクト基材(1)。

40

【請求項 10】

支持基材(2)と電極(6)とを含む光電池用バックコンタクト基材(1)であって、前記電極(6)が隣接した金属薄膜を含む導電性コーティングを含み、当該金属薄膜のうちの少なくとも1つは銅(Cu)と銀(Ag)のうちの少なくとも一方をベースとしており、且つ当該金属薄膜のうちの少なくとも1つは亜鉛(Zn)をベースとしている、光電池用バックコンタクト基材(1)。

【請求項 11】

50

請求項 1 ~ 10 いずれかに記載のバックコンタクト基材 (2) と光活性材料の少なくとも 1 つの薄膜とを含む光電池 (20)。

【請求項 1 2】

光電池 (30) 用のバックコンタクト基材 (1) の製造方法であって、

- ・銅 (Cu) と銀 (Ag) のうちの少なくとも一方と、
- ・亜鉛 (Zn) と、

をベースとする合金薄膜を作製する少なくとも 1 つの工程を含む、バックコンタクト基材 (1) の製造方法。

【請求項 1 3】

前記合金薄膜 (8) を作製する工程が、

10

- ・銅 (Cu) と銀 (Ag) のうちの少なくとも一方を含む薄膜を形成すること、及び、
- ・異なる材料の別の薄膜であって、亜鉛 (Zn) を含む別の薄膜を形成すること、

を含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

熱アニーリング工程を含み、その間に前記電極の抵抗率が低下して、熱アニーリング後に得られるシート抵抗が 2 / 未満、好ましくは 1 / 未満となる、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 5】

光活性薄膜 (22) を形成する工程を含み、その間に前記電極の抵抗率が低下し、そして熱アニーリング後に得られるシート抵抗が 2 / 未満、好ましくは 1 / 未満となる、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のバックコンタクト基材上に光電池 (20) を製造する方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電池の分野、さらに詳しくは、薄膜光電池を製造するために使用される不透明のバックコンタクト基材の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

具体的に言えば、公知の方法では、第 2 世代の光電池デバイスと呼ばれる一部の薄膜光電池は、銅 (Cu)、インジウム (In)、そしてセレン (Se) 及び / 又は硫黄 (S) の黄銅鉱でできた吸光性薄膜 (すなわち光活性材料) で被覆されたモリブデンベースのバックコンタクト基材を使用する。それは、例えば、黄銅鉱構造を有する $CuInSe_2$ タイプの材料であることができる。このタイプの材料は CIS の略称で知られている。それはまた CIGS、すなわちガリウム (Ga) をさらに取り込んだ材料、又は CIGSSe、すなわち硫黄とセレンの両方を取り込んだ材料でもよい。第 2 のクラスの材料は、インジウム及び / 又はガリウムの代わりに亜鉛及び / 又はスズを使用して、黄スズ亜鉛鉱構造を有する $Cu_2(Zn, Sn)(S, Se)_4$ (すなわち CZTS) タイプから作製される。第 3 のクラスは、テルル化カドミウム (CdTe) 及び硫化カドミウム (CdS) から作製される。

30

【0003】

CIS、CIGS、CIGSSe 及び CZTSSe タイプを適用する場合、バックコンタクト電極は、モリブデン (Mo) が多くの利点を示すため、一般的にこの材料を基礎材料とする。これは、良好な電気伝導体 (抵抗率が $10 \mu \Omega \cdot cm$ 程度と比較的低い) である。それは融点が高い (2610) ため、必要な高熱処理に供することができる。それは、セレン及び硫黄にある程度まで耐える。吸収体の薄膜の被着は一般に、セレン又は硫黄を含む高温の雰囲気との接触を必要とし、これは金属の大部分を損傷させる傾向がある。モリブデンはセレン又は硫黄と反応し、特に $MoSe_2$ 、 MoS_2 、又は $Mo(S, Se)_2$ を生成するが、導電性のままであり、そして CIS、CIGS、CIGSSe、CZTS 又は CdTe 薄膜と適切なオーミックコンタクトを形成する。最後に、それは、C

40

50

I S、C I G S、C I G S S e、C Z T S又はC d T eタイプの薄膜がよく接着する材料であり、モリブデンはその結晶成長を促進する傾向さえある。

【0004】

しかし、モリブデンは工業生産について言うと大きな欠点を有し、すなわちそれは高価な材料である。原料コストはアルミニウムや銅に比べて高い。モリブデン薄膜は、通常、磁界支援陰極スパッタリング（すなわちマグнетロンスパッタリング）により被着される。実を言えば、モリブデンターゲットの製造も費用がかかる。所望レベルの電気伝導度（S又はS eを含む雰囲気中で処理後に、最大2 / 、好ましくは最大1 / 、さらに好ましくは最大0.5 / のシート抵抗）を得るために、一般には400nm～1μm程度のMoの比較的厚い薄膜が必要であるため、これはより一層重要である。

10

【0005】

サン・ゴバン・グラス・フランス社による国際公開第02/065554号は、モリブデンの比較的薄い膜（500nm未満）を用意すること、及びその後の熱処理中にモリブデンベースの薄膜の品質を保持するように、基材とモリブデンベースの薄膜との間にアルカリ金属に対して不透過性の一つ以上の薄膜を用意することを教示している。

【0006】

それでも、このタイプのバックコンタクト基材はなおも比較的高価なままである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第02/065554号

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、製造コストが比較的低い、導電性及び耐腐食性のバックコンタクト基材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

この目的のために、本発明は具体的に言うと、支持基材と電極とを含む光電池用のバックコンタクト基材であって、上記電極が、

30

銅（Cu）と銀（Ag）のうちの少なくとも一方と、

亜鉛（Zn）と、

をベースとする合金薄膜を含む、バックコンタクト基材に関する。

【0010】

このようなバックコンタクト基材は、モリブデンのみでできた電極を有するバックコンタクト基材のシート抵抗に相当するシート抵抗を、低コストの材料を用いて得るのを可能にするという利点を示す。銅と銀は、モリブデンよりも著しく高い導電率を有する。従って、モリブデンと比較して同じシート抵抗を得るためにには、はるかに薄い膜が必要なだけである。しかし、銅と銀は、室温でも硫黄及びセレンに対して非常に高い親和性を有する。銅（Cu）及び/又は銀（Ag）と、亜鉛（Zn）とをベースとする電極は、高温でもセレン化に対して相対的に良好な耐性を有する。例えば銅の薄膜は試験に合格しなかったのに、例えばCuZnの薄膜はセレン化に耐えたことは、かなり驚くべきことであった。

40

【0011】

銀の使用はコスト削減の目的に矛盾すると思われるが、高生産性のプロセスを可能にするはるかに薄い薄膜の厚さのためと、製造コストが低いために、モリブデンの場合よりも材料及びコーティングのコストは低くなる。

【0012】

本発明はまた、やはりカルコゲナイト薄膜太陽電池のクラスに属するC d T e及びC d Sタイプの薄膜太陽電池に適用してもよいことに注目すべきであり、この場合には、C d T e / C d S薄膜光電池は基材タイプ（上層タイプと対照的なものとしての）であり、す

50

なわち製造プロセスを基材上に背面電極を形成することから始めて、吸収体がその上に形成されるバックコンタクト基材を製造する。吸収体を形成する際には、バックコンタクト基材は、元素としての又は化合物中のテルル又は硫黄を含む腐食性ガス又は液体に暴露される。

【0013】

特定の実施形態によれば、バックコンタクト基材は、以下の特徴の1つ以上を、別個に又は技術的に可能なすべての組み合わせに応じて含み、すなわち、

- ・上記合金薄膜を支持基材上に形成する、
- ・上記合金薄膜は銅と銀の総原子含有量が少なくとも10%及び最大95%である、
- ・上記合金薄膜は亜鉛の原子含有量が少なくとも5%及び最大90%である、
- ・上記合金薄膜は銅(Cu)と亜鉛(Zn)をベースとする、
- ・上記合金薄膜は(Cu)及び/又は銀(Ag)と亜鉛(Zn)とを一緒にした原子含有量が少なくとも95%である、

・上記合金薄膜は、Znの原子含有量が少なくとも5%及び最大20%、又は少なくとも35%及び最大55%、又は少なくとも70%及び最大90%、好ましくは35%と55%の間である、

・上記合金薄膜は、熱アニーリング後に主として、又は結晶相であり、好ましくは主として相である、

・上記合金薄膜は(Cu)及び/又は銀(Ag)と亜鉛(Zn)とを一緒にした原子含有量が少なくとも80%及び最大95%であり、当該合金薄膜はさらに、チタン(Ti)、スズ(Sn)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、炭素(C)及び鉛(Pb)のうちから選択される少なくとも1種の元素を含有しており、このさらなる基本元素は当該合金薄膜中に少なくとも1%及び最大20%の原子含有量で存在している、

- ・上記合金薄膜はさらにチタン(Ti)をベースとする、
- ・上記合金薄膜はさらに、以下の追加の元素、すなわち、アルミニウム(Al)、金(Au)、白金(Pt)、モリブデン(Mo)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、ケイ素(Si)、砒素(As)のうちの1種以上を、最大5%の総原子含有量で含有する、
- ・上記合金薄膜はさらに、酸素(O)及び/又は窒素(N)を、最大5%の総最大原子含有量で含有する、

・上記合金薄膜は最大15μ・cm、好ましくは最大10μ・cmの抵抗率を有する、

・上記合金薄膜は20nmと300nmの間、好ましくは40nmと150nmの間の厚さを有する、

- ・上記合金薄膜は2/未満、好ましくは1/未満のシート抵抗を有する、
- ・上記電極はさらに、上記支持基材と上記合金薄膜との間に接着性薄膜を含む、
- ・上記接着性薄膜は、チタン(Ti)、パラジウム(Pd)、ニッケル(Ni)及びクロム(Cr)のうちの少なくとも1種をベースとする、
- ・上記電極はさらに、上記合金薄膜をセレン化から保護するためのセレン化に対するバリア薄膜を含む、

・上記セレン化に対するバリア薄膜は上記合金薄膜上に形成される、
 ・上記電極は上記合金薄膜を保護するための、 $M_{0_x}O_yN_z$ 、 $W_xO_yN_z$ 、 $T_{a_x}O_yN_z$ 、 $N_{b_x}O_yN_z$ 、 $R_{e_x}O_yN_z$ のうちの少なくとも1種をベースとする、セレン化に対するバリア薄膜を含む、

・上記セレン化に対するバリア薄膜は0GPaと-10GPaの間、好ましくは-1GPaと-5GPaの間の圧縮応力を有する、

・上記セレン化に対するバリア薄膜は最大10nmの粒子サイズを有するナノ結晶質又は非晶質である、

・上記セレン化に対するバリア薄膜は少なくとも1%及び最大50%のO/(O+N)モル組成を有する、

10

20

30

40

50

・上記セレン化に対するバリア薄膜は少なくとも15%及び最大80%のM' / (M' + O + N)モル組成を有する、

・上記セレン化に対するバリア薄膜は少なくとも5nm及び最大100nm、好ましくは少なくとも10nm及び最大60nmの厚さを有する、

・上記電極はさらに、上記合金薄膜上に形成されるか、又は上記合金薄膜と存在する場合セレン化に対する上記バリア薄膜との間に形成された中間層薄膜を含み、当該中間層薄膜は、チタン(Ti)、タンゲステン(W)、モリブデン(Mo)、レニウム(Re)、ニオブ(Nb)又はタンタル(Ta)のうちの少なくとも1種をベースとしている、

・上記電極はさらに、少なくとも金属Mをベースとしたオーミックコンタクト薄膜を含む、

・上記オーミックコンタクト薄膜は上記合金薄膜の上に、及び存在する場合セレン化に対する上記バリア薄膜の上に形成される、

・上記オーミックコンタクト薄膜は光活性薄膜と接触するものである、

・上記金属Mは、光活性半導体材料とのオーミックコンタクトを形成することができるp型半導体の硫化物及び/又はセレン化物の化合物を作ることができ、

・上記オーミックコンタクト薄膜はモリブデン(Mo)及び/又はタンゲステン(W)をベースとする、

・上記バックコンタクト基材はさらに、支持基材と電極との間にアルカリに対するバリア薄膜を含む、

・上記バリア薄膜は支持基材上に形成される、

・上記アルカリに対するバリア薄膜は、窒化ケイ素、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素、酸炭化ケイ素、酸化アルミニウム及び酸窒化アルミニウムのうちの少なくとも1種をベースとする、

という特徴の1つ以上を、別個に又は技術的に可能なすべての組み合わせに応じて含む。

【0014】

合金薄膜は、異なるいくつかの金属層を被着させ、次にこれを熱アニーリング処理することにより製造することができ、この熱アニーリング処理は吸収体薄膜を作るために使用される加熱処理であることができる。

【0015】

中間製品は、このように、後に金属薄膜を形成する別個の金属薄膜を有する。従って、別の側面によれば本発明は、支持基材と電極とを含む光電池用バックコンタクト基材であって、上記電極が隣接した金属薄膜を含む導電性コーティングを含み、当該金属薄膜のうちの少なくとも1つは銅(Cu)と銀(Ag)のうちの少なくとも一方をベースとしており、且つ当該金属薄膜のうちの少なくとも1つは亜鉛(Zn)をベースとしている光電池用バックコンタクト基材に関する。

【0016】

特定の実施形態によれば、バックコンタクト基材は以下の特徴のうちの1つ以上を、すなわち、

・金属薄膜のうちの少なくとも1つは合金で作られる、

・金属薄膜のうちの少なくとも1つは単一の化学元素をベースとする、

・金属薄膜のそれぞれは単一の化学元素をベースとする、

・熱アニーリング処理後に、バックコンタクト基材は先に説明したとおりのものとなる、

という特徴のうちの1つ以上を、別個に又は技術的に可能なすべての組み合わせに応じて含む。

【0017】

本発明のもう一つの対象は、上記のとおりのバックコンタクト基材と少なくとも光活性材料の薄膜とを含む光電池である。

【0018】

特定の実施形態によれば、上記光活性材料はカルコゲナイト化合物半導体をベースとす

るものであり、例えば Cu (In, Ga) (S, Se)₂ タイプの材料、特に CIS、CIGS、CIGSSe、又は Cu₂(Zn, Sn) (S, Se)₄ タイプの材料である。

【0019】

本発明のもう一つの対象は、同一の支持基材上に形成され電気的に直列に接続された複数の光電池を含む光電池モジュールであり、各光電池は先に説明したとおりのものである。

【0020】

本発明のもう一つの対象は、

銅 (Cu) と銀 (Ag) のうちの少なくとも一方と、

亜鉛 (Zn) と、

10

をベースとする合金薄膜を作製する少なくとも 1 つの工程を含む、光電池用バックコンタクト基材の製造方法である。

【0021】

特定の実施形態によれば、この方法は、以下の特徴のうちの 1 つ以上、すなわち、

・上記合金薄膜 (8) を作製する工程は、

・銅 (Cu) と銀 (Ag) のうちの少なくとも一方を含む薄膜を形成すること、及び、

・異なる材料の別の薄膜であって、亜鉛 (Zn) を含む別の薄膜を形成すること、を含む、

・上記薄膜のうちの少なくとも 1 つのものの材料はただ 1 種の元素をベースとする、

・上記薄膜のうちの少なくとも 1 つのものの材料は合金である、

・上記合金薄膜を作製する工程は、銅 (Cu) と銀 (Ag) のうちの少なくとも一方と亜鉛 (Zn) とをベースとする合金薄膜を被着する工程を含む、

・上記合金薄膜内に当該合金薄膜の元素のうちの少なくとも一部のものの勾配が存在する、

・当該方法は熱アニーリング工程を含み、その間に電極の抵抗率が低下して、熱アニーリング後に得られるシート抵抗が 2 / 未満、好ましくは 1 / 未満となる、という特徴のうちの 1 つ以上を、別個に又は技術的に可能なすべての組み合わせに応じて示す。

【0022】

本発明のもう一つの対象は、光活性薄膜を形成する工程を含み、その間に電極の抵抗率が低下し、そして熱アニーリング後に得られるシート抵抗が 2 / 未満、好ましくは 1 / 未満となる、上記のとおりのバックコンタクト基材上に光電池を製造するための方法である。

【0023】

特定の実施形態によれば、光活性薄膜を形成する上記工程の間に、金属 M をベースとする上記オーミックコンタクト薄膜が当該金属 M の硫化物及び / 又はセレン化物に変換される。

【0024】

本発明は、単に一例として提示し添付の図面を参照する以下の説明を読むことで、よりよく理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図 1】導電性基材の断面の概略図である。

【図 2A】銅と亜鉛の相図である。

【図 2B】異なる Cu-Zn 組成及び方法について Cu_xZn_y 薄膜の抵抗率をプロットした図である。

【図 3】セレン化試験後の異なる背面電極の写真である。

【図 4】図 3 に対応する試料の顕微鏡写真である。

【図 5】異なる組成について Cu-Zn-Ti 薄膜の抵抗率をプロットした図である。

30

40

50

【図 6 A】銀 - 亜鉛の相図である。

【図 6 B】異なる $A_g Z_n$ 組成について $A_g_x Z_n_y$ 薄膜の抵抗率をプロットした図である。

【図 7】異なるセレン化バリアの厚さと異なる $C_u_x Z_n_y$ 組成についてセレン化後に測定した質量増加をプロットした図である。

【図 8】太陽電池積重体の断面の概略図である。

【図 9】左から右に、それぞれ $C_u Z_n$ 薄膜とセレン化に対する $M_o N$ バリア薄膜との間にチタンの中間層薄膜を有する、モリブデンの中間層薄膜を有する、及び中間層なしの、背面電極についての図 3 と類似の写真である。

【図 10】チタン中間層薄膜を有する背面電極の S I M S 元素プロフィールである。

10

【図 11 A】チタンと亜鉛の相図である。

【図 11 B】銅とチタンの相図である。

【図 12】R T P プロセス前後の P 1 パターン化積重体のガラスを通して見られる光学顕微鏡写真である。

【図 13】 $C_u Z_n$ 背面を使用した太陽電池のガラス側と層側の写真である。

【0 0 2 6】

図 1 と図 8 は、特に支持基材と被着された薄膜との厚さの差が例えば 5 0 0 0 倍程度と大きいので、明確に表現するため正確な縮尺率にはなっていない。

【発明を実施するための形態】

【0 0 2 7】

20

図 1 は、

- ・ 例えばガラス製の、支持基材 2、
- ・ 基材 2 上に形成された、アルカリに対するバリア薄膜 4、
- ・ アルカリに対するバリア薄膜 4 上に形成された電極 6、

を含む光電池のためのバックコンタクト基材 1 を図示している。

【0 0 2 8】

本書全体を通して、「B の上に形成（又は被着）された A」という表現は、A が B の上に直接形成され、従って B に接しているか、又は A と B の間に 1 つ以上の薄膜を挟んで B の上に形成されていることを意味すると理解される。

【0 0 2 9】

30

本書全体を通して、「電極」という用語は、電子を伝導する、すなわち電子の移動性によって提供される導電性を有する、少なくとも 1 つの薄膜を含む電流輸送コーティングを意味するものと理解されることに留意されたい。

【0 0 3 0】

また本書全体を通して、「A をベースとする材料」とは、その目的とする機能が果たされるように、材料が主に A で作られていることを意味することに留意すべきである。それは好ましくは、少なくとも 80 原子パーセントの A、例えば少なくとも 90 原子% の A を含有する。材料が「A 及び B をベースとする」場合は、それが好ましくは少なくとも 80 総原子パーセントの A 及び B、例えば少なくとも 90 総原子パーセントの A 及び B を含有することを意味する。

40

【0 0 3 1】

「総原子含有量」とは、元素の原子含有量を足し算することを意味する。A の原子含有量が 35 % で B の原子含有量が 55 % である場合、A と B の総原子含有量は 90 % である。

【0 0 3 2】

さらに本書全体を通して、「薄膜を含む」という表現は当然、「少なくとも 1 つの薄膜を含む」として理解すべきである。

【0 0 3 3】

アルカリに対するバリア薄膜 4 は、下記でさらに説明するように、例えば、窒化ケイ素、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素、酸炭化ケイ素、酸化アルミニウム又は酸窒化アルミニウム

50

のうちの 1 種をベースとする。

【0034】

図示した電極 6 は、

- ・アルカリに対するバリア薄膜 4 の上に直接形成された合金薄膜 8、
- ・合金薄膜 8 の上に直接形成された、セレン化に対するバリア薄膜 10、及び、
- ・金属 M をベースとし、セレン化に対するバリア薄膜 10 上に直接形成されたオーミックコンタクト薄膜 12、

から構成される。

【0035】

合金薄膜 8 は、電極の主要な導電性コーティングを形成する。これは、電極 6 の必要なコンダクタンスを実現するために不可欠であり、下記でさらに詳細に説明される。主要な導電性コーティングは、合金薄膜のみを含んでもよく、又は合金薄膜を含めていくつかの薄膜を含んでもよい。

【0036】

本書全体を通して、「1つのみの薄膜」とは、同一材料の薄膜を意味すると理解されることに留意されたい。しかし、この単一の薄膜は、国際公開第 2009/080931 号に記載されているように、同一材料のいくつかの薄膜を重ね合わせることによって得てもよく、それらの間には特性解析することが可能な界面が存在する。

【0037】

下記でさらに詳細に説明されるように、合金薄膜 8 は、銅 (Cu) 及び銀 (Ag) のうちの少なくとも一方と、亜鉛 (Zn) とをベースとする。

【0038】

セレン化に対するバリア薄膜 10 は、合金薄膜 8 をセレン化から保護する。これは、例えば、 TiO_xN_y 、 MoO_xN_y 、 ZrO_xN_y 、 TaO_xN_y 、 AlO_xN_y などの金属窒化物もしくは酸窒化物、又は MoO_x もしくは TiO_x などの金属酸化物の薄膜である。

【0039】

オーミックコンタクト薄膜 12 は、上に直接被着しようとする吸光性カルコゲナイト薄膜との良好な電気的接触を確立するためのものである。これは、例えば、セレン化前に、モリブデン又はタンクステンをベースとする。

【0040】

セレン化に対するバリア薄膜 10 及びオーミックコンタクト薄膜 12 は、下記でさらに説明される。

【0041】

このようなバックコンタクト基材 1 は、ナトリウムを添加して光活性材料を製造することを意図するものである。この元素は、CIS、CIGS 又は CIGSSE タイプの光活性材料の性能を改善することが知られている。ナトリウム含有量はプロセスにおける重要なパラメータであるため、ガラスから光活性材料に向かうナトリウムのマイグレーションを制御する必要があり、従ってアルカリバリア膜 4 の存在を必要とすることがある。基材がアルカリ種を含まないか、又は不純物としても含まない場合には、アルカリに対するバリア薄膜 4 は省略することができる。「アルカリ」とは、どのような酸化状態であれ、すなわち金属の形態であれイオンの形態であれ、「アルカリ元素」を意味する。典型的なガラス基材は、例えば、ソーダ石灰シリカガラスであり、ナトリウムイオンを含む。

【0042】

光活性材料を製造するための別の技術は、光活性材料を作るために、例えばガラス製の支持基材からの、ナトリウムイオンのマイグレーションを利用するものである。この場合、バックコンタクト基材 1 はアルカリに対するバリア薄膜 4 がなく、合金薄膜 8 は例えば支持基材 2 の上に直接形成される。

【0043】

また、別の形態においては、電極 6 は 1 つ以上の挿入された薄膜を含む。

【0044】

10

20

30

40

50

このように、一般的に、バックコンタクト基材1は支持基材2と電極6とを含み、この電極は、

- 支持基材2上に形成された合金薄膜8であって、銅(Cu)及び銀(Ag)のうちの少なくとも一方と、亜鉛(Zn)とをベースとする合金薄膜8、
- 合金薄膜8上に形成されたセレン化に対するバリア10、及び、
- 金属Mをベースとし、セレン化に対するバリア薄膜10上に形成されたオーミックコンタクト薄膜12、

を含む。

【0045】

CIS、CIGS及びCIGSSeについては、例えばモリブデンをベースとするオーミックコンタクト薄膜12を有することが好ましいが、合金薄膜8の上に直接被着された場合は、AgInS₂、CZTS又はCdTeのような他のカルコゲナイト半導体が満足に機能することもある。このように、代替形態においては、電極6はセレン化に対するバリアとオーミックコンタクト薄膜を含まない。

【0046】

また別の代替形態では、電極はオーミックコンタクト薄膜なしにセレン化に対するバリアを含む。この場合、セレン化に対するバリア薄膜10は、吸光性カルコゲナイト薄膜に対して良好なオーミックコンタクトを形成する必要がある。

【0047】

また別の代替形態において、電極はセレン化に対するバリアなしに合金薄膜8の上に直接形成されたオーミックコンタクト薄膜を含む。この構成は、カルコゲナイト吸収体薄膜を形成する工程がより低い温度での、又は硫黄、セレンもしくはテルルのより低い分圧でのものである場合に十分であることができる。通常、例えばプラスチック箔を対象とするプロセスははるかに低い処理温度を必要とする。以下の例は高温のセレン化プロセスを使用するとは言え、上記合金薄膜の新たに見いだされた高い抵抗を考えると、あまり腐食を誘発せず合金薄膜のセレン化に対する追加の保護を必ずしも必要としない共蒸着法などの、より低温のセレン化プロセスが存在する。

【0048】

すなわち、さらに一般的には、バックコンタクト基材1は、支持基材2と、この支持基材2上に形成された合金薄膜8を含む電極6とを含み、この合金薄膜8は、銅(Cu)、銀(Ag)及び金(Au)から選択される少なくとも1種の第1の元素M_Aと、亜鉛(Zn)、チタン(Ti)、スズ(Sn)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、炭素(C)及び鉛(Pb)から選択される少なくとも1種の第2の元素M_Bの、少なくとも2種の元素をベースとする。

【0049】

電極コーティング6は、合金薄膜8と支持基材2との間、より正確には合金薄膜8と存在する場合アルカリに対するバリア薄膜4との間に、支持基材2上に形成された接着性薄膜(図示せず)をさらに含んでもよい。好ましくは、合金薄膜8は接着性薄膜上に直接形成される。

【0050】

接着性薄膜は、好ましくはチタン(Ti)、パラジウム(Pd)、ニッケル(Ni)及びクロム(Cr)のうちの1種をベースとする。

【0051】

別の実施形態では、電極コーティング6はまた、合金薄膜8と存在する場合セレン化に対するバリア薄膜10との間に、中間層薄膜(図示せず)を含んでもよい。この中間層薄膜は、好ましくは合金薄膜8上に直接形成される。中間層薄膜は、好ましくはモリブデン(Mo)、チタン(Ti)、タンタル(Ta)、レニウム(Re)、ニオブ(Nb)又はタンゲステン(W)をベースとする。これは、下記でさらに詳細に説明される。

【0052】

[合金薄膜]

10

20

30

40

50

次に、合金薄膜8に関する特徴、性質及び実験をより詳細に説明する。

【0053】

まず、「合金」という用語は、純粋な又はほとんど純粋な化学元素（そのうちの少なくとも1種は金属である）の、金属の特性を保持する不純な物質（混ぜ物）を形成する混合物を意味しようとするものであることに注意すべきである。合金は、必ずしも元素の原子の完全に均一な混合物であるとは限らず、あるいは完全に純粋であるとは限らない。それは例えば、第1の元素又は合金の薄膜を被着し、次に第2の元素又は合金の薄膜を被着して、これに続く第1及び第2の元素又は合金の合金を作る熱アニーリング工程により形成することができる。元素/合金、又は元素₁/元素₂、又は合金₁/合金₂という系列を、数回繰り返してもよい（元素/合金/元素/合金・・・）。

10

【0054】

しかし、少なくとも熱アニーリング処理後において、合金薄膜は、銅（Cu）と銀（Ag）のうちから選択される第1の元素M_Aの第1の元素と、亜鉛（Zn）である第2の元素の、少なくとも2種の元素をベースとする。

【0055】

合金薄膜は、例えば、銅と銀（Ag）のうちの一方だけ、例えば銅と、亜鉛（Zn）とをベースとすることができます。それは少なくとも付加的な金属、例えばチタン（Ti）を含有してもよい。

20

【0056】

このような合金の利点は、その抵抗率がモリブデンと比較して低いことである。抵抗率×密度の積もはるかに低い。

【0057】

合金薄膜8の機能は、太陽電池の電流を導くことである。重要な要件は、硫黄及びセレンに対する耐腐食性である。プロセスに応じて、合金薄膜は600までの温度に耐えることが必要なことがある。表Iは、銅、銀、亜鉛及びチタンの特性を示している。

【0058】

【表1】

30

表I 各好ましい材料の融点、導電率及び密度

	融点	導電率	密度	周期律表の族
銅 (Cu)	1084.6°C	$59.1 \times 10^6 \text{ A}/(\text{V}\cdot\text{m})$	8.92g/cm ³	M(Ib)
銀 (Ag)	961.8°C	$61.4 \times 10^6 \text{ A}/(\text{V}\cdot\text{m})$	10.49g/cm ³	M(Ib)
亜鉛 (Zn)	419.5°C	$16.6 \times 10^6 \text{ A}/(\text{V}\cdot\text{m})$	7.14g/cm ³	M(IIb)
チタン (Ti)	1668°C	$2.5 \times 10^6 \text{ A}/(\text{V}\cdot\text{m})$	4.5g/cm ³	M(IVb)

【0059】

Cu-Znについて図2A及び図2Bに示すように、合金の抵抗率はまた、合金中の元素の相対的な原子含有量に、及び優勢な合金相又は合金相の組成に、大きく依存する。

40

【0060】

図2Bは、CuZn薄膜の測定された抵抗率をZn原子含有量に対して示している。このデータについては、室温でのマグネットロンスパッタリングにより100nmのCuZnを被着させた。灰色の四角（「同時スパッタ」と表示）の場合、回転する基材ホルダー内のCuターゲットとZnターゲット下での約50回のパスで薄膜をスパッタした。灰色の菱形（「スパッタされたままの多層」と表示）は、4回のパスでCu/Zn/Cu/Znを被着させた。HTS（高処理能力を意味する）と表示されたデータは、Cu/Zn比の連続勾配を得るように配置されたCuターゲットとZnターゲット下で被着された小さな試料から得られた。白い四角は、520で3分間熱アニーリング後の（準）同時スパッタされた薄膜の抵抗率を示している。白い菱形は、520で3分間熱アニーリング後の

50

多層積重体の抵抗率を示している。黒丸は、バルクの真鍮の公表されたデータを一定の係数によってスケーリングすることにより得られたものであり、これは薄膜とバルク材料とを比較して一般的に観察された抵抗率の増加を説明するものである。被着されたままの薄膜の抵抗率は、大抵は熱アニーリング後に低下することが見いだされ、抵抗率は純粋なCuが最も低く、Zn含有量の増加とともに上昇し、約50%のZn原子含有量で明らかな最小値を示した。この領域は、図2Aに示されるベータ相に対応する。より高いZn含有量については、抵抗率はより複雑な挙動を示した。しかし、HTSのデータは、イプシロン相に対応する約80%付近で第2の最小値を示した。

【0061】

良好な太陽電池効率を得るために、合金薄膜8は電極6にとって充分な厚さである必要があり、合金薄膜8は、上記のセレン化試験後に、シート抵抗が最大2%、好ましくは最大1%、又は最適には最大0.5%である必要がある。

【0062】

バックコンタクト基材の材料コストを低下させるために、合金薄膜8は好ましくは、20nmと300nmの間、さらに好ましくは30nmと150nmの間の厚さを有する。

【0063】

従って低コストで最適効率とするために、合金薄膜8の抵抗率は好ましくは15 μ ·cmを超えず、好ましくは10 μ ·cm未満であるべきである。図2Bに示されるスペッタリング実験から、Zn原子含有量への抵抗率の顕著な依存性が観察されている。Cu-Zn合金の組成については、いくつかの領域、すなわち、

- ・アルファ相 (Zn原子含有量が5%と20%の間)、
- ・ベータ相 (Zn原子含有量が35%と55%の間)、
- ・イプシロン相 (Zn原子含有量が70%と90%の間)、

が好ましい。

【0064】

しかし、Zn原子含有量は上記組成に限定される必要はなく、より一般的には、Zn原子含有量は5%と90%の間である。そして好ましくは、CuZn合金の場合、合金薄膜8はZn原子含有量が5%と20%の間、又は35%と55%の間、又は70%と90%の間である。

【0065】

化学的性質に関して、合金組成ひいては相は、セレン化抵抗性を達成するために注意深く選択する必要がある。

【0066】

図3に示した例は、純粋なCuベースの薄膜と比較してCuZnベースの薄膜で腐食が実際のところ大きく減少していることを示している。この実験では、Si₃N₄のアルカリバリアで被覆されたガラス上に200nmのCuZn薄膜を、3つの異なる組成で、すなわちCuのみ(左)、原子パーセントでCu70Zn30(中央)、及びCu50Zn50(右)の組成で、被着させた。80nm厚のMoN薄膜をセレン化バリアとして合金薄膜上に被着させ、そして35nmのMoの薄膜をCu又はCuZn薄膜の上に被着させた。その後、セレン化の様子をセレン雰囲気中にて520℃で10分間試験した。図3の写真は、セレン化試験後のガラス側(寸法5×10cm²)からの薄膜の外観を示しており、Cu薄膜(左)は激しく腐食されていて、初期のCuの色が灰色に変わっている。Cu70Zn30及びCu50Zn50はこのときでも、一部に灰色の色調を有する真鍮色の薄膜の金色を示している。

【0067】

セレン化の量は、セレン化試験の前後の質量差を算出することにより測定することができる。この質量差は、セレンが金属に結合し、それによって金属セレン化物を形成することにより発生する。より大きな重量の増加は、セレン化がより強いことを示す。セレン化の程度はまた、セレン化前後のシート抵抗を測定することにより求めることもできる。両方のパラメータ、すなわち重量増加とシート抵抗の変化を、異なるCuZn組成について

10

20

30

40

50

次の表に示す。

【0068】

【表2】

表II

質量増加と抵抗率を図3のそれぞれ左から右に示した

3つの試料について測定した

	Cu	Cu ₇₀ Zn ₃₀	Cu ₅₀ Zn ₅₀
質量増加 [mg] (5 × 10cm ²)	8.8	7.4	6.2
シート抵抗 [Ω _□]	50	2	4

10

20

30

40

50

【0069】

Zn含有量がより多くなるにつれ質量増加が少なくなったことによって示されるようになり、Znはセレン化に対する抵抗性を向上させる。Zn含有量が30%である第2の試料はより良好な抵抗率を示し、純粋な銅に比べてセレン化に対する抵抗性も向上したこと意味している。

【0070】

図4は、同じ試料の顕微鏡写真である。図4に示されるように、Znと合金を形成することはまたCuの結合ももたらし、これにより、Cuがバリア内を通って吸収体薄膜中に拡散していくリスクを低下させることができよう。合金中のCuの結合の程度は、Zn含有量の上昇とともに上昇するようである。図4に示した光学顕微鏡写真では、セレン化中にCuZn薄膜に生じた腐食が示される。上の列は、セレン化後の薄膜を透過画像で示し、下の列は反射画像で示している。純粋なCuを有する薄膜積重体は、赤みがかった色を有しほとんど完全に半透明である。金属薄膜はCuセレン化物に変えられている。Znと合金を形成することにより、不透明の領域の大きさと割合が増している。この例では、Cu₅₀Zn₅₀は腐食の小さい斑点のみを示している。これらの結果は、高温でのセレン化に耐えるCuZnの驚くべき能力を示す一方で、純粋な銅膜は保護用のMoN薄膜があるにもかかわらず完全に腐食されることを示している。セレンに対するCuの親和性は非常に高いため、50nmのMoNでさえ腐食を避けることができない。Znと合金を形成した後は、腐食が大きく減少している。

【0071】

また、Znに富んだ側から離れると、CuZn_xの融点は700より顕著に高くなり、これはカルコゲナイト吸収体の処理にとって有利である。この融点はZn原子含有量とともに低下する(図2Aの相図を参照)。700より高い温度の魅力的な領域は、最大80%のZn原子含有量まで延在する。600~650未満の熱処理の可能性がまだ許容されるなら、合金薄膜材料として完全なイプシロン相領域(Zn原子含有量80~90%)も利用できる。しかし、最適な耐食性は、ベータ相の範囲内にあることがわかった。最後に、銅-亜鉛合金のコストは銅単独のコストよりそれほど高くない。

【0072】

CuZnベータ相の組成領域(Zn含有量が35%と55%の間)は、先に示したように、この範囲内で抵抗率が最小値を有し、そして耐腐食性が最大あるため、非常に有利であることが分かった。

【0073】

ここで、優勢な合金相と相図から予測される正味の元素組成との一致は、簡単ではない。XRDによる特性解析により、熱アニーリング時に相が相図から予測されるものの方へ変化するのを示すことができた一方で、スパッタされたままの膜ではスパッタリング条件

に依存して非平衡相の共存が検出された。

【0074】

本発明者らの実験で観察されたように、CuZn積重体にTiの薄層を付加すると、太陽電池製作中の熱アニーリング後にCuZnTi合金が得られる。結果は何よりも、優れた太陽電池効率とレーザーでのパターン化にとって優れた特性を示す。Tiは非常に安定な酸化物を形成する。従って金属チタンは、自己保護性TiO₂表面層のために、非常に耐腐食性である。

【0075】

図5は、Ti原子含有量に対してCuZnTi薄膜の測定された抵抗率を示している。Zn / (Zn + Cu)の原子含有量は、これがCuZn合金のアルファ相になるように (Zn / (Zn + Cu)の相対的原子パーセント30%の設定点で) 選択された。このデータについて言うと、80nmのCuZnTiを、室温でのマグネットロンスパッタリングにより、Cuターゲット、Znターゲット及びTiターゲットの同時スパッタリングによって被着させた。菱形はアニーリング前の測定抵抗率に対応し、四角は550で3分間アニーリング後の測定抵抗率に対応している。

【0076】

少量のTiの添加が合金の抵抗率に対して大きな影響を与えることが分かった。

【0077】

20 μ · cm未満の抵抗率を得るために、最大10%のチタンの原子含有量が好ましく、さらに好ましくは最大5%である。

【0078】

耐腐食性の効果は、多くの場合、酸素へのチタンの親和性による表面での保護酸化物膜の形成に起因する。Sn、Ge、Si、Zr及びHfなどのIVa族及びIVb族の他の元素もまた、そのような安定な酸化物を形成する。膜がセレン化バリアにより保護されており、そして硫黄による腐食がカルコゲン太陽電池を作製するために典型的な非常に低い酸素雰囲気下で発生する場合には、このメカニズムは起こらないはずである。それにもかかわらず、薄い酸化物保護膜の形成は、薄膜太陽電池モジュールのために有用であることができ、CuTiの自己保護効果をP1パターン化工程中に生じさせることができる。この工程では、電極に切り込みを入れて小分けし、10~100 μ m幅の溝を残す。パターン化処理は、通常はレーザーでの処理である。金属層と拡散バリアとを有する電極積重体の場合には、P1の溝は金属合金の保護されていない端部を露出させる。この端部で薄膜は酸化することができ、これは、端部で生じるIV族の酸化膜が対応する硫化物よりも安定であるため、以後の吸収体形成工程中の腐食に対してより良好な保護を行う。Ti含有量の上限は、抵抗率により規定される可能性が最も高い。

【0079】

図6Aに示すように、Ag-Znの相図はCu-Znのものと非常に類似している。融点はより低い。AgはCuよりわずかに高い導電性を有する。純粋なAgの耐腐食性は純粋なCuのそれよりも高い。亜鉛を添加することによる改善は、AgZn系とCuZn系との類似性によって説明される。それでもZnの添加は導電性を低下させるが、材料費も低下させる。

【0080】

図6Bは、Zn原子含有量に対してAgZn膜の測定された抵抗率を示している。このデータについて言うと、100nmのAgZnを、室温でのマグネットロンスパッタリングにより、AgターゲットとZnターゲットの同時スパッタリングによって被着させた。菱形はアニーリング前の測定抵抗率に対応し、四角は550で3分間アニーリング後の測定抵抗率に対応している。

【0081】

アニーリング後の好ましい抵抗率は20 μ · cm未満である。従ってこれらの結果から、抵抗率の点で、亜鉛原子含有量は最大75%が好ましく、より好ましくは40%、さらにより好ましくは最大30%であるように思われる。

10

20

30

40

50

【0082】

相図から、ベータ相はやはり抵抗率、耐腐食性及びコストをうまく折衷したものでなければならないと思われる。しかし、図6Bの結果はZn含有量とともに抵抗率がゆっくり上昇することを示しているため、アルファ範囲もまた興味深い。

【0083】

Agの高い材料費は薄膜太陽電池モジュール用の低コストで大面積の背面電極を得るという目的と矛盾するように見えるが、見いだされたAgZnの比較的低い抵抗率が、Agを興味深い背面電極材料の領域に引き戻す。10 μ · cm以下の抵抗率では、0.65 / のシート抵抗を得るのに、わずか155nmのAgZn薄膜が必要なだけである。

【0084】

その上、Cuの添加（すなわちAg - Cu - Zn）は、合金の硬さにも有益である。Cu含有量が上昇すると融点が著しく低下し、40at%ではAg - Cuの相図は共晶点を示し、すなわち合金がすでに800で液体になる。最大溶解度は約15%である。Cuは銀の耐腐食性を低下させる。純粋なAg - Cuは、十分に耐腐食性であるとは期待されない。従って、10%未満のCu原子含有量と最大20%のZn原子含有量のアルファ結晶構造を有する銀に富んだ合金が、導電性、耐腐食性及びコストの面で興味深い。Cuに富んだ側（ある程度の銀を有するアルファCuZn）では、銀の添加は導電性を上昇させ、従ってより薄い薄膜が必要であろう。しかしアルファ真鍮は、十分に耐食性ではないことが証明された。抵抗率の最小値はベータ相領域にあると予測され、ここで、(Cu + Ag) / (Cu + Ag + Zn)原子含有量は45~55%の範囲内である。銀の高いコストのために、薄膜の導電率の向上は十分に大きくする必要がある。

10

20

20

【0085】

CuZn又はAgZnへの金(Au)の添加も可能であるが、好ましくはない。

【0086】

こうして一般に、合金薄膜8は、

- ・銅(Cu)と銀(Ag)のうちの少なくとも一方、及び、
- ・亜鉛(Zn)、

30

40

をベースとする。

【0087】

それはまた、次の元素、すなわち、チタン(Ti)、スズ(Sn)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、炭素(C)及び鉛(Pb)、のうちの少なくとも1種をさらに含有し、このさらなる基本の元素は合金薄膜中に少なくとも1%及び最大の20%の原子含有量で存在する。

【0088】

それはまた、追加の元素をさらに含んでもよい。従ってそれは、以下の追加の元素、すなわち、アルミニウム(Al)、モリブデン(Mo)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)及び砒素、のうちの1種以上を、最大5%、好ましくは最大2%の総最大原子含有量（すなわち、ひとまとめとして）で含有してもよい。これらの金属は、例えば、硬度を高めるための添加物、又は冶金プロセス（採掘、精錬、ターゲットの製造）の副産物である。好ましくは、全ての上記の実施形態において、合金薄膜8は、酸素(O)と窒素(N)の最大総原子含有量も5%未満（すなわち、ひとまとめとして）、好ましくは2%未満である。

【0089】

セレン化に対するバリア薄膜10は、可能性のあるセレン化及び/又は硫化から合金薄膜8をさらに保護する。セレン化から保護する薄膜が硫化からも保護することに留意すべきである。

【0090】

「セレン化に対するバリア薄膜」という用語は、セレン化に対するバリア上への、セレン化及び/又は硫化により形成される半導体材料の薄膜の被着中に、セレン化に対するバリアで被覆した薄膜のセレン化を防止又は低減することができる任意のタイプの材料の薄

50

膜を意味すると理解される。本発明の意味の範囲内でセレン化に対するバリアは、3 nmの厚さでさえ実績のある有効性を示す。

【0091】

材料がセレン化に対するバリアとしての役割に適しているかどうかを決定するためのセレン化の可能性ある試験は、オーミックコンタクト薄膜12と合金薄膜8との間にこの材料の5 nmの薄膜あり及びそれなしで試料を比較し、試料を例えれば520で100%のセレン雰囲気中において大気圧で10分間加熱することにより、セレン化に供することである。合金薄膜8のセレン化が低減又は防止され、そしてオーミックコンタクト薄膜12が完全にセレン化された場合、その材料は有効である。

【0092】

セレン化に対するバリア薄膜10の材料は、例えば、 TiO_xN_y 、 MoO_xN_y 、 WO_xN_y 、 NbO_xN_y 、 ReO_xN_y 、 ZrO_xN_y 、 TaO_xN_y 、 AlO_xN_y などの金属窒化物もしくは酸窒化物M'ON、又は MoO_x もしくは TiO_x などの金属酸化物をベースとする。

【0093】

一般に、それは、可能性のあるセレン化又は硫化から合金薄膜8を保護するのに適した任意のタイプの材料である。

【0094】

この材料はまた、モリブデン酸化物、チタン酸化物、又はモリブデンとチタンの混合酸化物などの、金属酸化物をベースとすることもできる。

しかし、酸化物より酸窒化物の方がより好ましい。

【0095】

より好ましくは、それは、 $Mo_xO_yN_z$ 、 $W_xO_yN_z$ 、 $Ta_xO_yN_z$ 、 $Nb_xO_yN_z$ 、 $Re_xO_yN_z$ 、さらに一層好ましくは $Mo_xO_yN_z$ 、のうちの少なくとも1種をベースとする材料に関係する。

【0096】

セレン化に対するバリア薄膜は、0 GPaと-10 GPaの間、好ましくは-1 GPaと-5 GPaの間の圧縮応力を有するのが好ましい。

【0097】

セレン化に対するバリア薄膜はまた、好ましくはナノ結晶質又は非晶質であり、粒子サイズが最大10 nmである。

【0098】

あるいはまた、上に挙げた材料の全てについて窒化物(すなわち $x = 0$)を使用することもできる。実験では、 MoN を最も頻繁に使用した。

【0099】

それはまた、いくつかの金属酸窒化物 MON 、 $M'ON$ など、又はいくつかの窒化物をベースとすることもできる。

【0100】

上記の窒化物、酸化物及び酸窒化物は、窒素及び酸素のそれぞれが化学量論量より少なくて、化学量論量であっても、又は化学量論量より多くてもよいことに留意すべきである。

【0101】

とは言え好ましくは、酸窒化物の場合には、セレン化に対するバリア薄膜は $O/(O+N)$ モル組成が少なくとも1%、そして最大50%である。

【0102】

やはり好ましくは、セレン化に対するバリア薄膜は、 $M'/((M'+O+N))$ モル組成が少なくとも15%、そして最大80%である。

【0103】

請求項31～35のいずれか1項に記載のバックコンタクト基材(1)では、セレン化に対するバリア薄膜は少なくとも5 nm及び最大100 nm、好ましくは少なくとも10

10

20

30

40

50

nm 及び最大 60 nm の厚さを有する。

【0104】

セレン化に対するバリア 10 は、例えば、100 nm 以下、好ましくは 60 nm 以下、さらに好ましくは 40 nm 以下の厚さを有する。

【0105】

セレン化に対するバリア 10 が非常に薄い場合、それはもはや有意の効果がなくなるリスクがある。従って例えば、それは少なくとも 5 nm、好ましくは少なくとも 10 nm の厚さを有する。セレン化に対するバリア 10 は、合金薄膜 8 より低い導電性を有する。例えばそれは、金属酸化物、窒化物又は酸窒化物をベースとする薄膜の場合、 $200 \mu \cdot cm$ と $1000 \mu \cdot cm$ の間の抵抗率を有する。

10

【0106】

セレン化に対するバリア 10 の非常に小さい厚さの結果として、高い抵抗率は電池の性能、横方向に通過する電流にとって有害とはならない。

【0107】

セレン化に対するバリア 10 はさらに、支持基材 2 へのナトリウムイオンの後方拡散、すなわちオーミックコンタクト薄膜 12 の上部からオーミックコンタクト薄膜 12 を通過して支持基材 2 に向かうナトリウムイオンの拡散を、制限することができるのが好ましい。

【0108】

この特性は、いくつかの点で有利である。

それは、例えば、例として米国特許第 5 6 2 6 6 8 8 号明細書に記載されるように、例えばナトリウム又は他のアルカリ金属を含むターゲットを使用して、光活性材料の被着中にアルカリ金属を添加することにより、あるいは電極 6 のオーミックコンタクト薄膜 12 の上にナトリウム化合物を被着することにより、光活性材料を作るためアルカリ金属を加えるものである製造方法を、より信頼性のあるものにする。

20

【0109】

図 7 は、異なる厚さについて、MoN セレン化バリア薄膜の効率を示す別の実験の結果を示している。

【0110】

厚さ 200 nm の金属薄膜を Si_3N_4 のアルカリバリア (140 nm) を有するソーダ石灰シリカガラス基材 ($5 \times 10 cm^2$) 上に被着させ、その金属薄膜を厚さの異なる MoN のバリア薄膜で覆った。セレン化試験の前後に質量を測定した。結果は、より薄いバリアについて、すべての金属膜が同様の重量増加を示すというものであった。50 nm の MoN では、全体の質量増加は減少するが、Cu と CuZn とで差異はなかった。80 nm のバリア厚さの場合には、Cu70Zn30 と Cu50Zn50 ははるかに小さい重量増加を示した。

30

【0111】

Cu45Zn55 の CuZn 合金ターゲットを使用して、スパッタリングにより 1~1.2 / の良好な抵抗を有する薄膜を被着させることができた。80 nm の MoN のセレン化バリアと 40 nm の Mo を用いて、セレン化試験を行なった。質量増加は小さく ($4~6 mg / 100 cm^2$)、抵抗は 0.6~0.8 / に低下した。

40

【0112】

驚くべきことに、セレン化に対するバリアはこのように、Zn 及び銅をベースとする合金で、より良好であることが分かった。

【0113】

〔オーミックコンタクト薄膜〕

オーミックコンタクト薄膜 12 のために使用される金属 M は、硫化及び / 又はセレン化後に、光活性半導体材料と、特に銅とセレン及び / 又は硫黄の黄銅鉛をベースとする光活性半導体材料、例えば Cu (In, Ga) (S, Se)₂ タイプの光活性材料、特に CIS 又は CIGS、CIGSSe、又は Cu₂ (Zn, Sn) (S, Se)₄ タイプの材料、

50

又はテルル化カドミウム (CdTe) もしくは硫化カドミウム (CdS) タイプの光活性材料と、オーミックコンタクト薄膜を形成することができる。

【0114】

「オーミックコンタクト薄膜」という用語は、コンタクトの電流／電圧特性が非整流性で線形であるような材料の薄膜を意味すると理解される。

【0115】

好ましくは、オーミックコンタクト薄膜12は、電極6の最終的なオーミックコンタクト薄膜であり、すなわち電極6は薄膜12より上に別の薄膜を持たない。

【0116】

薄膜12は、セレン化及び／又は硫化することによりMo(S,Se)₂に完全に変えられることを意図するものであるが、この材料は、他方では「元素のモリブデンをベースとする」材料とは見なされず、二硫化モリブデン、二セレン化モリブデン、又は二硫化モリブデンと二セレン化モリブデンとの混合物をベースとする材料と見なされる。

10

【0117】

一般に、(S,Se)との表記は、これがS_xSe_{1-x}(この式において0 < x < 1)の組み合わせに関する事を示す。

【0118】

図1に示され上で説明した基材は、光電池又は光電池モジュールの製造における中間製品であることに留意されたい。この中間製品はその後、光活性材料を製造するための方法の結果として変質される。上で説明したバックコンタクト基材1は変質前の中間製品と理解され、これはモジュールの製造のために保管し、他の製造現場に送ることができる。

20

【0119】

オーミックコンタクト薄膜12は、いったんMo(S,Se)に変えられたらオーミックコンタクトとして作用するように、例えば、セレン化前に少なくとも10nmで最大100nmの厚さ、好ましくは少なくとも30nmで最大50nmの厚さを有する。大きな厚さは必要ではない。セレン化後に、Mo(S,Se)₂は、最初のモリブデン薄膜の3～4倍の厚さを有する。

【0120】

上記の金属Mは、モリブデンをベースとし及び／又はタンゲステンをベースとするのが有利である。

30

【0121】

二硫化モリブデン及び／又は二セレン化モリブデン化合物Mo(S,Se)₂は、オーミックコンタクト薄膜として実績のある効果を有する材料である。タンゲステン(W)は、同様の化学的性質を有する材料である。それはまた、カルコゲナイト半導体のWS₂及びWSe₂を形成する。Mo(S,Se)₂及びW(S,Se)₂はどちらも、p型半導体として作製することができる。より一般的には、それは、硫化及び／又はセレン化後に、光活性半導体材料と、より詳細には銅とセレン及び／又は硫黄の黄銅鉱をベースとする光活性材料と、オーミックコンタクト薄膜を形成することができる任意の種類の金属Mに関係する。

40

【0122】

〔中間層〕

次に、合金薄膜8とセレン化に対するバリア薄膜10との間の可能性のある中間層薄膜を説明する。

【0123】

この中間層薄膜は好ましくは、金属性であり、そして耐火性元素のチタン(Ti)、タンゲステン(W)、モリブデン(Mo)、レニウム(Re)、ニオブ(Nb)又はタンタル(Ta)のうちの少なくとも1種をベースとする。チタン(Ti)に関しては、チタン(Ti)薄膜が厚いか、又は比較的低温でのプロセスである場合、チタンはチタン合金で完全には消費されず、チタンの残留厚さが残る可能性があることに留意すべきである。これらの金属は、非常に高い融点を有する。それらは耐腐食性であり、そして硫黄及びセレ

50

ンに対する合金薄膜の保護をさらに増大させることができる。その上、これらの金属は非常に高い硬度を示す。両方の物理的特性とも、一般的に薄膜太陽電池モジュールの製造に使用されるパターン化とセル画定のプロセスに有利である。これらのプロセスにおいては、太陽電池の一部の薄膜を他の薄膜に損傷を与えることなく選択的に除去しなければならないことがあり、すなわち P 1 スクライビングでは、合金薄膜と薄膜のセレン化に対する任意選択的なバリア及びオーミックコンタクト薄膜で作られた背面電極を、アルカリバリア薄膜を破壊せずに切り取る必要があり、P 2 スクライビングでは、背面電極を破壊せずに吸収体薄膜を切り取る必要があり、そして P 3 スクライビングでは、背面電極を破壊せずに吸収体薄膜を切り取る必要がある。これらの選択的な薄膜除去プロセスは、レーザー処理 (P 1、P 2、P 3) 又は機械的処理 (P 2、P 3) によって行うことができる。どちらの場合にも、中間層薄膜は、その硬度と高融点により、導電性合金薄膜 8 を保護する。

10

【0124】

〔支持基材〕

次に、支持基材 2 とアルカリに対するバリア 4 を説明する。支持基材は剛性であっても柔軟性であってもよく、例えばソーダ石灰シリカガラス又はホウケイ酸ガラス、セラミックシート、金属フィルム、又はポリマーフィルムなどの様々な材料から作製することができる。

20

【0125】

吸収体薄膜の形成中又は形成前にバックコンタクト基材上にアルカリを追加する場合 (第 1 の場合)、及び吸収体層にドープするために支持基材からのアルカリのマイグレーションのみを使用する場合 (第 2 の場合) の 2 つの場合を区別することができる。

【0126】

特に基材として、フロート法により得られるソーダ石灰シリカタイプのガラスのシートであって、このタイプの材料において知られているすべての性質、例えばその透明性、水に対する不浸透性、及び硬さなどを示す比較的安価なガラスのシートを使用することを可能にするために、第 1 の場合には、アルカリに対する 1 つ以上のバリア薄膜 4 (すなわちアルカリ種の拡散に対するバリア) を備えた基材が使用される。

【0127】

この場合、バックコンタクト基材へはアルカリだけが制御された量で追加されるのが望まれるので、基材 2 のアルカリ種の含有量はアルカリに対するバリア薄膜 4 が最小となるのに不利である。

30

【0128】

アルカリに対するバリア 4 は、窒化ケイ素、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素、酸炭化ケイ素、酸炭化ケイ素と酸窒化ケイ素との混合物、酸化アルミニウム又は酸窒化アルミニウムから選択される材料のうちの少なくとも 1 種をベースとするのが好ましい。

40

【0129】

あるいはまた、ソーダ石灰シリカガラス基材をアルカリ薄膜に対するバリアなしで使用するが、いわゆる混合アルカリ効果の利益のためのマトリックスの適合によってアルカリの移動度は低減される。電極中を拡散して光活性材料をドープし得るナトリウム含有量は大幅に減少し、吸収体薄膜を形成中又は形成前にアルカリが添加される。

【0130】

別の形態では、やはり第 1 の場合に、支持基材 2 はアルカリ種を含まない任意の適切なタイプの材料のシートであり、例えば、ホウケイ酸ガラス、高歪点ガラスなどのアルカリ種を含まないシリカ系ガラスであり、又はプラスチック製、あるいは金属製である。

【0131】

第 2 の場合 (アルカリの添加なし) には、支持基材 2 は、アルカリ種を含む、例えばナトリウムイオン及びカリウムイオンを含む、任意の適切なタイプのものである。

【0132】

基材は、例えばソーダ石灰シリカガラスである。アルカリに対するバリア薄膜は存在し

50

ない。

【0133】

両方の場合において、支持基材2は、いったん電極がその上に形成されると光電池モジュールにおけるバックコンタクトとして作用するよう意図されており、従って透明である必要はない。支持基材2を構成するシートは平坦であっても丸味を帯びてもよく、そして任意のタイプの寸法を有することができ、特に少なくとも1つの寸法は1mより大きくてよい。

【0134】

〔製造方法〕

本発明のもう一つの対象は、上記したバックコンタクト基材1の製造方法である。

10

【0135】

この方法は、

・支持基材2の上に合金薄膜8を被着させ、アルカリに対するバリア薄膜4を任意選択的にあらかじめ被着させ及び/又は接着性薄膜を任意選択的にあらかじめ被着させる段階、

・合金薄膜8の上にセレン化に対する任意選択的なバリア薄膜10を、例えば直接その上に又は中間薄膜を挟んで、被着させる段階、

・金属Mをベースとする任意選択的なオーミックコンタクト薄膜12をセレン化に対するバリア薄膜10上に被着させ、この場合には金属Mをベースとする当該薄膜を金属Mの硫化物又はセレン化物に変換させる段階、

20

を含む。この変換段階は、このセレン化及び/又は硫化が上記半導体薄膜の被着中に行わっても、又は上記半導体薄膜の前駆体となる当該金属成分の被着後に行われても、CIS、CIGS又はCZTS半導体薄膜の形成前の別の段階であることができ、あるいはCIS、CIGS又はCZTS半導体薄膜のセレン化及び/又は硫化中に行われる段階であることができる。

【0136】

CuZn薄膜又はAgZn又はAgCuZnのスパッタリングプロセスを工業化する上で、合金化された薄膜の代わりに多層の要素となる積重体を被着することが、可能な代替法である。特にこの場合には、合金薄膜について、目的とする合金相からの逸脱を予測しなくてはならない。極端な事例は、元素Cu及び元素Znの多層積重体であり、又は元素銀と亜鉛の多層積重体であり、又は元素Cu、元素銀及び元素亜鉛の交互になった薄膜である。この基材上のCIGSSE薄膜の熱処理後に、より望ましいCuZn又はAgZn又はCuAgZn相への相変換が達成される。しかしこの状況は、製造の監視及びプロセス制御に大きな影響を及ぼす。

30

【0137】

一般的には、熱アニーリング後に同一材料の薄膜を1つだけ形成するために、マグネットロンスパッタリング被着チャンバ内で、同一材料のいくつかの薄膜をいくつかのターゲットにより支持基材上に連続的に形成する。

【0138】

例えば、CuZnの場合には、

40

・連続したCu/Zn又はZn/Cu金属薄膜、

・1つの金属薄膜/Znに富んだ1つの合金薄膜、すなわちCu/CuZn_{rich}/Cu、

・1つの金属薄膜/Znの少ない1つの合金薄膜、すなわちZn/CuZn_{poor}/Zn、

・2つの合金CuZn_{rich}thin film/CuZn_{poor}薄膜又はCuZn_{poor}/CuZn_{rich}、

であり、又はこれらの任意の組み合わせである。この例は、上記のいずれの合金にも置き換えることができる。

【0139】

これが、本発明の実施形態によると、合金薄膜を形成する方法が、

50

- ・第1の元素M_Aのうちの少なくとも1種を含有する薄膜を形成する工程、及び、
 - ・第2の元素M_Bのうちの少なくとも1種を含有している、異なる材料の別の薄膜を形成する工程、
- を含む理由である。

【0140】

種々の薄膜の被着は、例えば、マグネットロン陰極スパッタリングによって行われるが、それに代わる形態では、任意の適切なタイプの別の方法、例えば熱蒸着、化学気相成長又は電気化学被着が使用される。

【0141】

〔光電池〕

本発明の別の対象は、上述のバックコンタクト基材1を使用してその上に1つ以上の光活性薄膜22、24を形成する半導体装置20(図6)である。

10

【0142】

第1の光活性薄膜22は典型的には、例えば銅Cu、インジウムIn、セレンSe及び/又は硫黄Sの黄銅鉱をベースとする、ドープされたp型の薄膜である。それは、例えば上で説明したように、CIS、CIGS、CIGSSe又はCZTSであることができる。

【0143】

第2の光活性薄膜24は、ドープされたn型の膜であって、バッファとして説明される。それは、例えばCdS(硫化カドミウム)から構成され、第1の光活性薄膜22の上に直接形成される。

20

【0144】

別の形態では、バッファ薄膜24は、例えばIn_xS_y、Zn(O, S)又はZnMgOをベースとするか、あるいは任意の適切なタイプの別の材料で作製される。さらに別の形態では、電池はバッファ薄膜を含まず、第1の光活性薄膜22自体がp-nホモ接合を形成する。

【0145】

一般に、第1の光活性薄膜22はp型の、又はアルカリ金属元素を添加することによって得られるp-nホモ接合を有する、薄膜である。

30

【0146】

以下でより詳細に説明するように、光活性薄膜の被着はセレン化及び/又は硫化の段階を含む。被着は、元素Cu、In、Ga及びSe(又はCu、Sn、Zn、S)の蒸着により行うことができる。これらのセレン化及び/又は硫化段階の間に、金属Mをベースとするオーミックコンタクト薄膜12は、M(S, Se)₂をベースとする薄膜12'に変換される。この変換は、例えば、オーミックコンタクト薄膜12の全体に関係する。

【0147】

このように、半導体装置20は、

- ・支持基材2と、支持基材2上に形成されて、そのオーミックコンタクト薄膜12'が変換されている電極6'、

40

を含む。

【0148】

上記電極6'は、

- ・合金薄膜8'、
- ・合金薄膜8上に形成されたセレン化に対する任意選択的なバリア薄膜10'、及び、
- ・セレン化に対するバリア10上に形成された、M(S, Se)₂をベースとする、任意選択的なオーミックコンタクト薄膜12'、

を含む。この半導体装置は、オーミックコンタクト薄膜12'上にこれと接触して、光活性半導体薄膜14、16を含む。

【0149】

本発明の別の対象は、上述の半導体装置20を含む光電池30である。

50

【0150】

図6に示すように、この電池は、例えば、

- ・薄膜8、10、12'、22及び24によって形成された半導体装置20、及び、
- ・第1の光活性薄膜22の上かつバッファ薄膜24の上に形成された、例えばZnO:A1で作製された透明電極32、

を含み、バッファ薄膜24が存在する場合、透明電極32と半導体装置20との間に、例えば本質的にZnO又は本質的にZnMgOの、抵抗性薄膜34が任意選択的に介在している。

【0151】

別の形態では、透明電極32はガリウム又はホウ素をドープされた酸化亜鉛の薄膜を含み、あるいはまた酸化インジウムスズ(ITO)薄膜を含む。

一般に、それは任意の適切なタイプの透明な導電性材料(TCO)である。

【0152】

透明電極32は、いわゆる前面電極である。念のために言うと、光電池又は光電池モジュールにおいて、背面電極6は入射光の経路上で吸収体薄膜の後に配置された電極であり、前面電極はその前に配置されたものである。これが、その上に被着された背面電極6を有する支持基材2がバックコンタクト基材と呼ばれる理由である。

【0153】

良好な電気的接続と良好な伝導性のために、次に金属グリッド(図示せず)を透明電極32の上に、例えばマスクを介し、例えば電子ビームにより、任意選択的に被着させる。それは、例えば、厚さが例えば約2μmのA1(アルミニウム)グリッドであり、その上にこのA1薄膜を保護するため、厚さが例えば約50nmのNi(ニッケル)グリッドが被着される。

【0154】

電池30はその後、外部の攻撃から保護される。それは、例えば、この目的のために、前面電極32を覆い、そして被覆された基材に、すなわち前面電極32に、熱可塑性ポリマー製の積層箔50を介して積層される、対向基材40を含む。それは、例えば、EVA、P.U又はP.V.Bのシートである。

【0155】

本発明の別の対象は、同じ基材2上に形成されたいくつかの光電池を含む光電池モジュールであり、これらの電池は互いに直列に接続されており、半導体装置20の薄膜のその後のパターン化とコーティングにより得られる。最大100個の個別の電池を一体にするこの集積化は、大面積の商用薄膜モジュールのための現状の技術である。それはまた、オーミックコンタクト薄膜12、セレン化に対するバリア薄膜10、及び合金薄膜8を通り抜ける1~100以上のレーザーP1のスクライビング用の溝を作製することも含む。

【0156】

本発明の別の対象は、上記の半導体装置20と光電池30の製造方法であり、この方法はセレン化及び/又は硫化による光活性薄膜の形成段階を含む。

【0157】

Cu(In, Ga)(S, Se)₂タイプの光活性薄膜の製造のためには、多くの公知の方法が存在する。光活性薄膜22は、例えば以下のようにして形成されるCIGS又はCIGSSe薄膜である。

【0158】

第1の段階において、薄膜の前駆体を電極6の上に被着させる。

【0159】

CuGaタイプとInタイプの薄膜が交互になったもので構成される金属積重体を、例えば、周囲温度でのマグネットロン陰極スパッタリングにより電極6の上に被着させる。その後、セレンの薄膜を、例えば熱蒸着によって、周囲温度で金属積重体の上に直接被着させる。

【0160】

10

20

30

40

50

別の形態では、金属積重体は、例えば Cu / In / Ga / Cu / In / Ga … タイプの多層構造を有する。

【0161】

第2段階で、例えば約 520 度、例えば S 又は H₂S をベースとする、ガス状の硫黄で構成される雰囲気中で、基材に RTP (「急速加熱処理」) と呼ばれる高温での加熱処理を施して、CuIn_xGa_{1-x}(S, Se)₂ の薄膜を形成する。

【0162】

この方法の1つの利点は、セレン蒸気の外部供給源を必要としないことである。加熱中のセレンの一部の喪失は、金属積重体上へのセレンの過剰被着によって補償される。セレン化に必要なセレンは、被着したセレン薄膜によって供給される。

10

【0163】

それに代わる形態では、セレン化は、硫黄に富んだ雰囲気への暴露の前に、例えば Se 又は H₂Se をベースとした、ガス状セレンを含む雰囲気により、セレン薄膜の被着なしになされる。

【0164】

先に説明したように、光活性薄膜にナトリウムを正確に添加するために、アルカリ種をベースとする、例えばナトリウムをベースとする、薄膜を被着させることが有利であり得る。

20

【0165】

CuGa と In の金属積重体の被着の前に、アルカリ種を、例えば、モリブデンをベースとする犠牲薄膜 12 上にセレン化ナトリウムの薄膜又はナトリウムを含む化合物の薄膜を、例えば 1 cm²当たり 2 × 10¹⁵ 個程度のナトリウム原子を導入するように、被着させることによって導入する。金属積重体は、このセレン化ナトリウムの薄膜上に直接被着させる。

【0166】

CI(G)S 又は CZTS 薄膜を形成するための多数の可能な代替形態が存在することに留意すべきであり、その代替形態には、例えば、上記元素の同時蒸着、金属、セレン化物又は黄銅鉱の化学気相成長、電気化学的被着、H₂Se 又は H₂S の存在下での金属又はセレン化物の反応性スパッタリングが含まれる。

30

【0167】

一般に、光活性薄膜 22 の製造方法は任意の適切なタイプのものである。

【0168】

CI S 又は CZTS タイプの薄膜を製造するための全ての方法は、蒸気状態又は液体状態のセレン及び / 又は硫黄の存在下において高温で加熱する段階を使用する。

【0169】

本発明の重要な特徴は、太陽電池製造の高温工程の間に、電極が相組成及び抵抗率のようによる最終的な特性に達することができる。特に抵抗率は、太陽電池の効率を向上させるために都合よく低下することができる。

【0170】

続いて、さらなる結果と実験を説明する。

40

【実施例】

【0171】

図 9 に示すように、異なる背面電極積重体を、高温の Se 含有環境下での腐食試験で直接比較した。

【0172】

異なる P1 パターン化背面電極を、次の積重体、すなわちガラス支持基材 / Si₃N₄ - 90 nm / Ti - 2 nm / CuZn - 100 nm / 中間層 - 20 nm / MoN - 80 nm / Mo - 45 nm の積重体で作製した。

【0173】

左側に示した試料は 20 nm のチタン中間層を有し、中央の試料は 20 nm のモリブデ

50

ン中間層を有し、右側の試料はCuZnとMo間に中間層を有しておらず、すなわち以下の積重体であった。

【0174】

左側：ガラス/Si₃N₄-90nm/Ti-2nm/CuZn-100nm/Ti-20nm/MoN-80nm/Mo-45nm。

中央：ガラス/Si₃N₄-90nm/Ti-2nm/CuZn-100nm/Mo-20nm/MoN-80nm/Mo-45nm。

右側：ガラス/Si₃N₄-90nm/Ti-2nm/CuZn-100nm/MoN-80nm/Mo-45nm。

【0175】

アニーリング前の積重体に厚さの大きなTi層を含む試料は、化学的に攻撃的なSe腐食条件に対して耐える明らかな利点を示した。背面電極のレーザースクライブラインの周りの、及びバリア層の欠陥箇所の周りの腐食端から見える横方向の腐食は、Ti含有量が大きな場合に顕著に低減される。

【0176】

【表3】

10

表III
結果

20

試料	Ti-20nm	Mo-20nm	中間層なし
抵抗 (Ω/□)	1.45	1.15	25
質量增加	4.5mg/50cm ²	5.2mg/50cm ²	8.1mg/50cm ²

30

【0177】

セレン化に対するバリア薄膜を試験するための上記のとおりのSe腐食試験後に、背面電極基材を通して写真を撮った。20nmのTi中間層を含む条件の積重体が、電極領域上ならびにレーザースクライビングライン(垂直線)の周りの腐食攻撃が一番少ないことを視覚的に示している。また、層の成分と反応するSeの量の尺度である試験中のSe質量の増加も、この条件の場合が最小である。有意量のTiの存在は明らかに、腐食を低減するのに役立つ。この積重体において、20nmのTi層は、CuZnTi層内で約10at%のTi含有量に相当する。

30

【0178】

またいくつかの観察から、熱アニーリング中に、Se-試験中に、そして太陽電池製造中に、CuZn/Ti層の積重体からCuZnTi合金が形成されたことを確認していることにも留意すべきである。

【0179】

(1) 色の有意の変化は、様々な熱処理中に基材ガラスを通して観察可能である。同じことが、背面電極積重体のアニーリングの際に、ならびに RTP(すなわち光電池製造プロセス)の間に観察される。Ti中間層が積重体に含まれていない場合は、この色の変化は存在しない。

40

【0180】

(2) Ti中間層の追加は、Ti中間層がなく又はMo中間層を有する純粋なCuZn層の積重体と比較して、抵抗率のわずかな増加につながる。この目的のために、低い電気抵抗率と同時に十分に耐腐食性であることとの折り合いとして、CuZnに関する総Ti量の最適値を規定する必要がある。

【0181】

(3) SIMS分析(二次イオン質量分析)から、ガラス/Si₃N₄-90nm/Ti-2nm/CuZn-100nm/Ti-20nm/MoN-40nm/Mo-45nm

50

の積重体をアニーリング後、TiはCuZn層中に完全に拡散し、一部がMoNとの及びSi₃N₄との界面に蓄積されて残ることが明瞭に示される（図10）。

【0182】

CuTiとZnTiの相図（図11Aと11B）から判断して、CuZn中のTi含有量10%未満は合理的な選択である（同様に抵抗率について上記グラフを参照）。安定な金属間相Zn15Ti及びZn10Tiの存在は、Tiがこれらの化合物中のZn分布を安定化させることができ、従ってCuZn層の脱亜鉛化を防止することができる事を唆している。余剰のTiは、それ自体が数at%のTiを含むことができるCuアルファ相で緩衝することができる。しかし、三元のCuZnTi相図は利用できない。

【0183】

顕微鏡で見て、 RTP中のバックコンタクトの横方向の腐食は有意差を示した。図12は、 RTPの前と後のP1パターン化積重体のガラスを通して見られる光学顕微鏡写真を以下の積重体について示している（画像を上から下へ）。

ガラス/Si₃N₄-90nm/Ti-2nm/CuZn-100nm/Ti-20nm/MoN-80nm/Mo-45nm。

ガラス/Si₃N₄-90nm/Ti-2nm/CuZn-100nm/Mo-20nm/MoN-80nm/Mo-45nm。

ガラス/Si₃N₄-90nm/Ti-2nm/CuZn-100nm/MoN-80nm/Mo-45nm。

【0184】

図12において、20nmのTi中間層を含む積重体についてのみ、個々のレーザスポットの規則的な形状が保持されている。20nmのMo中間層が適用される場合、横方向の腐食が激しく増加しており、樹枝状構造を示している。中間層がない場合（一番下の画像）、横方向の腐食がパターンの不規則な輪郭を生じさせており、パターンに垂直な顕著な腐食端が観察される。

【0185】

上に示した追加のTi層の利点は、太陽電池及び太陽電池モジュールの効率からも明らかである。下記の表にいろいろな結果を記載しており、それらはTi中間層を追加することでCuZnのベース層を含む背面電極積重体についてCIGSSe電池及びモジュールの効率が上昇することを示している。

【0186】

【表4】

表IV

背面電極積重体	最良の電池効率	10×10cm ² 最良の回路効率	10×10cm ² 最良のモジュール効率	1.05m ² 最良のモジュールPmpp [W]
ガラス/Si ₃ N ₄ /Ti/CuZn/Ti-20nm/MoN/Mo	14.3%	13.5%	12.8%	123
ガラス/Si ₃ N ₄ /Ti/CuZn/Mo-20nm/MoN/Mo	13.5%	12.4%	10.7%	115

【0187】

この表中のすべての有望な積重体が、CuZn層とSi₃N₄バリアとの間に薄い（2nm）Ti接着層を含むことに留意すべきである。この層はまたCuZn層と合金形成することも見出されたが、接着層単独の絶対Ti含有量は非常に少ないので、Ti添加の完全な有利な効果を引き出すことはできなかった。

【0188】

図13は、CIGS又はCIGSSe薄膜を作製するためにバックコンタクト基材を使

10

20

30

40

50

用した結果を示している。

【0189】

Cu (In, Ga) (S, Se)₂薄膜 (CIGGSe) と、1600 nm の CIGS Se 吸収体、30 nm の CdS バッファ薄膜及び 1200 nm の ZnO : Al 前面電極を備えた太陽電池とを、CuZn が 100 nm、MoN が 80 nm 及び最上部の Mo が 30 nm の厚さの Cu50Zn50 / MoN / Mo 背面電極を設けて処理した。この事例では、Cu 及び Zn 薄膜を交互にスパッタリングすることにより (回転する基材ホルダーを使用して約 50 回のパス)、CuZn 薄膜を被着させた。

【0190】

これらの写真は、ガラスを通しての 10 × 10 cm² の基材の裏側 (図 13 の上部) と CIGSSe 膜の前面側 (図 13 の下部) を示している。腐食又は腐食に誘発された膜のはがれの兆候は観察されなかった。下段の数字は、光ルミネセンス減衰時間 (ns 単位) の局所値を示している。基材全域の矩形パターンで測定した値は、通常のモリブデン背面電極上の CIGSSe 膜に匹敵する。

10

【0191】

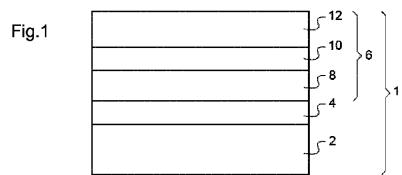
また、ZnO の上に金属格子を被着することにより、1.4 cm² の面積を有する太陽電池を作製した。プロセスの最適化をせずに、13 % の太陽電池効率が得られた。太陽電池の製造プロセスは 100 と 550 の間の温度での処理工程をいくつか必要とするため、この発見は特に驚くべきものであった。光ルミネセンス減衰時間の大きな値及び良好な太陽電池効率は、合金の背面電極が安定しており、Cu と Zn が CIGSSe 吸収体中に拡散しないことを示している。

20

【0192】

1 つの Cu 薄膜 (50 nm) と 1 つの Zn 薄膜 (50 nm) だけをスパッタリングすることにより、又は 2 つ又は 4 つの 2 重薄膜をスパッタリングすることにより、12 % ~ 14 % の効率を有する太陽電池及び 100 cm² ~ 最大 1 m² の大きさの太陽電池モジュールも得られた。これらの事例では、太陽電池製造中に最終相組成が形成される。最終的な合金はまた、150 の温度で事前にアニーリングすることにより形成することもできる。カルコゲナイト吸収体形成プロセスは通常 400 と 600 の間の温度を必要とするため、吸収体形成プロセスの昇温中に合金が形成される。

【図1】



【図3】

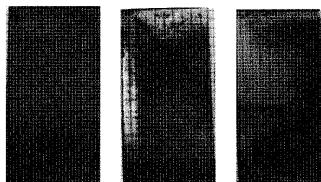


Fig.3

【図8】

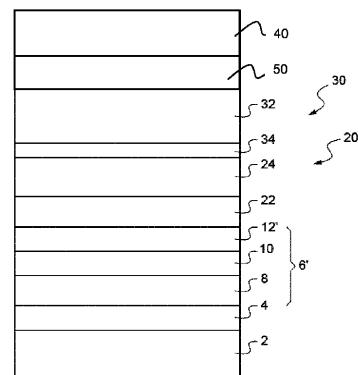


Fig.8

【図9】

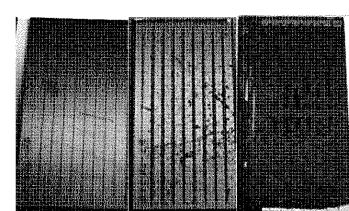


Fig.9

【図2A】

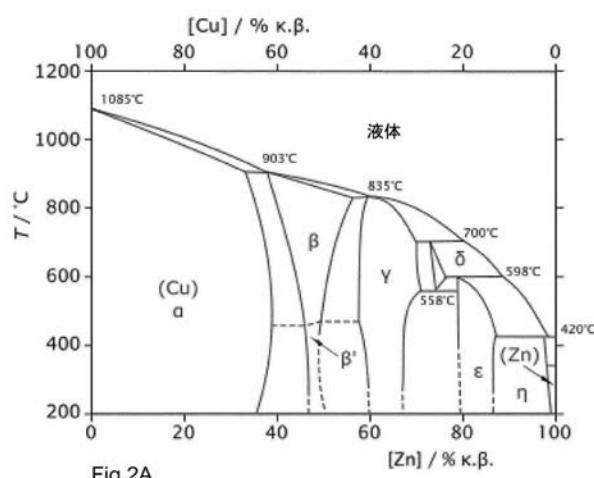


Fig.2A

【図2B】

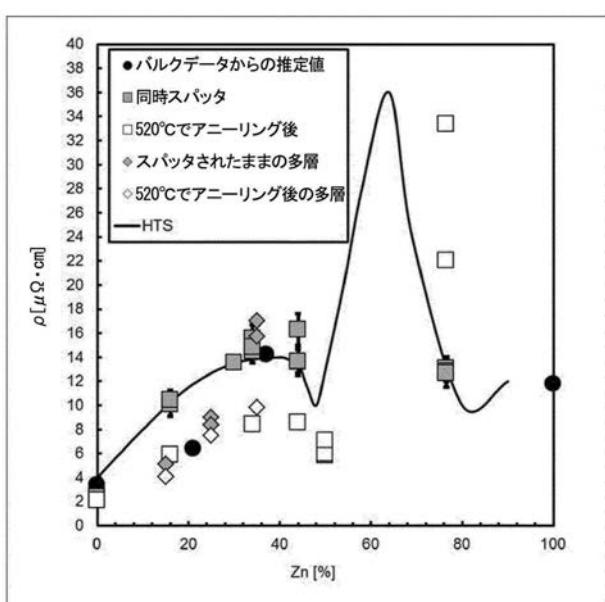


Fig.2B

【図4】

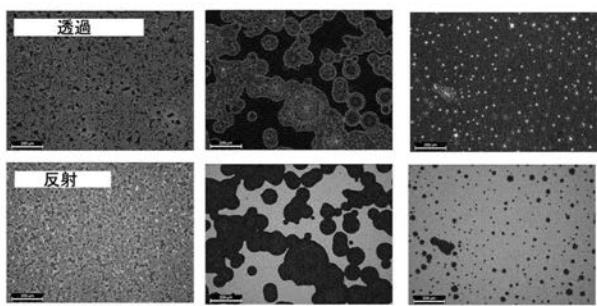


Fig.4

【図6A】

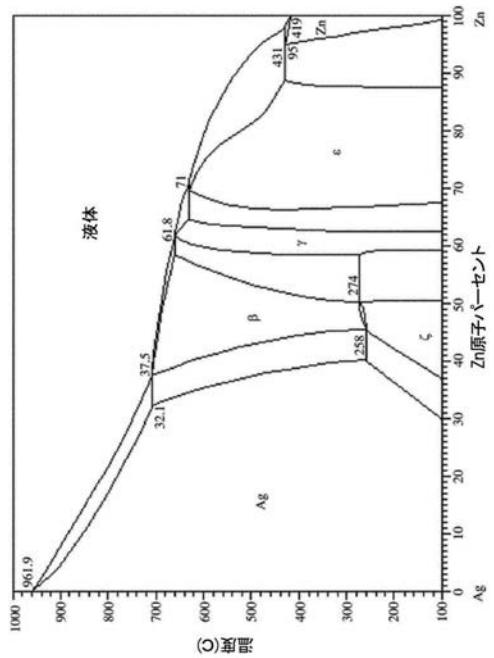


Fig.6A

【図5】

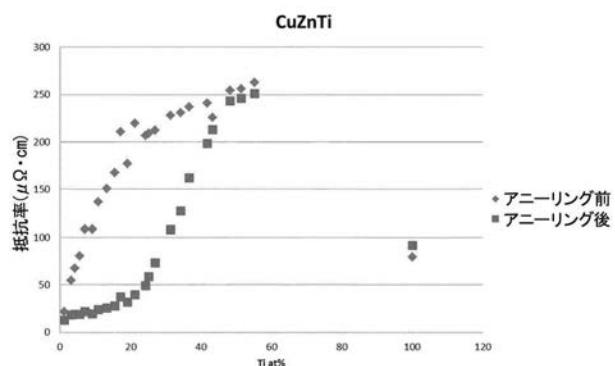


Fig.5

【図6B】

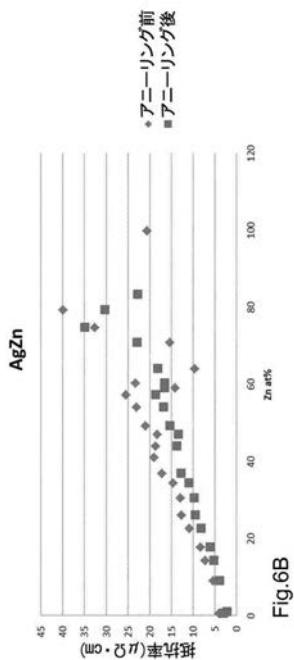


Fig.6B

【図7】

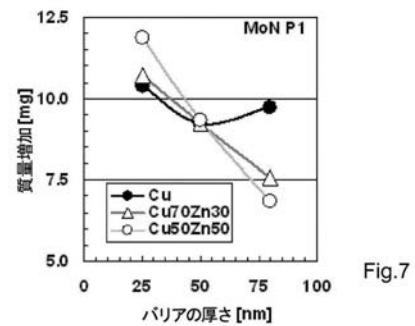


Fig.7

【図10】

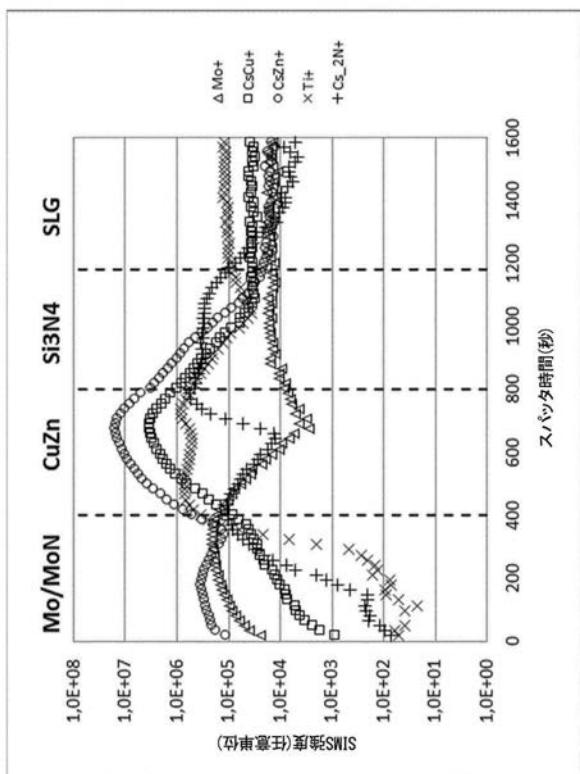


Fig.10

【図11A】

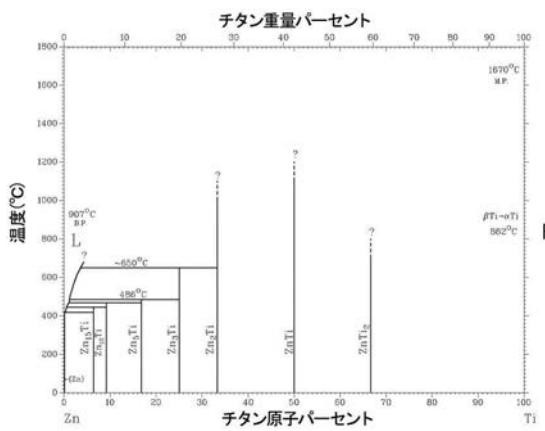


Fig.11A

【図11B】

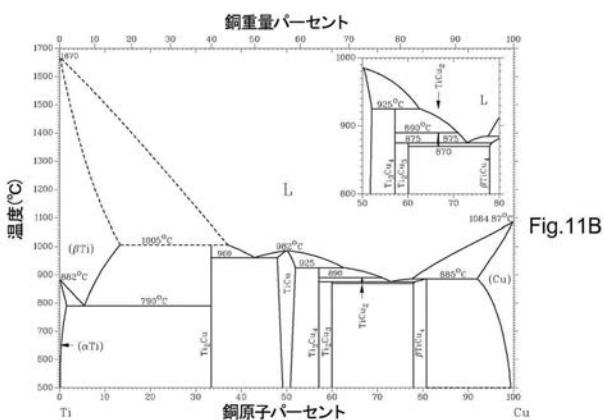


Fig.11B

【図13】



Fig.13

【図12】

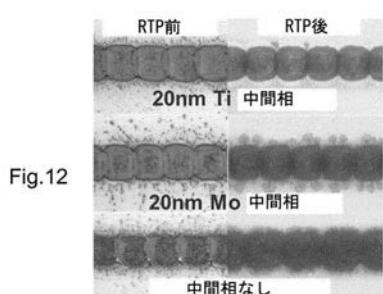


Fig.12

【手続補正書】

【提出日】平成28年1月5日(2016.1.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラスの支持基材(2)と電極(6)とを含む光電池用のバックコンタクト基材(1)であって、前記電極(6)が、

- ・銅(Cu)と銀(Ag)のうちの少なくとも一方と、
- ・亜鉛(Zn)と、

をベースとする合金薄膜を含む、光電池用のバックコンタクト基材(1)。

【請求項2】

前記合金薄膜が銅(Cu)と亜鉛(Zn)とをベースとしている、請求項1記載のバックコンタクト基材(1)。

【請求項3】

前記合金薄膜の銅(Cu)及び/又は銀(Ag)と亜鉛(Zn)とと一緒にした原子含有量が少なくとも95%である、請求項1又は2記載のバックコンタクト基材(1)。

【請求項4】

前記合金薄膜の亜鉛(Zn)の原子含有量が少なくとも5%及び最大20%、又は少なくとも35%及び最大55%、又は少なくとも70%及び最大90%、好ましくは35%と55%の間である、請求項3に記載のバックコンタクト基材(1)。

【請求項5】

前記合金薄膜が、熱アニーリング後に主として、又は結晶相であり、好ましくは主として相である、請求項3又は4に記載のバックコンタクト基材(1)。

【請求項6】

前記合金薄膜の(Cu)及び/又は銀(Ag)と亜鉛(Zn)と一緒にした原子含有量が少なくとも80%及び最大95%であり、当該合金薄膜がさらに、チタン(Ti)、スズ(Sn)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、炭素(C)及び鉛(Pb)のうちの少なくとも1種の元素、好ましくはチタン(Ti)、を含有しており、このさらなる基本元素は当該合金薄膜中に少なくとも1%及び最大20%の原子含有量で存在している、請求項1又は2に記載のバックコンタクト基材(1)。

【請求項7】

前記電極(6)がさらに、前記金薄膜をセレン化から保護するためのセレン化に対するバリア薄膜(10)を含み、このセレン化に対するバリア薄膜が好ましくは $M_{0.8}O_{0.2}N_2$ 、 $W_{0.8}O_{0.2}N_2$ 、 $Ta_{0.8}O_{0.2}N_2$ 、 $Nb_{0.8}O_{0.2}N_2$ 、 $Re_{0.8}O_{0.2}N_2$ のうちの少なくとも1種をベースとしている、請求項1~6のいずれかに記載のバックコンタクト基材(1)。

【請求項8】

前記電極(6)がさらに、前記合金薄膜上に形成されるか、又は前記合金薄膜と存在する場合セレン化に対する前記バリア薄膜との間に形成された中間層薄膜を含み、当該中間層薄膜が、チタン(Ti)、タンゲステン(W)、モリブデン(Mo)、レニウム(Re)、ニオブ(Nb)又はタンタル(Ta)のうちの少なくとも1種をベースとしている、請求項1~7のいずれかに記載のバックコンタクト基材(1)。

【請求項9】

前記電極(6)がさらに、少なくとも1種の金属Mをベースとする、好ましくはモリブデン(Mo)及び/又はタンゲステン(W)をベースとする、オームイックコンタクト薄膜を含む、請求項1~8いずれかに記載のバックコンタクト基材(1)。

【請求項 10】

ガラスの支持基材(2)と電極(6)とを含む光電池用バックコンタクト基材(1)であって、前記電極(6)が隣接した金属薄膜を含む導電性コーティングを含み、当該金属薄膜のうちの少なくとも1つは銅(Cu)と銀(Ag)のうちの少なくとも一方をベースとしており、且つ当該金属薄膜のうちの少なくとも1つは亜鉛(Zn)をベースとしている、光電池用バックコンタクト基材(1)。

【請求項 11】

請求項1～10いずれかに記載のバックコンタクト基材(2)と光活性材料の少なくとも1つの薄膜とを含む光電池(20)。

【請求項 12】

ガラスの支持基材(2)を含む光電池(30)用のバックコンタクト基材(1)の製造方法であって、

- ・銅(Cu)と銀(Ag)のうちの少なくとも一方と、
- ・亜鉛(Zn)と、

をベースとする合金薄膜を作製する少なくとも1つの工程を含む、バックコンタクト基材(1)の製造方法。

【請求項 13】

前記合金薄膜(8)を作製する工程が、

・銅(Cu)と銀(Ag)のうちの少なくとも一方を含む薄膜を形成すること、及び、
・異なる材料の別の薄膜であって、亜鉛(Zn)を含む別の薄膜を形成すること、
を含む、請求項12に記載の方法。

【請求項 14】

熱アニーリング工程を含み、その間に前記電極の抵抗率が低下して、熱アニーリング後に得られるシート抵抗が2 / 未満、好ましくは1 / 未満となる、請求項12又は13に記載の方法。

【請求項 15】

光活性薄膜(22)を形成する工程を含み、その間に前記電極の抵抗率が低下し、そして熱アニーリング後に得られるシート抵抗が2 / 未満、好ましくは1 / 未満となる、請求項1～9のいずれかに記載のバックコンタクト基材上に光電池(20)を製造する方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2014/058839
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L31/0224 H01L31/18 H01L31/0392 ADD.		
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) H01L		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/023161 A1 (ASCENT SOLAR TECHNOLOGIES INC [US]; WOODS LAWRENCE M [US]; STEVENS HOB) 14 February 2013 (2013-02-14) paragraph [0014]; figure 2 -----	1-15
X	JP 2011 066403 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 31 March 2011 (2011-03-31) paragraph [0020]; figure 1 -----	1-6,8, 10,12-15
X	EP 2 369 635 A2 (SAINT GOBAIN [FR]) 28 September 2011 (2011-09-28) paragraph [0013] - paragraph [0021] -----	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt 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		
Date of the actual completion of the international search 30 July 2014		Date of mailing of the international search report 06/08/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Le Meur, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/058839

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2013023161	A1	14-02-2013	CN	103828063 A		28-05-2014
			EP	2742535 A1		18-06-2014
			US	2013061927 A1		14-03-2013
			US	2014186993 A1		03-07-2014
			WO	2013023161 A1		14-02-2013
<hr/>						
JP 2011066403	A	31-03-2011		NONE		
<hr/>						
EP 2369635	A2	28-09-2011	AU	2002233459 A1		28-08-2002
			BR	0206785 A		10-02-2004
			CN	1533610 A		29-09-2004
			EP	1356528 A1		29-10-2003
			EP	2369633 A2		28-09-2011
			EP	2369634 A2		28-09-2011
			EP	2369635 A2		28-09-2011
			EP	2369636 A2		28-09-2011
			FR	2820241 A1		02-08-2002
			JP	4537000 B2		01-09-2010
			JP	5313948 B2		09-10-2013
			JP	2004532501 A		21-10-2004
			JP	2010212692 A		24-09-2010
			JP	2013048297 A		07-03-2013
			KR	20030085524 A		05-11-2003
			MX	PA03006682 A		24-10-2003
			US	2004144419 A1		29-07-2004
			US	2012167961 A1		05-07-2012
			US	2012186646 A1		26-07-2012
			WO	02065554 A1		22-08-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 100123593

弁理士 関根 宣夫

(74)代理人 100170874

弁理士 塩川 和哉

(72)発明者 マチュー ウリエン

フランス国,エフ-94120 フォントナー スー ボワ,リュ パストゥール 11

(72)発明者 ヨルク パルム

ドイツ連邦共和国,80797 ミュンヘン,アグネス-ノイウハウスクチュトラーセ 16

(72)発明者 ゲーラルト ロイテンベルグ

ドイツ連邦共和国,52134 ヘルツォーゲンラート,レオンハルトチュトラーセ 17

(72)発明者 ローベルト レヒナー

ドイツ連邦共和国,81377 ミュンヘン,ツイルラー シュトラーセ 15

(72)発明者 イエミマ ボン サン コム

フランス国,エフ-75004 パリ,リュ ドゥ ブリサック 2

(72)発明者 ローラ ジエーン シン

フランス国,エフ-75011 パリ,リュ ドゥ ラ バクリ 18

F ターム(参考) 5F151 AA10 FA02 FA06 FA13 FA15 GA03 JA03 JA04 JA05