

(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2005-515955

(P2005-515955A)

(43) 公表日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int.Cl.⁷

CO3C 17/245
CO3C 17/34
HO1B 5/14
HO1L 31/04
// CO3C 15/00

F 1

CO3C 17/245
CO3C 17/34
CO3C 17/34
HO1B 5/14
HO1L 31/04

テーマコード(参考)

4 G 05 9
5 F 05 1
5 G 30 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-563972 (P2003-563972)
(86) (22) 出願日 平成14年11月27日 (2002.11.27)
(85) 翻訳文提出日 平成16年7月22日 (2004.7.22)
(86) 國際出願番号 PCT/FR2002/004059
(87) 國際公開番号 WO2003/064344
(87) 國際公開日 平成15年8月7日 (2003.8.7)
(31) 優先権主張番号 01/15353
(32) 優先日 平成13年11月28日 (2001.11.28)
(33) 優先権主張国 フランス (FR)

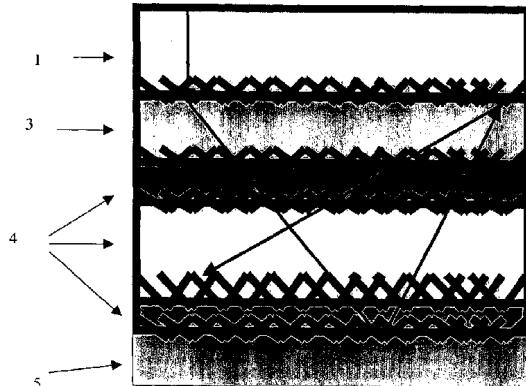
(71) 出願人 500374146
サンゴバン グラス フランス
フランス国, エフ-92400 クールブ
ボワ, アベニュ ダルザス, 18
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬
(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
(74) 代理人 100082898
弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電極を備えた透明基材

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも1つの金属酸化物に基づいた透明導電層(3)を含んで成る電極を備えたガラス基材(1)であって、該層が、少なくとも3nm、特には少なくとも5nmのRMS粗さ、及び/又は少なくとも50nmのこの粗さの平均パターン寸法を有することを特徴とする、電極を備えたガラス基材(1)に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの金属酸化物に基づいた透明な導電層 (3) を含んで成る電極を備えたガラス基材 (1) であって、該層が、少なくとも 3 nm、特には少なくとも 5 nm の RMS 粗さ、及び / 又は少なくとも 50 nm のこの粗さの平均パターン寸法を有し、該層が、該基材の一方の面 (A) 上に直接的に又は他の方法で配置され、この基材 (A) それ自体が少なくとも 100 nm の RMS 粗さを有することを特徴とする、電極を備えたガラス基材。

【請求項 2】

前記導電層 (3) の RMS 粗さが、3 nm ~ 30 nm、特には 5 ~ 15 nm であることを特徴とする、請求項 1 に記載の基材。 10

【請求項 3】

前記導電層の粗さのパターンが、少なくとも 100 nm、特には多くとも 500 nm の平均寸法を有することを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 に記載の基材。

【請求項 4】

前記導電層の粗さのパターンが、200 ~ 400 nm の平均寸法を有す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】

前記導電層 (3) が、熱分解、特には化学気相成長によって堆積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。 20

【請求項 6】

前記層 (3) がスパッタリングによって堆積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 7】

前記導電層 (3) が、特にフッ素又はアンチモンをドープした酸化スズ、特にアルミニウムをドープした酸化亜鉛、及び特にスズをドープした酸化インジウムから選択されたことを特徴とする、請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の基材。

【請求項 8】

前記ガラス基材 (1) と前記導電層 (3) との間に、該ガラスから拡散する種、特にアルカリ金属に対してバリヤー機能を有するか、及び / 又は光学的機能を有する少なくとも 1 つの層 (2) を配置したことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 の何れかに記載の基材。 30

【請求項 9】

前記バリヤー層 (2) が、特に熱分解又はスパッタリングによって堆積されたケイ素酸化物、酸炭化物、酸窒化物、又は窒化物に基づいていることを特徴とする、請求項 8 に記載の基材。

【請求項 10】

前記導電層 (3) が、多くとも 30 又は 20 / 、特には多くとも 15 / のシート抵抗 (resistance per square) を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の基材。 40

【請求項 11】

前記導電層 (3) が、多くとも 1000 nm、好ましくは少なくとも 400 nm の厚さを有することを特徴とする、請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の基材。

【請求項 12】

前記ガラス基材の面 A それ自体が、100 ~ 5000 nm、特には 1500 ~ 2000 nm の RMS 粗さを有することを特徴とする、請求項 1 に記載の基材。

【請求項 13】

前記導電層 (3) が直接的に又は他の方法で堆積された前記ガラス基材 (1) の面 A それ自体が、少なくとも 5 μm、特には少なくとも 10 μm の平均パターン寸法の粗さを有することを特徴とする、請求項 1 ~ 12 の何れか 1 項に記載の基材。 50

【請求項 1 4】

前記ガラス基材(1)の面Aが、5~100μm、特には10~50μmの平均パターン寸法の粗さを有することを特徴とする、請求項13に記載の基材。

【請求項 1 5】

1つ又は複数の金属酸化物に基づいた少なくとも1つの透明な導電層(3)を含んで成る電極を備えたガラス基材(1)であって、該導電層(3)が直接的に又は他の方法で堆積された該ガラス基材(1)の面Aが、少なくとも100nm、特には100~1000nmのRMS粗さ、及び/又は平均パターン寸法が少なくとも5μm、特には5~100μmであるような粗さを有することを特徴とする、電極を備えたガラス基材。

【請求項 1 6】

前記ガラス基材(1)の面Aの粗さが、不均一/ランダムであることを特徴とする、請求項1~15の何れか1項に記載の基材。

【請求項 1 7】

前記ガラス基材(1)の面Aの粗さが、化学エッティング、又はサンドブラストティングタイプの機械的浸食によって得られたことを特徴とする、請求項1~16の何れか1項に記載の基材。

【請求項 1 8】

前記導電層(3)が直接的に又は他の方法で配置された前記面Aから反対側の前記ガラス基材(1)の面Bが、ランダム又は非ランダムな粗さを有することを特徴とする、請求項1~17の何れか1項に記載の基材。

【請求項 1 9】

前記ガラス基材(1)の面Bの粗さが、その面Aの粗さと同様にランダムであることを特徴とする、請求項18及び請求項1又は請求項15に記載の基材。

【請求項 2 0】

前記面Bの粗さが、特に三角形又は正方形底面の錐体又は角錐の形状を有するパターンの規則的な模様を有し、該パターンが凹状又は凸状であることを特徴とする、請求項18に記載の基材。

【請求項 2 1】

前記ガラス基材(1)の面Aが、前方透射光の拡散を生じさせる粗さを有し、該基材が、特には少なくとも70~75%の合計光透過率を有し、少なくとも40~45%の拡散光透過率を含むことを特徴とする、請求項1~15の何れか1項に記載の基材。

【請求項 2 2】

1つ又は複数の前記導電層が、主として特に大部分が結晶質であることを特徴とする、請求項1~21の何れか1項に記載の基材。

【請求項 2 3】

太陽電池における請求項1~22の何れか1項に記載の基材の使用。

【請求項 2 4】

請求項1~22の何れか1項に記載の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】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、特に電極を備えたガラスから作製された透明基材に関する。この導電基材は、より特には太陽電池の一部を形成することを意図している。本発明は、特には太陽電池の“前面”、即ち、電気への変換のために太陽放射に直接さらされる面として、この導電基材を使用することに関する。

【背景技術】**【0002】**

本発明は、特にSi又はCISタイプの太陽電池に利点がある。その構造を簡潔に要約する。

【0003】

10

20

30

40

50

このタイプの製品は、直列に接続されかつガラスなどの2つの透明な硬質基材の間に配置された太陽電池の形態で一般に市販されている。この電池は、1つ（又は複数の）ポリマー材料によって基材間に保持される。特許 E P - 7 3 9 0 4 2 に記載されている発明の1つの実施態様によれば、太陽電池は2つの基材間に配置でき、その場合、基材間の中空スペースは、硬化性キャストポリマー、特に脂肪族のイソシアネートプレポリマーとポリエーテルポリオールとの反応から得られるポリウレタンに基づいた硬化性キャストポリマーで充填される。このポリマーは、必要であれば微圧下で、例えばオートクレーブにおいて熱硬化（30～50）させることができる。エチレン-酢酸ビニルE V Aなど、他のポリマーを使用することができ、（例えば、熱可塑性ポリマーの1つ又は複数のシートを用いて、電池の2つのガラスペイン間に積層することで）他の実装が可能である。

10

【0004】

基材、ポリマー、及び太陽電池のこのアッセンブリは、“太陽電池モジュール”的名称で示されかつ販売されている。

【0005】

それゆえ、本発明はこのモジュールにも関する。

【0006】

太陽電池モジュールが、平方メートルではなく、送出電力によって販売される（1平方メートルの太陽電池は、約130ワットを提供できるとおおよそ概算できる）ことが知られている場合に、追加的な効率の各パーセントポイントによって、所与の大きさを有する太陽電池モジュールの電気性能が向上し、それゆえ価格が上昇する。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

それゆえ、本発明の目的は、これらのモジュールの光電変換効率を改善するための手段、より具体的には、前述の電極を備えた“前面”的ガラスペインに関する手段を追求することである。有利には、産業規模で実施するのに平易であり、かつこのタイプの製品についての公知の構造及び構成を変更しない手段が追求される。

【課題を解決するための手段】

【0008】

まず第一に、本発明の主題は、1つ又は複数の金属酸化物に基づいた少なくとも1つの透明な導電層を含んで成る電極を備えたガラス基材であり、該層は、少なくとも3nmのR M S 粗さを有する。好ましくは、それは少なくとも5nm、特に多くとも30nmである。好ましい粗さの範囲は、約5～15nmにある。

30

【0009】

このタイプの導電層は、“透明導電性酸化物”で略語T C Oによって知られている。それは、太陽電池及びエレクトロニクスの分野で広く使用されている。

【0010】

R M S 粗さは“二乗平均”粗さを意味する。それは、粗さの平均二乗偏差の値を測定することにある測定法に関する。それゆえ具体的には、このR M S 粗さは、平均高さに関して、粗さのピークと谷の平均高さを定量化する。したがって、3nmのR M S 粗さは、2倍のピーク振幅を意味する。

40

【0011】

R M S 粗さは、異なる方法で、例えば、原子間力顕微鏡法、（例えば、D E K T A Kの名称でビーコにより市販されている測定器を用いた）機械的スタイラスシステム、及び光学干渉法によって測定できる。この測定は、原子間力顕微鏡法により $1 \mu m^2$ に関して、及び機械的スタイラスシステムの場合には約 $50 \mu m \sim 2 mm$ のより大きな表面積について一般に行われる。

【0012】

少なくとも3又は5nmのR M S 粗さは、比較的高い値に相当する。本発明に従った導電層の化学的性質は公知であり、それはドープされた金属酸化物タイプのものである。も

50

う一方で、非常に粗い特質を有する。好ましくは、この粗さは、いかなる特定の幾何学パターンも有さないという意味でランダムである。さらには、この粗さは、測定される領域のサイズに依存して分散している。

【0013】

代わりとして又は累積的に、この導電層の粗さは、この粗さのパターンの平均寸法が少なくとも50nmであるように選択することもでき、測定は、基材表面に平行な大きさにおいて実施される。有利には、少なくとも100nm、好ましくは多くとも500nmが選択される。200～400nmの平均パターン寸法が好都合である。この平均寸法は、特には走査電子顕微鏡法によって評価できる。層の粗さが、円柱の成長を有する結晶層に関する場合の（不規則な形状の）ピーク形態であるときには、それゆえ、この平均寸法は、これらピークのベース寸法（最も大きい寸法）に相当する。

【0014】

この特定の粗さ（RMS粗さ及び/又はパターン寸法）は、非常に効果的であることが判明した。これは、層とそれを取り囲む材料との間の界面では、この特定の粗さによって、入射光の拡散が増し、入射光が太陽電池を貫くはるかに長い経路に沿うことを“強制される”からである。

【0015】

このように光学経路を延長することによって、電池の能動素子によって光が吸収される機会を増やし、太陽電池の光電変換効率を改善する。こうして、光をより良く捕捉する。

【0016】

上で規定される粗さは、複数の代替の又は累積的な手段によって産業規模で実行可能に得ることができる。

【0017】

まず第一に、層を堆積でき、次いで、例えば、化学エッチング又はサンドブラストリングによって浸食できる。層はまた、ざらざらしたように直接堆積させることもでき、それは産業的な見地からより有利である。というのも、これによって、太陽電池を形成する様々な層を堆積させる一連の工程の中間にある付加的な不連続の処理工程を回避するからである。

【0018】

両方の展開において、さまざまな技術によって層を堆積させることが可能である。例えば、熱分解技術、特にはCVD（化学気相成長）によって層を堆積させることが可能である。この技術は、堆積パラメータを適切に調整することで、粗さのある度合いを得ることができるので本発明にとって有利である。

【0019】

真空堆積技術、特には磁気により促進されたスパッタリングによって、層を堆積させることも可能である。スパッタリングは、（酸化雰囲気において金属若しくは亜酸化物のターゲットから開始する）反応性スパッタリング、又は（不活性雰囲気においてセラミックのターゲットから開始する）非反応性スパッタリングであることができる。

【0020】

ここでさらに、堆積パラメータを変化させることによって、ある度合いの多孔性及び/又は粗さを得ることを可能とすることができます。したがって、堆積チャンバー内の圧力を適切に調整することが可能であり、即ち、比較的高い圧力によって、相當に多孔質かつ粗い表面を有する層を得ることが一般に可能となる。1つの可能性は、層が、場合によって、ある厚さに対して比較的高密度であり、その場合に、表面がより多孔質で/より粗くなるように、堆積中にこのパラメータを変化せることにある。

【0021】

それ自体が粗い表面上、特にはそれ自体がある度合いの粗さを有するガラス上に導電層を堆積させることによって、導電層を粗くするか又はその粗さを増加させることも可能であり、これについては以降で詳細に記載する。

【0022】

10

20

30

40

50

導電層は、多くとも 1000、700、又は 650 nm の厚さを有することが好ましい。その厚さは、特には少なくとも 400 nm、例えば 400 ~ 800 nm である。

【0023】

導電層は、有利には以下の材料、即ち、特にフッ素又はアンチモンをドープした酸化スズ (CVD による堆積の場合に使用できる前駆体は、フッ化水素酸又はトリフルオロ酢酸などのフッ素前駆体と結合した有機金属又はスズのハロゲン化物タイプであることができる)、特にアルミニウムをドープした酸化亜鉛 (CVD による堆積の場合に使用できる前駆体は、有機金属又は亜鉛及びアルミニウムのハロゲン化物タイプであることができる)、あるいは、特にスズをドープした酸化インジウム (CVD による堆積の場合に使用できる前駆体は、有機金属又はスズ及びインジウムのハロゲン化物タイプであることができる) から選択できる。

【0024】

変形態様によれば、最も特には、導電層の堆積と同時に熱処理する場合に、ガラスから拡散することがある種、特にアルカリ金属に対するバリヤーとして使用できる層が可能である。その役割は光学的であることもでき、即ち、基材から反射する光のレベルを低下させることによって、層を通して伝達される光を増加させる。

【0025】

層は、ケイ素酸化物、酸炭化物、酸窒化物、又は窒化物に基づいた層ができる。導電層と同じタイプの技術、例えば、CVD 又はスパッタリングにより公知の方法で層を堆積させることができある。

【0026】

層が同様にある度合いの粗さを有するように、層を堆積させることも可能である。

【0027】

有利には、導電層は、多くとも 30 / 、特には多くとも 20 / 、好ましくは多くとも 10 又は 15 / のシート抵抗 (resistance per square) を有する。それは一般に 5 ~ 12 / である。

【0028】

上述のように、本発明の特に有利な変形態様は、導電層が (上述のバリヤー層など、1 つ又は複数の他の層を介して) 直接的又は間接的に堆積されるガラス基材の面 A、それ自体が特定の粗さを有するという点にある。

【0029】

この面 A の RMS 粗さは、100 nm ~ 5000 nm ができるが、有利には 100 ~ 2000 nm、好ましくは少なくとも 500 又は 1000 nm であり、このことは、面 A がランパート面として文献で参照されるものであることを意味する。この RMS 粗さは、上記導電層の RMS 粗さと同じ重要性を有し、それと同じように測定することができる。代わりとして又は累積的に、この面 A の粗さは、基材表面に平行な大きさに沿って測定されたパターンの平均寸法が少なくとも 5 μm であるようなものである。有利には、それは 5 ~ 100 μm、特には 10 ~ 50 μm である。

【0030】

好ましくは、この粗さは均一ではなく、ランダムである。ガラス表面上に規則的なパターンはないが、表面全体に渡って任意に分布されたガラス表面上の様々なサイズの突起及び / 又は谷がある。有利には、この粗さにより、主として “前方” 方向に、即ち、しかしこととして太陽電池へ光を拡散させるように、基材によって伝達される光を相当に拡散させることができる。

【0031】

ここでさらに、目的は、入射太陽放射線を可能な限り “捕捉する” こと、及び異なる方法でこれを行うことである。

【0032】

ガラスとそれに接触している材料との間に拡散界面が作り出され、この粗さが、少なくとも部分的に、この粗い表面上に連続的に堆積される層に伝えられる。即ち、層は、堆積

される基材の粗さにしっかりと追従する傾向がある。

【0033】

本発明の好ましい実施態様においては、基材の粗さは、層それ自体が有することができる粗さよりもはるかに大きい。即ち、粗い基材上に堆積される層は、したがって2桁の粗さを有する。

【0034】

粗い表面を作り出すことによって、このように、他の連続した拡散界面を連続して作り出すことが可能であり、以下の層のそれぞれが、この粗さにほぼしっかりと追従する。それ自体が本質的な又は誘発された粗さを有することもできる導電層で以って艶を消した粗いガラス基材を組み合せることによって、電池内部に伝達される光に対する拡散の寄与を相当に増加させることができる。これによって、明らかに改善された変換効率が与えられ、さまざまな材料の粗さが互いに加えられて、非常に有益に組み合わさる。

10

【0035】

こうして、光の“捕捉”を改善することができる。というのも、導電層の不規則な表面構造が、（導電層と以下のケイ素に基づいた層との間に存在する屈折率の差と組み合せて）この前方拡散を作り出すからであるか、及び／又はガラスの任意の不規則表面が、同様に（ガラスと導電層との間に同様に存在する屈折率の差と組み合せて）前方拡散を作り出すからである。

【0036】

ガラス基材の面Aの粗さは、さまざまなタイプの浸食、例えば、サンドブラストリング又は化学エッティングによって得ることができる。化学エッティングの場合には、例えば、水酸化ナトリウム及びフッ化水素酸、又はフッ化水素酸のみから成る溶液を用いた艶消し操作を伴うことができる。一般には、連続的であっても又は連続的でなくてもよい一連の“クレーター”に類似した表面外観は、酸を用いたこの種の艶消しで以って得られる。この艶消しは、複数の工程で実施することができ、異なる溶液と接触させて連続的に面を処理する。より顕著でない艶消しについては、フッ化水素酸のみの溶液が使用できる。溶液中の能動素子濃度、エッティングの浸漬時間、及び／又はエッティング中の工程の数によって、ガラス表面上に作り出される“穴”的サイズ及び深さを調節することができる。有利には、少なくともこの面上で“粗い”ガラス表面は、発光体D_{6.5}下において、少なくとも70又は75%、特には約80%の合計光透過率を有する。拡散透過率は、少なくとも40～45%、特には約50%であることができる。

20

【0037】

さらに有利には、導電層の大部分は、とりわけ5～200nm、特には50～150nmの平均結晶サイズを有する結晶である。

【0038】

先のものに対して累積的又は代替的であることができる変形態様によれば、ガラス基材の面B（上述の面Aと反対側の面）を、その面がまたある度合いの粗さを有するように選択することができる。この粗さは、上記の面Aの粗さと同様にランダム又は不均一であることができる。しかしながら、規則的であるよう選択することもでき、規則的なタイプのパターンを有することができる。即ち、その場合、この表面は模様付けされていると言われる。模様という語は、起伏の複数の幾何学的パターンを意味すると解され、このパターンは、基材の模様付けされている面の一般平面に関して凹状又は凸状である。

30

【0039】

1つの有益な模様のタイプは、以下のように規定できる。即ち、基材は、基材面の一般平面に関して起伏のある複数の幾何学的パターンにより、基材面のうち少なくとも一方に模様付けされ、模様付けされた面が、光を受け入れる側に配置され、互いに交差する2つの平面があり、それぞれが2つの点のうち1つを含むように、幾何学的パターンのそれぞれの表面が少なくとも2つの点を含んで成り、以下の条件の両方を互いにもたらす。即ち

、

- これらの平面は、プレートの模様付けされた面の一般平面にすべて垂直であり、

50

及び

- これらの平面のそれぞれは、該表面に垂直でかつ該2つの点のうち1つを通過する2つの直線のうち1つを含む。

【0040】

有利には、この点のそれぞれが異なる平坦な表面上にあり、そのパターンが頂点に半角を有する角錐である。

【0041】

角錐の底面は正方形であることができる。そのパターンは、例えば、70°又は60°未満、特には25°～50°の頂半角を有する錐体であることもできる。

【0042】

有利には、そのパターンの底面を含むことができる最も小さい円は、0.001mm～5mmの直径を有する円に内接している。

【0043】

基材の模様付けされた面の一般平面から最も遠くに離れたパターンの先端は、有利には、一般平面から0.25D～Dの距離だけ隔てられており、式中、Dは、基材の模様付けされた面の一般平面に含まれ、かつそのパターンの底面を含むことができる最も小さい円の直径を表す。

【0044】

模様付けされた面は、連続的なパターンを含んで成ることができる。

【0045】

1つの実施態様によれば、それゆえ、模様付けされた面は、一点に終わる連続的なパターンを含んで成る。

【0046】

有利には、ガラス基材は、超透明な、即ち、酸化鉄などの酸化物顔料が非常に乏しいタイプのものができる。1つの例は、サン・ゴバングラスによってDIAMANTの名称で市販されているガラスである。このようなガラスの利点は、非常に高い光透過率を有することであり、それは、太陽光線を可能な限り太陽電池内部に透過させるのに役立つ。

【0047】

本発明の主題はまた、上記基材の太陽電池における使用、太陽電池それ自体、及び基材がその一部であることができる太陽電池モジュールである。

【0048】

本発明は、限定的でない例、及び以下の図を用いて以下に詳述される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0049】

図2a及び2bは、それらの解釈を容易にするために、“前面”的ガラスが、その内面に関して粗い(図2a)か、又は滑らか(図2b)である太陽電池を、断面図において縮尺に関係なく非常に図式的に示している。“内面”という語は、電池のすべての層で、一方が他方に接しているのを見出す面のことを言う。

【0050】

両方の場合において、順々に、

- 透明ガラスから作製された1～3mm厚さのガラスペイン1；

- 前駆体を熱分解することにより得られるフッ素をドープした酸化スズに基づいた導電層3(この層は、以降の工程において600℃に加熱したガラスペイン上にCVDにより公知の方法で堆積された)；

- 層の重ね合せ、即ち、pa-Si/ia-Si/na-Si/pa-SiGe/ia-SiGe/na-SiGeであるケイ素及びゲルマニウムに基づいたコーティング4；

- 銀層5

がある。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0051】

[例1]

ガラスペイン1は、フランスのサン・ゴバングラスによりPLANILUXの名称で市販されている特定の処理を行っていない標準的なシリカソーダライムガラスである。

【0052】

F : SnO₂層3は、500nmの厚さを有し、約5±2nmのRMS粗さを有する。

【0053】

[例2]

例1に比べて、ガラスペイン1が、その面Bをエッティングすることによって艶消しされかつ拡散性にされたガラスペインである。エッティングは以下のようにして実施した。即ち、当該面をNaOH/HF(又はHFのみ)の水溶液で以って、1時間から1時間半の間pH2でエッティングした。相当に連続したクレーターのようなパターンの形態で艶消しを得て、ガラス表面上に鋭い縁を作り出した。約1.8μmのRMS粗さと約50μmのパターン寸法を測定した。

【0054】

[例3]

これは、今回(先の例の面Bについてと同様に)ガラスペインの面Aの艶を消し、それを拡散性にしたこと以外は、例2と同一であった。この展開においては、それゆえ、F : SnO₂層は、粗いガラス上に堆積され、特にその堆積パラメータを修飾することによって変化させることのできるそれ自体の粗さに加え、ガラスの粗さに少なくとも部分的に“追従する”。

【0055】

図1a及び1bは、F : SnO₂層が例1及び例2に従った滑らかな基材上に堆積される場合に、その厚さを通して見た(1a)及び上から見た(1b)F : SnO₂層を示し、本質的に円柱成長の十分に結晶化された層、及び平均で約200~300nmである(層を備えたガラスペインに平行な平面に沿って測定された)パターン寸法を有する粗い表面を見ることができる。

【0056】

図1c及び図1dは、上部から見た(1c)及びその厚さにおいて見た(1d)、例3に従ったF : SnO₂層で被覆したガラスの粗い表面を示す。それ自体が粗さを有するが、はるかにより小さい規模の粗さを有する層によって“追従される”連続的にへこんだパターンを備えたガラスの粗さにおけるクレーターのようなプロファイルを見ることができる。それゆえ、これは層に2桁の粗さを与える。

【0057】

下表1は、3つの例のそれぞれについて、(接続後、電池の3つの例について公知かつ同一の方法で)以下のデータ、即ち、

- J_{sc}、即ち、0Vで太陽電池モジュールにより発生する電流密度mA/cm²の値(短絡に相当する電流密度である)；

- FF(%)、即ち、最大電池出力をJ_{sc}及び“開放電圧”の略語であるV_{oc}の値で除したものとして規定される“曲線因子”；

- (%)、即ち、最大電池出力を1000W/m²、25及びAM1.5スペクトルでの電池の最大光電力で除したものとして規定される太陽電池の効率を集めている。

【0058】

【表1】

表1

	J	FF	η
比較例1	12.8	73.2	7.6
本発明に従った例2	13.7	73.9	8.1
本発明に従った例3	14.0	73.3	8.4

10

20

30

40

50

【0059】

その面の少なくとも1つが粗いガラスペインを使用することによって、効率の僅かではない向上がもたらされるということを知ることができる。最良の結果は、導電層がこの粗い表面上に堆積される場合に得られる。即ち、その理由は完全には説明されていないが、実際、ガラスペインの粗さと層固有の粗さとの間に、非常に有利な相乗作用があるようである。このようにして、ガラスペイン1により伝達される光の最大量が拡散され、光電変換が起こるケイ素に基づいた材料に、光を様々な入射角で数回通過させることが可能となる。

【0060】

本発明が、 C_{15}S 、 CdTe 、 GaAs 若しくは GaInP 、 Ge 、 GaSb 、 InP 、 $\text{Ga}_{x}\text{In}_{y}\text{As}$ 、又は CuInSe_2 など、ケイ素に基づいた半導体以外の半導体を使用した太陽電池に対して同様に適用できることは言うまでもない。

【0061】

本発明はまた、ガラスペインにより伝達される光の割合をさらに向上させるために、ガラスペイン1に関して超透明ガラスを使用することもできる。

【0062】

それゆえ、本発明は、ガラスペイン1が粗くなく、導電層3が粗い電極に関し、その逆もまた同じである。本発明の好ましい実施態様は、図1c及び1dで図示するように、それらの粗さを組み合せることにある。

【0063】

例3と同様、2つの粗さを重ね合わせた場合、その時には、導電層の表面上で、太陽電池の全体的な性能に関して、基材によって与えられる粗さと、導電層が同じ条件のもとで、しかし滑らかなガラスペイン上に堆積された場合に、その層が有するであろう粗さとを区別することは困難になる場合がある。即ち、まさに組み合せの効果がある。特にアルミニウムをドープした ZnO から作製された導電層は、例で使用されるフッ素をドープした酸化スズ層に対する非常に有利な代替物である。

【0064】

本発明は、上記の例示的な実施態様には限定されず、さらに以下の変形態様、即ち、
- ガラス、特にベースから拡散することがある種に対してバリヤー機能を有するか、及び/又は光学的機能を有する少なくとも1つの層2が、ガラス基材1と導電層3の間に配置されること；

- 導電層3が直接的に又は他の方法で配置されたガラス基材1の面Aそれ自体が、少なくとも 100nm 、即ち、 $1000\sim5000\text{nm}$ 、特には $1500\sim2000\text{nm}$ のRMS粗さを有することを包含する。

【0065】

さらには、1つ又は複数の金属酸化物に基づいた少なくとも1つの透明な導電層3を含んで成る電極を備えたこのガラス基材1は、該導電層3が直接的に又は他の方法で堆積された該ガラス基材1の面Aが、少なくとも1000nm、特には1000~5000nmのRMS粗さ、及び/又は平均パターン寸法が少なくとも5μm、特には5~100μmであるような粗さを有することを特徴とする。

【0066】

面Bの粗さは、特には三角形又は正方形底面の錐体又は角錐の形状を有するパターンの規則的な模様を有し、該模様が凹状又は凸状であることにも注目すべきである。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1a】本発明に従った試料のSEM(走査電子顕微鏡法)により得られたプレートである。

【図1b】本発明に従った試料のSEM(走査電子顕微鏡法)により得られたプレートである。

【図1c】本発明に従った試料のSEM(走査電子顕微鏡法)により得られたプレートである。

【図1d】本発明に従った試料のSEM(走査電子顕微鏡法)により得られたプレートである。

【図2a】本発明に従った太陽電池の一部を、2つの変形態様により断面において単純化した図である。

【図2b】本発明に従った太陽電池の一部を、2つの変形態様により断面において単純化した図である。

10

20

【図1a】

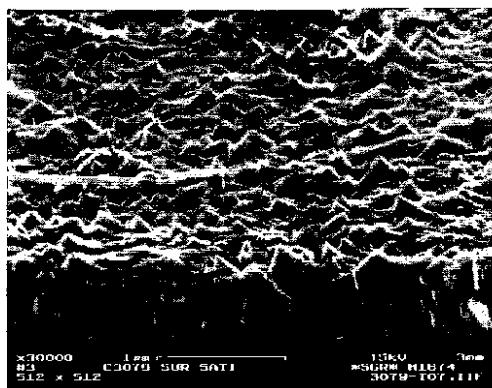


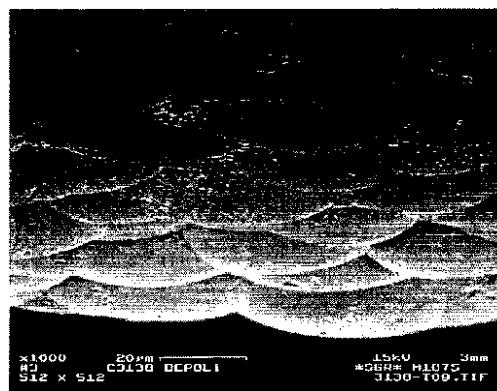
FIG. 1a

【図1b】

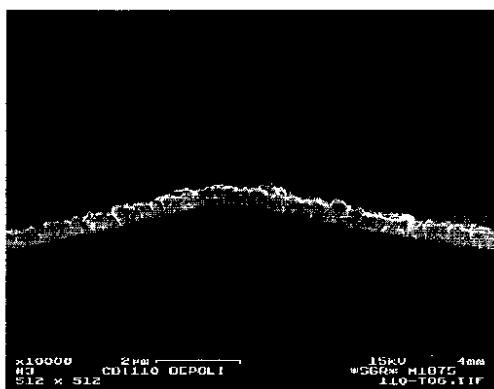


FIG. 1b

【図 1 c】

FIG . 1c

【図 1 d】

FIG . 1d

【図 2 - a】

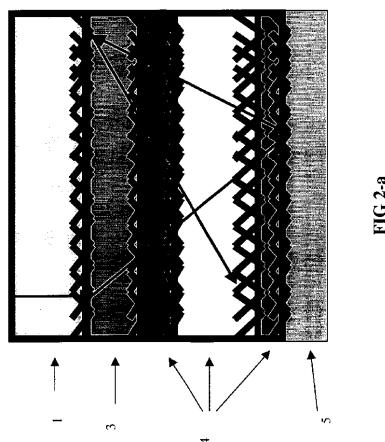


FIG.2a

【図 2 - b】

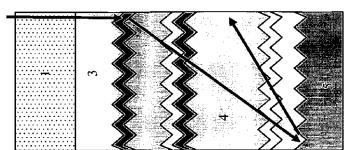


FIG.2b

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No PCT/FR 02/04059
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03C17/23 C03C17/245 C03C17/34 H01L31/0236		
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) IPC 7 C03C 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 practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 061 586 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 20 December 2000 (2000-12-20) page 3, paragraph 19 -page 4, paragraph 24; claims ---	1-24
X	WO 00 28602 A (GREEN MARTIN ANDREW ; PACIFIC SOLAR PTY LTD (AU); JI JING JIA (AU);) 18 May 2000 (2000-05-18) page 2, line 14 -page 3, line 23 ---	1-24
A	US 4 514 582 A (TIEDJE THOMAS ET AL) 30 April 1985 (1985-04-30) the whole document ---	16-18 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
& document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 April 2003	Date of mailing of the international search report 17/04/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo n Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Reedijk, A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No PCT/FR 02/04059
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>YAMAMOTO K ET AL: "THIN FILM POLY-SI SOLAR CELL ON GLASS SUBSTRATE FABRICATED AT LOW TEMPERATURE" AMORPHOUS AND MICROCRYSTALLINE SILICON TECHNOLOGY - 1998. SAN FRANCISCO, CA, APRIL 14 - 17, 1998, MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS. VOL. 507, WARRENDALE, PA: MRS, US, vol. 507, 14 April 1998 (1998-04-14), pages 131-138, XP000976950 ISBN: 1-55899-413-0 the whole document ---</p> <p>US 4 808 462 A (YABA SUSUMU ET AL) 28 February 1989 (1989-02-28) abstract ---</p> <p>US 2002/050289 A1 (KONDO MICHIO ET AL) 2 May 2002 (2002-05-02) page 4, paragraph 43 -page 5, paragraph 73; claims -----</p>	1-20 18-20 1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

al Application No

PCT/FR 02/04059

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1061586	A	20-12-2000	JP	2001060708 A	06-03-2001	
			EP	1061586 A2	20-12-2000	
			US	6444898 B1	03-09-2002	--
WO 0028602	A	18-05-2000	AU	1501200 A	29-05-2000	
			AU	755546 B2	12-12-2002	
			AU	1533200 A	29-05-2000	
			WO	0028602 A1	18-05-2000	
			WO	0028603 A1	18-05-2000	
			CN	1325550 T	05-12-2001	
			EP	1142031 A1	10-10-2001	
			JP	2002529937 T	10-09-2002	
			US	6420647 B1	16-07-2002	
			US	6538195 B1	25-03-2003	
US 4514582	A	30-04-1985	AU	1920483 A	22-03-1984	
			CA	1225139 A1	04-08-1987	
			EP	0106540 A2	25-04-1984	
			ES	8407247 A1	16-11-1984	
			JP	59072779 A	24-04-1984	
US 4808462	A	28-02-1989	EP	0360831 A1	04-04-1990	
			JP	63313874 A	21-12-1988	
			JP	2862174 B2	24-02-1999	
			JP	2503615 T	25-10-1990	
			WO	8809265 A1	01-12-1988	
US 2002050289	A1	02-05-2002	JP	2002141523 A	17-05-2002	
			JP	2002141524 A	17-05-2002	
			JP	2002141525 A	17-05-2002	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Di	rnationale No
PCT/FR 02/04059	

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C17/23 C03C17/245 C03C17/34 H01L31/0236

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 061 586 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 20 décembre 2000 (2000-12-20) page 3, alinéa 19 -page 4, alinéa 24; revendications ---	1-24
X	WO 00 28602 A (GREEN MARTIN ANDREW ;PACIFIC SOLAR PTY LTD (AU); JI JING JIA (AU);) 18 mai 2000 (2000-05-18) page 2, ligne 14 -page 3, ligne 23 ---	1-24
A	US 4 514 582 A (TIEDJE THOMAS ET AL) 30 avril 1985 (1985-04-30) 1e document en entier ---	16-18

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 10 avril 2003	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/04/2003
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Reedijk, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der internationale No
PCT/FR 02/04059

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>YAMAMOTO K ET AL: "THIN FILM POLY-SI SOLAR CELL ON GLASS SUBSTRATE FABRICATED AT LOW TEMPERATURE" AMORPHOUS AND MICROCRYSTALLINE SILICON TECHNOLOGY - 1998. SAN FRANCISCO, CA, APRIL 14 - 17, 1998, MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS. VOL. 507, WARRENTALE, PA: MRS, US, vol. 507, 14 avril 1998 (1998-04-14), pages 131-138, XP000976950 ISBN: 1-55899-413-0 le document en entier ---</p>	1-20
A	<p>US 4 808 462 A (YABA SUSUMU ET AL) 28 février 1989 (1989-02-28) abrégé ---</p>	18-20
P, X	<p>US 2002/050289 A1 (KONDO MICHIO ET AL) 2 mai 2002 (2002-05-02) page 4, alinéa 43 -page 5, alinéa 73; revendications -----</p>	1-24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dernière Internationale No
PCT/FR 02/04059

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1061586	A	20-12-2000	JP	2001060708 A		06-03-2001
			EP	1061586 A2		20-12-2000
			US	6444898 B1		03-09-2002
WO 0028602	A	18-05-2000	AU	1501200 A		29-05-2000
			AU	755546 B2		12-12-2002
			AU	1533200 A		29-05-2000
			WO	0028602 A1		18-05-2000
			WO	0028603 A1		18-05-2000
			CN	1325550 T		05-12-2001
			EP	1142031 A1		10-10-2001
			JP	2002529937 T		10-09-2002
			US	6420647 B1		16-07-2002
			US	6538195 B1		25-03-2003
US 4514582	A	30-04-1985	AU	1920483 A		22-03-1984
			CA	1225139 A1		04-08-1987
			EP	0106540 A2		25-04-1984
			ES	8407247 A1		16-11-1984
			JP	59072779 A		24-04-1984
US 4808462	A	28-02-1989	EP	0360831 A1		04-04-1990
			JP	63313874 A		21-12-1988
			JP	2862174 B2		24-02-1999
			JP	2503615 T		25-10-1990
			WO	8809265 A1		01-12-1988
US 2002050289	A1	02-05-2002	JP	2002141523 A		17-05-2002
			JP	2002141524 A		17-05-2002
			JP	2002141525 A		17-05-2002

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 3 C 19/00	C 0 3 C 15/00	Z
	C 0 3 C 19/00	A

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N 0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ブリースケ,ウルフ

ドイツ連邦共和国, 4 1 2 3 6 メンヘグラドバッハ, ケプラーシュトラーセ 6 5

(72)発明者 デュランドー アンヌ

フランス国, エフ - 7 5 0 0 9 パリ, リュ ペトレル 2 8

F ターム(参考) 4G059 AA08 AC01 AC14 BB04 BB16 EA01 EA02 EA03 EB01 EB04

GA01 GA04 GA12

5F051 AA05 DA04 DA17 FA02 FA03 FA19 GA03 GA06 GA16

5G307 FA01 FB01 FC10