



(12)

Gebrauchsmusterschrift

(21) Anmeldenummer:	GM 750/07	(51) Int. Cl. ⁸ :	C22C 27/04
(22) Anmeldetag:	2007-12-18		C23C 14/34, H01L 31/0224,
(42) Beginn der Schutzdauer:	2009-04-15		//H01L 31/032, 31/0336
(45) Ausgabetag:	2009-06-15		

(73) Gebrauchsmusterinhaber:
PLANSEE METALL GMBH
A-6600 REUTTE, TIROL (AT).

(72) Erfinder:
LACKNER HARALD
REUTTE, TIROL (AT).
LEICHTFRIED GERHARD
REUTTE, TIROL (AT).
REINFRIED NIKOLAUS
LECHASCHAU, TIROL (AT).
WINKLER JÖRG
REUTTE, TIROL (AT).

(54) **DÜNNSCHICHTSOLARZELLE MIT MOLYBDÄN-HÄLTIGER
RÜCKELEKTRODENSCHICHT**

(57) Die erfindungsgemäße Dünnschichtsolarzelle umfasst eine Rückelektrodenschicht mit zumindest 50 At.% Mo, die neben den üblichen Verunreinigungen aus 0,1 bis 45 At.% zumindest eines Elements der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und W, 0 bis 7,5 At.% Na und 0 bis 7,5 At.% zumindest eines Elements, das mit Na eine Verbindung mit einem Schmelzpunkt > 500 °C bildet, besteht. Die Rückelektrodenschicht weist eine gute Langzeitbeständigkeit und Anbindung an die CIGS Absorberschicht auf. Weiters wird die Konstanz des Alkalimetalleinbaus in die Absorberschicht verbessert.

Die Erfindung betrifft eine Dünnschichtsolarzelle, die zumindest ein Substrat, eine Rückelektroden-schicht, eine Chalkopyrit Absorberschicht und eine Frontkontaktschicht umfasst, wobei die Rückelektroden-schicht aus einer oder mehreren Schichtlagen aufgebaut ist. Weiters betrifft die Erfindung ein Sputtertarget zur Herstellung einer Rückelektroden-schicht mit einem Molybdän-Gehalt > 50 At. %.

Dünnschichtsolarzellen sind eine vielversprechende Alternative zu herkömmlichen Silizium-Solarzellen, da damit eine deutliche Materialeinsparung, verbunden mit kostengünstigen Herstellungsverfahren möglich wird. Eine Dünnschichtsolarzelle umfasst üblicherweise ein Substrat, eine Rückelektrode, in der Regel eine durch Kathodenzerstäubung aufgebraachte ca. 0,4 bis 1,2 μm dicke Molybdän-Schicht, eine 2 bis 5 μm dicke Absorberschicht, eine n-dotierte Fenster-schicht und eine transparente, elektrisch leitfähige Frontkontaktschicht.

Die fotoelektrisch aktive Absorberschicht ist dabei eine Verbindungshalbleiterschicht mit kristal-liner oder amorpher Struktur auf Chalkopyrit Basis in Form ternärer, quaternärer oder penternärer Verbindungen mit stöchiometrischen oder nicht stöchiometrischen Anteilen der beteiligten chemischen Elemente, z.B. in Form $\text{Cu}(\text{In}_x, \text{Ga}_{1-x})(\text{Se}_y, \text{S}_{1-y})_2$, abgekürzt CIGS. Diese Schicht absorbiert einfallendes, sichtbares Licht oder nicht sichtbare elektromagnetische Strahlung und wandelt diese in elektrische Energie um. Es konnte gezeigt werden, dass mit CIGS Solarzellen Wirkungsgrade von bis zu 19,5 % erzielt werden können (Green, M.A. et al: Prog. Photovolt. Res. Appl. 13 (2005) 49). Industriell gefertigte Module weisen derzeit einen Wirkungsgrad von bis zu 13,4 % auf (Green, M.A. et al: Prog. Photovolt. Res. Appl. 13 (2005) 49). Um einen hohen Wirkungsgrad zu erzielen, ist es erforderlich, dass Alkalimetalle in die CIGS Absorber-schicht eingebaut werden. Untersuchungen zeigten, dass Natrium die größte Wirkungsgrad-steigerung bewirkt, gefolgt von Kalium und Lithium, während Cäsium fast keinen Einfluss hat (Rudmann, D: Dissertation, ETH Zürich, 2004, S viii). Typische Natriumkonzentrationen liegen dabei in der Größenordnung von 0,1 At. %. Diese Wirkungsgradverbesserung wird sowohl elekt-ronischen, als auch strukturellen Effekten zugeordnet. Zu den strukturellen Effekten ist der günstige Einfluss von Alkalimetallen auf das Schichtwachstum und Schichtmorphologie zu zählen. Ein elektronischer Effekt ist dabei die Erhöhung der effektiven Ladungsträgerdichte und der Leitfähigkeit, wodurch eine Erhöhung der Leerlaufspannung der Zelle erzielt wird. Da auch eine Alkalimetall-Zugabe während oder nach der Abscheidung der CIGS-Schicht zu einer Erhö-hung des Wirkungsgrades führt, ist davon auszugehen, dass die elektronischen Effekte, wahr-scheinlich an Korngrenzen, überwiegen.

Natrium liegt dabei bevorzugt an den Korngrenzen vor, da die Löslichkeit von Natrium in der CIGS-Schicht sehr gering ist. Die Dotierung der Absorberschicht mit dem Alkalimetall kann dabei durch Diffusion des Alkalimetalls, bevorzugt Natrium, aus dem Kalk-Natron-Glassubstrat durch die Molybdän-Rückelektroden-schicht erfolgen. Diese Methode ist auf starre Glassubstrate beschränkt. Zudem ist eine ausreichende Prozesskonstanz nicht gewährleistet.

Um eine Natrium-Dotierung der Absorberschicht auch bei Verwendung von anderen, nicht Natrium-hältigen Substratmaterialien, wie beispielsweise Stahl, Titan oder Kunststoff-Folien zu erzielen und um weiters die Prozesskonstanz zu verbessern, schlägt die EP 0 715 358 A2 ein Verfahren vor, bei dem Natrium, Kalium oder Lithium oder eine Verbindung dieser Elemente während der Abscheidung der Absorberschicht dosiert zugegeben wird. Die Zugabe der Alkali-metalle oder deren Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, Selen oder den Halogeniden kann beispielsweise durch Verdampfen aus einer Effusionszelle oder aus einem Linearverdampfer erfolgen. Auch die Einbringung von Natrium, Kalium oder Lithium beim Sputtern der Rückelekt-rodens-chicht von einem mit dem Alkali-element versetzten Metalltarget wird erwähnt.

Da jedoch Alkalimetalle sehr reaktiv sind, lässt sich ein Sauerstoffeinbau nicht verhindern. Der Sauerstoffeinbau beeinflusst dabei sowohl den Anteil an nicht gebundenem, diffusionsfähigem Natrium, als auch die Porosität und die Leitfähigkeit in der Molybdän-Rückelektroden-schicht. Weiters ist davon auszugehen, dass der Sauerstoff auch einen Einfluss auf die Ausbildung

einer $\text{MoSe}_x/\text{MoS}_x$ Schicht in der Grenzfläche Rückelektrodenschicht/CIGS-Absorberschicht ausübt. Kohara et al (Sol. Energy Mater. Sol. Cells 67 (2001) 209) vermuten, dass eine MoSe_x Schicht mit einer Dicke von einigen 10 nm verantwortlich für die Ausbildung eines vorteilhaften Ohm'schen Kontaktes in der Grenzfläche CIGS-Absorberschicht/Rückelektrodenschicht ist. Für eine prozesssichere Fertigung von Dünnschichtsolarzellen mit einem hohen und konstanten Wirkungsgrad ist nicht nur die absolute Höhe des Sauerstoffwertes, sondern auch die Konstanz dieses Wertes entscheidend. Ein konstanter Sauerstoffwert ist beispielsweise einstellbar, indem Natrium durch Ionenimplantation in die Molybdän-Rückelektrodenschicht eingebracht wird. Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwendig und wird derzeit nur für wissenschaftliche Untersuchungen angewandt.

Die Molybdän-Rückelektrodenschicht wird durch PVD-Verfahren, ausgehend von einem Sputtertarget, auf dem Substrat abgeschieden. Unter einem Sputtertarget versteht man dabei einen Festkörper, aus dem durch Beschuss mit energiereichen Ionen Atome herausgelöst werden, dabei in die Gasphase übergehen und auf einem Substrat abgeschieden werden. Dieser Prozess wird als Kathodenzerstäubung oder Sputtern bezeichnet. Verfahrensvarianten sind beispielsweise das DC-, das RF-, das Magnetron-, das reaktive und das Ionenstrahl-Sputtern. Bei Verwendung von verformbaren Substraten kann die gesputterte Molybdän-Schicht durch eine Walzbehandlung verdichtet werden, wie dies in der WO 2005/096395 beschrieben ist.

Die Molybdän-Rückelektrodenschicht kann auch zweilagig aufgebaut sein. Dabei enthält eine Schichtlage eine Natrium-Dotierung und die zweite Schichtlage besteht aus Rein-Molybdän. Beide Schichtlagen können dabei mittels DC-Sputtern hergestellt werden (Kim, M.S. et al: 21st European Photo Voltaic Solar Energy Conference, 4-8 September 2006, Dresden, Germany, S 2011). Aus dieser Veröffentlichung geht hervor, dass mit zunehmender Dicke der Natrium-dotierten Schichtlage die Korngröße der CIGS-Absorberschicht abnimmt. Weiters geht hervor, dass die Funktionsfähigkeit der Solarzelle verschlechtert wird, wenn die Dicke der Natrium-dotierten Schichtlage die Dicke der Natrium-freien Schichtlage übersteigt. Es daraus zu schließen, dass ein zu hoher Natrium-Gehalt in der CIGS-Absorberschicht sich ungünstig auf die Effizienz der Solarzelle auswirkt.

Auch die DE 102 59 258 B4 beschäftigt sich mit der Verbesserung des Wirkungsgrades von CIGS-Solarzellen durch die Zugabe von Natrium. Dabei wird als Wesentlich hervorgehoben, dass der Natrium-Einbau erst in der Spätphase der Abscheidung der Absorberschicht erfolgt.

Um mit Solarmodulen wirtschaftlich Strom erzeugen zu können, müssen diese eine möglichst lange Lebensdauer aufweisen. Während des Lebenszyklus der Solarzelle kann es jedoch zum Eindiffundieren von Sauerstoff oder Permeation von Wasser kommen, was zu einer Korrosion der Molybdän-Rückelektrodenschicht führen kann, da diese gegen Oxidation nur mäßig beständig ist. Auch bereits während des Herstellungsprozesses der Solarzelle kann es zu Korrosion der Molybdän-Schicht kommen. Zudem kann die Bildung von Molybdän-Oxid die Ausbildung der dünnen MoS_x oder MoSe_x Schicht an der Grenzfläche CIGS-Absorberschicht/Rückelektrodenschicht negativ beeinflussen, wodurch der Ohm'sche Kontakt verschlechtert wird. In der DE 102 48 927 B4 wird vorgeschlagen, eine Molybdän-Rückelektrodenschicht zu verwenden, die 1 bis 33 At.% Stickstoff enthält. Derartige Schichten sollen eine deutlich höhere Korrosionsbeständigkeit und eine geringere mechanische Verletzungsanfälligkeit während der mechanischen Bauelementstrukturierungsprozesse aufweisen. Bauelementstrukturierungsprozesse sind notwendig, um einzelne Zellen monolithisch zu einem Modul zu verschalten.

Um Solarstrom zukünftig kostengünstig und zu konkurrenzfähigen Preisen zu erzeugen, müssen zum einen die Herstellkosten für Solarmodule weiter gesenkt und zum anderen die Standzeit der Module verlängert werden. Einen wesentlichen Beitrag dazu liefern optimierte Rückelektrodenschichten.

Es ist daher Aufgabe der gegenständlichen Erfindung, eine Dünnschicht-Solarzelle mit

Mo-hältiger Rückelektrodenschicht bereitzustellen, die folgende Eigenschaften aufweist:

- Ein hoher und konstanter Wirkungsgrad durch eine ausreichende und konstante Einbringung des Na in die Absorberschicht;
- Eine hohe Langzeitstabilität durch eine hohe Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit;
- Ein definierter Ohm'scher Kontakt durch die Ausbildung einer $\text{MoS}_x/\text{MoSe}_x$ Schicht mit konstanter Schichtdicke im Interface Rückelektrodenschicht/Absorberschicht;
- Eine gute Schichthaftung mit den angrenzenden Werkstoffen und
- Niedrige Herstellkosten durch eine einfache Prozessführung.

Weiters ist es die Aufgabe der gegenständlichen Erfindung, ein Sputtertarget zur Herstellung von Rückelektrodenschichten mit den zuvor genannten Eigenschaften bereitzustellen. Zudem soll das Sputtertarget eine über die Sputterfläche gleichmäßige Abtragsrate aufweisen und nicht zu lokalen Anschmelzungen neigen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gelöst.

Erfindungsgemäß enthält dabei zumindest eine Schichtlage der Rückelektrodenschicht 0,1 bis 45 At.% zumindest eines Elements der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal und Wolfram. Es hat sich nun gezeigt, dass durch die Zugabe dieser Elemente die Langzeitbeständigkeit der Rückelektrodenschicht, die Anbindung an die Absorberschicht und die Konstanz des Natrium-Einbaus in die Absorberschicht verbessert werden können. Bei Gehalten unter 0,1 At.% wird keine ausreichende Wirkung erzielt. Liegt der Legierungselementgehalt über 45 At.% sinkt die elektrische Leitfähigkeit auf zu niedrige Werte ab. Der bevorzugte Gehalt beträgt für Titan 1 bis 30 At.%, für Zirkon 0,5 bis 10 At.%, für Hafnium 0,5 bis 10 At.%, für Vanadium 1 bis 20 At.%, für Niob 1 bis 20 At.%, für Tantal 1 bis 15 At.% und für Wolfram 1 bis 40 At.%. Besonders bevorzugte Gehalte sind: Titan 2 bis 20 At.%, Zirkon 1 bis 5 At.%, Hafnium 1 bis 5 At.%, Vanadium 2 bis 10 At.%, Niob 2 bis 10 At.%, Tantal 2 bis 10 At.% und Wolfram 5 bis 35 At.%.

Die Natrium-Zugabe kann dabei gemäß dem Stand der Technik durch thermische Verdampfung von Natrium-hältigen Verbindungen, bevorzugt während oder nach Abscheidung der Absorberschicht, erfolgen. Bevorzugt wird jedoch Natrium bei der Abscheidung der Rückelektrodenschicht mittels Sputtern in diese eingebaut. Das während des Abscheideprozesses in die Rückelektrode eingebrachte Natrium diffundiert aufgrund seiner Unlöslichkeit in der Molybdän-Matrix während anschließender, bei erhöhter Temperatur (ca. 500 °C) stattfindender Prozesse von der Rückelektroden- in die Absorberschicht. Dies hat den Vorteil, dass der zusätzliche Prozessschritt der Natrium-Abscheidung eingespart werden kann und die Konzentration über den Natrium-Dotiergehalt im Sputtertarget sehr genau eingestellt werden kann. Der maximale Natriumgehalt liegt bei 7,5 At.%, da darüber keine ausreichende Langzeitbeständigkeit und strukturelle Integrität der Schicht gewährleistet ist. Die besten Resultate werden mit Natrium-Gehalten von 0,01 bis 7,5 At.% erzielt. Unter 0,01 At.% Natrium bedarf die Absorberschicht einer zusätzlichen Natrium-Dotierung. Der optimale Natrium-Gehalt hängt dabei vom Aufbau (einlagig/mehrlagig), der Dicke, der Zusammensetzung und der Struktur der Rückelektrodenschicht ab. So werden bei einem einlagigen Schichtaufbau die besten Resultate mit einem Natrium-Gehalt von 0,5 bis 2,5 At.% erzielt.

Hohe Natrium-Gehalte von 1,5 bis 7,5 At.% sind dann vorteilhaft, wenn die Rückelektrode einen Zwei- oder Mehrschichtaufbau aufweist. So kann beispielsweise zunächst auf dem Substrat eine dünne Rückelektrodenschicht mit hohem Natrium-Gehalt gesputtert werden, gefolgt von einer reinen oder niedrig dotierten Molybdän-Schicht. Je dünner dabei die Natrium-hältige Schichtlage ausgeführt wird, umso höher ist der vorteilhafte Natrium-Gehalt dieser Schichtlage. Es kann jedoch auch zunächst eine reine Molybdän-Schicht auf dem Substrat abgeschieden werden, gefolgt von der hoch Natrium-dotierten Schicht.

Die Diffusivität des Natriums in der reinen bzw. Natrium-dotierten Molybdän-Schicht kann beispielsweise über die Sputter-Bedingungen, im Wesentlichen durch Variation des Argon Gasdrucks, und den Gehalt an Elementen, die mit Natrium eine Verbindung bilden, eingestellt werden. Aus prozesstechnischen Gründen sind dabei Verbindungen geeignet, die einen Schmelzpunkt größer 500 °C aufweisen. Liegt der Schmelzpunkt unter 500 °C kommt es bei den herstellbedingten thermischen Behandlungen zu lokalen Aufschmelzungen der Schicht, die in weiterer Folge, verbunden mit den Schichtspannungen, zu einer Hillockbildung führen können. Beispiele für Natrium-Verbindungen mit einem Schmelzpunkt größer 500 °C sind Natriumoxide, Natriummischoxide, Natriumselenide und Natriumsulfide. Hohe Sauerstoff, Selen und/oder Schwefel-Gehalte erhöhen dabei die Diffusionsrate des Natriums durch die Rückelektroden-schicht. Es ist davon auszugehen, dass Segregationen an den Korngrenzen bevorzugte Diffusionswege für Natrium darstellen. Um eine ausreichende Langzeitstabilität, mikrostrukturelle Integrität, ausreichende elektrische Leitfähigkeit und Anbindung an die benachbarten Werkstoffe zu gewährleisten, ist der Summengehalt der mit Natrium eine Verbindung bildenden Elemente mit 7,5 At.% begrenzt.

Weiters ist der Sauerstoff durch Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal und/oder Wolfram gebunden. Da damit der Gehalt an freiem, das heißt diffusionsfähigem Sauerstoff reduziert ist, wird eine unzulässig hohe Diffusion von Sauerstoff in die Grenzfläche Rückelektroden-schicht/CIGS-Absorberschicht bzw. in die CIGS-Absorberschicht verhindert. Damit ist gewährleistet, dass sich in der Grenzfläche Rückelektroden-schicht/CIGS Absorberschicht eine MoSe_x -oder MoS_x -Schicht ausbildet. Damit wird ein Ohm'scher Kontakt zwischen den benachbarten Schichten ermöglicht.

Die bevorzugte Dicke der Rückelektroden-schicht liegt bei 0,05 bis 2 µm. Bei Schichtdicken unter 0,05 µm ist die Stromtragfähigkeit der Schicht zu gering. Bei Schichtdicken über 2 µm werden die Schichtspannungen, Schichthaftung und Prozesskosten ungünstig beeinflusst.

Eine hohe Langzeitstabilität der Schicht wird erzielt, wenn diese Wolfram, Titan oder Niob enthält. Sehr gute Resultate konnten mit Wolfram-Werten von 5 bis 35 At.% erreicht werden. Auch die Kombination Natrium mit Titan bzw. Natrium mit Wolfram führt zu Rückelektroden-schichten mit ausgezeichneter Langzeitstabilität.

Durch den erfindungsgemäßen Einbau des Natriums in die Rückelektroden-schicht ist es möglich, auch Natrium-freie Substrate, wie metallische Substrate aus beispielsweise Stahl oder Titan bzw. Substrate aus einem Polymerwerkstoff zu verwenden. Damit ist es möglich, flexible Chalkopyrit-Fotovoltaikmodule herzustellen und damit die Anwendungsfelder erheblich zu erweitern.

Wie bereits erwähnt ist es vorteilhaft, die Rückelektroden-schicht durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) unter Verwendung von Sputtertargets zu erzeugen. Rückelektroden-schichten von Dünnschichtsolarzellen mit den zuvor beschriebenen Eigenschaften lassen sich in besonders vorteilhafter Weise unter Verwendung eines Sputtertarget, das neben herstellbedingten Verunreinigungen aus 0,1 bis 45 At.% zumindest eines Elements der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal und Wolfram; 0 bis 7,5 At.% Natrium; 0 bis 7,5 At.% eines oder mehrerer Elemente(s), das/die mit Natrium eine Verbindung mit einem Schmelzpunkt größer 500 °C bildet/bilden; Rest zumindest 50 At.% Mo besteht, herstellen.

Die Zugabe des Natriums kann während und/oder nach der Abscheidung der Absorberschicht und/oder bereits beim Sputtern der Rückelektroden-schicht erfolgen. Letzteres hat den Vorteil geringerer Herstellkosten, kombiniert mit hoher Prozesssicherheit. Ein vorteilhaftes Sputtertarget zur Herstellung einer mit Natrium dotierten Rückelektroden-schicht besteht dabei aus zumindest 50 At.% Mo; 0,1 bis 45 At.% zumindest eines Elements der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal und Wolfram; weiters aus 0,01 bis 7,5 At.% Natrium sowie 0,005 bis 15 At.% eines oder mehrerer Elemente(s), das/die mit Natrium eine Verbindung mit einem

Schmelzpunkt größer 500 °C bildet/bilden. Weiters kann der Werkstoff übliche Verunreinigungen aufweisen, deren Gehalt von der Herstellroute bzw. von den eingesetzten Rohstoffen abhängt. Bevorzugt beträgt der Verunreinigungsgehalt < 100 µg/g. Bei Verfügbarkeit von sehr reinen Rohstoffen kann der Verunreinigungsgehalt auch weiter reduziert werden und beträgt
5 bevorzugt < 10 µg/g.

Die bevorzugten Gehalte betragen für Titan 1 bis 30 At.%, Zirkon 0,5 bis 10 At.%, Hafnium 0,5 bis 10 At.%, Vanadium 1 bis 20 At.%, Niob 1 bis 20 At.%, Tantal 1 bis 15 At.% und Wolfram 1 bis 40 At.%. Besonders vorteilhafte Gehalte sind dabei für Titan 2 bis 20 At.%, Zirkon 1 bis
10 5 At.%, Hafnium 1 bis 5 At.%, Vanadium 2 bis 10 At.%, Niob 2 bis 10 At.%, Tantal 2 bis 10 At.% und Wolfram 5 bis 35 At.%. Diese Elemente können als Bestandteil einer Natrium-hältigen Verbindung, in elementarer Form und/oder gelöst in der Molybdän-Matrix vorliegen.

Weiters beträgt der Natrium-Gehalt bevorzugt 0,1 bis 5 At.%. Die besten Resultate konnten mit
15 0,5 bis 2,5 At.% erzielt werden. Wie bereits erwähnt ist dabei zu berücksichtigen, dass der optimale Natrium-Gehalt stark vom Aufbau, der Zusammensetzung, der Dicke und der Struktur der Rückelektrodenschicht abhängt.

Beim Beschichtungsprozess werden nun die oben erwähnten Legierungselemente in die Rückelektrodenschicht eingebaut. Werden beim Sputterprozess keine Reaktivgase verwendet, sind die Gehalte der jeweiligen Legierungselemente im Sputtertarget und in der Rückelektrodenschicht in etwa gleich. Die Effekte der Legierungselemente auf die Effizienz und das Standzeitverhalten von Solarzellen wurden bereits für die Rückelektrodenschicht beschrieben. Durch die Verwendung von Reaktivgasen ist es möglich, die Zusammensetzung der Rückelektrodenschicht abweichend von der Zusammensetzung des Sputtertargets zu gestalten. So kann beispielsweise durch die Verwendung von Wasserstoff der Sauerstoffgehalt in der abgeschiedenen Schicht reduziert werden.
20
25

Mit den erfindungsgemäßen Sputtertargets abgeschiedene Schichten setzen kontrolliert Natrium frei, wodurch eine konstante Effizienzsteigerung der Solarzelle gewährleistet ist. Als besonders vorteilhafte, Natrium-hältige Verbindungen mit einem Schmelzpunkt größer 500 °C haben sich dabei Natriumoxid, Natriummischoxid, Natriumselenid, Natriumsulfid und die Natriumhalogenide herauskristallisiert. Bei Verwendung von Natriumhalogeniden ist zu berücksichtigen, dass der Prozess so zu führen ist, dass sich das jeweilige Halogen vollständig verflüchtet. Es sind daher Halogene vorteilhaft, die bei den jeweiligen Prozesstemperaturen einen ausreichend hohen Dampfdruck aufweisen. NaF ist dabei vorteilhaft, da frei werdendes Fluorid in Form von SF₆ oder SeF₆ während des Selenisierungs-/Sulurisierungsschrittes entweicht. Die Verwendung von Natriumselenid und/oder Natriumsulfid ist vorteilhaft, da eine Diffusion von Selen und Schwefel in die CIGS-Absorber-Schicht keine Verschlechterung der Effizienz der Solarzelle bewirkt.
30
35
40

Weiters ist es prozesstechnisch vorteilhaft, wenn Na₂O und/oder Na₂O Mischoxide Verwendung finden. Als bevorzugte zweite Komponente sind bei Mischoxiden die Oxide der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Wolfram, Molybdän, Aluminium, Germanium und Silizium zu nennen. Beispielhaft sind dies: xNa₂O·yWO₃, xNa₂O·yTiO₂, xNa₂O·HfO₂,
45 xNa₂O·yZrO₂, xNa₂O·yV₂O₅, xNa₂O·yNb₂O₅, xNa₂O·yTa₂O₅, xNa₂O·yMoO₃, xNa₂O·yAl₂O₃, xNa₂O·yGeO₂ und xNa₂O·ySiO₂. Die besten Ergebnisse konnten dabei mit xNa₂O·yWO₃ (Natriumwolframat), xNa₂O·yNb₂O₅ (Natriumniobat) und xNa₂O·yMoO₃ (Natriummolybdat) erzielt werden. Auch Mischoxide die aus drei oder mehr Oxiden aufgebaut sind, zeigen vorteilhafte
50 Eigenschaften. Werden Aluminium, Germanium und/oder Silizium-hältige Mischoxide verwendet, liegen die vorteilhaften Gehalte für Aluminium, Germanium und Silizium bei jeweils 0,1 bis 5 At.%.

Verbindungen mit einem Schmelzpunkt größer 500 °C weisen bei den Herstellbedingungen
55 eine ausreichende Stabilität auf. Damit ist es möglich, die erfindungsgemäßen Sputtertargets

beispielsweise durch das Infiltrieren einer porösen Molybdän-Struktur mit der Natrium-hältigen Verbindungen herzustellen. Auch Verfahrenstechniken wie das Heißpressen oder das heisostatische Pressen sind sehr geeignete Herstellverfahren.

- 5 Bei Natriumgehalten unter ca. 0,75 At.% ist es weiters möglich, auf herkömmliche Herstellverfahren wie Pressen, Sintern mit optionaler Umformung, beispielsweise durch Walzen, zurückzugreifen. Werden Verbindungen von Natrium mit zumindest einem Element der Gruppe Wolfram, Niob, Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Tantal, Molybdän, Germanium, Silizium und Aluminium verwendet, so ist es vorteilhaft, wenn das atomare Verhältnis von Natrium zum
10 jeweiligen Element $< 0,3$ ist.

- Während des Abscheideprozesses liegen die Bestandteile des Sputtertargets in elementarer Form vor. Liegt nun ein Überangebot von Wolfram, Niob, Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Tantal, Molybdän, Germanium, Silizium und/oder Aluminium vor, so wird aufgrund thermodynamischer und kinetischer Effekte erreicht, dass in der Schicht auch elementares Natrium, das
15 in weiterer Folge diffusionsfähig ist, und in die Absorberschicht hineindiffundieren kann, vorliegt.

- Weiters hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Sputtertarget-Werkstoff eine Skelettstruktur aus Molybdän oder einem Molybdän-Mischkristall aufweist. Die bevorzugte Korngröße der Skelettstruktur beträgt dabei 0,1 bis 50 μm . Dies gewährleistet einen gleichmäßigen Sputterprozess ohne lokale Anschmelzungen. Der Volumengehalt der Mo-hältigen Matrixphase beträgt dabei in vorteilhafter Weise größer 50 %. Die Skelettstruktur kann durch die Verwendung von Molybdän-Pulver oder Mischungen aus Molybdän-Pulver mit Titan, Zirkon, Hafnium, Wolfram, Niob, Vanadium und/oder Tantal mit einer Korngröße nach Fisher bevorzugt von 2 bis 20 μm
20 hergestellt werden. Dabei wird das Pulver ohne oder unter Verwendung verdampfbarer Platzhalter gepresst und anschließend einem Sinterprozess bei Temperaturen typischerweise im Bereich von 1.500 $^{\circ}\text{C}$ (2 μm Pulver) bis 2.300 $^{\circ}\text{C}$ (20 μm Pulver) unterzogen. Auch das Infiltrieren eines Grünlings ist möglich. Bei Verwendung von Pulvern mit einer Korngröße unter 2 μm startet die Entwicklung der geschlossenen Porosität, die einen Infiltrationsschritt unmöglich macht, bereits bei zu tiefen Temperaturen. Damit ist es nicht möglich, eine Molybdän-Skelettstruktur mit ausreichender Skelettfestigkeit, verbunden mit guten Infiltrationseigenschaften und einer stabilen Mikrostruktur durch einen Infiltrationsprozess zu erreichen. Die Zugabe von oxidischen Natrium-hältigen Verbindungen in Pulverform aktiviert die Verdichtung während des Aufheizvorganges und verzögert den Schwund im Bereich des isothermen Sinterns.
30

- 35 Als günstig hat es sich erwiesen, wenn Molybdän-Pulver mit einer Fisher Korngröße von 4 bis 10 μm zur Verwendung kommt. Dies gewährleistet eine offene Porosität bei Sintertemperaturen von 1.600 $^{\circ}\text{C}$ (für 4 μm Pulver) bis 2.000 $^{\circ}\text{C}$ (für 6 μm Pulver), verbunden mit einer ausreichenden Sinterhalsbildung zwischen den Teilchen. Liegt die Pulverkorngröße über 20 μm , führt dies zur Ausbildung von sehr großen Poren. Da die Kapillarkraft proportional der Porengröße ist, reicht die Triebkraft für die Infiltration dieser großen Poren nicht mehr aus. Das Sputterverhalten und die Qualität der abgeschiedenen Schicht hängen stark von der Verteilung der Natrium-hältigen Komponente in der Molybdän-Matrix ab. Eine gleichmäßige und kontrollierte Porosität führt damit zu einem besseren Sputter-Verhalten und zu bevorzugten Schichteigenschaften. Die Porosität nach dem Sinterschritt liegt typischerweise im Bereich von 15 bis 25 %.
40 Für höhere Gehalte ist es erforderlich, Platzhalter z.B. in Form von ausdampfenden Polymeren zu verwenden. Da Natrium-Oxid sehr hygroskopisch ist, kann die Verwendung von Karbonaten vorteilhaft sein, die sich während des Infiltrationsprozesses wieder zersetzen.
45

- 50 Als ein weiteres sehr vorteilhaftes Verfahren hat sich das heisostatische Pressen (HIP) erwiesen. Dabei wird eine Pulvermischung oder ein aus der Pulvermischung hergestellter Grünling gekannt. Die Korngröße nach Fisher des Mo-Pulver beträgt dabei bevorzugt 2 bis 15 μm . Legierungspulver mit einer vergleichsweise geringen O-Affinität, wie beispielsweise W, weisen bevorzugt ebenfalls eine Korngröße nach Fisher von 2 bis 15 μm auf. Im Falle der sehr reaktiven Elemente Titan, Zirkon, Hafnium, Wolfram, Niob, Vanadium, Tantal und den zum Teil ebenfalls
55

sehr Sauerstoff-affinen Natrium-hältigen Verbindungen werden bevorzugt Pulver mit einer Korngröße nach Fisher von 5 bis 200 µm eingesetzt. Als typisches Kannenmaterial wird unlegierter Stahl verwendet. Reicht die Korrosionsbeständigkeit des Stahl gegenüber der Na-hältigen Verbindung nicht aus oder liegt die erforderliche HIP-Temperatur über 1.200 °C kann beispielsweise auf eine Titan-Kanne zurückgegriffen werden. Um adsorbierten Sauerstoff bzw. Feuchte zu entfernen, wird die Kanne bevorzugt im Temperaturbereich von 200 bis 750 °C evakuiert. Das heißisostatische Pressen erfolgt bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 1.100 bis 1.400 °C und bei Drücken von 50 bis 300 MPa.

Auch Heißpressen ist zum Verdichten eine geeignete Verfahrenstechnik, wobei hier auf einen Kannungsprozess verzichtet werden kann. Es ist jedoch dabei zu berücksichtigen, dass hier in vorteilhafter Weise Natrium-hältige Verbindungen mit einem Schmelzpunkt > 1000 °C Verwendung finden, um ein Auspressen dieser Verbindung zu vermeiden. Auch ist zu berücksichtigen, dass der Dampfdruck der Natrium-hältigen Verbindung ausreichend niedrig ist, damit ein unzulässig hoher Natrium-Verlust während des Pressvorgangs vermieden wird.

Bei Natriumgehalten unter 0,75 At.% kann auch auf einen drucklosen Sintervorgang, optional gefolgt von einem Umformschritt, zurückgegriffen werden. Dabei wird zunächst eine wasserlösliche Natrium-Verbindung, beispielsweise $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, in destilliertem Wasser gelöst und diese Lösung MoO_3 Pulver, bevorzugt mit einer spezifischen Oberfläche > 5 m²/g, zugemischt. Es kann jedoch auch eine feste Natrium-hältige Verbindung dem Mo-Oxid zugemischt werden. Danach wird das dotierte Mo-Oxid-Pulver einem zweistufigen Reduktionsprozess unterzogen, wobei in der ersten Stufe bei ca. 550 bis 650 °C MoO_3 zu MoO_2 und in der zweiten Stufe bei ca. 900 bis 1100 °C MoO_2 zu Mo-Metallpulver reduziert wird. Alternativ kann die Natrium-hältige Lösung oder die feste Natrium-hältige Verbindung auch erst dem MoO_2 zugesetzt werden. Das so hergestellte Metallpulver weist eine Korngröße nach Fisher von 2 bis 6 µm auf, wird gesiebt, homogenisiert, gepresst und bei Temperaturen von 1600 bis 2200 °C gesintert. Dabei ist zu berücksichtigen, dass es sowohl bei den Reduktionsschritten als auch beim Sintervorgang zu einem Natrium-Verlust kommt, der bei der Zugabe bereits entsprechend zu berücksichtigen ist. Dieser Natrium-Verlust kann reduziert werden, wenn Natrium-Mischoxide Verwendung finden. Als bevorzugte zweite Komponente sind wiederum die Oxide der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Wolfram, Niob, Vanadium, Tantal, Molybdän, Aluminium, Germanium und Silizium zu nennen.

Mit den beschriebenen Verfahrenstechniken ist es möglich, Sputtertargets mit einer Dichte von 97 bis 100 % der theoretischen Dichte zu erzielen. Weiters ist es möglich, Sputtertargets herzustellen, die makroskopisch eine isotrope Gefügestruktur aufweisen. Unter makroskopisch isotroper Gefügestruktur ist dabei eine Gefügestruktur zu verstehen, die in einem Dimensionsbereich von ca. 100 µm in etwa die gleichen Anteile an den jeweiligen Gefügebestandteilen in allen drei Raumachsen aufweist, wobei die Natrium-hältigen Bereiche nicht größer als ca. 20 µm sind.

Weiters werden die erfindungsgemäßen Sputtertargets bevorzugt als Rohrtargets ausgeführt. Die Beschichtungsanlage wird dabei vorzugsweise im Floatprozess der Substratglasherstellung integriert, so dass die Abwärme des Floatens genützt werden kann, um den Beschichtungsprozess bei leicht erhöhter Temperatur durchzuführen, was die Schichtspannungen günstig beeinflusst. Die erfindungsgemäßen Sputtertargets können jedoch auch in der Form von Flachtargets vorliegen.

Im Folgenden wird die Erfindung durch Beispiele näher erläutert.

Molybdänpulver mit einer Reinheit von 99,99 At.% (metallische Reinheit, exklusive W) und einer Korngröße nach Fisher von 4,2 µm wurde mit den entsprechenden Legierungsbestandteilen, die in pulveriger (laseroptisch gemessene Korngröße zwischen 10 und 70 µm) Form eingebracht wurden, in einem Diffusionsmischer 30 Minuten gemischt. Für die Proben 1 bis 38 sind die jeweiligen Legierungselemente bzw. deren Gehalte in der Tabelle 1 angeführt. Die so

hergestellten Pulvermischungen wurden mittels Matrizenpressen bei einem Druck von 270 MPa und einem Matrizendurchmesser von 120 mm zu Ronden verpresst. Die Ronden wurden in Titankapseln positioniert und bei einer Temperatur von 450 °C evakuiert. Danach wurden die Absaugstutzen dicht gequetscht und verschweißt. Die Verdichtung erfolgte in einer heißisostatischen Presse bei einer Temperatur von 1.400 °C und einem Argon-Druck von 180 MPa. Die Dichte der so hergestellten Ronden betrug für alle Werkstoffkombinationen > 99,5 % der theoretischen Dichte. Die Sauerstoff-Werte der Natrium-freien Proben wurden mittels Trägergasheißextraktion bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Danach wurden die Ronden mechanisch bearbeitet, um für eine Versuchssputteranlage entsprechende Sputtertargets herzustellen, wobei der Durchmesser 72 mm und die Dicke 6 mm betragen. Mittels DC-Sputtern wurden mit 200 W, entsprechend 5 W/cm², und einem Argon-Druck von 0,2 Pa auf einem Titansubstrat mit den Abmessungen 40 mm x 40 mm x 0,7 mm der Legierungszusammensetzung des Targets entsprechende Schichten abgeschieden. Die Abscheiderate betrug je nach Legierungszusammensetzung zwischen 0,6 und 0,8 nm/sec. Die abgeschiedenen Schichten wiesen Schichtdicken im Bereich von 0,8 bis 1,0 µm auf.

Danach wurden die Proben einem Niedertemperaturoxidationstest bei 85 °C und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit unterzogen. Die Testzeit betrug 200 Stunden. Während Rein-Molybdän-Schichten hier bereits eine deutliche Oxidation zeigen und die mit SIMS-Tiefenprofilierung gemessene Molybdänoxid-Schichtdicke ca. 20 nm beträgt, zeigen die erfindungsgemäßen Proben optisch eine deutlich geringere Oxidation. Entsprechend der Verfärbung wurden die Proben mit -- (starke Oxidation), -, 0 (mittlere Oxidation), +, bis ++ (nahezu keine Oxidation) klassifiziert. Die Ergebnisse sind wiederum der Tabelle 1 zu entnehmen.

Ausgewählte Schichtsysteme (siehe Tabelle 1) wurden einer thermischen Behandlung bei 500 °C für 15 Minuten in Vakuum unterzogen. Mittels XPS wurde danach qualitativ die Natrium-Anreicherung an der Oberfläche gemessen und mit der Natrium-Anreicherung einer reinen, auf einem Kalk-Natron-Glassubstrat abgeschiedenen Molybdän-Schicht (Vergleichsprobe), die ebenfalls bei 500 °C/15 min. in Vakuum gegläht wurde, verglichen. Für die in Tabelle 1 wiedergegebene qualitative Beurteilung wurden folgende Kriterien herangezogen: -- (deutlich geringere Natrium-Anreicherung als bei Vergleichsprobe), 0 (in etwa gleiche Natrium-Anreicherung wie bei Vergleichsprobe), ++ (deutlich geringere Natrium-Anreicherung als bei Vergleichsprobe).

Probe	Stoffmengenanteil				Oxidationstest 85 °C/85 % rel. Lf. t=200 h Oxidation (stark)--,-,0, +,++(gering)	XPS nach 500 °C/15 min. Vakuumglühung Na auf Schichtoberfläche (wenig)--,-,0,+,++(viel) kT (kein Test)
	Mo	Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W	0 kM (keine Messung)	Zugabe Na- hältige Verbindung		
0 Stand der Technik	0,9999	-	0,09	-	--	0
1 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,01	0,16	-	0	kT
2 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	0,20	-	++	kT
3 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,30	0,21	-	++	kT
4 erfindungs- gemäß	Rest	Zr 0,005	0,17	-	0	kT

5	5 erfindungs- gemäß	Rest	Zr 0,05	0,23	-	0	kT
	6 erfindungs- gemäß	Rest	Hf 0,005	0,16	-	0	kT
	7 erfindungs- gemäß	Rest	Hf 0,05	0,26	-	+	kT
10	8 erfindungs- gemäß	Rest	V 0,01	0,11	-	-	kT
	9 erfindungs- gemäß	Rest	V 0,10	0,12	-	0	kT
15	10 erfindungs- gemäß	Rest	Nb 0,01	0,07	-	+	kT
	11 erfindungs- gemäß	Rest	Nb 0,10	0,07	-	++	kT
20	12 erfindungs- gemäß	Rest	Ta 0,01	0,06	-	0	kT
	13 erfindungs- gemäß	Rest	Ta 0,10	0,12	-	+	kT
25	14 erfindungs- gemäß	Rest	W 0,01	0,06	-	-	kT
	15 erfindungs- gemäß	Rest	W 0,10	0,05	-	0	kT
30	16 erfindungs- gemäß	Rest	W 0,30	0,08	-	++	kT
	17 erfindungs- gemäß	Rest	W 0,40	0,05	-	++	kT
35	18 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	Na ₂ MoO ₄ 0,0005	++	-
	19 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	Na ₂ MoO ₄ 0,01	+	+
40	20 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	Na ₂ MoO ₄ 0,05	+	+
	21 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	Na ₂ MoO ₄ 0,10	0	kT
45	22 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	Na ₂ MoO ₄ 0,15	-	kT
	23 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	Na ₂ MoO ₄ 0,25	-	++

	24 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	Na ₂ O 0,05	0	+
5	25 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	Na ₂ S 0,05	0	kT
	26 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	Na ₂ Se 0,05	0	+
10	27 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	NaF 0,05	+	+
	28 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	NaCl 0,05	0	kT
15	29 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	Na ₂ WO ₄ 0,05	++	+
	30 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	Na ₂ SiO ₃ 0,05	+	+
20	31 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	Na ₂ GeO ₃ 0,05	+	kT
	32 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	Na ₂ Ti ₃ O ₇ 0,05	++	+
25	32 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	Na ₂ NbO ₄ 0,05	++	+
	33 erfindungs- gemäß	Rest	Ti 0,15	kM	NaAlO ₂ 0,05	0	kT
30	34 erfindungs- gemäß	Rest	W 0,30	kM	Na ₂ MoO ₄ 0,05	+	kT
	35 erfindungs- gemäß	Rest	W 0,30	kM	Na ₂ O 0,05	0	kT
35	36 erfindungs- gemäß	Rest	W 0,30	kM	Na ₂ WO ₄ 0,05	++	+
	37 erfindungs- gemäß	Rest	W 0,30	kM	Na ₂ Ti ₃ O ₇ 0,05	++	kT
40	38 erfindungs- gemäß	Rest	W 0,30	kM	Na ₂ NbO ₄ 0,05	++	kT
45							

Tabelle 1

Ansprüche:

1. Dünnschichtsolarzelle, umfassend zumindest ein Substrat, eine Rückelektrodenschicht, eine Chalkopyrit Absorberschicht und eine Frontkontaktschicht, wobei die Rückelektrodenschicht aus einer oder mehreren Schichtlagen aufgebaut ist, dadurch gekennzeichnet,

dass zumindest eine Schichtlage der Rückelektrodenschicht aus

- 0,1 bis 45 At.% zumindest eines Elements der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und W;
- 0 bis 7,5 At.% Na;
- 0 bis 7,5 At.% eines oder mehrerer Elemente(s), das/die mit Na eine Verbindung mit einem Schmelzpunkt größer 500 °C bildet/bilden;
- Rest zumindest 50 At.% Mo und Verunreinigungen besteht.

2. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass zumindest eine Schichtlage der Rückelektrodenschicht 0,01 bis 7,5 At.% Na enthält.

3. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Gehalt für Ti 1 bis 30 At.%, Zr 0,5 bis 10 At.%, Hf 0,5 bis 10 At.%, V 1 bis 20 At.%, Nb 1 bis 20 At.%, Ta 1 bis 15 At.% und W 1 bis 40 At.% beträgt.

4. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Gehalt für Ti 2 bis 20 At.%, Zr 1 bis 5 At.%, Hf 1 bis 5 At.%, V 2 bis 10 At.%, Nb 2 bis 10 At.%, Ta 2 bis 10 At.% und W 5 bis 35 At.% beträgt.

5. Dünnschichtsolarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Rückelektrodenschicht 0,01 bis 7,5 At.% zumindest eines Elements der Gruppe O, Se und S enthält.

6. Dünnschichtsolarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Rückelektrodenschicht eine Dicke von 0,05 bis 2 µm aufweist.

7. Dünnschichtsolarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, *dadurch gekennzeichnet*, dass zumindest eine Schichtlage der Rückelektrodenschicht Na und Ti enthält.

8. Dünnschichtsolarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, *dadurch gekennzeichnet*, dass zumindest eine Schichtlage der Rückelektrodenschicht Na und W enthält.

9. Dünnschichtsolarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Rückelektrodenschicht einlagig ausgeführt ist.

10. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 9, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Rückelektrodenschicht 0,5 bis 2,5 At.% Na enthält.

11. Dünnschichtsolarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Rückelektrodenschicht zweilagig ausgeführt ist.

12. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 11, *dadurch gekennzeichnet*, dass zumindest eine Schichtlage 1,5 bis 7,5 At.% Na enthält.

13. Verwendung eines Sputtertarget, das neben herstellbedingten Verunreinigungen aus 0,1 bis 45 At.% zumindest eines Elements der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und W; 0 bis 7,5 At.% Na; 0 bis 7,5 At.% eines oder mehrerer Elemente(s) das/die mit Na eine Verbindung mit einem Schmelzpunkt größer 500 °C bildet/bilden; Rest zumindest 50 At.% Mo besteht, zur Herstellung einer Rückelektrodenschicht einer Dünnschichtsolarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

14. Sputtertarget zur Herstellung einer Rückelektrodenschicht einer Dünnschichtsolarzelle mit einem Molybdängehalt von zumindest 50 At.%
dadurch gekennzeichnet,
dass dieses aus

- 0,1 bis 45 At.% zumindest eines Elements der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und W;
- 0,01 bis 7,5 At.% Na;
- 0,005 bis 15 At.% eines oder mehrerer Elemente(s), das/die mit Na eine Verbindung mit einem Schmelzpunkt größer 500 °C bildet/bilden;
- Rest übliche Verunreinigungen besteht.

15. Sputtertarget nach Anspruch 14, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Gehalt für Ti 1 bis 30 At.%, Zr 0,5 bis 10 At.%, Hf 0,5 bis 10 At.%, V 1 bis 20 At.%, Nb 1 bis 20 At.%, Ta 1 bis 15 At.% und W 1 bis 40 At.% beträgt.

16. Sputtertarget nach Anspruch 15, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Gehalt für Ti 2 bis 20 At.%, Zr 1 bis 5 At.%, Hf 1 bis 5 At.%, V 2 bis 10 At.%, Nb 2 bis 10 At.%, Ta 2 bis 10 At.% und W 5 bis 35 At.% beträgt.

17. Sputtertarget nach einem der Ansprüche 14 bis 16, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Na Gehalt 0,1 bis 5 At.% beträgt.

18. Sputtertarget nach Anspruch 17, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Na Gehalt 0,5 bis 2,5 At.% beträgt.

19. Sputtertarget nach einem der Ansprüche 14 bis 18, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Natriumverbindung zumindest eine Verbindung der Gruppe Natriumoxid, Natriummischoxid, Natriumselenid, Natriumsulfid und Natriumhalogenide ist.

20. Sputtertarget nach einem der Ansprüche 14 bis 19, *dadurch gekennzeichnet*, dass zumindest ein Element der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, elementar, in Mo gelöst in der Form eines Mischkristalls oder als Bestandteil der Na-hältigen Verbindung vorliegt.

21. Sputtertarget nach einem der Ansprüche 14 bis 20, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Na-hältige Verbindung ein Zwei- oder Mehrkomponenten-Natrium-Mischoxid ist, wobei eine Komponente Na_2O und eine weitere Komponente ein Oxid zumindest eines Elements der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Si und Ge ist.

22. Sputtertarget nach Anspruch 21, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Na-hältige Verbindung zumindest eine Verbindung der Gruppe Natriumwolframat, Natriumtitanat, Natriumniobat und Natriummolybdat ist.

23. Sputtertarget nach einem der Ansprüche 14 bis 22, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Sputtertarget eine Matrixphase aus Mo oder einem Mo-Mischkristall, gebildet aus einem oder mehreren Elementen der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und W, aufweist, wobei die Korngröße der Matrixphase 0,1 bis 50 μm beträgt und Na oder die Na-hältige Verbindung in den Zwischenräumen der Matrixphase eingelagert ist.

Keine Zeichnung

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : C22C 27/04 (2006.01); C23C 14/34 (2006.01); H01L 31/0224 (2006.01); H01L 31/032 (2006.01); H01L 31/0336 (2006.01)		AT 010 578 U1
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: C22C 27/04; C23C 14/34B2; H01L 31/0224B2; H01L 31/032C; H01L 31/0336C		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):		
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC; WPI; TXT; CA		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 18.12.2007 eingereichten Ansprüchen erstellt.		
Die in der Gebrauchsmusterschrift veröffentlichten Ansprüche könnten im Verfahren geändert worden sein (§ 19 Abs. 4 GMG), sodass die Angaben im Recherchenbericht, wie Bezugnahme auf bestimmte Ansprüche, Angabe von Kategorien (X, Y, A), nicht mehr zutreffend sein müssen. In die dem Recherchenbericht zugrundeliegende Fassung der Ansprüche kann beim Österreichischen Patentamt während der Amtsstunden Einsicht genommen werden.		
Kategorie ⁹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	JP 2002327264 A (HITACHI) 15. November 2002 (15.11.2002) gesamtes Dokument	1-23
A	US 6 310 281 B1 (WENDT) 30. Oktober 2001 (30.10.2001) gesamtes Dokument	1-23
A	US 2004/0144419 A1 (FIX) 29. Juli 2004 (29.07.2004) gesamtes Dokument	1-12
⁹⁾ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist.		
Datum der Beendigung der Recherche: 20. November 2008		☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): Dr. HARASEK