

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4368685号
(P4368685)

(45) 発行日 平成21年11月18日(2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年9月4日(2009.9.4)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 31/04 (2006.01) H O 1 L 31/04 M

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-573704 (P2003-573704)	(73) 特許権者	390009612
(86) (22) 出願日	平成15年3月3日(2003.3.3)		アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノ ートシャップ
(65) 公表番号	特表2005-519473 (P2005-519473A)		Akzo Nobel N. V.
(43) 公表日	平成17年6月30日(2005.6.30)		オランダ国, 6824 ベーエム アンヘ ム, フェルベルウェヒ 76
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/002218	(74) 代理人	100085545
(87) 国際公開番号	W02003/075351		弁理士 松井 光夫
(87) 国際公開日	平成15年9月12日(2003.9.12)	(72) 発明者	ミッデルマン, エリック
審査請求日	平成18年3月1日(2006.3.1)		オランダ国, 6815 イーブイ アン ヘム, メンデルゾーンラーン 12
(31) 優先権主張番号	02075893.4	(72) 発明者	ペトルス, パウルス, マリヌス, ゲ ジーナ, マリア
(32) 優先日	平成14年3月5日(2002.3.5)		オランダ国, 6922 エージェイ デ ユイヴェン, ヘルフロイアー 111
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	60/365,841		
(32) 優先日	平成14年3月20日(2002.3.20)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 仮の基材を用いる太陽電池ユニットの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a. エッチング可能な導電性の仮の基材を用意すること、
b. 透明導電性酸化物 (TCO) の層を仮の基材の上に施与すること、
c. TCO層の上に光起電層を施与すること、
d. 後部電極層を光起電層の上に施与すること、
e. 永久キャリアーを後部電極層の上に施与すること、
f. 工程 a ~ e のいずれかにおいて、エッチングレジストを透明導電性酸化物の層が設けられていない側の仮の基材の上に施与すること、ただしエッチングレジストにより覆われていない仮の基材の部分の除去の後に集電グリッドを形成するのに適するパターンで上記エッチングレジストの施与が行われること、
g. エッチングレジストで覆われていない仮の基材を選択的に除去すること、
の工程を含む太陽電池ユニットを製造する方法。

【請求項 2】

集電グリッドを形成するパターンが、後部電極、及び永久キャリアーの施与の後に付与されるところの、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

エッチングレジストが永久エッチングレジストであるところの、請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4】

10

20

グリッドを太陽電池ユニットから区別するため、及び／又は太陽電池ユニット上のグリッドをカムフラージュするために、永久エッチングレジストに色が付与されるところの、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

仮の基材が可撓性であり、かつ可撓性のある永久キャリアが施与され、かつ该方法がロール・ツー・ロール法により行われるところの、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は仮の基材を用いる太陽電池ユニットを製造する方法に関する。本発明はそのようにして得られた太陽電池ユニットにもまた関する。

【0002】

太陽電池ユニット、光起電ユニット又は光起電箔としてもまた公知である、は一般的に透明導電性酸化物（TCO）（箔の前面に）を含む前面電極と後部電極（箔の裏側に）との間に具備されたキャリア及び半導体物質からなる光起電性（PV）の層を含む。前面電極は透明であり、入射光が半導体物質に到達することを可能にし、該半導体物質において入射光は電気エネルギーに変換される。このようにして光は電流を起こすのに使用されることができ、該電流は例えば化石燃料又は原子力の興味ある代替物を提供する。

【背景技術】

【0003】

国際特許出願公開第 98 / 13882 号及び国際特許出願公開第 99 / 49483 号は、仮の基材を容易すること、透明な導電性酸化物を施与すること、光起電層を施与すること、後部電極層を施与すること、キャリアを施与すること、仮の基材を取除くこと、及び／又は好ましくは透明な導電層の面の上に透明な保護トップコートを施与することを含む光起電箔を製造する方法を記載する。この方法は、光起電箔又は装置のロール・ツー・ロール製造を可能にし、同時に、PV 層の電流生成作用を危機にさらすことなく任意の所望される透明導電性物質及び析出方法を使用することを可能にする。国際特許出願公開第 01 / 78156 号及び国際特許出願公開第 01 / 47020 号はこの方法についての変形を記載する。

【0004】

上の刊行物において、金属の仮の基材を使用することが好ましい、なぜならそのような材料は一般的にさらなる加工の間の最も高い温度に耐えることができ、蒸発の欠点がほとんどなく、そして公知のエッチング技術を用いて相対的に容易に除去され得るからであることが示されている。金属、特にアルミニウム又は銅を選択する他の理由は、PV 箔が、（補助装置又はネットに接続するための接点、即ち、電源として PV 箔を実際に使用することを形成する）「サイド」電極を最終的に含まなければならないことである。仮の基板の一部が（例えば、側端又は細片として）適所に残ることができることにより、これらの接点は別々に施与される必要はない

【0005】

太陽電池ユニットからの電流の回収を改善するため、太陽電池ユニットはしばしば集電グリッド（current collection grid）を具備される。（半）透明太陽電池ユニットを得るため、太陽電池箔ユニットの場合、グリッドは前面電極の上に、及び／又はより一般的ではないが、もし後部電極が導電性の相対的に低い TCO でできているならば後部電極上に施与される。グリッドは導電性物質のラインのパターンであって、光起電層で生成された電流の容易な回収及び電極を通じての流れを可能にするように施与される。

【0006】

グリッドを施与する様々な方法は先行技術において公知である。例えば、一般的に銀粒子を含むペーストを用いて印刷技術によりグリッドを施与することが公知である。このタイプのペーストを使用することの欠点は、その導電性が相対的に低いことである。ペースト

10

20

30

40

50

を年少させることにより導電性を上げることが可能であるが、これは追加の加工段階を導入する。また燃焼は一般的に太陽電池の性質、特に光起電層及び任意的なポリマー層の性質に不利益な効果を有し、得られるグリッドの導電性はいまひとつ物足りない。

【 0 0 0 7 】

先行技術において、グリッドに熔融金属を析出させることにより施与することもまた公知である。これは良好な導電性を有するグリッドを与えるが、熔融金属の高い温度はＴＣＯ層、特に光起電層の性質に通常、不利益な影響を与える。また、金属析出の表面を製造するためにたくさんの追加の工程が要求される。

【 0 0 0 8 】

最近の発達は、その施与の後に自然に固化する金属層の相対的に低い温度における析出に関係する。しかし、現在、これらの方法は許容できる質の光起電装置を生み出さない。国際特許出願公開第 9 3 / 0 0 7 7 1 1 号は、導電性物質に電氣的に導電性の箔を電氣的に導電性の接着剤により固定することによる、透明導電性物質の層の上における集電グリッドの形成を記載する。次に導電性箔の一部がエッチング技術により取除かれる。この方法に関する 1 つの問題は、導電性接着剤にあり、該接着剤は導電性箔が除かれた場所においてまた除去されるべきである。これは例えば溶媒によって行われるが、これは該溶媒が、集電グリッドを前面電極に接着させている接触剤をも溶解するリスクを招く。この方法に関する更なる問題は、集電グリッドとＴＣＯ層との間の接着剤による接続の導電性である。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

グリッドを太陽電池ユニットの上に施与する上の方法のすべてに関する問題は、太陽電池ユニットの表面へのグリッドの接着であり、それは改善が必要である。

【 0 0 1 0 】

従ってグリッドは良好な導電性及びＴＣＯ層への良好な接着を有し、太陽電池箔、特にＴＣＯ層の性質を害することをもたらし、簡単でよく制御された方法により得られることができる、グリッドを含む太陽電池ユニットを製造する方法に対する需要がある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

これらの問題は、仮の基材を用いて太陽電池ユニットを製造し、該導電性の仮の基材の一部が集電グリッド（該集電グリッドは本発明明細書の目的のためにバスバーをもまた含む）として維持されることにより解決されることができることが今見出された。

【 0 0 1 2 】

従って本発明は以下の工程、

- a . エッチング可能な導電性の仮の基材を用意すること、
 - b . 透明導電性酸化物（ＴＣＯ）の層を仮の基材の上に施与すること、
 - c . ＴＣＯ層の上に光起電層を施与すること、
 - d . 後部電極層を施与すること、
 - e . 永久キャリアー(permanent carrier)を施与すること、
 - f . 工程 a ~ e のいずれかにおいて、エッチングレジストを仮の基材の上に施与すること、ただしエッチングレジストにより覆われていない仮の基材の部分の除去の後に集電グリッドを形成するのに適するパターンで上記エッチングレジストの施与が行われること、
 - g . エッチングレジストで覆われていない仮の基材を選択的に除去すること、
- を含む太陽電池ユニットを製造する方法に関する。

【 0 0 1 3 】

本発明の明細書の文脈において、用語エッチングとは化学的手段、例えば溶解により除去することを意味すると意図される。エッチング可能な基材は、化学的手段により除去されることができる基材である；エッチングレジストとは、仮の基材の除去の間に負荷される条件に耐えることのできる物質である。

【 0 0 1 4 】

本発明の方法において、ＴＣＯ層は、実際上は、後に集電グリッドになるものであればどんなものの上にも析出されるので、ＴＣＯと集電グリッドとの間のオーム接触が良好であることが保証され得る。ＴＣＯ層は仮の基材の上に成長するという事実のために、ＴＣＯ層と仮の基材から形成されたグリッドの間の接着は良好であることが担保され得る。仮の基材が金属基材であるため、グリッド自身の導電性もまた良好である。追加的に仮の基材の使用は常にその除去を必要とすることを考慮に入れると、一般的にエッチング工程により本発明の方法は国際特許出願公開第 9 8 / 1 3 8 8 2 号又は国際特許出願公開第 9 9 / 4 9 4 8 3 号から公知の方法に 1 つの簡単な工程、エッチングレジストの施与、を追加するのみである。エッチングレジストの施与は、特にこれがロール・ツー・ロールプロセスにより行われるのであれば、上の引用文献の製造方法に容易に取り込まれることができる。この統合は正確な、かつ再現性のある方法においてグリッドを配備することを可能にする、特になぜならエッチングレジストは、施与することが容易、例えば溶融金属細片よりずっと容易である物質であるからである。

10

【 0 0 1 5 】

エッチングレジストは仮の基材に集電グリッドの形で施与されることができ、かつエッチング液の作用から仮の基材を保護するところの任意の物質であることができる。エッチングレジストは一時的なものであり得、すなわち本方法のいくらか先の段階において除去され得る。あるいは、エッチングレジストは永久的であってもよい。永久エッチングレジストの使用が好ましい。この選択には様々な理由がある。まず、永久エッチングレジストはエッチングレジスト除去工程に対する必要性を不要にする。さらに、エッチングレジストはグリッドを外部の影響から保護し、カプセル化されたモジュールの絶縁破壊強さを増す。

20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 6 】

本発明の方法の特に好ましい実施態様は、エッチングレジストは、その色が、集電グリッドが太陽電池ユニットのエネルギー生産部分の色と合う、又は太陽電池ユニットのエネルギー生産部分の色との対照によって引き立つ色を有するように選択される永久エッチングレジストであるところの態様である。

【 0 0 1 7 】

太陽電池ユニットのエネルギー生産部分と着色されたグリッドとの間の色差は dE_{ab} により表されることができ、 dE_{ab} は以下のように定義される：

30

【 0 0 1 8 】

【 数 1 】

$$dE_{ab} = (dL^2 + da^2 + db^2)^{1/2}$$

40

ここで dL 、 da 、及び db は、太陽電池ユニットの着色物質を付与された部分とエネルギー生産部分との間のそれぞれ明るさ、青み、及び赤みの差である。 L 、 a 、及び b は D 6 5 光源を使用する C I E L A B 手順に従って測定されることができる。もしグリッドの色が太陽電池ユニットの色と合うならば、 dE_{ab} は一般的に 5 未満、好ましくは約 2 未満、より好ましくは約 0.3 未満である。その場合、カモフラージュ色の使用という言葉を用いることができる。もしグリッドの色が太陽電池ユニットのエネルギー生産部分の色との対照によって引き立つように選択されるならば、 dE_{ab} 値は一般的に約 10 より上

50

、好ましくは約 12 以上、より好ましくは約 20 ~ 100 の間である。もし 1 以上の色
が使用されるならば、一般的にこれらの色のうちの少なくとも 1 は $d E a b$ 値の上の必要
条件を満足する。

【0019】

目立つ色及びカモフラージュ色の組み合わせの使用は、太陽電池ユニットを均質な背景上
の着色されたデザインで装飾することを可能にする。想定されるデザインの例は、パター
ン、文字、図形、縞、長方形及び正方形である。この実施態様において、一般的にグリ
ッドの 10 ~ 90 % は目立つ色を施与される一方で、グリッドの 90 ~ 10 % はカモフラ
ージュ色を施与される。

【0020】

太陽電池ユニットのグリッドの上に着色コーティングを付与することが先行技術において
記載されたことに留意されたい。欧州特許出願公開第 0986109 号及び未公開の国際
出願第 PCT/EP/01/10245 号を参照されたい。しかし、これらの参考文献は
仮の基材により、着色された高品質の金属の集電グリッドを得るためのエッチングレジ
ストとして着色コーティングを施与することを記載しない。

【0021】

ところで、あまり好ましくはないが、未公開の国際出願第 PCT/EP/01/1024
5 号に記載されるように、グリッドの製造において仮のエッチングレジストを使用し、続
いて該仮のエッチングレジストを除去し、グリッドに着色剤を付与することは本発明の範
囲内である。

【0022】

エッチングレジストの仮の基材の上への施与は、本発明の任意の段階において行われるこ
とができる。例えば、本方法の始めより前、すなわち仮の基材の他の面の上への TCO の
施与の前に施与されうる。それは任意の中間段階において施与されることができ、そして
本方法の最後に施与されることができ、即ち後部電極、あるいは、施与可能な場合には
、永久キャリアの施与の後に、そしてエッチングによる仮の基材の除去の直前に施与さ
れることができる。後者の選択肢は好ましい、なぜならそれは、本方法の前の部分の間に
エッチングレジストパターンが害を受けることを妨げるからである。それは、仮の基材の
“後部”上のエッチングレジストパターンの存在が他の加工工程を妨げることをもまた防
ぐ。本発明の方法の好ましいロール・ツー・ロールの実施態様において、もし後部のエ
ッチングレジストにおいてパターンを具備された仮の基材が 1 以上のロールの上に導かれる
ならば、両者とも起こりうる。

【0023】

仮の基材は、形成されるべき集電グリッドに所望されるより厚い可能性がある。その場合
、仮の基材の一部をまずエッチングして、次に集電グリッドのパターンにエッチングレジ
ストを施与し、続いてエッチングレジストの保護されていない部分を取り除くことができ
る。しかし、そのような場合、まず仮のエッチングレジストを集電グリッドのパターンに
施与し、続いてエッチングレジストにより保護されていないところの仮の基材の選択的
除去が行われることが好ましい。そうすると仮のエッチングレジストは除去され、更なる
エッチング工程が、集電グリッドの厚さを減ずるために行われる。

【0024】

本発明の方法の好ましい実施態様において、仮の基材は可撓性があり、可撓性のある永久
キャリアが施与され、本方法はロール・ツー・ロール法により行われる。

【0025】

本発明の方法の特により利な点は、魅力的な断面の形を有するグリッドが得られることであ
る。より詳細には、本発明の方法は、グリッドの高さとグリッドの幅との間の比(グリ
ッドの断面の最も幅広い部分について測定される)が少なくとも 0.1、好ましくは少なく
とも 0.2、より好ましくは少なくとも 0.3 であるところのグリッドを具備された太陽
電池シートを製造することを可能にする。先行技術のグリッドに比較してその幅に比べて
相対的に高さの高いグリッドの選択は、狭い幅のために、グリッドにより覆われている表

10

20

30

40

50

面積の量が相対的に低く、そのことはより高いエネルギー収率をもたらす一方で、相対的に高い高さがグリッドの電流接続性がまだ良好であることを担保するという結論を有する。この高さ：幅の比を有するグリッドは、慣用の方法、例えば金属スパッタリングなどにより得られることができない。

【0026】

本発明の方法により得られるグリッドの断面の形のもう1つの特徴は、グリッドがその最も広い幅をTCO層とのインターフェースにおいて有し、そして例えば図1に示されたように、曲線をなしながら最も小さい断面へと次第に減少することであり、ここで1はグリッドを意味し、2はグリッドを具備された太陽電池を意味する。この形はたくさんの特異的な利点を有する。第一に、この形はグリッドとTCOとの間の相対的に高い接触面積の組み合わせをもたらす、そのことはより小さい接触抵抗損失及びグリッドの隣により小さいシャドー効果を与える。さらに、グリッドは脱ラミネート化に対して増加された抵抗を有する、なぜならその特異的な傾斜のある形は、よりよい力の分散を保証するからである。最後に、傾斜のある形はグリッドの隣に気体の取り込みなしに太陽電池ユニットの上にカプセルの材料を施与することをより容易にする。

【0027】

整理をしておくため、グリッドの断面の最も狭い幅は必ずしもグリッドの頂部に位置している必要はない。エッチング溶液は横方向を好むので、グリッドの断面の幅は図2において示されるように途中のどこかで最も小さくなる可能性があり、ここで1はグリッドを、2はグリッドを具備された太陽電池ユニットを意味する。それにもかかわらず、グリッドは断面のその最も小さい幅をグリッドの頂部において有することが好ましい。その最も小さい点におけるグリッドの断面の幅：TCOとのインターフェースにおける断面の幅の比は一般的に0.1：1～0.9：1、好ましくは0.2：1～0.7：1、より好ましくは0.4～0.6：1である。

【0028】

整理のために、仮の基材によりグリッドの一部を製造すること及びもう1つの部分を異なる方法で施与することは本発明の範囲内であることに留意されたい。例えば、グリッドのより細かな部分が仮の基材から得られる一方で、グリッドのより粗い部分、例えばブスバーは異なる方法、例えば導電性テープの施与により施与されることが想定されうる。本発明の方法により得られる太陽電池ユニットは、少なくとも50%、より好ましくは少なくとも70%、一層より好ましくは少なくとも90%、最も好ましくは少なくとも95%の仮の基材から得られるそのグリッド表面を有することが好ましい。

【0029】

仮の基材

仮の基材は多くの条件を満足しなければならない。それは十分に導電性であり、集電グリッドの基本材料として機能することができなければならない。それは太陽電池ユニットの製造の間に、より詳細にはTCO及びPV層の析出の間に支配的である条件に耐えることができるほど十分に熱耐性でなければならない。それは太陽電池ユニットの製造の間にそれを運ぶことができるほど十分に強靱でなければならない。それは後者を壊すことなくTCO層から除去することが容易でなければならない。当業者はこれらのガイドラインの中で適する仮の基材を選択することができる。

【0030】

本発明の方法において使用される仮の基材は好ましくは金属又は金属合金の箔である。この主な理由は、そのような箔は良好な導電性を示し、一般的に高い加工温度に耐えることができ、蒸発するのが遅く、そして公知のエッチング技術を用いて除去することが比較的容易であることである。金属箔、より詳細にはアルミニウム又は銅を選択するもう1つの理由は、最終的に太陽電池ユニットは、太陽電池ユニットを装置又は電気グリッドに接続しなければならないエッジ電極を具備されていなければならないことである。仮の基材の残りの部品はこの目的のために使用され得、その結果エッジ電極の分離した供給の必要性は全くない。

【0031】

適切な金属は、鋼、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、銀、亜鉛、モリブデン、クロム及びそれらの合金又は多層を含む。なかんずく、経済的理由のために、Fe、Al、Cu、又はそれらの合金を採用することが好ましい。その性能を考えれば（及び費用の問題を考慮に入れると）アルミニウム、鉄、及び銅が最も好ましい。

【0032】

金属を除去するための適切なエッチング剤及び技術は公知であり、かつそれらは金属ごとに異なるが、当業者は適切なものを選択することができる。好ましいエッチング剤は、酸（ルイス酸並びにブレンステッド酸）を含む。従って銅の場合に、FeCl₃、硝酸、又は硫酸を使用することが好ましい。アルミニウムの適するエッチング剤は、例えば、NaOH、KOH及びリン酸と硝酸の混合物である。

10

【0033】

もし銅、任意的に電着により製造されていてもよい、が仮の基材として使用されるならば、減少しない拡散バリアー層、例えば、耐腐食層、とりわけ酸化亜鉛を銅に、任意的に電着により付与することが好ましい。これは、銅がPV層のTCO層を通して拡散する傾向を持ち得る故である。そのような拡散を防ぐことのできるTCO、例えばSnO₂、又はZnOを選択することもまた可能である。拡散防止層は、例えば、電着、物理蒸着法(PVD)又は化学蒸着法(CVD)により施与され得る。拡散防止層は一般的にTCOから仮の基材と一緒に除去されるが、グリッドの場所に維持される。明らかにもし、層、例えば拡散防止層及び/又はバッファ層がTCO層とグリッドとの間に存在するならば、その性質はTCOからグリッドへの電流の輸送を妨害しないようなものであるべきである。従ってグリッドとTCO層の間のいかなる層も導電性であるべきである。

20

【0034】

容易な除去のために、仮の基材はできるだけ薄いことが好ましい。他方、仮の基材から得られるグリッドが十分な電流を集めることができることを保証するためにある程度の厚さは必要とされる。さらに、その厚さは、他の層がその上に具備されることができ、かつそれはこれらを一緒に保持することができるような厚さでなければならないが、これは一般的に500µm(0.5mm)の厚さを超えることを要求しない。厚さは好ましくは1~200µm(0.2mm)の範囲である。弾性係数に依存して、多くの物質の最小の厚さは5µmである。従って5~150µm、より詳細には10~100µmの厚さが好ましい。

30

【0035】

ところで、仮の基材の厚さとの組み合わせにおけるエッチングレジストの幅の適切な選択により、グリッドの集電性は制御可能である。太陽電池ユニットの表面積に対するエッチングレジストの幅を変えることにより、グリッドの集電性は特定の場所において生産される電流の量に適應され得る。

【0036】

TCO層

適する透明導電性酸化物(TCO)の例はインジウムスズ酸化物、酸化亜鉛、アルミニウム、アルミニウム、フッ素、ガリウム、又はホウ素でドーピングされた酸化亜鉛、硫化カドミウム、酸化カドミウム、酸化スズ、及び最も好ましくはFでドーピングされたSnO₂である。該最後に述べられた透明な電極物質が好まれる、なぜなら400より上の温度、好ましくは500~600の範囲の温度において施与されたとき、あるいは該温度において後処理されたとき、円柱形の光散乱組織を有する望ましい結晶性の表面を形成することができるからである。そのような高温に耐えうる仮の基材の使用が極めて魅力的であるのはまさにこのTCO物質の場合においてである。その上、該物質はほとんどのエッチング剤に対して耐性であり、よく使用されるインジウムスズ酸化物より化学薬品に対してよりよい耐性を有する。またそれはずっと安価である。

40

【0037】

TCOは当該技術分野において公知である方法、例えば有機金属化学蒸着法(MOCVD)

50

)、スパッタリング、常圧化学蒸着法 (APCVD)、PECVD、噴霧熱分解、蒸発法 (物理蒸着法)、電着法、無電解めっき、スクリーン印刷、ゾルゲル法など又はこれらの方法の組み合わせにより施与され得る。所望される組成、性質、及び/又は組織のTCO層が得られることができるように、TCO層を250より上の温度、好ましくは400より上、より好ましくは450~600の間の温度において施与及び後処理することが好ましい。

【0038】

バッファ層

もしそのように所望されるならば、バッファ層がTCO層と光起電層との間に存在してもよい。バッファ層はPV層の析出の間に支配的である条件からTCO層を保護することを意図される。バッファ層の性質はPV層の性質に依存する。様々なPV層に適するバッファ層は当該技術において公知である。カドミウムテルライドにはCdS, In(OH, S)及びZn(OH, S)が挙げられ得る。もし本明細書においてTCO上へのPV層の析出が言及されるならば、バッファ層は該TCOの上に存在してもしなくてもよい。

10

【0039】

光起電 (PV) 層

TCO層の施与の後、PV層は適切な方法で施与されることができる。ここで、本明細書において、用語“PV層”又は“光起電層”とは、光を吸収しそれを電気に変換するために必要とされるすべての層の系を含むことに留意されたい。適する層配置は公知であり、それらを施与する方法も公知である。この分野における周知の通常知識のために、Yukinoro Kuwanoの「Photovoltaic Cells」、Ullmann's Encyclopedia、1992年、第A20巻、第161頁、及び「Solar Technology」、Ullmann's Encyclopedia、1993年、第A24巻、第369頁が引用される。

20

【0040】

種々の薄膜の半導体物質は、PV層を作り上げるために使用され得る。例は、無定形ケイ素 (a-Si:H)、微結晶ケイ素、多結晶無定形炭化ケイ素 (a-SiC) 及び a-SiC:H、無定形ケイ素 ゲルマニウム (a-SiGe) 及び a-SiGe:H である。更に、本発明の太陽電池ユニットのPV層は、CIS (銅インジウムジセレン化物、CuInSe₂)、カドミウムテルル化物 (CdTe)、CIGSS (Cu(In, Ga)(Se, S))、Cu(In, Ga)Se₂, ZnSe/CIS、ZnO/CIS、及び/又は Mo/CIS/CdS/ZnO 及び色素増感太陽電池を含み得る。

30

【0041】

TCOがフッ素ドーパされたスズ酸化物を含むとき、PV層は好ましくは無定形ケイ素層である。その場合、PV層は一般的にp-ドーパされた無定形ケイ素、本来の無定形ケイ素、及びn-ドーパされた無定形ケイ素層のセット、又は複数のセットを含む。ここで、p-ドーパされた層は、入射光を受ける面の上に位置づけられる。

【0042】

a-Si-Hの実施態様において、PV層は少なくとも、p-ドーパされた無定形ケイ素層 (Si-p)、本来の無定形ケイ素層 (Si-i)、及びn-ドーパされた無定形ケイ素層 (Si-n) を含む。p-i-n層の第一の組の上に第二及び更なるp-i-n層が施与されることがあり得る。また、複数の反復するp-i-n (「pinpinpin」又は「pinpinpinpin」) 層が連続的に施与され得る。複数のp-i-n層を積み重ねることにより、電池1個当りの電圧は高められ、そして系の安定性が高められる。光誘導分解、いわゆるStaebler-Wronski効果は減少される。更に、スペクトル反応は、種々の層、主にi-層、そしてとりわけi-層内に異なる禁制帯幅の物質を選ぶことにより最適化され得る。PV層の全体の厚み、より詳細には全てのa-Si層を一緒にした厚みは、通常100~2000nm、より典型的には約200~600nm、そして好ましくは約300~500nmのオーダーである。

40

【0043】

後部電極

50

本発明の薄膜太陽電池ユニットの後部電極は好ましくはレフレクター及び電極の両方として機能する。一般的に、後部電極は約50～500nmの厚さを有し、光を反射する性質を有し、かつすぐ下にある半導体層と良好なオーム接触をする任意の適する物質、好ましくはアルミニウム、銀、又は両方の層の組み合わせを含み得る。好ましくは金属層を比較的低温、例えば250℃未満において、例えば電着法、(真空)物理蒸着法又はスパッタリングにより施与することが可能である。銀の場合、まず接着促進層を施与することが好ましい。TiO₂、TiN、ZnO及び酸化クロムが、接着促進層に適する物質の例であり、適する厚さ、例えば50～100nmで施与されたとき、反射性をもまた有するという利点を有する。必要とされる後部電極は透明であるか又は半透明であり得る。

【0044】

永久キャリアー

本発明の方法にとって本質的ではないが、一般的に太陽電池ユニットには永久キャリアーを具備させることが好ましい。なぜなら、そうでないと、該ユニットは非常に薄く、その結果脆弱さが扱いを困難にするからである。使用されたとき、永久キャリアーは後部電極の上に施与される。

【0045】

適するキャリアー層の物質は、市販のポリマーのフィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(エチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート)、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、PVDF、PVDC、PPS、PES、PEEK、PEI、又は高性能ポリマーのフィルム、例えば、アラミド若しくはポリイミドフィルムばかりでなく、例えば、絶縁(誘電)表面層を施与された金属箔、又はプラスチックと強化ファイバーとフィラーとの組成物を含む。基材自体の軟化点未満の軟化点を持つ熱可塑性接着層を含むポリマーの「共押し出された」フィルムが好ましい。もしそのように所望されるならば、共押し出されたフィルムは、抗拡散層(例えば、ポリエステル(PET)、コポリエステル、及びアルミニウム)を備えられていてもよい。

【0046】

キャリアーの厚みは、好ましくは50μm～10mmの範囲内であることが好ましい。好ましい範囲は75μm～3mm及び100μm～300μmである。本発明の構成の範囲内で、N/mm²で表される弾性率Eと、mmで表される厚みのtの3乗との積として定義されるキャリアーの曲げ剛性(E×t³)は、好ましくは16×10⁻²Nmmより大きく、そして通常15×10⁶Nmmより小さい。

【0047】

キャリアーは、その最終用途のために要求される構造を含み得る。従って、基材は、タイル、屋根シート及び構成要素、ファサード要素、車、トレーラーの屋根等で含み得る。しかし、一般的に、可撓性であるキャリアーが好ましい。その場合、太陽電池箔のロールが得られ、それは使用できる状態であり、所望される電力及び電圧のシートが該ロールから切り出されることができる。これらは次に(ハイブリッド)屋根要素に取り込まれるか、あるいは要望どおりに、タイル、屋根シート、車及びトレーラーの屋根等に施与されることができる。

【0048】

もしそのように所望されるならば、TCOを外部の影響から保護するため、トップコート又は表面層が太陽電池のTCO側の上に施与され得る。一般的に表面層はポリマーシート(もし所望されるならば空洞を有する)又はポリマーフィルムである。表面層は高い透過率を有することが要求され、そして例えば以下の物質を含む:(過)フッ素化ポリマー、ポリカーボネート、ポリ(メチルメタクリレート)、PET、PEN、又は任意の入手し得る透明なクリアコート、例えば自動車工業において使用されるものである。もしそのように所望されるならば、追加の反射防止又は汚染防止層が施与され得る。あるいは、もしそのように所望されるならば、太陽電池全体がそのようなカプセルの中へ取り込まれうる。

【0049】

エッチングレジスト

10

20

30

40

50

エッチングレジストは、集電グリッドの形で仮の基材に施与され得る、かつエッチング剤の作用から仮の基材を保護する任意の物質であることができる。当業者は日常の試験により適する材料を選択することができる。適するエッチングレジストは、熱可塑性及び熱硬化性ポリウレタン及びポリイミド、熱硬化性ポリマー例えばEP、UP、VE、SI、（エポキシ）樹脂、及びアクリレート、及び熱可塑性ポリマー例えばPVC、PI、フルオロポリマー等を含む。エッチングレジストは一般的に添加剤、例えば光開始剤、又は他の硬化剤、フィラー、可塑剤等を含む。エッチングレジストは暫定的であり得、即ちそれは本方法のいくらか先の段階において除去され得る。あるいは、好ましくは、エッチングレジストは永久的であり得る。

【0050】

10

エッチングレジストは適切に蒸着、又は印刷／書き込みにより施与される。好ましくは、エッチングレジストは自体公知である印刷法により施与される。適切な印刷法はシルクスクリーン、ロトスクリーン印刷(ROTO SCREEN PRINTING)、インクジェット法、フレックスグラビア、直接押出し等を含む。エッチングレジストの色は当業者に公知の適切な顔料又は染料の取り込みにより制御されることができる。特に、永久エッチングレジストの場合、顔料及びUV安定化剤の存在が好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】グリッドの断面の形

【図2】グリッドの断面の形

20

【符号の説明】

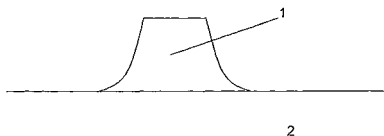
【0052】

1 グリッド

2 グリッドを具備された太陽電池

【図1】

図 1



【図2】

図 2



フロントページの続き

(72)発明者 シュロッパ, ルドルフ, エマニュエル, イシドール
オランダ国, 3972 ジーイー ドリエベルゲン, ロサリウムラン 15

審査官 濱田 聖司

(56)参考文献 特開昭61-85872(JP,A)
特開平3-19376(JP,A)
特開平4-91482(JP,A)
特開昭62-291183(JP,A)
特開平10-270361(JP,A)
国際公開第01/47020(WO,A1)
国際公開第98/13882(WO,A1)
国際公開第93/00711(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 31/04-31/078