

(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2009-541976

(P2009-541976A)

(43) 公表日 平成21年11月26日 (2009. 11. 26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 31/04 (2006. 01)	H O 1 L 31/04 E	4 G O O 2
C O 1 G 15/00 (2006. 01)	C O 1 G 15/00 B	5 F O 5 1
C O 1 G 49/00 (2006. 01)	C O 1 G 15/00 J	
C O 1 G 9/08 (2006. 01)	C O 1 G 49/00 A	
	C O 1 G 9/08	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)		

(21) 出願番号 特願2009-515669 (P2009-515669)
 (86) (22) 出願日 平成19年6月18日 (2007. 6. 18)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年12月11日 (2008. 12. 11)
 (86) 国際出願番号 PCT/AT2007/000296
 (87) 国際公開番号 W02007/147184
 (87) 国際公開日 平成19年12月27日 (2007. 12. 27)
 (31) 優先権主張番号 A1058/2006
 (32) 優先日 平成18年6月22日 (2006. 6. 22)
 (33) 優先権主張国 オーストリア (AT)

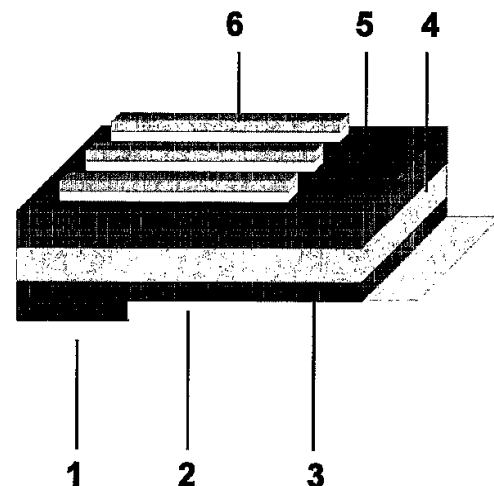
(71) 出願人 508014039
 イソボルタ・アクチエンゲゼルシャフト
 オーストリア・アー―2 3 5 5 ビーナーノ
 イドルフ・アイゼット ノーゾード
 (74) 代理人 110000741
 特許業務法人小田島特許事務所
 (72) 発明者 ビベル, モニカ・ソフイー
 オーストリア・アー―8 1 8 4 アンゲル4
 (72) 発明者 トリメル, グレゴル
 オーストリア・アー―8 0 1 0 グラーツ・
 マンデルシュトラ―セ2 1 / 1 6
 (72) 発明者 ステルツァー, フランツ
 オーストリア・アー―8 0 2 0 グラーツ・
 フォイアーバツハグツセ1 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光活性層及び1又は複数の該層を含んでなる構成部品の製法

(57) 【要約】

本発明は光活性層を製造する方法並びに該層を含んでなる、太陽電池のような構成部品を対象とする。本発明に従う光活性層は、プリント又はナイフ塗布により支持体上に少なくとも1種の金属化合物及び塩様のそして／又は有機の反応体を含んでなる先駆物質から非半導体層を形成することにより製造され、ここで該層は300℃未満の温度に暴露され、ここで半導体の光活性層は、先駆物質の熱転化により非半導体層から形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非半導体層が、プレス又はナイフ塗布により、支持体上に、少なくとも 1 種の金属化合物及び塩様のそして／又は有機の反応体を含んでなる先駆物質から形成され、そして該非半導体層が 300℃未満の温度に暴露され、それにより半導体の光活性層が先駆物質の熱転化により非半導体層から形成されることを特徴とする、光活性層の製法。

【請求項 2】

金属化合物が金属塩である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

金属化合物が金属錯体である、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 4】

金属化合物が硫化物、セレン化合物及びテルル化合物の群から選択される、請求項 1～3 の 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

金属化合物がカーバイド、リン化合物、チッ化合物、アンチモン化合物及びヒ化合物の群から選択される、請求項 1～3 の 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

元素の硫黄、加硫促進剤を伴う元素の硫黄、チオアセトアミド、チオ尿素、チウラム、硫化水素、金属硫化物及び複数の硫化水素、 CS_2 、 P_2S_2 、の群から選択される硫黄放出反応体あるいは対応するテルル及び／又はセレン化合物が使用される、請求項 1～5 の 1 項に記載の方法。

20

【請求項 7】

熱転化がルイス塩基の存在下で実施される請求項 1～6 の 1 つに記載の方法。

【請求項 8】

使用される支持体が半導体ポリマー及び／又はオリゴマーあるいは半導体の単分子有機化合物である、請求項 1～7 の 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

形成される半導体の光活性層がナノ粒子の形態で存在する、請求項 1～8 の 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 1～9 の 1 項に記載の方法に従って製造される半導体の光活性層を含んでなる、構成部品。

30

【請求項 11】

構成部品が太陽電池である、請求項 10 記載の構成部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光活性層及び 1 又は複数の前記の層を含んでなる構成部品を製造する方法を対象とする。

【背景技術】

40

【0002】

半導体金属硫化物、セレン化合物及びテルル化合物、とりわけ CuInS_2 、 CuInSe_2 、 CdSe 、 ZnS 及び ZnSe は、とりわけ光起電の適用に対して有用な光活性層の形成に対して重要な物質である。従って、半導体の金属硫化物は無機太陽電池、いわゆる ETA（極薄吸収体）電池のために薄膜の形態で使用される。半導体金属硫化物よりなる層の、共役（conjugated）半導体ポリマーとの組み合わせ物、又は電気活性な有機分子よりなるもう 1 枚の層は、これも光活性要素の生産に適する 2 層デザインをもたらす。

【0003】

このような半導体層の製造のために、反応性又は非反応性スパッター（陰極蒸発法）、

50

グロー放電による分離、従来の熱蒸発、化学及び電気化学的分離、噴霧法（噴霧熱分解）、金属膜の硫黄化（非特許文献1～5）及びエピタキシャル層の高価な製法のような知られた方法が利用可能である（非特許文献1～5参照）。

【0004】

大部分のこれらの方法—電気化学的適用（非特許文献6～9）を除き—に対しては、光活性層の製造のためには、比較的高温、すなわち、300℃を超える温度が必要である（非特許文献6～9参照）。これらの半導体層の製造は、対応する金属イオンの存在下における反応体の熱分解により実施される。同様な反応混合物が噴霧熱分解に使用される（非特許文献10～29参照）。

【0005】

Castro, Bailey等（非特許文献30）は低温における銅インジウム硫化物錯体の製法を記載している（非特許文献30参照）。しかし、本方法に従うと、比較的高価な出発化合物が使用される。

【0006】

大気条件下で噴霧化学蒸着に基づく同様な方法はまたHarris等により記載されている（非特許文献31参照）。使用される出発化合物を分解するために、200～300℃の温度が使用される。

【0007】

Cui等は半導体の銅インジウム硫化物のもう1つの製法を記載している（非特許文献32参照）。後者は、コロイド合成の原理に従い、 $\text{In}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_3$ 及び $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_2$ 又は $\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNet}_2)$ の化学量論的混合物よりなる、半導体ナノロッドの形態の CuInS_2 及び AgInS_2 を生成し、それにより195℃でエチレンジアミンを含む副産物として蓄積するチオケトンに溶媒熱処理において除去しなければならない。

【非特許文献1】V. Alberts, J. Titus, R. W. Birkmire, Thin Solid Films 2004, 451, 207

【非特許文献2】A. Antony, A. S. Asha, R. Yoosuf, R. Manoj, M. K. Jayaraj, Solar Energy Materials and Solar Cells 2004, 81, 407

【非特許文献3】B. M. Basol, Thin Solid Films 2000, 361-362, 514

【非特許文献4】C. Dzionk, H. Metzner, S. Hessler, H. - E. Mahnke, Thin Solid Films 1997, 299, 38

【非特許文献5】M. Nanu, L. Reijnen, B. Meester, J. Schoonman, A. Goossens, Chemical Vapor Deposition 2004, 10, 45

【非特許文献6】S. Bereznev, I. Konvalov, A. Opik, J. Koiss, E. Mellikov, Solar Energy Materials and Solar Cells 2005, 87, 197

【非特許文献7】S. Bereznev, I. Konvalov, J. Koiss, E. Mellikov, A. Opik, Macromolecular Symposia 2004, 212, 287

【非特許文献8】S. Bereznev, I. Konvalov, A. Opik, J. Koiss, Synthetic Metals 2005, 152, 81

【非特許文献9】S. Nakamura, A. Yamamoto, Solar Energy Materials and Solar Cells 2003, 75, 81

【非特許文献10】M. C. Zouaghi, T. Ben Nasrallah, S. Marsillac, J. C. Bernede, S. Belgacem, Thin Solid Films 2001, 382, 39

【非特許文献11】H. Bihri, M. Abd-Lefdil, Thin Solid

10

20

30

40

50

- F i l m s 1 9 9 9 , 3 5 4 , 5
- 【非特許文献12】H. Bouzouita, N. Bouguila, A. Dhouib, Renewable Energy 1998, 00, 1
- 【非特許文献13】T. T. John, M. Mathew, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, Solar Energy Materials and Solar Cells 2005, 89, 27
- 【非特許文献14】T. T. John, K. C. Wilson, P. M. R. Kumar, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, Y. Kashiwaba, T. Abe, Y. Yasuhiro, Physica Status Solidi a -Applied Research 2005, 202, 79 10
- 【非特許文献15】M. Krunk, O. Bijakina, E. Mellikov, T. Varema, Ternary and Multinary Compounds 1998, 152, 325
- 【非特許文献16】M. Krunk, O. Bijakina, V. Mikli, H. Rebane, T. Varema, M. Altosaar, E. Mellikov, Solar Energy Materials and Solar Cells 2001, 69, 93
- 【非特許文献17】M. Krunk, O. Bijakina, T. Varema, V. Mikli, E. Mellikov, Thin Solid Films 1999, 338, 125 20
- 【非特許文献18】M. Krunk, O. Kijatkina, A. Mere, T. Varema, I. Oja, V. Mikli, Solar Energy Materials and Solar Cells 2005, 87, 207
- 【非特許文献19】M. Krunk, O. Kijatkina, H. Rebane, I. Oja, V. Mikli, A. Mere, Thin Solid Films 2002, 403, 71
- 【非特許文献20】M. Krunk, T. Leskela, R. Mannonen, L. Niinisto, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 1998, 53, 355 30
- 【非特許文献21】M. Krunk, T. Leskela, I. Mutikainen, L. Niinisto, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 1999, 56, 479
- 【非特許文献22】M. Krunk, E. Mellikov, O. Bijakina, Physica Scripta 1997, T69, 189
- 【非特許文献23】M. Krunk, V. Mikli, O. Bijakina, E. Mellikov, Applied Surface Science 1999, 142, 356
- 【非特許文献24】M. Krunk, V. Mikli, O. Bijakina, H. Rebane, A. Mere, T. Varema, E. Mellikov, Thin Solid Films 2000, 361, 61 40
- 【非特許文献25】J. Madarasz, P. Bombicz, M. Okuya, S. Kaneko, Solid State Ionics 2001, 141, 439
- 【非特許文献26】A. Mere, O. Kijatkina, H. Rebane, J. Krustok, A. Krunk, Journal of Physics and Chemistry of Solids 2003, 64, 2025
- 【非特許文献27】M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, Nano Letters 2005, 5, 1716
- 【非特許文献28】M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, Advanced Functional Materials 2005, 15, 95 50

【非特許文献29】M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, Advanced Materials 2004, 16, 453

【非特許文献30】S. L. Castro, S. G. Bailey, R. P. Raffaele, K. K. Banger, A. F. Hepp, Chemistry of Materials 2003, 15, 3142

【非特許文献31】J. D. Harris, K. K. Banger, D. A. Scheiman, M. A. Smith, M. H. C. Jin, A. F. Hepp, Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology 2003, 98, 150

【非特許文献32】Y. Cui, J. Ren, G. Chen, Y. Qian, Y. Xie, Chemistry Letters 2001, 30, 236

【発明の開示】

【0008】

従って、本発明の目的は、実施することが容易であり、そして一方では低温で、並びに他方では、金属化合物及び合成することが容易な反応体の直接的使用下で実施することができる光活性層の製法を提供することである。本発明に従うと、非半導体層が、少なくとも1種の金属化合物及び1種の塩様のそして／又は有機の反応体を含んでなる先駆物質からプレス又はナイフ塗布により、支持体上に形成され、そして該非半導体層が300℃未満の温度に暴露され、それにより半導体の光活性層が先駆物質の熱転化により非半導体層から形成されることを特徴とする、前記のタイプの方法が提唱される。

【0009】

本発明に従う先駆物質は、金属塩及び／又は金属錯体のような金属化合物並びに転化工程で半導体形成に必要な更なる成分を放出する塩様の又は有機の化合物、よりなる非半導体物質と定義される。

【0010】

本発明に従う方法の更なる有利な態様が、準請求項に従って開示される。

【0011】

本発明はまた、本発明に従って製造される層を含んでなる太陽電池又は光検出装置のような構成部品を対象とする。

【0012】

分解反応の反応温度は有利には、特に反応が酸又は塩基により触媒され、そして／又は酸性又はアルカリ性の出発化合物が使用される時には、有意に300℃未満にあることができる。

【0013】

転化は有利には、ルイス塩基、例えばピリジンの存在下で実施される。ルイス塩基は、使用される金属イオンの錯体形成剤として働く。ルイス塩基はまた、例えば、硫黄源としてのチオアセトアミドを使用するカルコゲニドの製造において、反応体の分解反応に決定的役割を果たす。ルイス塩基の遊離電子対の提供により、可能な転化反応が加速される。

【0014】

ルイス塩基の例は、 F^- 、 OH^- 、 O^{2-} 、 H_2O 、 NH_3 及びそれらの誘導体、 Br^- 、 N_3^- 、 NO_2^- 、 I^- 、 S^{2-} 及び SCN^- である。本発明に従って使用されるルイス塩基は主として、ピリジン及び／又はピリジンの誘導体、種々の第一級、第二級及び／又は第三級アミン、窒素含有複素環式化合物、ピリミジン骨格をもつ脱プロトンアミノ酸及び／又は塩基、のような窒素含有有機塩基である。

【0015】

これらの特に低い製造温度により、金属又はガラスのような無機支持体上、しかし更にポリマー膜上の双方に半導体層を製造することができる。後者は既知の製法に対して極めて特別の利点を表す。反応条件は、半導体がナノ結晶状形態の層中に又はナノ粒子として存在するように選択することができる。

10

20

30

40

50

【0016】

出発物質の混合物は溶液中にそしてスラリー（懸濁物）として、分散物として又はペーストとしての双方で存在することができる。

【0017】

本発明に従う方法により、金属化合物は、塩様の又は有機の反応体と反応することができる半導体粒子として使用される。

【0018】

1種又は複数の出発化合物として使用される1種又は複数の金属化合物はまた、塩様の化合物であることができる。

【0019】

同様な方法で、金属化合物は有機金属化合物又は有機金属錯体であることができる。

【0020】

使用される1種又は複数の金属化合物は塩基性及び酸性の双方をもつことができ、それが、低温における転化を可能にし、又は触媒により転化に影響を与える。

【0021】

このように、太陽電池の形態の構成部品の高い電流生産が達成され、そこで、無機物質はその粒度が好ましくは0.5 nm～500 nm間である粒子である。

【0022】

太陽電池において、本発明に従う半導体層は電子供与体及び電子受容体の双方として働くことができる。

【0023】

特定の出発化合物を使用すると、半導体の転化温度はまた、100℃未満であることもできる。

【0024】

半導体中に出発化合物の転化は酸の存在下で実施することができる。

【0025】

半導体中に出発化合物の転化は塩基の存在下でも同様な有利な方法で実施することができる。

【0026】

反応温度は熱処理により、しかしまた、1 eVを超えるエネルギーをもつ光子によっても調整することができる。

【0027】

本発明に従う方法により、支持体及びその上に適用された光活性層よりなる構成部品を有利に製造することができる。

【0028】

適用は、フレキシ印刷又はインタグリオ（i n t a g l i o）印刷のような知られたプリントによる、あるいは支持体上に半導体をナイフ塗布することによるプリントにより実施される。

【0029】

本発明は態様並びに図面に基づいて以下に更に詳細に説明される。

【実施例1】

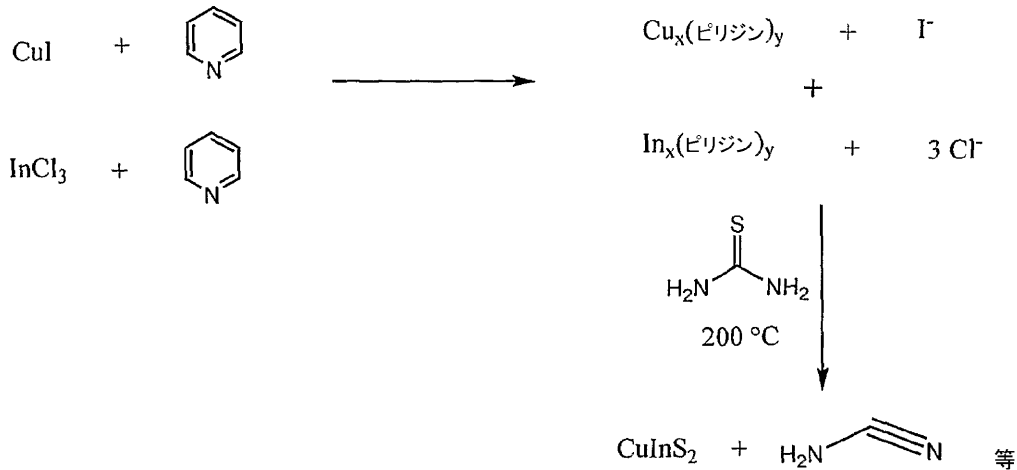
【0030】

半導体の銅インジウム硫化物層の製法

銅インジウム硫化物層の製造を銅及びインジウム塩の存在下で硫黄含有反応体としてのチオアセトアミドの反応により実施し、それによりチオアセトアミドが分解される。この製法においては、例えば、 InCl_3 及び CuI がピリジン中で錯体形成される。チオ尿素をこの溶液に溶解する。この反応溶液をガラス上インジウム錫酸化物、有機ポリマー又は電気活性有機ポリマーのような適当な支持体上に滴下し、不活性ガス雰囲気（例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム）下で200℃に加熱する。

【0031】

【化 1】



10

【0032】

得られる層は x-線構造分析 (XRD) により検査される。この例において、図 1 はこのような試料の x-線回折図を示す。CuInS₂ と関連付けることができる 27°、45° 及び 55° におけるピークはそれらのナノ結晶性により有意な拡張 (widening) を有する。

20

【実施例 2】

【0033】

無機／有機混成太陽電池の製造

この混成太陽電池の最初の設計は図 2 に示される。支持体 1 として、ガラス支持体又は透明なポリマー膜が使用される。

【0034】

太陽電池の製造のためには、ITO 層 2 (インジウム／酸化錫層) の一部を化学的又は物理的イッチングにより除去する。

【0035】

層の粗さを埋めるために、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT: PSS) 層 3 を場合により適用することができる。しかし、この工程は省くことができる。次の工程において、有機電気活性ポリマー又は低分子量有機電気活性物質よりなる層 4 を適用する。ポリマー溶液を好ましくはスピン塗布、ディップ塗布、ナイフ塗布、プレス又は噴霧により、懸濁物又は均質溶液から適用する。低分子量物質はまた、蒸着塗布により適用することができる。

30

【0036】

実施例 1 に従って製造される CuInS₂ 層 (層 5) を、今度はこの層上に適用する。

【0037】

次に電極 6、例えばアルミニウム、金、銀又はカルシウム／金、カルシウム／アルミニウム、マグネシウム／金の組み合わせ物を蒸着塗布又はスパッターによりこの層上に適用する。

40

【0038】

図 3 において、混成太陽電池の電流／電圧の特徴が図 2 に従って示される。

【0039】

後者は 60 mW/cm² の照度において、625 mV の V_{oc} (開放端子電圧) 及び 5.855 mA/cm² の I_{sc} (短絡電流) を示す。充填率は 29% であり、1.7% の効率を達成した。

【実施例 3】

【0040】

半導体の亜鉛硫化物層の製法

50

亜鉛硫化物層の製造は酢酸亜鉛の存在下でチオアセトアミドを分解することにより実施される。分解はこの場合は、150℃で実施された。図4のx-線回折図は形成されたナノ結晶のZnS相を示す。結晶学的相としては閃亜鉛鉱を特定することができるであろう。反射物の幅がナノメートル範囲における主要(primary)クリスタライトの存在を確認する。

【0041】

このような層に対する適用として、2層のヘテロ接合太陽電池が製造され、その効率はU/I特徴(図5参照)により示された。この方法で製造された太陽電池は920mVの特に高い光電気電圧を示す。

【実施例4】

【0042】

CuGaS₂層の製法

CuGaS₂層の製造のために、31.5mgのCuI、37.9mgのGaCl₃及び64.5mgのチオアセトアミドをピリジンに溶解し、ガラスの支持体に適用する。この層を不活性ガス雰囲気下で200℃で30分間加熱し、それによりCuGaS₂層中で転化が実施される。図6は形成されるナノ結晶性半導体層の回折図を示し、それによりCuGaS₂の特徴を示すピークは29°、48°、49°及び57°に存在する。24°、25.5°、27.5°、42°、46.5°及び50°の鋭角のピークは、完全には反応しなかった少量の抽出物CuIから由来する。ガリウム成分の増加によりこれらの抽出物のピークは排除することができる。

【実施例5】

【0043】

銅鉄硫化物層の製法

実施例4と同様に、銅鉄硫化物層を製造した。これに、ピリジンに溶解した31.5mgのCuI、71.4mgのFeCl₃・6H₂O及び79.3mgのチオアセトアミドを使用した。形成された物質のXRD分析において、銅鉄硫化物を表すピークは29°、34°、53.5°及び57.5°に認めた。ピークの幅は順次、ナノ結晶性銅鉄硫化物の形成を示す。

【実施例6】

【0044】

銀ガリウム硫化物層の製法

ここで、銅原子を他の2価の原子と交換することが第三級硫化物中でも可能であることが示される。この試験で、28.1mgのAgNO₃、37.8mgのGaCl₃及び64.4mgのチオ尿素をピリジンに溶解し、銀ガリウム硫化物層を実施例4と同様に製造した。図7に示される回折図は、銀の豊富な銀ガリウム硫化物層Ag₉GaS₆の形成を確認し、それは19.1°、23.3°、27.3°(二重ピーク)、28.7°(二重ピーク)、33.2°に特徴のピーク及び36.0°と37.5°の間に横たわる7個の反射物を示す。

【0045】

これらの詳細に記載された実験に加えて、多数の他の研究を実施し、そこでは

- 1) 元素Cu、In、Zn及びSに加えて、元素Ag、Cd、Ga、Al、Pb、Hg、Se及びTeもまた使用することができる、
 - 2) チオアセトアミドを除き、以下のS-化合物：元素の硫黄、元素硫黄及び加硫促進剤、チオ尿素、チウラム、硫化水素(hydrogen sulfide)、金属硫化物、複数の硫化水素(hydrogen sulfides)、CS₂、P₂S₅、もまた使用することができる、
 - 3) 金属塩に加えて、アセテートのような有機金属化合物、金属チオカルバミド化合物も使用することができる、
- ことを示すことができると考えられる。

【0046】

10

20

30

40

50

要約すると、本発明に従う方法により、混成太陽電池中及び純粋な無機半導体層中で満足な効率を示す、とりわけナノ結晶形態の半導体層を、エネルギー効率のよい方法で製造することができる。と述べる。ことができる。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】銅インジウム硫化物層のx-線回折図

【図2】無機／有機混成太陽電池の設計

【図3】無機／有機混成太陽電池の電流／電圧の特徴

【図4】ナノ結晶ZnS相のx-線回折図

【図5】ヘテロ接合太陽電池の効率（U/I特徴）

【図6】CuGaS₂ナノ結晶性半導体層のx-線回折図

【図7】銀ガリウム硫化物層のx-線回折図

10

【図1】

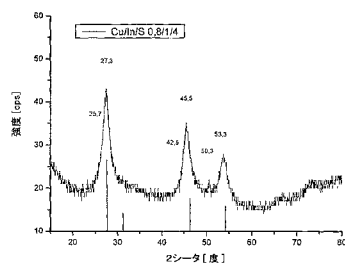


Abb. 1

【図2】

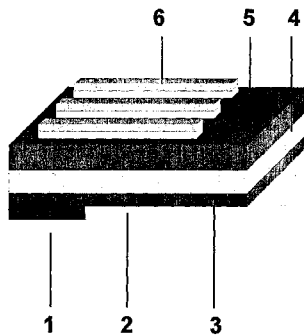


Abb. 2

【図3】

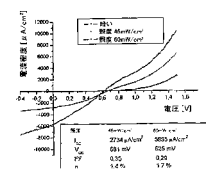


Abb. 3

【図4】

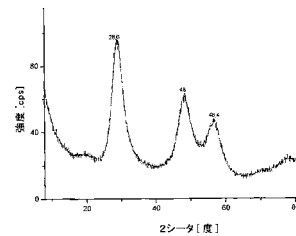


Abb. 4

【図5】

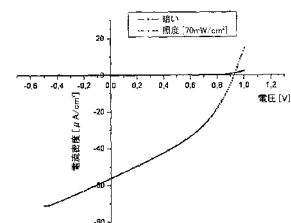


Abb. 5

【図 6】

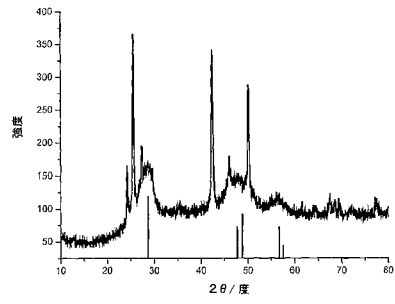


Abb. 6

【図 7】

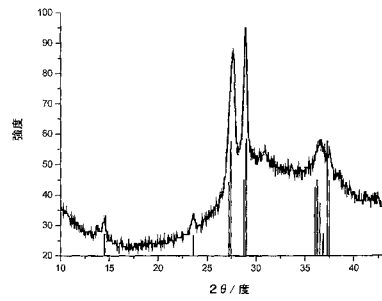


Abb. 7

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2007/000296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L31/032

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, 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	US 2006/024960 A1 (METH JEFFREY S [US] METH JEFFREY SCOTT [US]) 2 February 2006 (2006-02-02) the whole document	1-11
X	WO 03/021648 A (UNIV DELAWARE [US]) 13 March 2003 (2003-03-13) abstract; example 1	1-11
X	WO 2005/106967 A (SOLARONIX SA [CH]; MEYER TOBIAS [CH]; AYODHYA TIWARI [CH]; KAE LIN MARC) 10 November 2005 (2005-11-10) abstract	1-11
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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 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.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 März 2008

Date of mailing of the international search report

13/03/2008

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.nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LE MEUR, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/AT2007/000296

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KAE LIN M ET AL: "Low cost processing of CIGS thin film solar cells" SOLAR ENERGY, PERGAMON PRESS. OXFORD, GB, vol. 77, no. 6, December 2004 (2004-12), pages 749-756, XP004661815 ISSN: 0038-092X abstract	1-11
A	US 2004/103936 A1 (ANDRIESSEN HIERONYMUS [BE]) 3 June 2004 (2004-06-03) paragraph [0033]	1-11
A	GB 971 017 A (NCR CO) 23 September 1964 (1964-09-23) example 1	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/AT2007/000296

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006024960	A1	02-02-2006	NONE
WO 03021648	A	13-03-2003	CA 2458620 A1 13-03-2003 EP 1428250 A1 16-06-2004 US 6537845 B1 25-03-2003
WO 2005106967	A	10-11-2005	AU 2005239161 A1 10-11-2005 CN 101040390 A 19-09-2007 EP 1784871 A1 16-05-2007 KR 20070015604 A 05-02-2007 US 2008044570 A1 21-02-2008
US 2004103936	A1	03-06-2004	NONE
GB 971017	A	23-09-1964	BE 621339 A CH 414569 A 15-06-1966 DE 1421903 A1 07-11-1968 NL 130859 C NL 282696 A US 3148084 A 08-09-1964

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT2007/000296

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L31/032

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/024960 A1 (METH JEFFREY S [US] METH JEFFREY SCOTT [US]) 2. Februar 2006 (2006-02-02) das ganze Dokument	1-11
X	WO 03/021648 A (UNIV DELAWARE [US]) 13. März 2003 (2003-03-13) Zusammenfassung; Beispiel 1	1-11
X	WO 2005/106967 A (SOLARONIX SA [CH]; MEYER TOBIAS [CH]; AYODHYA TIWARI [CH]; KAELIN MARC) 10. November 2005 (2005-11-10) Zusammenfassung	1-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. März 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/03/2008

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

LE MEUR, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT2007/000296

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	KAELIN M ET AL: "Low cost processing of CIGS thin film solar cells" SOLAR ENERGY, PERGAMON PRESS. OXFORD, GB, Bd. 77, Nr. 6, Dezember 2004 (2004-12), Seiten 749-756, XP004661815 ISSN: 0038-092X Zusammenfassung -----	1-11
A	US 2004/103936 A1 (ANDRIESEN HIERONYMUS [BE]) 3. Juni 2004 (2004-06-03) Absatz [0033] -----	1-11
A	GB 971 017 A (NCR CO) 23. September 1964 (1964-09-23) Beispiel 1 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2007/000296

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006024960 A1	02-02-2006	KEINE	
WO 03021648 A	13-03-2003	CA 2458620 A1	13-03-2003
		EP 1428250 A1	16-06-2004
		US 6537845 B1	25-03-2003
WO 2005106967 A	10-11-2005	AU 2005239161 A1	10-11-2005
		CN 101040390 A	19-09-2007
		EP 1784871 A1	16-05-2007
		KR 20070015604 A	05-02-2007
		US 2008044570 A1	21-02-2008
US 2004103936 A1	03-06-2004	KEINE	
GB 971017 A	23-09-1964	BE 621339 A	
		CH 414569 A	15-06-1966
		DE 1421903 A1	07-11-1968
		NL 130859 C	
		NL 282696 A	
		US 3148084 A	08-09-1964

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, 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, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ラス, トマス

オーストリア・アー—8 0 1 0 グラーツ・ハフナーリーゲル 4 3

(72)発明者 プレシנק, アルベルト・ケイ

オーストリア・アー—8 3 0 2 ブルン 2 8

(72)発明者 マイズナー, デイーター

オーストリア・アー—4 6 0 0 ウェルス・ザルツブルガーシュトラッセ 1 6 2

Fターム(参考) 4G002 AA13 AB02 AE05

5F051 AA09 AA10 BA11 CB13 DA07 FA04 GA03