

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Juni 2006 (22.06.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/063893 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 31/18 (2006.01) H01L 21/208 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/055420

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Oktober 2005 (20.10.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 060 737.0
15. Dezember 2004 (15.12.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474
Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHORMANN, An-
dreas [DE/DE]; Burgstrasse 11, 63755 Alzenau (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA AG; Intellectual
Property Management, PATENTE + MARKEN, BAU
1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF SEMICONDUCTING OR PHOTOVOLTAICALLY ACTIVE FILMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HALBLEITENDEN ODER PHOTOVOLTAISCH AKTIVEN
FILMEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a semiconducting or photovoltaically active film by coat-
ing a substrate film with a suspension containing a carrier fluid and nanoscopically small particles of a photovoltaically active or
semiconducting material dispersed in said carrier fluid; by heating the surface of the coated substrate film to a temperature during
a period of time which is sufficient for said nanoscopically small particles to at least partially melt; by cooling the coating below
the crystallization temperature of the photovoltaically active or semiconducting material; and by separating the substrate film. The
invention also relates to films that can be obtained according to said method, and to electronic components and solar cells containing
said films.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines halbleitenden oder photovoltaisch
aktiven Films durch Beschichten einer Substratfolie mit einer Suspension, die eine Trägerflüssigkeit und in dieser Trägerflüssigkeit
dispergierte nanoskopisch kleine Teilchen eines photovoltaisch aktiven oder halbleitenden Materials enthält, flächiges Erwärmen
der beschichteten Substratfolie auf eine Temperatur und für eine Zeitdauer, die ausreicht, um diese nanoskopisch kleinen Teilchen
zumindest teilweise aufzuschmelzen, Abkühlung der Beschichtung unter die Kristallisationstemperatur des photovoltaisch aktiven
oder halbleitenden Materials, und Abtrennen der Substratfolie, sowie durch dieses Verfahren erhältliche Filme, elektronische Bau-
teile und Solarzellen, die diese Filme enthalten.

WO 2006/063893 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HALBLEITENDEN ODER PHOTOVOLTAISCH AKTIVEN FILMEN

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
- 5** Herstellung von dünnen, halbleitenden oder photovoltaisch aktiven Filmen, durch dieses Verfahren erhältliche Filme, sowie elektronische Bauteile, insbesondere Solarzellen, die diese Filme enthalten.
- 10** Photovoltaisch aktive Materialien werden heutzutage in verschiedenen Verfahren hergestellt. Ein bezüglich der Materialausbeute bzw. Geschwindigkeit bevorzugtes Verfahren ist derzeit das Ziehverfahren (EFG). Bei diesem Verfahren wird das photovoltaisch aktive Material aus einer Schmelze gezogen.
- 15** Bei dem EFG-Verfahren können derzeit minimale Dicken von 280 µm erreicht werden. Neben den nach wie vor zu großen Dicken ist ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens, dass die gezogenen Materialien durch den Ziehprozess in hohem Maße uneben sind, was Probleme hinsichtlich des weiteren Prozesses,
- 20** wie zum Beispiel der Bedruckung und der Leistungsfähigkeit der damit hergestellten Bauteile nach sich zieht. Bei einem anderen Verfahren, dem RGS-Foliengießen, wird das photovoltaisch aktive Material auf ein umlaufendes Substratband gegossen. Dieses zieht jedoch das Problem nach
- 25** sich, dass das Substratband leicht beschädigt werden kann und unregelmäßigen Verschleiß aufweist.

- DE 199 040 82 A1 offenbart ein Verfahren, bei dem polymere organische Materialien mit einer Suspension aus nanoskaligem
- 30** Cadmiumtellurid (CdTe) beschichtet werden. Geeignete Beschichtungsmethoden sind zum Beispiel Gießen und Rakeln. Das Material wird anschließend lasergepulsten Plasma-Entladungen ausgesetzt, mittels derer die Schicht punktförmig aufgeheizt, das CdTe lokal aufgeschmolzen und durch plasmainduzierte

Druckstöße verdichtet wird.

Dieses Verfahren hat zum Nachteil, dass für das präzise Abrastern der Fläche ein hoher apparativer Aufwand und eine
5 genaue Prozesssteuerung vonnöten sind. Weil der dünne Film auf dem Substrat nur aus durch den Laserbeschuss erzeugten punktförmigen Stücken zusammengesetzt wird, hat dies eine für den Wirkungsgrad eines photovoltaisch aktiven Elements nachteilige geringe Längenausdehnung der Kristalle zur Folge.
10 Ungünstig hohe Dickenabweichungen und große Mittenrauwerte beeinträchtigen zudem die Qualität daraus zusammengesetzter elektronischer Bauteile.

Die Aufgabe besteht deshalb darin, ein Verfahren zur Verfügung
15 zu stellen, welches mit geringem apparativen Aufwand und einfacher Prozesssteuerung die rasche Herstellung großflächiger, dünner, photovoltaisch aktiver oder halbleitender Filme mit verbesserten Eigenschaften, wie z.B. hohen Wirkungsgraden, geringen Dickenabweichungen und geringen
20 Mittenrauwerten erlaubt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines halbleitenden oder photovoltaisch aktiven Films durch

- 25 (A) Beschichten einer Substratfolie mit einer Suspension, enthaltend eine Trägerflüssigkeit und in dieser dispergierte nanoskopisch kleine Teilchen eines photovoltaisch aktiven oder halbleitenden Materials,
(B) flächiges Erwärmen der beschichteten Substratfolie auf eine Temperatur und für eine Zeitdauer, die
30 ausreicht, um diese nanoskopisch kleinen Teilchen zumindest teilweise aufzuschmelzen,
(C) Abkühlung der Beschichtung unter die Kristallisationstemperatur des photovoltaisch aktiven

oder halbleitenden Materials, und
(D) Abtrennen der Substratfolie.

Es wurde nun überraschend festgestellt, dass mit Hilfe des
5 erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem einfachen,
vergleichsweise kostengünstigen Verfahren Halbleiterfilme bzw.
photovoltaisch aktive Filme in extrem kleinen Dicken und hoher
Qualität hergestellt werden können.

Somit ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch ein
10 halbleitender oder photovoltaisch aktiver Film, der nach dem
erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist. Dieser Film weist
eine Dicke von höchstens 50 μm , vorzugsweise höchstens 20 μm
und besonders bevorzugt von höchstens 5 μm auf. Der Film kann
in entsprechende elektronische Bauteile eingebracht werden und
15 wird ganz besonders bevorzugt in Solarzellen eingesetzt.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung ebenfalls eine
Solarzelle, die den erfindungsgemäßen photovoltaisch aktiven
Film enthält.

20

Im Folgenden wird nun die vorliegende Erfindung im Detail
beschrieben.

Ein wesentlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung,
25 insbesondere im Vergleich zu dem in DE 199 040 82 A1
beschriebenen Verfahren liegt in der deutlich verbesserten
Prozessökonomie. Ein wesentlicher Nachteil, der nach wie vor
die Nutzung der Sonnenenergie unattraktiv macht, sind die
hohen Herstellungskosten von Solarzellen. Das erfindungsgemäße
30 Verfahren ermöglicht es nun, gegenüber dem bisher bekannten
Stand der Technik photovoltaisch aktive Filme wesentlich
billiger herzustellen und dabei noch wesentliche
Produkteigenschaften des Films zu verbessern.

Ein wesentlicher Kostenfaktor für die Herstellung einer Solarzelle ist zum einen, große Flächen mit relativ wenig Material zu schaffen, d.h. möglichst dünne photovoltaisch aktive Filme zu erzeugen. Ausgehend von nanoskopisch kleinen Halbleiter- oder photovoltaisch aktiven Teilchen muss ein polykristalliner Film erzeugt werden, um die gewünschte Aktivität zu erreichen. In DE 199 040 82 wird dieser Kristallisationsprozess durch lasergepulste Plasmaentladungen, die die Schicht punktförmig aufheizen und aufschmelzen, erreicht. Um einen homogenen kristallinen Film nach diesem Verfahren herzustellen, muss die gesamte Fläche punktgenau abgerastert werden, was neben dem prinzipiellen apparativen Aufwand auch extrem zeitaufwendig ist. Somit ist in dem Gesamtherstellungsverfahren nach diesem Stand der Technik die Ausbildung des polykristallinen Films der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Beschichtung in Schritt (A) des Verfahrens kontinuierlich, semikontinuierlich oder absatzweise mit den üblichen Verfahren durchgeführt werden. Für eine vollflächige Beschichtung des Substrats kommen z.B. Verfahren wie Rakelauftrag, Bladebeschichtung, Gießen und ähnliche, im Stand der Technik bekannte Verfahren in Frage. Ist es dagegen beabsichtigt, die Suspension der nanoskopisch kleinen Teilchen in strukturierter Form aufzubringen, können alle üblichen Druckverfahren, wie z.B. Siebdruck, eingesetzt werden.

In einer für die Gesamtprozessökonomie besonders bevorzugten Ausführungsform liegt das Substrat in Form eines aufgerollten Bandes vor, das in einem kontinuierlichen Prozess mit einem oben beschriebenen Verfahren beschichtet wird und danach das

beschichtete Substrat wieder aufgerollt wird.

Alternativ kann das beschichtete kontinuierliche Substratband auch in Blätter der gewünschten Größe für den photovoltaisch
5 aktiven Film geschnitten werden, wobei dann diese Blätter gestapelt werden können.

Alternativ können auch bereits auf die entsprechende Größe vorgeschchnittene Substratbögen beschichtet werden.

10

Da die Substratfolie zusammen mit der Beschichtung erwärmt werden kann, liegt ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, dass alle üblichen Einrichtungen, insbesondere Öfen und Strahlungsheizer zur
15 Erwärmung des Substrats gemäß Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können. Hierbei können übliche Umluftöfen, Strahlungsöfen, z.B. mit Infrarotstrahlen oder auch übliche schamottgeheizte Öfen, wie z.B. Muffelöfen verwendet werden. Insbesondere werden keine
20 Laser verwendet. Daraus ergibt sich bereits, dass der apparative Aufwand bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gegenüber dem Stand der Technik deutlich reduziert ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren in
25 einer inerten Atmosphäre, z.B. unter Edelgasatmosphäre, durchgeführt.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass die oben gemäß den bevorzugten Ausführungsverfahren beschriebenen Rollen an
30 beschichtetem Substrat bzw. Stapel an beschichteten Substratbögen als Ganzes dem Erwärmungsschritt B) gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens unterzogen werden können. Somit kann also der Materialdurchsatz pro Zeiteinheit gegenüber dem

Verfahren des Standes der Technik um Größenordnungen gesteigert werden.

Neben den rein verfahrensökonomischen Vorteilen gegenüber des
5 Standes der Technik führt aber das erfindungsgemäße Verfahren
auch zu verbesserten Produkten. Ein wesentlicher Vorteil des
erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass die Abkühlung
der beschichteten und in Schritt (B) erwärmten Substratfolie
sehr genau gesteuert werden kann. Bei der Ausführungsform, in
10 der die beschichtete Substratfolie aufgerollt wird und die
Rolle in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens erwärmt
wird, kann vorzugsweise in Schritt (C) ein Temperaturfeld
gebildet werden, dass die aufgerollte Substratfolie von einer
Seitenfläche ausgehend entweder in axialer oder radialer
15 Richtung abkühlt. Alternativ im Fall der gestapelten
Substratfolien kann in Schritt (C) ein Temperaturfeld gebildet
werden, dessen Gradient parallel oder senkrecht zu den
Flächennormalen der gestapelten Substratfolien liegt und von
einer Seitenfläche ausgehend von den gestapelten
20 Substratfolien in einer definierten Geschwindigkeit
durchlaufen wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl die für die
Abkühlung benötigten Temperaturgradienten örtlich sehr genau
25 definiert werden, wie auch die Abkühlraten genau eingestellt
werden. Somit kann im Vergleich zum oben diskutierten Stand
der Technik der Kristallisationsprozess zur Ausbildung der
polykristallinen Folie sehr genau gesteuert werden. Darüber
hinaus können aufgrund des um Größenordnung gesteigerten
30 Materialdurchsatzes bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, bei
trotzdem deutlich gesteigertem Materialdurchsatz, wesentlich
längere Abkühlzeiten verwendet werden.

Somit ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren überraschenderweise nicht nur eine deutlich verbesserte Prozessökonomie, sondern es werden auch sehr dünne Halbleiter- bzw. photovoltaisch aktive Filme ausgebildet, die eine
5 polykristalline Struktur mit vergleichsweise großen Kristallitgrößen aufweisen. So können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Kristallitgrößen von mindestens 100 μm , vorzugsweise mindestens 1.000 μm Längenausdehnung in der Ebene des Films erzeugt werden.

10

In dem Beschichtungsschritt (A) wird eine Suspension der nanoskaligen Teilchen in einer Trägerflüssigkeit aufgetragen. Hierbei wird der Feststoffgehalt der Suspension, abgestimmt auf das jeweilige Auftragsverfahren, möglichst hoch
15 gewählt, um im Laufe des Prozesses möglichst wenig Trägerflüssigkeit verdampfen zu müssen. Der Feststoffgehalt der Suspension beträgt daher in Abhängigkeit der praktischen Beschränkungen des jeweilig ausgewählten Auftragsverfahrens vorzugsweise mindestens 50 Gewichtsprozent und besonders
20 bevorzugt mindestens 70 Gewichtsprozent.

Als Trägerflüssigkeit kann jede Trägerflüssigkeit verwendet werden, die sich inert gegenüber der Substratfolie und dem halbleitenden bzw. photovoltaisch aktiven Material verhält.

25

Insbesondere muss die Trägerflüssigkeit möglichst rückstandsfrei und einfach aus dem beschichteten Film entfernt werden können. Als besonders geeignet haben sich daher organische Lösungsmittel erwiesen, besonders solche, die frei von Sauerstoff- und Stickstoffatomen sind, um die Gefahr der
30 Dotierung des Halbleiter- bzw. photovoltaisch aktiven Films mit diesen Elementen ausschließen zu können.

Weiterhin sollte die Substratfolie durch das verwendete

Lösungsmittel gut benetzbar sein. Daher sind aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe als Trägerflüssigkeit bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist Toluol.

5 Die Trägerflüssigkeit kann je nach gewählter Prozessführung bereits während des Beschichtungsverfahrens (A) zumindest teilweise ausgetrieben werden, z.B. durch das Leiten eines Inertgasstroms über das bereits beschichtete Substrat, oder kann während des Aufheizens in Schritt (B) des **10** erfindungsgemäßen Verfahrens ausgetrieben werden. Alternativ kann auch insbesondere bei Suspensionen mit relativ niedrigem Festkörpergehalt ein Trocknungsschritt zwischen Schritt (A) und Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingefügt werden. Die Trocknung kann nach allen üblichen Methoden **15** durchgeführt werden; es ist lediglich darauf zu achten, dass die Homogenität des getrockneten Films nicht beeinträchtigt wird, d.h. schlagartiges Verdampfen der Trägerflüssigkeit, was z.B. zur Kraterbildung führen kann, ist zu vermeiden. Zum Beispiel kann die beschichtete Substratfolie in einem **20** kontinuierlichen Prozess unter einem Infrarotstrahler vor der Durchführung weiterer Prozessschritte durchgeführt werden. Verdampfen der Trägerflüssigkeit kann auch durch Anlegen eines leichten Vakuums unterstützt werden. Drücke zwischen 300 und 800 hPa sind geeignet.

25

Die Beschichtung auf der Substratfolie weist in der Regel bei geeigneter Auswahl des Beschichtungsverfahrens schon eine hervorragende Glätte auf. Sollte aber eine weitere Verbesserung der Glätte erwünscht sein, kann das beschichtete **30** Substrat in einem gesonderten Schritt geglättet werden, z.B. indem man die beschichtete Substratfolie über einen Kalandrier laufen lässt. Dabei ist allerdings zu beachten, dass sich die Kontaktfläche inert gegenüber dem Halbleitermaterial bzw. dem

photovoltaisch aktiven Material verhält, insbesondere keine unerwünschte Dotierung unter den gewählten Prozessbedingungen stattfindet.

- 5** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden der Trocken- und Glättschritt mit einander kombiniert, indem die Substratfolie mit der noch feuchten Beschichtung über eine beheizte Walze laufen gelassen wird, wodurch gleichzeitig die Beschichtung geglättet und die Trägerflüssigkeit weitgehend
- 10** ausgetrieben wird. Hierdurch wird auch gewährleistet, dass die gewünschte Homogenität des Filmes durch das Verdampfen der Trägerflüssigkeit nicht beeinträchtigt wird. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können daher Halbleiterfilme bzw. photovoltaisch aktive Filme mit einer Dickenabweichung des
- 15** Films unter 10 Prozent, bevorzugt unter 5 Prozent, besonders bevorzugt unter 2 Prozent und mit einem arithmetischen Mittelrauwert unter 0,63 μm , vorzugsweise unter 0,032 μm und ganz besonders bevorzugt unter 0,01 μm erzeugt werden.
- 20** Die Schichtdicke des resultierenden halbleitenden oder photovoltaisch aktiven dünnen Films beträgt vorzugsweise höchstens 250 μm , besonders bevorzugt höchstens 50 μm , ganz besonders bevorzugt höchstens 20 μm und am meisten bevorzugt höchstens 5 μm .
- 25**
- In dem erfindungsgemäßen Verfahren können alle bekannten Halbleitermaterialien bzw. photovoltaisch aktive Materialien eingesetzt werden, die in Form von Nanoteilchen zugänglich sind. Der mittlere Durchmesser d_{50} der nanoskopisch kleinen
- 30** Teilchen beträgt vorzugsweise 5 nm bis 500 nm, besonders bevorzugt 10 nm bis 200 nm, ganz besonders bevorzugt 20 nm bis 100 nm und am meisten bevorzugt von 40 nm bis 70 nm.

Besonders bevorzugte photovoltaisch aktive Materialien sind Silicium, Cadmiumtellurid, Kupfersulfid, Cadmiumsulfid, Cu(In, Ga)Se₂ oder mit einem photovoltaisch aktiven Material beschichtetes Metalloxid.

- 5** Aus Gründen der einfachen Herstellung von nanoskaligen Teilchen und des hohen Wirkungsgrads und aus Kostengründen ist Silicium ein besonders bevorzugtes Material.

Bei der Auswahl des Trägerfolienmaterials sollten vorzugsweise
10 verschiedene Kriterien beachtet werden.

Zum einen sollte das Material bei der in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens erreichten Temperatur sowohl chemisch als auch thermisch beständig sein. Insbesondere
15 sollte die Schmelztemperatur des Substratmaterials oberhalb der Schmelztemperatur der nanoskopisch kleinen Teilchen, vorzugsweise mindestens 20 °C oberhalb der Schmelztemperatur der nanoskopisch kleinen Teilchen, sein. Weiterhin sollte das Substrat flexibel sein und als möglichst dünne Substratfolie
20 herstellbar sein.

Als besonders geeignet haben sich Dicken für die Substratfolie von höchstens 1 mm, bevorzugt höchstens 0,5 mm und besonders bevorzugt von höchstens 0,2 mm erwiesen. Die Dicken in diesen
25 Bereichen sind aus prozessökonomischen Gründen vorteilhaft, da dann die mit dem photovoltaisch aktiven Film mit aufgeheizte Substratfolie besonders dünn ist und somit weniger Energie für deren Aufheizung eingesetzt werden muss und darüber hinaus der Materialdurchsatz an Halbleiter- bzw. photovoltaisch aktivem
30 Film bei vorgegebener Ofengröße in dem Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens gesteigert werden kann. Vorzugsweise ist das Trägermaterial so auszuwählen, dass bei den oben beschriebenen vorgegebenen Foliendicken noch

ausreichend mechanische Stabilität für den Herstellungsprozess gegeben ist.

- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden
- 5** Erfindung hat das Material für die Substratfolie eine geringere thermische Leitfähigkeit als das Halbleiter- bzw. photovoltaisch aktive Material. Dadurch kann der Abkühlvorgang in Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens, bezogen auf den halbleitenden bzw. photovoltaisch aktiven Film besonders
- 10** genau gesteuert werden, um einen polykristallinen Film mit besonders großen Kristalliten zu erzeugen. Weiterhin hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass, wenn die thermische Leitfähigkeit des Substratmaterials geringer ist als die des Halbleiter- bzw. photovoltaisch aktiven Materials und/oder
- 15** beide Materialien eine unterschiedliche Wärmeausdehnung aufweisen, der halbleitende bzw. photovoltaisch aktive polykristalline Film sich besonders leicht von der Substratfolie lösen lässt. Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn das ausgewählte Substratmaterial sich leicht von der
- 20** Suspension der nanoskaligen Teilchen in der Trägerflüssigkeit benetzen lässt, so dass im Beschichtungsschritt ein möglichst homogener Suspensionsfilm auf der Substratfolie ausgebildet werden kann.
- 25** Ein besonders bevorzugtes Material für die Substratfolie ist Graphit.

- Alle oben beschriebenen Kriterien für eine vorteilhafte Auswahl der Substratfolie sind für die Kombination von
- 30** Silicium als halbleitendes bzw. photovoltaisch aktives Material mit Graphit als Material für die Substratfolie erfüllt. Besonders bevorzugt wird hierbei zur Ausbildung der Suspension ein aliphatisches oder aromatisches Lösungsmittel

als Trägerflüssigkeit verwendet, wobei Toluol besonders bevorzugt ist.

Nach Abkühlen des beschichteten Substrats auf
5 Umgebungstemperatur wird der halbleitende bzw. photovoltaisch aktive mikrokristalline Film von der Substratfolie getrennt, die dann wieder in den Prozess zurückgeführt werden kann.

Somit ist es auch vorteilhaft, wenn das Material für die
10 Substratfolie ausreichend mechanisch stabil ist, um eine mehrfache Verwendung in dem erfindungsgemäßen Prozess zu gewährleisten. Dies erhöht die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Prozesses wesentlich.

15 Der erfindungsgemäße halbleitende bzw. photovoltaisch aktive mikrokristalline Film kann, falls erforderlich, auf die gewünschte Größe geschnitten werden und in üblicher Weise in die gewünschten elektronischen Bauteile eingebracht werden. Die erfindungsgemäßen Filme eignen sich dabei besonders für
20 die Herstellung von Solarzellen, weil gemäß der vorliegenden Erfindung diese Filme in extrem kleinen Dicken mit verbesserten Materialeigenschaften wie Dickenabweichung und Rauigkeit der Filme und insbesondere mit großen Kristallitgrößen in der Ebene des Films sehr kostengünstig
25 hergestellt werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines halbleitenden oder photovoltaisch aktiven Films durch
 - 5 (A) Beschichten einer Substratfolie mit einer Suspension, enthaltend eine Trägerflüssigkeit und in der Trägerflüssigkeit dispergierte nanoskopisch kleine Teilchen eines photovoltaisch aktiven oder halbleitenden Materials,
 - 10 (B) flächiges Erwärmen der beschichteten Substratfolie auf eine Temperatur und für eine Zeitdauer, die ausreicht, um diese nanoskopisch kleinen Teilchen zumindest teilweise aufzuschmelzen,
 - 15 (C) Abkühlung der Beschichtung unter die Kristallisationstemperatur des photovoltaisch aktiven oder halbleitenden Materials, und
 - (D) Abtrennen der Substratfolie.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei nach der Beschichtung der Substratfolie mit der Suspension und vor dem zumindest teilweisen Aufschmelzen der nanoskopisch kleinen Teilchen die Trägerflüssigkeit entfernt und ein kontinuierlicher Film aus nanoskopisch kleinen Teilchen gebildet wird.
- 25 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung der Substratfolie vor dem zumindest teilweisen Aufschmelzen der nanoskopisch kleinen Teilchen geglättet wird.
- 30 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei nach dem Abtrennen der Substratfolie diese in den Prozess zurückgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Substratfolie ganzflächig beschichtet oder auf definierten Bereichen bedruckt wird.
- 5** 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Substratfolie ein kontinuierliches Band oder ein Bogen ist.
- 10** 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Substratfolie eine Dicke von höchstens 1 mm, bevorzugt eine Dicke von höchstens 0,5 mm, besonders bevorzugt eine Dicke von höchstens 0,2 mm aufweist.
- 15** 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die beschichtete Substratfolie vor Schritt (B) aufgerollt wird.
- 20** 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei vor Schritt (B) die Substratfolie geschnitten wird und die einzelnen Blätter gestapelt werden.
- 25** 10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei in Schritt (C) ein Temperaturfeld gebildet wird, das die aufgerollte Substratfolie von einer Seitenfläche ausgehend in axialer oder radialer Richtung abkühlt.
- 30** 11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei in Schritt (C) ein Temperaturfeld gebildet wird, dessen Gradient parallel oder senkrecht zu den Flächennormalen der gestapelten Substratfolien liegt und von einer Seitenfläche ausgehend von den gestapelten Substratfolien in einer definierten Geschwindigkeit durchlaufen wird.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das

photovoltaisch aktive Material ausgewählt ist aus Si, CdTe, CuS, CdS, Cu(In, Ga)Se₂, photovoltaisch aktiver Farbstoff.

- 5** 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der mittlere Durchmesser $d_{50\%}$ der nanoskopisch kleinen Teilchen zwischen 5 nm und 500 nm, bevorzugt zwischen 40 nm und 70 nm liegt.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das
10 photovoltaisch aktive Material Si enthält.
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Wärmeleitfähigkeit der Substratfolie kleiner ist, als die Wärmeleitfähigkeit des photovoltaisch aktiven Materials.
15
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Schmelztemperatur des Substrates mindestens 20 °C oberhalb der Schmelztemperatur des halbleitenden oder photovoltaisch aktiven Materials liegt.
20
17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Substratfolie Graphit enthält.
18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die
25 Trägerflüssigkeit eine organische Lösungsmittel enthält.
19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen.
30
20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der halbleitende oder photovoltaisch aktive dünne Film in inerter Atmosphäre hergestellt wird.

21. Halbleitender oder photovoltaisch aktiver Film, erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 20.
- 5** 22. Halbleitender oder photovoltaisch aktiver Film nach Anspruch 21 mit einer Dicke von höchstens 250 μm , bevorzugt höchstens 50 μm , besonders bevorzugt höchstens 20 μm , ganz besonders bevorzugt höchstens 5 μm .
- 10** 23. Halbleitender oder photovoltaisch aktiver Film nach Anspruch 21 oder 22 mit einer Längsausdehnung der Kristallite in der Ebene des Films von mindestens 100 μm , bevorzugt mindestens 1.000 μm .
- 15** 24. Halbleitender oder photovoltaisch aktiver Film nach einem der Ansprüche 21 bis 23, wobei die Dickenabweichung des Films unter 10%, bevorzugt unter 5%, besonders bevorzugt unter 2% liegt und der arithmetische Mittenrauwert des dünnen Films unter 0,63 μm , bevorzugt unter 0,032 μm , besonders bevorzugt unter 0,01 μm liegt.
- 20**
25. Elektronisches Bauteil, enthaltend den halbleitenden oder photovoltaisch aktiven Film nach einem der Ansprüche 21 bis 24.
- 25** 26. Solarzelle, enthaltend das elektronische Bauteil nach Anspruch 25.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/055420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L31/18 H01L21/208		
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, WPI Data, PAJ, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 491 114 A (GOLDSTEIN ET AL) 13 February 1996 (1996-02-13) the whole document	1-26
X	US 5 262 357 A (ALIVISATOS ET AL) 16 November 1993 (1993-11-16) the whole document	1-26
A	US 5 711 803 A (PEHNT ET AL) 27 January 1998 (1998-01-27) the whole document	1-26
A	EP 0 948 004 A (AKZO NOBEL N.V) 6 October 1999 (1999-10-06) abstract	1
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier 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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">31 January 2006</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">13/02/2006</p>	
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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Le Meur, M-A</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/055420

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/040627 A (HEWLETT-PACKARD COMPANY; COLFER, PAUL; BYRNE, LORRAINE; CAHILL, EUGENE) 13 May 2004 (2004-05-13) page 29, line 9 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2005/055420

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5491114	A	13-02-1996 WO 9526044 A1	28-09-1995
US 5262357	A	16-11-1993 NONE	
US 5711803	A	27-01-1998 AU 7369896 A IN 189239 A1 US 6126740 A WO 9712082 A1 ZA 9608080 A	17-04-1997 11-01-2003 03-10-2000 03-04-1997 21-04-1997
EP 0948004	A	06-10-1999 AT 248429 T AU 741400 B2 AU 2934799 A CA 2325729 A1 CN 1297568 A DE 69910751 D1 DE 69910751 T2 WO 9949483 A1 ES 2205789 T3 JP 2002508573 T PT 1066642 T US 6613598 B1 ZA 200005074 A	15-09-2003 29-11-2001 18-10-1999 30-09-1999 30-05-2001 02-10-2003 08-07-2004 30-09-1999 01-05-2004 19-03-2002 30-01-2004 02-09-2003 21-12-2001
WO 2004040627	A	13-05-2004 AU 2003301702 A1 EP 1563531 A2	25-05-2004 17-08-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/055420

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES H01L31/18 H01L21/208		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes 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, WPI Data, PAJ, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 491 114 A (GOLDSTEIN ET AL) 13. Februar 1996 (1996-02-13) das ganze Dokument -----	1-26
X	US 5 262 357 A (ALIVISATOS ET AL) 16. November 1993 (1993-11-16) das ganze Dokument -----	1-26
A	US 5 711 803 A (PEHNT ET AL) 27. Januar 1998 (1998-01-27) das ganze Dokument -----	1-26
A	EP 0 948 004 A (AKZO NOBEL N.V) 6. Oktober 1999 (1999-10-06) Zusammenfassung -----	1
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 31. Januar 2006		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 13/02/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Le Meur, M-A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/055420

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2004/040627 A (HEWLETT-PACKARD COMPANY; COLFER, PAUL; BYRNE, LORRAINE; CAHILL, EUGENE) 13. Mai 2004 (2004-05-13) Seite 29, Zeile 9 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/055420

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5491114	A	13-02-1996	WO 9526044 A1	28-09-1995
US 5262357	A	16-11-1993	KEINE	
US 5711803	A	27-01-1998	AU 7369896 A	17-04-1997
			IN 189239 A1	11-01-2003
			US 6126740 A	03-10-2000
			WO 9712082 A1	03-04-1997
			ZA 9608080 A	21-04-1997
EP 0948004	A	06-10-1999	AT 248429 T	15-09-2003
			AU 741400 B2	29-11-2001
			AU 2934799 A	18-10-1999
			CA 2325729 A1	30-09-1999
			CN 1297568 A	30-05-2001
			DE 69910751 D1	02-10-2003
			DE 69910751 T2	08-07-2004
			WO 9949483 A1	30-09-1999
			ES 2205789 T3	01-05-2004
			JP 2002508573 T	19-03-2002
			PT 1066642 T	30-01-2004
			US 6613598 B1	02-09-2003
			ZA 200005074 A	21-12-2001
WO 2004040627	A	13-05-2004	AU 2003301702 A1	25-05-2004
			EP 1563531 A2	17-08-2005