



(10) **DE 10 2011 121 798 B4** 2013.08.29

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 121 798.7**

(22) Anmeldetag: **21.12.2011**

(43) Offenlegungstag: **27.06.2013**

(45) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: **29.08.2013**

(51) Int Cl.: **C25D 3/56 (2012.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**Umicore Galvanotechnik GmbH, 73525,
Schwäbisch Gmünd, DE**

(72) Erfinder:

**Bronder, Klaus, 73116, Wäscheneuren, DE;
Manz, Uwe, 73563, Mögglingen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US	6 416 571	B1
US	2001 / 0 014 407	A1
US	2010 / 0 147 696	A1
EP	0 790 332	B1
EP	1 146 148	B1
EP	2 037 006	B1
EP	2 116 634	B1
WO	2009/ 109 271	A2
JP	H10- 102 278	A

(54) Bezeichnung: **Elektrolyt und Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Cu-Zn-Sn-Legierungsschichten und Verfahren zur Herstellung einer Dünnschichtsolarzelle**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen cyanidfreien, pyrophosphatfreien und phosphorsäurefreien Elektrolyten und ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung einer ternären Legierung aus den Elementen Kupfer, Zinn und Zink. Der Elektrolyt bzw. das Verfahren zeichnet sich dabei dadurch aus, dass neben Zink-II-Ionen und Stannatanionen auch Kupfer-Ionen im eingesetzten Elektrolyten vorhanden sind. Die Kupfer- und Zinkionen stehen in einem bestimmten molaren Verhältnis zueinander.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen cyanidfreien, pyrophosphatfreien und phosphonsäurefreien Elektrolyten und ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung einer ternären Legierung aus den Elementen Kupfer, Zinn und Zink. Der Elektrolyt bzw. das Verfahren zeichnet sich dabei dadurch aus, dass neben Zink-II-Ionen und Stannatanionen auch Kupfer-Ionen im eingesetzten Elektrolyten vorhanden sind. Die Kupfer- und Zinkionen stehen in einem bestimmten molaren Verhältnis zueinander.

[0002] Die elektrolytische Abscheidung von Messing (Cu-Zn-Legierung) und Bronzen (Cu-Sn-Legierung) auf Gebrauchs- oder Dekorgütern ist hinlänglich bekannt. Sie dienen unter anderem als Ersatz für nickelhaltige Veredelungsschichten und werden zum Beispiel in galvanischen Trommel- oder Gestellbeschichtungsverfahren kostengünstig auf entsprechende Substrate aufgebracht.

[0003] Bei der Erzeugung von Messing- und Bronzeschichten für die Elektronikindustrie sind die Lötbarkeit der resultierenden Schicht und gegebenenfalls ihre mechanische Haftfestigkeit die entscheidenden Eigenschaften der zu erzeugenden Schicht. Das Aussehen der Schichten ist für die Anwendung in diesem Bereich in der Regel weniger bedeutsam als ihre Funktionalität. Für die Erzeugung von Bronze- oder Messingschichten auf Gebrauchsgütern ist dagegen die dekorative Wirkung neben der langen Haltbarkeit der Schicht bei möglichst unverändertem Aussehen der wesentliche Zielparame-ter.

[0004] Zur Herstellung von Messing- oder Bronzeschichten sind – neben den konventionellen Verfahren unter Verwendung von Cyanid-haltigen und somit hochtoxischen, alkalischen Bädern – verschiedene galvanische Verfahren bekannt, die sich entsprechend der Zusammensetzung ihrer Elektrolyte meist einer von zweien im Stand der Technik zu beobachtenden Hauptgruppen zuordnen lassen: Verfahren unter Verwendung von Organo-sulfonsäure-basierten Elektrolyten oder Verfahren unter Verwendung von Diphosphorsäure(Pyrophosphorsäure)- oder Phosphonsäure-basierten Bädern.

[0005] Cyanidfreie elektrolytische Bäder zur Abscheidung von Messingsschichten finden sich zum Beispiel in der EP 790332A1. Dort wird neben dem Kupfer und Zink, welche als Pyrophosphatsalze dem Elektrolyten zugegeben werden können, auch weiterhin Metallpolyphosphate dem Elektrolyten zugesetzt. Als Metallpolyphosphat kommt auch ein Pyrophosphatsalz des Natriums, Kaliums, Magnesiums oder Kalziums in Frage. Nicht beschrieben ist hier die Abscheidung von Kupfer-Zinn-Schichten.

[0006] Die EP 1146148A2 beschreibt einen Cyanid-freien Kupfer-Zinn-Elektrolyten, der neben dem Reaktionsprodukt eines Amins und eines Epichlorhydrins im Molverhältnis von 1:1 auch ein kationisches Tensid enthält. Das Amin kann Hexamethylentetramin sein. Auch die JP 10102278A und die US 6416571B1 beschreiben Bäder zur Abscheidung von Kupfer-Zinn-Legierungen. Cyanidfreie elektrolytische Bäder zur Abscheidung von Bronzeschichten sind ebenfalls hinlänglich bekannt. So wird zum Beispiel in der WO 2009109271A2 davon berichtet, dass Kupfer und Zinn zusammen aus entsprechenden Bädern abgeschieden werden können, welche einen großen Überschuss an Pyrophosphationen aufweisen. All diesen Lehren ist gemein, dass hier ausschließlich die Abscheidung von Bronzen also Kupfer-Zinn-Legierungen offenbart wird.

[0007] Die Abscheidung einer ternären Legierung bestehend aus Kupfer, Zinn und Zink aus einem cyanidfreien Elektrolyten ist zum Beispiel in der EP 2116634A1 erläutert. Dort wird neben einer hohen Konzentration an Pyrophosphatanionen im Elektrolyten auch ein spezielles Umsetzungsprodukt aus Hexamethylentetraminen und Epichlorhydrin bei einem fast neutralen pH-Wert des Elektrolyten eingesetzt. Die US 20010014407 A1 erwähnt beiläufig die Abscheidung einer ternären Legierung aus Cu/Sn/Zn auf Kupferoberflächen als Korrosionsschutz. Aus dem pyrophosphathaltigen Elektrolyten werden rel. Zinn-arme Legierungen erhalten.

[0008] Aus der US 20100147696 A1 ist bekannt, Cu-Zn-Sn-Legierungen aus Phosphonsäure-haltigen Elektrolyten abzuscheiden. Die hier beschriebenen Abscheidungen ergeben weiße Überzüge, welche allerdings relative arm an Zinn sind.

[0009] Ein cyanidfreier Elektrolyt zur Abscheidung von ternären Kupfer-Zinn-Legierungen wird in Thin Solid Films, 517 (2009) 2511–2514 beschrieben. Hier wird aus einem alkalischen Elektrolyten mit den Metallen Kupfer in der Oxidationsstufe +2, Zinn in der Oxidationsstufe +2 und Zinn in der Oxidationsstufe +4 eine nicht näher definierte Schicht abgeschieden. Der hier beschriebene Elektrolyt soll einen 10-fachen Überschuss an Zinn enthalten und lediglich zu kupferarmen Abscheidungen führen.

[0010] In der EP 2037006A2 wird die elektrolytische Abscheidung von Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen in einem ganz bestimmten Atomverhältnis zueinander beschrieben. Die abgeschiedenen Schichten weisen eine Zusammensetzung auf, welche nahe an der Formel Cu_2ZnSn liegen soll. Die so erhaltenen Schichten können als Grundlage für die Erzeugung von Kesterit (CZTS oder $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$) dienen, welches ein aussichtsreiches Material zur Herstellung fotovoltaisch aktiver Module darstellt (Solar Energy Materials & Solar Cells 2011, 95, 2136–2140; Chemical Physics Letters 2011, 501, 619–622).

[0011] Ein Herstellungsprozess für derartige Module geht dabei davon aus, dass eine entsprechend hergestellte Cu_2ZnSn -Schicht nachträglich durch Umsetzung mit Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen bei erhöhten Temperaturen in die entsprechende Kesterit-Phase überführt wird (so z. B.: Thin Solid Films 2009, 517, 2465–2468). Eine derartige Prozedur ist in der EP 2037006A2 ebenfalls angesprochen. Dort werden die speziellen elektrolytisch hergestellten Cu_2ZnSn -Abscheidungen aus einem Elektrolyten erhalten, dem bestimmte disubstituierte Benzolderivate zugesetzt sind. Die Kupfer- und Zink-Ionen können dem Elektrolyten als Pyrophosphate beigegeben werden. Das Zinn kommt bevorzugt als Stannat zum Einsatz.

[0012] Den beschriebenen Elektrolyten zur Abscheidung der ternären Legierung aus Kupfer, Zinn und Zink ist gemein, dass sie offensichtlich nur untergeordnet im Stande sind, eine entsprechend gewünschte ternäre Legierungszusammensetzung abzuscheiden, wenn nicht z. B. spezielle zusätzliche Additive dem Elektrolyten zugesetzt werden oder extrem hohe Zinn-IV-Konzentrationen im Elektrolyten vorliegen. Auch werden häufig die alkalischen Bäder stabilisierende Zusätze wie Pyrophosphate, Phosphonsäure oder Cyanide eingesetzt. Die dadurch hervorgerufene zusätzliche Komplexität macht die Elektrolyten in der Herstellung und in der Verarbeitung unattraktiv.

[0013] Es war daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen Elektrolyten und ein entsprechendes Verfahren zur Abscheidung einer ternären Legierung aus Kupfer, Zinn und Zink anzugeben, welcher im Stande ist, die anvisierte Abscheidung mit einer bevorzugten Stöchiometrie möglichst optimal zu bewerkstelligen. Der Elektrolyt sollte dabei möglichst einfach aufgebaut und ausreichend stabil sein. Das Verfahren sowie der erfindungsgemäße Elektrolyt sollten weiterhin unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren und Elektrolyten überlegen sein.

[0014] Diese und weitere sich aus dem Stand der Technik für den Fachmann in nahe liegender Weise ergebende Aufgaben werden durch einen Elektrolyten mit den Merkmalen des gegenständlichen Anspruchs 1 sowie durch ein entsprechendes Verfahren gemäß Anspruch 8 gelöst. Bevorzugte Ausgestaltungen der jeweiligen Erfindung sind den von diesen Ansprüchen abhängigen Unteransprüchen zu entnehmen.

[0015] Dadurch, dass man einen wässrigen, cyanidfreien, pyrophosphatfreien und phosphonsäurefreien, basischen Elektrolyten zur Abscheidung einer ternären Legierung, in der der Kupferanteil in der Legierung zwischen 38 und 44 Gew.-%, der Zinnanteil zwischen 34 und 42 Gew.-% und der Zinkanteil zwischen 16 und 26 Gew.-% beträgt, einsetzt, welcher die abzuscheidenden Metalle Kupfer und Zink in gelöster Form und Zinn als wasserlösliches Stannat-Salz enthält und wobei der Elektrolyt ein molares Verhältnis von Kupfer- und Zinkionen aufweist, welches zwischen 1:1 und 1:10 liegt, gelangt man äußerst überraschend, dafür aber nicht minder vorteilhaft zur Lösung der gestellten Aufgabe. Es hat sich herausgestellt, dass die anvisierte Legierungszusammensetzung aus dem hier beschriebenen Elektrolyten auch dann erreicht werden kann, wenn keine stabilisierenden Cyanide, Pyrophosphate oder Phosphonsäurederivate im Elektrolyten vorhanden sind. Der Elektrolyt ist wider Erwarten stabil. Evt. auftretende Trübungen werden mit dem Zusatz des wasserlöslichen Stannat-Salzes wieder gelöst und es ist erfindungsgemäß möglich eine entsprechende Abscheidung zu generieren. Bemerkenswert an dem hier vorgestellten Elektrolyten ist weiterhin, dass offensichtlich keine weiteren die Abscheidung der ternären Legierung beeinflussende Stoffe dem Elektrolyten zugesetzt werden müssen, um eine entsprechend zusammengesetzte Abscheidung von Kupfer-Zinn-Zinn hervorzurufen. Insbesondere kann auf die Zugabe von Umsetzungsprodukten von Aminen mit Epichlorhydrin wie sie in der eingangs dargestellten EP 2116634A1 propagiert werden und auf die Zugabe von disubstituierten Benzenderivaten, welche aus der EP 2037006A2 bekannt sind, verzichtet werden. Die einfache Steuerung der Zusammensetzung der ternären Legierung aus Kupfer, Zinn und Zink kann offensichtlich über die oben dargestellten Maßnahmen alleine bewerkstelligt werden, sofern zugleich Sn als Sn^{4+} vorhanden ist. Dies ist im Stand der Technik so noch nicht vorgeschlagen worden.

[0016] In einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung steht die Konzentration an Zinnionen im Elektrolyten in einem bestimmten Verhältnis zu den vorhandenen Kupferionen. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, dass das molare Verhältnis von Cu- zu Sn-Ionen im Elektrolyten bei 1:2 bis 1:6, bevorzugt 1:3 bis 1:5 und besonders bevorzugt um 1:4 beträgt.

[0017] Erfindungsgemäß liegen die Metalle des Kupfers und des Zinks im vorliegenden Elektrolyten in ionisch gelöster Form vor. Das Kupfer kann dabei in Form von zweiwertigen Kupfersalzen dem Elektrolyten zugefügt werden. Zink wird in Form der 2-wertigen Ionen im Elektrolyten vorliegen. Bei dem erfindungsgemäßen molaren Verhältnis von Kupfer- zu Zinkionen ergibt sich ein bevorzugter Bereich, der zwischen 1:1 und 1:6 liegt. Ganz besonders bevorzugt liegt ein Wert um ungefähr 1:2 vor. Das Zinn wird als Stannatsalz d. h. in der 4-wertigen Form dem Elektrolyten zugegeben. Derartige Stannatsalze sind dem Fachmann wohl bekannt. Insbesondere infrage kommen hier z. B. das Natrium-Stannat und das Kalium-Stannat. Zwar bestimmen die Verhältnisse der Konzentrationen von Kupfer- und Zinkionen zueinander maßgeblich die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierung. Dabei ist es natürlich auch vorteilhaft, wenn das eingesetzte Zinn zu den Kupfer- und Zinkionen als Summe in einem entsprechenden Verhältnis steht. Das molare Verhältnis von eingesetztem Stannat-Salz zur Summe aus Kupfer- und Zinkionen sollte dabei zwischen 1:1–5:1, bevorzugt zwischen 1,5:1–3:1 und besonders bevorzugt zwischen 2:1–2,5:1 liegen (jeweils bezogen auf die Metalle).

[0018] Im Hinblick auf die abzuscheidenden Metalle Kupfer und Zink, welche wie gesagt in ionisch gelöster Form im Elektrolyten vorhanden sind, und das Zinn, welches als Stannat gelöst vorliegt, können die Konzentrationsbereiche der Metalle im Elektrolyten vom Fachmann gewählt werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Ionenkonzentration des Kupfers im Bereich 0,1 bis 5 g/L Elektrolyt, die Konzentration des Zinns im Bereich 0,5 bis 20 g/L Elektrolyt und die Ionenkonzentration des Zinks im Bereich 0,2 bis 15 g/L Elektrolyt liegt. Besonders bevorzugt beträgt die Konzentration des Kupfers 0,3–2 g/L, äußerst bevorzugt 0,5–1,0 g/L. Besonders bevorzugt beträgt die Konzentration des Zinks 0,3–5 g/L, äußerst bevorzugt 0,5–2,0 g/L. Besonders bevorzugt beträgt die Konzentration des Zinns 2–10 g/L, äußerst bevorzugt 3,5–7,0 g/L. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform wird ein Elektrolyt herangezogen, indem:

Kupfer in einer Konzentration von 0,5–1,0 g/L,
Zink in einer Konzentration von 1,0–2,0 g/L,
Zinn in einer Konzentration von 3,5–7,0 g/L, und
jeweils bezogen auf das Metal, vorhanden sind.

[0019] Wie schon angedeutet liegen die Kupfer- und Zink-Ionen im Elektrolyten gelöst vor. Als unter den gegebenen Umgebungsbedingungen wasserlösliche Verbindungen dieser abzuscheidenden Metalle können solche ausgewählt aus der Gruppe der Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfite, Sulfate, Phosphate, Nitrite, Nitrate, Halogenide, Hydroxide, Oxid-Hydroxide, Oxide oder Kombinationen davon herangezogen werden. Bevorzugt werden Carbonat, Hydrogencarbonate, Sulfate oder eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist die Zugabe als Sulfatsalz in diesem Zusammenhang.

[0020] Der Elektrolyt wird im leicht basischen bis stark alkalischen Bereich betrieben. Bevorzugt liegt der pH-Wert des Elektrolyten zwischen 8 und 13, weiter bevorzugt zwischen 8,5 und 12 und ganz besonders bevorzugt zwischen 9 und 11,5. Äußerst bevorzugt liegt der pH-Wert des erfindungsgemäßen Elektrolyten um 10–11. Der Fachmann weiß, wie er mit entsprechenden Puffersubstanzen derartige pH-Werte im Elektrolyten einstellen kann. Bevorzugte Puffersubstanzen sind solche Salze schwacher organischer oder anorganischer Säuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, Zitronensäure.

[0021] Den Elektrolyten können weitere Additive (Glanzbildner, Netzmittel) zugesetzt werden, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Mono- und Dicarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, Betainen und aromatischen Nitroverbindungen. Derartige Additive sind für die vorliegende Art von Bädern insbesondere im Bereich der Messing- oder Bronzeabscheidung hinlänglich bekannt. Es wird hinsichtlich der Menge und der Einsatzstoffe auf die Literatur verwiesen. Besonders bevorzugt sind solche Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder deren Salze.

[0022] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Cu-Zn-Sn-Legierungsschichten, bei dem das zu beschichtende Substrat als Kathode in einen erfindungsgemäßen Elektrolyten getaucht und zwischen der Anode und der Kathode ein Stromfluss etabliert wird. Es versteht sich von selbst, dass die für den Elektrolyten als bevorzugt titulierten Ausführungsformen entsprechend ebenfalls für das Verfahren als bevorzugt gelten.

[0023] Von Vorteil ist, wenn in der abgeschiedenen ternären Legierung der Kupferanteil zwischen 38 und 44 Gew.-%, der Zinnanteil zwischen 34 und 42 Gew.-% und der Zinkanteil zwischen 16 und 26 Gew.-% beträgt. Bevorzugt sind Legierungen mit 39–42 Gew.-% Cu, äußerst bevorzugt um 40–41 Gew.-%. Weiterhin bevorzugt sind Legierungen mit 19–23 Gew.-% Zn, äußerst bevorzugt um 21 Gew.-%. Ebenfalls bevorzugt sind Legierungen mit 36–40 Gew.-% Sn, äußerst bevorzugt um 38 Gew.-%. In Summe sollten die Legierungsbestandteile

100 Gew.-% ergeben. Die abgeschiedene Legierung sollte dabei eine Dicke von 0,4–5 µm, bevorzugt von 0,5–3 µm und ganz besonders bevorzugt von 1–2 µm aufweisen.

[0024] Es sei angemerkt, dass die Legierungszusammensetzung sich ebenfalls mit der bei der Elektrolyse vorliegenden Temperatur ändern kann. Die Elektrolyse wird daher in einem Bereich zwischen 20 und 90°C, bevorzugt 30 bis 60°C und äußerst bevorzugt bei ca. 45°C durchgeführt.

[0025] Ebenfalls kann es sein, dass sich die Zusammensetzung der ternären Legierung aus Kupfer, Zinn und Zink mit der eingestellten Stromdichte bei der Elektrolyse ändert. Vorteilhafterweise wird eine Stromdichte eingestellt, die im Bereich 0,1 bis 5 Ampere pro Quadratdezimeter liegt. Bevorzugt liegt die Stromdichte bei 0,2 bis 1,0 Ampere pro Quadratdezimeter, äußerst bevorzugt bei 0,3 bis 0,8 Ampere pro Quadratdezimeter.

[0026] Als Anode kann jede dem Fachmann für diesen Zweck infrage kommende Elektrode verwendet werden. Bevorzugt können unlösliche Anoden (z. B. platinierter Titananoden oder Mischmetalloxidnanoden) eingesetzt werden. Vorteilhaft sind in diesem Zusammenhang ebenfalls lösliche Anoden aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Elektrolytkupfer, phosphorhaltigem Kupfer, Zinn, Zinn-Kupfer-Legierung, Zink-Kupfer-Legierung und Zink-Zinn-Kupfer-Legierung oder Kombinationen dieser Anoden verwendet werden.

[0027] U. a. aus der eingangs schon zitierten EP 2037006A2 ist bekannt, dass sich Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen einer bestimmten Zusammensetzung für die Herstellung von photovoltaischen Zellen eignen. Bezüglich der Herstellung der Dünnschichtsolarzellen wird auf die dort und in der EP 2336394A2 gemachten Ausführungen verwiesen. Ebenfalls wird bzgl. der Herstellung der Solarzellen auf die folgende Literatur verwiesen:

Solar Energy Materials & Solar Cells, 95 (2011) 2136–2140;

Chemical Physics Letters, 501 (2011) 619–622;

Solar Energy Materials & Solar Cells, 93 (2009) 996–999;

Thin Solid Films, 517 (2009) 2465–2468;

Phys. Stat. Sol., 9 (2008) 1772–1778;

Phys. Stat. Sol., 5 (2009) 1266–1268;

Thin Solid Films, 517 (2009) 2511–2514;

[0028] Demgemäß ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Dünnschichtsolarzelle aufweisend eine p-Typ Absorptionsschicht auf Basis einer $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z\text{S}_a\text{Se}_b$ -Verbindung, wobei $x = 1,5\text{--}2,5$, $y = 0,9\text{--}1,5$, $z = 0,5\text{--}1,1$, $a = 0\text{--}4,2$ und $b = 0\text{--}4,2$ ist und wobei $x + y + z$ und $a + b$ jeweils ca. 4 ($\pm 0,2$) ergibt, wobei eine $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z$ -Legierung nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt und diese Schicht anschließend mit Schwefel, einer Schwefel- und/oder einer Selenverbindung dergestalt zur Reaktion gebracht wird, dass sich die entsprechende Verbindung bildet.

[0029] Bevorzugt nähert sich die durch Elektrolyse erzielte Legierungszusammensetzung möglichst genau einer solchen an, die dem Legierungsgrundstoff im Material Kesterit ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) entspricht. Äußerst bevorzugt besteht die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Schicht aus einer Zusammensetzung, die der Formel Cu_2ZnSn nahekommt. Aus dieser kann dann durch entsprechende wie in der Literatur besprochene Verfahren durch Einwirkung von Schwefel, Selen und/oder entsprechende Verbindungen die gewünschte Verbindung $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SeS})_4$ (CZTS) hergestellt werden.

[0030] Es war vor dem Hintergrund des Standes der Technik nicht ersichtlich, dass ein wie vorliegend gestaltetes Verfahren mit dem erfindungsgemäßen Elektrolyten es ermöglicht, entsprechende ternären Legierungszusammensetzungen durch elektrolytische Abscheidung derart einfach herstellen zu können. Insbesondere überrascht, dass hierfür das Vorliegen von bestimmten Verhältnissen an Kupfer- und Zinkionen zueinander verantwortlich sein soll. Demgegenüber erscheint es besonders vorteilhaft, dass es durch das einfache Einstellen der entsprechenden Verhältnisse offensichtlich möglich ist, die abgeschiedene Legierungszusammensetzung vorteilhaft einzustellen. Es ist insbesondere nicht notwendig, dem alkalischen Elektrolyten stabilisierende Stoffe wie Cyanide, Phosphonsäurederivate oder Pyrophosphorsäuren oder disubstituierte Benzenderivate bzw. Umsetzungsprodukte von Aminen mit Epichlorhydrin zuzusetzen, um eine vorteilhafte Legierungszusammensetzung herzustellen. Es scheint so zu sein, dass das Stannatsalz selbst als ein ausreichender Stabilisator dient, der ein Ausfallen von Zink- oder Kupferverbindungen im basischen unterbindet. Dies war so vor dem Hintergrund des bekannten Standes der Technik mitnichten zu erwarten.

Beispiele:

Allg. Vorgehensweise:

[0031] Die unten genannten Ingredienzien werden in Wasser gelöst und auf den entsprechenden pH-Wert eingestellt. Eine anfängliche Trübung des Elektrolyten verschwindet nach Zugabe der Stannate wieder. Anschließend wird unter den angegebenen Bedingungen (45°C, pH = 11, 0,5 A/dm²) eine Elektrolyse durchgeführt.

Beispiel

90 g/l K ₂ HPO ₄	
15 g/l K-Oxalat	
1,5 g/l Na ₂ SO ₃	
0,5 g/l Cu (als Cu-Sulfatlösung)	0,0078 mol
1,0 g/l Zn (als Zn-Sulfatlösung)	0,015 mol
+3,5 g/l Sn (als Na-Stannat)	0,03 mol
pH 11,0 einstellen mit KOH	
45°C	
0,5 A/dm ²	

[0032] Als Ergebnis erhält man eine ternäre Kupfer-Zinn-Zink-Legierung aus einem stabilen Elektrolyten.

Patentansprüche

1. Wässriger, cyanidfreier, pyrophosphatfreier und phosphonsäurefreier, basischer Elektrolyt zur Abscheidung einer ternären Legierung, in der der Kupferanteil in der Legierung zwischen 38 und 44 Gew.-%, der Zinnanteil zwischen 34 und 42 Gew.-% und der Zinkanteil zwischen 16 und 26 Gew.-% beträgt, welcher die abzuscheidenden Metalle Kupfer und Zink in ionisch gelöster Form und Zinn gelöst als Stannat-Salz enthält, wobei der Elektrolyt ein molares Verhältnis von Kupfer- und Zinkionen aufweist, welches zwischen 1:1 und 1:10 liegt.

2. Elektrolyt zur Abscheidung einer ternären Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Cu- zu Sn-Ionen bei 1:2 bis 1:6 beträgt.

3. Elektrolyt zur Abscheidung einer ternären Legierung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Cu-Ionen zu Zn-Ionen zwischen 1:1 und 1:6 liegt.

4. Elektrolyt zur Abscheidung einer ternären Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die abzuscheidenden Metalle Kupfer und Zink in ionisch gelöster Form und das Zinn als Stannat vorliegen, wobei die Ionenkonzentration des Kupfers im Bereich 0,1 bis 5 g/L Elektrolyt, die Ionenkonzentration des Zinns im Bereich 0,5 bis 20 g/L Elektrolyt und die Ionenkonzentration des Zinks im Bereich 0,2 bis 15 g/L Elektrolyt liegt.

5. Elektrolyt zur Abscheidung einer ternären Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die unter den Umgebungsbedingungen löslichen Verbindungen der abzuscheidenden Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe der Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfite, Sulfate, Phosphate, Nitrite, Nitrate, Halogenide, Hydroxide, Oxid-Hydroxide, Oxide oder Kombinationen davon.

6. Elektrolyt zur Abscheidung einer ternären Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des Elektrolyten zwischen 8 und 13 liegt.

7. Elektrolyt zur Abscheidung einer ternären Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere stabilisierend wirkende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Mono- und Dicarbonsäuren, der Alkansulfonsäuren, Betaine und der aromatischen Nitroverbindungen enthalten sind.

8. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Cu-Zn-Sn-Legierungsschichten, wobei das zu beschichtende Substrat als Kathode in einen Elektrolyten gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 getaucht und zwischen der Anode und der Kathode ein Stromfluss etabliert wird.

9. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Cu-Zn-Sn-Legierungsschichten nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Kupferanteil in der Legierung zwischen 38 und 44 Gew.-%, der Zinnanteil zwischen 34 und 42 Gew.-% und der Zinkanteil zwischen 16 und 26 Gew.-% beträgt.

10. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Cu-Zn-Sn-Legierungsschichten nach Anspruch 8 und/oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt im Bereich von 20 bis 90°C temperiert wird.

11. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Cu-Zn-Sn-Legierungsschichten nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine Stromdichte eingestellt wird, die im Bereich 0,2 bis 5 Ampere pro Quadratdezimeter liegt.

12. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Cu-Zn-Sn-Legierungsschichten nach einem oder mehreren der Ansprüche 8–11, dadurch gekennzeichnet, dass unlösliche Anoden, z. B. platinierter Titananoden oder Mischmetalloxidnanoden, oder lösliche Anoden aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Elektrolytkupfer, phosphorhaltigem Kupfer, Zinn, Zinn-Kupfer-Legierung, Zink-Kupfer-Legierung und Zinn-Zink-Kupfer-Legierung oder Kombinationen dieser Anoden verwendet werden.

13. Verfahren zur Herstellung einer Dünnschichtsolarzelle aufweisend eine p-Typ Absorptionsschicht auf Basis $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z\text{S}_a\text{Se}_b$ -Verbindung, wobei $x = 1,5\text{--}2,5$, $y = 0,9\text{--}1,5$, $z = 0,5\text{--}1,1$, $a = 0\text{--}4$ und $b = 0\text{--}4$ ist und wobei $x + y + z$ und $a + b$ jeweils ca. $4 (\pm 0,2)$ ergibt, dadurch gekennzeichnet, dass eine $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z$ -Legierung nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8–12 hergestellt wird; und diese Schicht anschließend mit Schwefel, einer Schwefel- und/oder einer Selenverbindung dergestalt zur Reaktion gebracht wird, dass sich die gewünschte $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z\text{S}_a\text{Se}_b$ -Verbindung bildet.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen