



(51) Classification internationale des brevets :
H01L 31/0224 (2006.01) H01L 31/0749 (2012.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/051254

(22) Date de dépôt international :
26 mai 2016 (26.05.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
15 54837 28 mai 2015 (28.05.2015) FR

(71) Déposants : ELECTRICITE DE FRANCE [FR/FR]; 22-30 avenue de Wagram, 75008 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, Paris, 75016 (FR).

(72) Inventeurs : ROUSSET, Jean; 39 rue Mary Besseyre, 92170 Vanves (FR). TSIN, Fabien; 22 rue Jules Massenet, 94300 Vincennes (FR). LINCOT, Daniel; 10, rue des Sources, 92160 Antony (FR).

(74) Mandataire : CABINET PLASSERAUD; 66, rue de la Chaussée d'Antin, 75440 Paris Cedex 09 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : FABRICATION OF A THIN-FILM PHOTOVOLTAIC CELL COMPRISING ADVANCED METAL CONTACTS

(54) Titre : FABRICATION D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE EN COUCHES MINCES À CONTACTS MÉTALLIQUES PERFECTIONNÉS

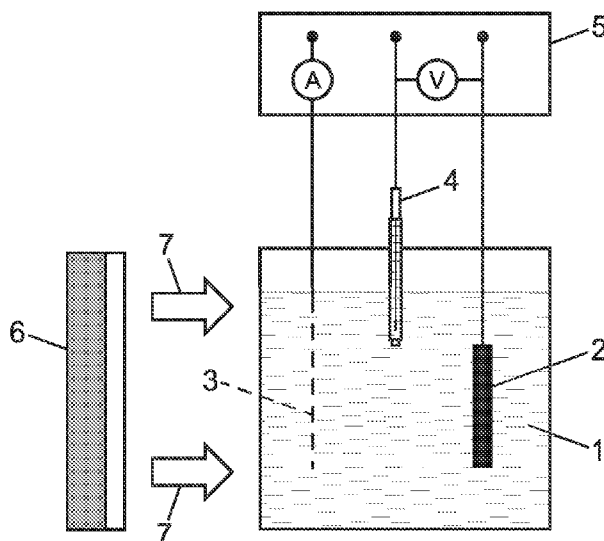


FIG. 1

(57) Abstract : The invention relates to the fabrication of a thin-film photovoltaic cell made of silicon or CIGS. A deposition step is provided for at least one metal contact on a stack of thin films that comprises such a cell. In particular, the metal contact is produced from zinc and is produced, in the above-mentioned disposition step, by electrolysis, preferably photo-assisted electrolysis (7).

(57) Abrégé : Fabrication d'une cellule photovoltaïque en couches minces à contacts métalliques perfectionnés L'invention concerne la fabrication d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de Silicium ou de CIGS. On prévoit une étape de dépôt d'au moins un contact métallique sur un empilement de couches minces que comporte une telle cellule. En particulier, le contact métallique est réalisé en zinc et en l'étape de dépôt précitée est réalisée par électrolyse, préférentiellement photo-assistée (7).

Fabrication d'une cellule photovoltaïque en couches minces à contacts métalliques perfectionnés

Domaine de l'invention

- 5 La présente invention concerne la fabrication de cellules photovoltaïques en couches minces, notamment pour des panneaux solaires, et plus particulièrement le dépôt de contacts métalliques employés pour de telles cellules.

Etat de la technique

- 10 Dans le cas des cellules à base de silicium, la solution technique la plus utilisée pour la fabrication de contacts est celle de la sérigraphie d'argent. Cette technique permet des cadences importantes et un faible coût de déploiement. En revanche, ses principaux désavantages sont l'utilisation de l'argent (qui est un métal cher) et la difficulté de déposer des contacts fins (avec une épaisseur inférieure à 100 microns) provoquant un ombrage important
- 15 sur la cellule. Une alternative en développement est le dépôt de contacts en cuivre. Néanmoins, l'utilisation du cuivre, connu comme étant un élément « toxique » pour le silicium, pose certains problèmes nécessitant une couche de contact en nickel jouant le rôle de barrière de diffusion de cuivre, laquelle doit être déposée préalablement. De plus une couche supérieure d'étain est généralement ajoutée afin de protéger le contact en cuivre de son oxydation.

20

- Dans la filière des cellules photovoltaïques en couches minces à base de CIGS (pour l'alliage cuivre-indium-gallium-sélénium à propriétés photovoltaïques), le procédé communément mis en œuvre est celui d'un contact monolithique permettant d'éviter l'ombrage provoqué par l'utilisation d'une grille métallique. La collecte des charges produites sous illumination est
- 25 alors assurée par leur diffusion latérale dans l'oxyde transparent déposé en surface, ce qui limite l'une des dimensions des cellules à quelques millimètres. Ce procédé restreint donc grandement l'éventail possible des géométries pour les cellules constitutives d'un panneau solaire. Or, sur un module photovoltaïque de grande taille, il est intéressant de pouvoir varier la surface des cellules qui le composent afin d'ajuster le couple courant-tension en sortie de
- 30 panneau. De plus, l'intégration monolithique nécessite la gravure du métal en face arrière. Cette technique ne peut pas être envisagée sur des couches photovoltaïques produites par des techniques de croissances électrochimiques. En effet, ce type de dépôt atmosphérique nécessite

la continuité du contact métallique en face arrière (sans interruption par une gravure) pour pouvoir être appliqué.

Une alternative à l'intégration monolithique est celle de la sérigraphie de contact d'argent telle que développée dans le domaine des cellules à base de silicium, mais avec une contrainte supplémentaire qui est celle de la basse température de réalisation. En effet, la jonction CIGS/CdS (le CdS étant le composé constitutif d'une couche de type n déposée sur la couche de CIGS de type p) ne résiste pas à des recuits de température supérieure à 200°C. Le dépôt de cuivre, notamment par électrolyse, est difficilement applicable à cause de l'acidité des bains qui sont utilisés (et dont le pH est généralement inférieur à 3), car les couches de contacts transparents (à base de ZnO), présents dans de telles cellules, présentent une sensibilité élevée aux pH acides.

La présente invention vient améliorer cette situation.

Présentation de l'invention

L'invention propose à cet effet un procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque en couches minces, le procédé comportant une étape de dépôt d'au moins un contact métallique sur un empilement de couches minces que comporte la cellule. En particulier, le contact métallique est réalisé en zinc et ladite étape de dépôt est réalisée par électrolyse.

Dans une forme de réalisation dans laquelle l'empilement de couches comporte une couche à propriétés photovoltaïques recouverte d'au moins une couche transparente sur laquelle est déposé le contact, le dépôt par électrolyse est préférentiellement photo-assisté par éclairage issu d'une source lumineuse en regard de l'empilement de couches. Par exemple, la couche transparente peut comporter de l'oxyde de zinc (ZnO) (ou plus largement tout oxyde transparent conducteur).

Dans une forme de réalisation, l'empilement de couches minces comporte une couche à propriétés photovoltaïques à base de :

- cuivre,
- indium et/ou gallium, et

- sélénium et/ou soufre.

Il s'agit d'un alliage de type I-III-VI₂ de structure chalcopyrite, désigné par le sigle CIGS ci-après.

- 5 Dans une forme de réalisation dans laquelle l'empilement comporte au moins une couche d'absorbeur, à propriétés photovoltaïques, et la cellule comporte un motif de contact métallique déposé sur l'empilement,
- le procédé peut comporter les étapes :
- déposer un masque électriquement isolant (et transparent dans les longueurs d'onde du
 - 10 visible) sur l'empilement, le masque étant discontinu de sorte que des parties de surface de l'empilement sont laissées libres par le masque, et
 - déposer le motif de contact sur les parties de surface libres, par électrolyse,
 - le dépôt du motif de contact étant photo-assisté par une source lumineuse, de sorte que la couche d'absorbeur génère, par effet photovoltaïque, un photo-courant favorisant le
 - 15 dépôt par électrolyse dans les parties de surface libres, et
 - le masque isolant formant une barrière au photo-courant hors des parties libres, empêchant un dépôt de zinc hors des parties libres.

Dans un exemple de réalisation, l'électrolyse est réalisée dans un bain contenant une solution

20 de chlorure de zinc ZnCl₂.

Dans un exemple de réalisation, l'électrolyse est réalisée dans un bain dans lequel peut être plongée une électrode sacrificielle de zinc (afin d'assurer un apport permanent de zinc dans le

25 bain).

Dans un exemple de réalisation, le bain contient en outre un sel de fond de chlorure de potassium.

Dans une forme de réalisation, l'électrolyse est réalisée dans un bain contenant, outre une

30 source de zinc, un agent nivelant de type acide borique.

Avantageusement, le dépôt par électrolyse peut être réalisé à potentiel de réduction constant.

Avantageusement, dans une variante, le dépôt par électrolyse peut être réalisé à densité de courant appliqué constante.

La présente invention vise aussi une cellule photovoltaïque réalisée par le procédé selon
5 l'invention et comportant ainsi un empilement de couches minces et au moins un contact métallique déposé sur l'empilement et réalisé en zinc.

Un exemple d'un tel empilement est présenté plus loin en référence à la figure 2d.

10 Ainsi, l'invention vient alors résoudre l'ensemble des problèmes qui se posent habituellement dans la filière de cellules solaires à base de silicium (Si) et dans celle de cellules à base de couches minces de CIGS. Elle permet le dépôt de contacts composés d'un matériau à faible coût et sans restriction de géométries (avec notamment des largeurs de contact de l'ordre de 40 micromètres facilement atteignables). Dès lors que le dépôt peut être réalisé par électrolyse, ce
15 procédé est atmosphérique (sans nécessiter de technique de vide) et peut être mis en œuvre à température ambiante. Il présente de plus des vitesses de dépôt très élevées.

Par ailleurs, notamment en termes de performances électriques, un dépôt de zinc offre :

- une résistance de contact la plus faible possible (avantageuse pour la filière Si comme pour la
20 filière CIGS),
- une résistance de « bulk » (matériau plein, lui-même) la plus faible possible grâce à une bonne conductivité du zinc (avantageuse pour la filière Si comme pour la filière CIGS),
- la possibilité de déposer des contacts fins (propriété avantageuse pour la filière Si comme pour la filière CIGS),
- 25 - une bonne adhésion mécanique (propriété avantageuse pour la filière Si comme pour la filière CIGS),
- la possibilité d'être déposé à une température ambiante et donc inférieure à 200°C (propriété avantageuse pour la filière CIGS en particulier),
- un procédé de dépôt et un matériau qui sont les moins chers possibles (propriété avantageuse
30 pour la filière Si comme pour la filière CIGS),
- la possibilité de réaliser des motifs complexes adaptables (propriété avantageuse pour la filière CIGS en particulier, qui, pour l'instant, se restreint à un type de contact monolithique).

Description détaillée

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à l'examen de la description détaillée ci-après, et des dessins annexés sur lesquels :

- 5 - la figure 1 illustre schématiquement un exemple de réalisation du procédé selon l'invention ;
- les figures 2a à 2d illustrent des exemples d'étapes de réalisation de contacts métalliques de zinc dans un exemple de réalisation du procédé selon l'invention ;
- 10 - la figure 3 illustre la chrono-ampérométrie de l'électrodépôt de zinc sur un empilement à base de CIGS, mettant en évidence le photo-courant généré par la cellule photovoltaïque pendant des phases d'éclairement ;
- la figure 4 illustre des observations au microscope électronique à balayage d'un contact en zinc métallique sur la couche fenêtre d'un empilement à base de CIGS (avec des grossissements progressifs de A) à C)) ;
- 15 - la figure 5 illustre des exemples de géométrie de grilles métalliques obtenues par électrodépôt de zinc ;
- la figure 6 compare les caractéristiques courant-tension de deux cellules réalisées dans de mêmes conditions mais comportant, l'une (traits pleins), une grille de zinc électrodéposé au sens de l'invention, et l'autre (traits pointillés)
- 20 une grille d'alliage Ni/Al évaporé au sens de l'art antérieur.

On se réfère à la figure 1 sur laquelle un bain d'électrolyse 1 contient une solution aqueuse contenant un ou plusieurs cations métalliques pour l'électrodépôt de zinc métallique comme contact en face avant d'une cellule solaire par exemple à base de CIGS dans un mode de

25 réalisation présenté plus loin.

L'élément métallique principal déposé pour le contact est le zinc (Zn^0). Il est déposé sur un empilement d'une cellule photovoltaïque en couches minces (dépourvue de contact) portant la

30 référence 2 jouant le rôle « d'électrode de travail ».

Le réacteur d'électrolyse 1 contient une solution de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) comme source de zinc, et possiblement un sel de fond de chlorure de potassium (KCl) et éventuellement un agent nivelant (par exemple de l'acide borique H_3BO_3).

Une contre-électrode 3 est aussi plongée dans le bain. Elle 3 est composée d'un métal noble (Ti, Pt). En variante, elle 3 est de type « électrode sacrificielle », en zinc, pour assurer le renouvellement des ions zinc en solution.

5

L'électrodépôt est préférentiellement photo-assisté par un éclairage 7 issu d'une source lumineuse 6.

Une électrode 4 au calomel saturé (ECS : +245 mV/ENH) est utilisée comme électrode de
10 référence. Le dépôt peut être réalisé par une technique potentiostatique (potentiel de réduction fixe, appliqué par un générateur de tension/courant 5), ou par une méthode intentiostatique (densité de courant appliqué constante, fixée par le générateur 5). Dans le cas d'un dépôt intentiostatique par exemple, la croissance du contact métallique est seulement contrôlée par le
15 courant appliqué entre le substrat (électrode de travail) et la contre-électrode. L'utilisation d'une électrode de référence n'est alors plus nécessaire, permettant la mise en œuvre d'un procédé extrêmement simple à deux électrodes.

En référence maintenant à la figure 2a, l'empilement de la cellule photovoltaïque est initialement déposé sur un substrat 21 qui peut être une plaque de verre ou une feuille de
20 polymère souple de type polyamide recouverte d'une couche mince métallique, ou un feuillard métallique.

L'empilement de couches minces est lui-même constitué de :

- une couche mince, par exemple de CIGS, formant un absorbeur 23 de type p, déposée sur une
25 couche 22 d'adaptation au substrat (réalisée habituellement en molybdène), le sigle CIGS désignant un alliage chalcopyrite I-III-VI₂, contenant typiquement du cuivre, du gallium et/ou de l'indium, et du sélénium et/ou du soufre,
- une couche tampon 24 de type n, composée de ZnS ou CdS couvrant l'absorbeur CIGS,
- une couche fenêtre 25, composée d'un ou plusieurs des éléments : In, Sn, Zn, O dopé par un
30 ou plusieurs des éléments : B, Al, Ga, F, Cl recouvrant la couche tampon. Il s'agit d'un oxyde transparent conducteur, de type n. Cette couche fenêtre, souvent en oxyde de zinc (ZnO), peut par exemple être déposée par pulvérisation cathodique (« magnetron sputtering ») ou encore par électrolyse.

Il convient d'ajouter ici qu'en variante de la couche 23 de CIGS, précitée, il est possible de prévoir une couche d'absorbeur réalisée en silicium de type p ou n, monocristallin ou polycristallin. Dans ce cas, la couche tampon 24 devient une couche d'émetteur, en silicium de type n ou p, respectivement, et couvrant l'absorbeur en silicium type p ou n.

Dans l'exemple de réalisation des figures 2a à 2d, on applique ensuite un masque 26 (figure 2b) sur la surface de la couche fenêtre 25. Il s'agit d'un film électriquement isolant, transparent dans le visible, par exemple un masque plastique réutilisable, un adhésif, une résine texturée par photolithographie ou une couche antireflet texturée par gravure mécanique ou laser.

On applique ensuite un flux lumineux 27 en regard de l'empilement pour initier la croissance du zinc par électrolyse. L'empilement réagit à ce flux lumineux 27 en générant un photocourant favorisant la croissance de la couche de zinc dans les parties (référence 28 de la figure 2c) laissées libres par le masque 26. Le courant généré sous flux lumineux sur l'ensemble de la surface du substrat par la jonction p/n est consommée par la réaction de réduction des ions de zinc en zinc métallique aux endroits laissés libres par le masque. Ces zones forment un motif de grille adaptée à la surface choisie de la cellule. Par ailleurs, le masque 26 est un isolant électrique et empêche ainsi la réaction de réduction du zinc dans les zones de la surface de l'empilement où le masque est présent.

On obtient alors un motif de contact métallique en zinc 28 de très bonne définition géométrique, après le retrait du masque 26 (figure 2d).

La figure 3 met en évidence l'importance de l'éclairement pour l'électrodépôt sur le type de substrat considéré. Sans éclairage, très peu de courant est enregistré, impliquant peu ou pas de dépôt. Au contraire, sous éclairage (phases (27)), un important courant est enregistré, signifiant que le dépôt est très rapide. Des vitesses typiques de l'ordre de 3 microns/minutes ont pu ainsi être obtenues.

La figure 4 montre la morphologie d'un contact en zinc électrodéposé après retrait du masque. Les observations au microscope électronique à balayage permettent de constater que le dépôt est compact et respecte finement le motif initial, assurant une haute définition des contacts.

- 5 La figure 5 montre des exemples de grilles pouvant être déposées par électrodépôt. Le dépôt s'adapte bien à tout type de géométrie.

La figure 6 compare les caractéristiques courant-tension d'une cellule solaire avec contact métallique électrodéposé en zinc et évaporé en alliage nickel-aluminium dans le cas d'une
10 cellule solaire à base de CIGS. Les empilements ont été réalisés dans les mêmes conditions (notamment avec du ZnO électrodéposé pour former la couche fenêtre). Le rendement photovoltaïque de la cellule solaire avec contact zinc électrodéposé est meilleur que celui de la cellule avec contact évaporé.

- 15 Ainsi, même si des matériaux comme le cuivre ou le nickel peuvent être utilisés pour remplacer l'argent afin d'abaisser les coûts tout en gardant des propriétés électriques comparables, ces matériaux présentent des inconvénients : le cuivre est un élément qui a tendance à diffuser dans les couches en les « empoisonnant », et les poudres de nickel sont fortement toxiques pour les utilisateurs. Les sels de nickel usuellement employés sont ainsi
20 classés comme toxiques et CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique).

Le zinc, lui, est habituellement écarté du fait de ses propriétés électriques théoriques inférieures à celles du cuivre et du nickel. Or, il s'avère en réalité qu'il s'agit d'un candidat présentant de très bonnes performances, notamment pour l'industrie des panneaux solaires. De
25 plus, le zinc est un matériau très abondant et peu coûteux, environ 2,5 fois moins cher que le cuivre par exemple.

L'invention présente alors des avantages listés ci-dessous :

- flexibilité dans le choix de la géométrie des contacts,
- 30 - rapidité du procédé,
- simplicité des moyens employés pour l'électrolyse,
- faible coût de mise en œuvre,
- procédé adapté à tout type de cellule solaire (et notamment à base de CIGS).

Par ailleurs, il est possible, notamment pour un empilement à base de CIGS de prévoir un dépôt complet des couches par électrolyse : l'absorbeur, la couche tampon, la couche fenêtre de ZnO, puis les contacts métalliques. La cellule solaire est ainsi réalisée intégralement (à l'exception du substrat verre et de la couche molybdène d'adaptation au substrat) dans des conditions atmosphériques (et avantageusement, par électrolyse).

Bien entendu, la présente invention ne se limite pas aux formes de réalisation décrites ci-avant à titre d'exemples ; elle s'étend à d'autres variantes.

10

Ainsi, l'application d'un masque intermédiaire a été décrite ci-avant à titre d'exemple de réalisation. Il peut être prévu d'autres techniques, bien entendu, comme par exemple le dépôt d'une couche pleine, suivi d'une gravure. La description de l'exemple de réalisation utilisant un masque a par conséquent la vocation de montrer ici la parfaite morphologie du dépôt et sa finesse, en relation notamment avec les figures 4 et 5.

15

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque en couches minces, le procédé comportant une étape de dépôt d'au moins un contact métallique sur un empilement de
5 couches minces que comporte la cellule, caractérisé en ce que le contact métallique est réalisé en zinc et en ce que ladite étape de dépôt est réalisée par électrolyse.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, l'empilement de couches comportant une couche à propriétés photovoltaïques recouverte d'au moins une couche transparente sur
10 laquelle est déposé le contact, le dépôt par électrolyse est photo-assisté par éclairage issu d'une source lumineuse en regard de l'empilement de couches.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la couche transparente comporte un oxyde transparent conducteur.
- 15 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'oxyde transparent conducteur est de l'oxyde de zinc.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilement de
20 couches minces comporte une couche à propriétés photovoltaïques à base de :
 - cuivre,
 - indium et/ou gallium, et
 - sélénium et/ou soufre.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'empilement comporte au moins une couche d'absorbeur, à propriétés photovoltaïques, et la cellule comporte un motif de contact métallique déposé sur l'empilement,
caractérisé en ce que le procédé comporte les étapes :
 - déposer un masque électriquement isolant sur l'empilement, le masque étant discontinu de
30 sorte que des parties de surface de l'empilement sont laissées libres par le masque, et
 - déposer le motif de contact sur les parties de surface libres, par électrolyse,

- le dépôt du motif de contact étant photo-assisté par une source lumineuse, de sorte que la couche d'absorbeur génère, par effet photovoltaïque, un photo-courant favorisant le dépôt par électrolyse dans les parties de surface libres, et
 - le masque isolant formant une barrière au photo-courant hors des parties libres,
- 5 empêchant un dépôt de zinc hors des parties libres.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrolyse est réalisée dans un bain contenant une solution de chlorure de zinc ZnCl_2 .

- 10 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrolyse est réalisée dans un bain dans lequel est plongée une électrode sacrificielle de zinc.

9. Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé en ce que le bain contient en outre un sel de fond de chlorure de potassium.

15

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrolyse est réalisée dans un bain contenant, outre une source de zinc, un agent nivelant de type acide borique.

- 20 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dépôt par électrolyse est réalisé à potentiel de réduction constant.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le dépôt par électrolyse est réalisé à densité de courant appliqué constante.

25

13. Cellule photovoltaïque comportant un empilement de couches minces et au moins un contact métallique déposé sur l'empilement, caractérisée en ce que le contact métallique est réalisé en zinc.

1/4

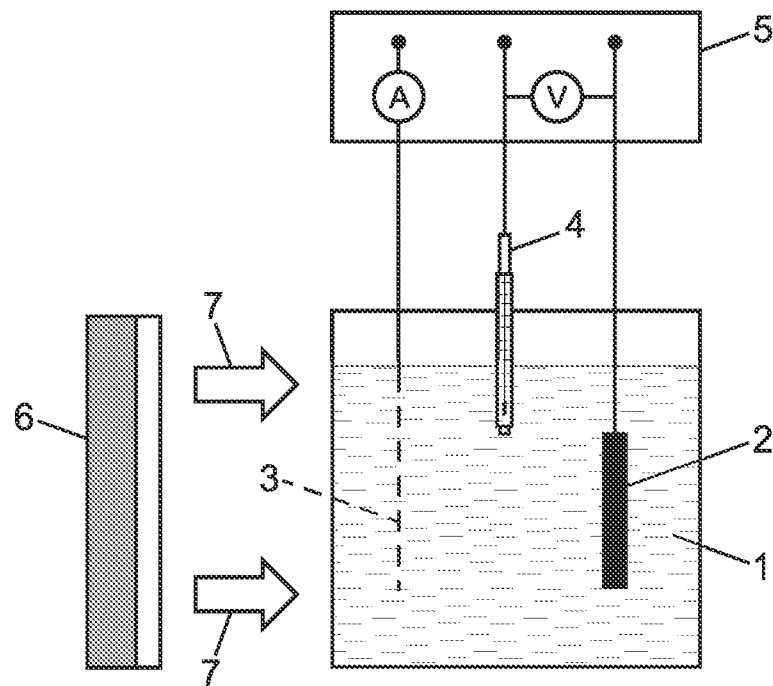


FIG. 1

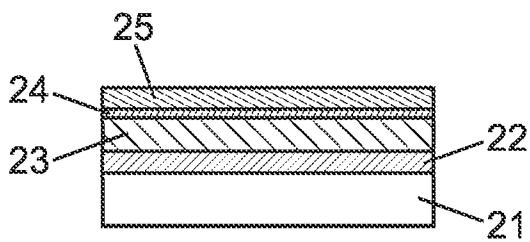


FIG. 2a

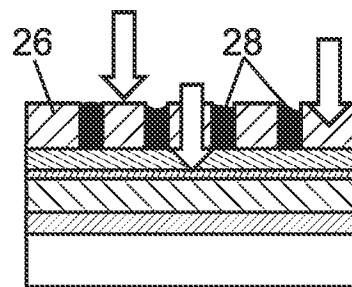


FIG. 2c

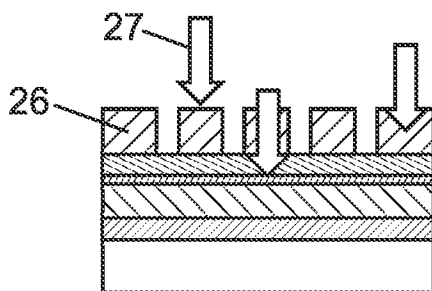


FIG. 2b

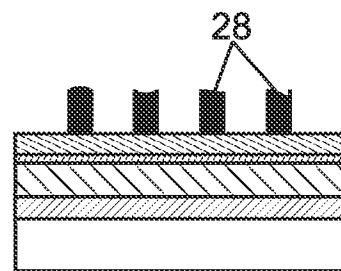


FIG. 2d

2/4

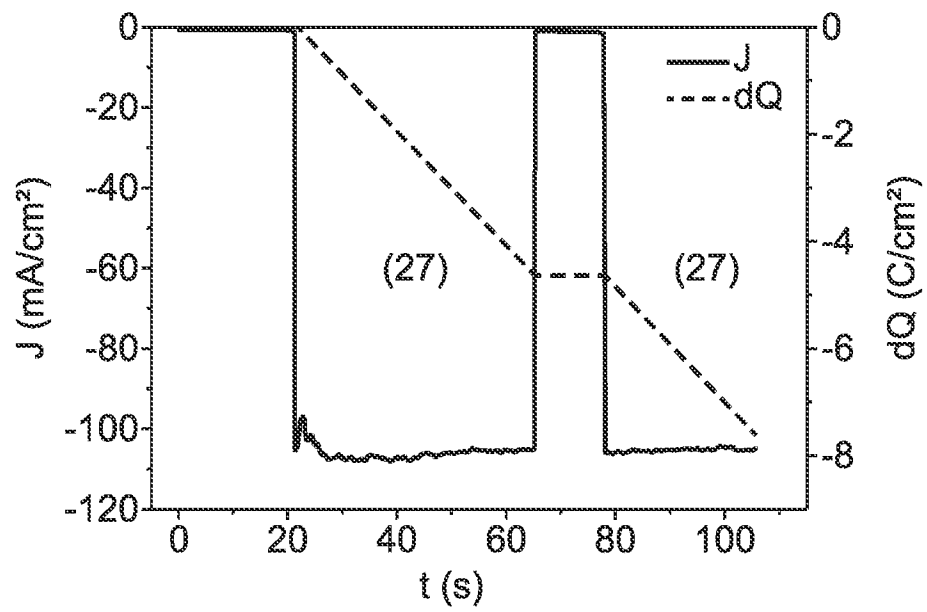


FIG. 3

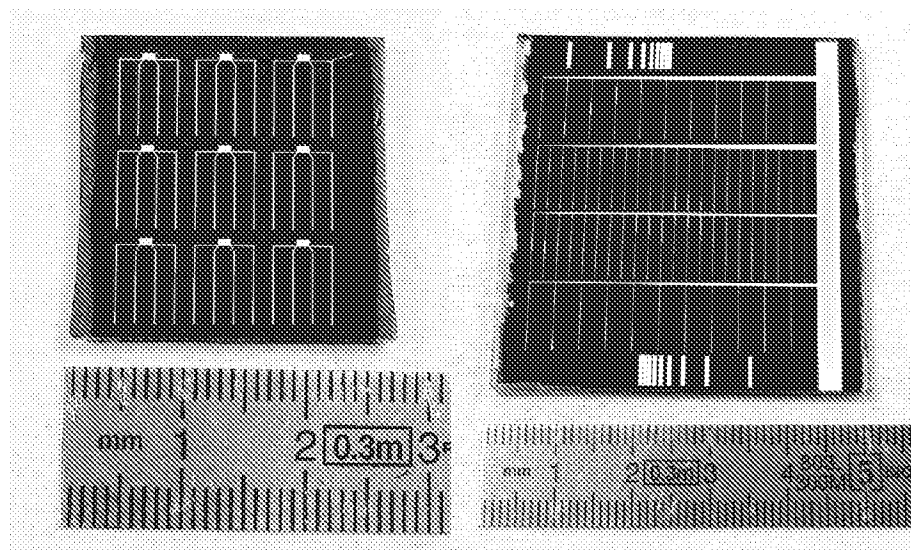


FIG. 5

3/4

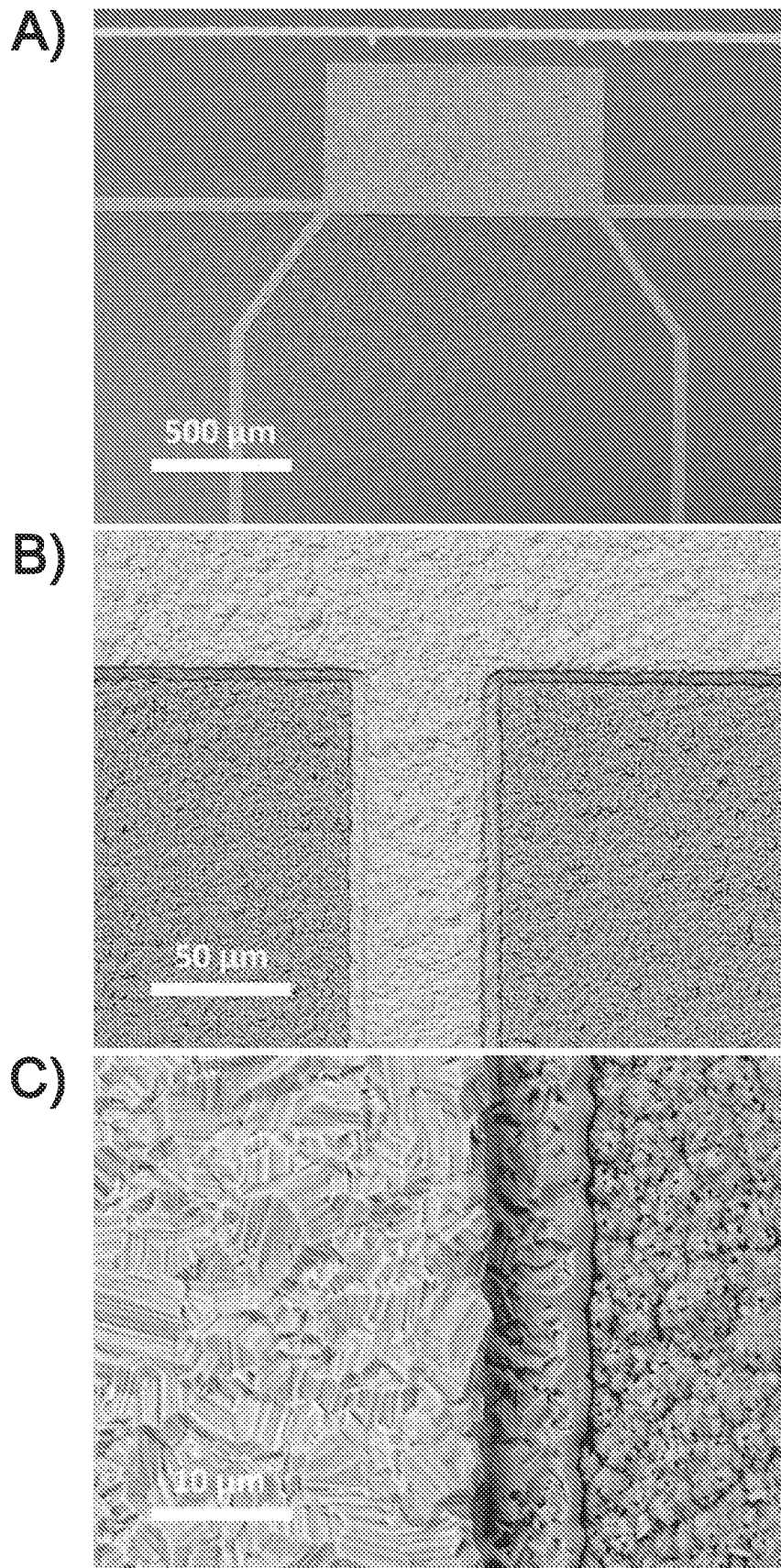


FIG. 4

4/4

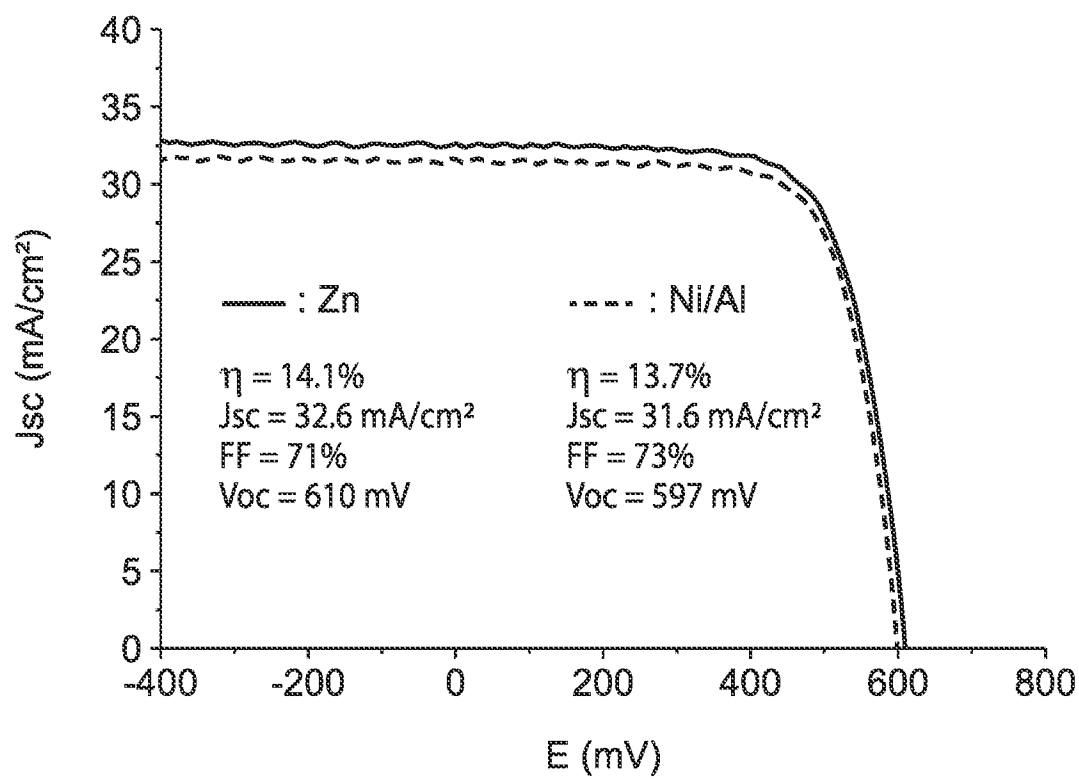


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L31/0224 H01L31/0749
ADD.

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, 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 2011/253545 A1 (KOSBAR LAURA L [US] ET AL) 20 October 2011 (2011-10-20) the whole document	1-13
X	US 2008/128019 A1 (LOPATIN SERGEY [US] ET AL) 5 June 2008 (2008-06-05) paragraphs [0047] - [0054], [0074] - [0075], [0081]; figures 2,3	1-13
X	JP 5 694620 B1 (KANEKA CORP) 1 April 2015 (2015-04-01) paragraphs [0062], [0063]; example 1	1-13
X	WO 2012/127397 A1 (SOMONT GMBH [DE]; RICHTER ANDRE [CH]) 27 September 2012 (2012-09-27) paragraphs [0055] - [0058]; figure 3 ----- -/-	1-13



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 application or patent 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

8 August 2016

Date of mailing of the international search report

16/08/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voignier, Vincent

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/051254

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008/035489 A1 (ALLARDYCE GEORGE R [GB] ET AL) 14 February 2008 (2008-02-14) the whole document -----	2,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/051254

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011253545 A1	20-10-2011	JP 2011225991 A	10-11-2011
		KR 20110116982 A	26-10-2011
		US 2011253545 A1	20-10-2011
US 2008128019 A1	05-06-2008	US 2008128019 A1	05-06-2008
		US 2011031113 A1	10-02-2011
JP 5694620 B1	01-04-2015	JP 5694620 B1	01-04-2015
		TW 201445764 A	01-12-2014
		US 2016133779 A1	12-05-2016
		WO 2014192408 A1	04-12-2014
WO 2012127397 A1	27-09-2012	EP 2686887 A1	22-01-2014
		WO 2012127397 A1	27-09-2012
US 2008035489 A1	14-02-2008	EP 1865563 A2	12-12-2007
		JP 5301115 B2	25-09-2013
		JP 2008057035 A	13-03-2008
		KR 20070116564 A	10-12-2007
		TW 200813266 A	16-03-2008
		US 2008035489 A1	14-02-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051254

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01L31/0224 H01L31/0749
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2011/253545 A1 (KOSBAR LAURA L [US] ET AL) 20 octobre 2011 (2011-10-20) le document en entier -----	1-13
X	US 2008/128019 A1 (LOPATIN SERGEY [US] ET AL) 5 juin 2008 (2008-06-05) alinéas [0047] - [0054], [0074] - [0075], [0081]; figures 2,3 -----	1-13
X	JP 5 694620 B1 (KANEKA CORP) 1 avril 2015 (2015-04-01) alinéas [0062], [0063]; exemple 1 -----	1-13
X	WO 2012/127397 A1 (SOMONT GMBH [DE]; RICHTER ANDRE [CH]) 27 septembre 2012 (2012-09-27) alinéas [0055] - [0058]; figure 3 ----- -/-	1-13



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 août 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/08/2016

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voignier, Vincent

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2008/035489 A1 (ALLARDYCE GEORGE R [GB] ET AL) 14 février 2008 (2008-02-14) le document en entier -----	2,6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051254

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2011253545 A1	20-10-2011	JP 2011225991 A	10-11-2011
		KR 20110116982 A	26-10-2011
		US 2011253545 A1	20-10-2011
US 2008128019 A1	05-06-2008	US 2008128019 A1	05-06-2008
		US 2011031113 A1	10-02-2011
JP 5694620 B1	01-04-2015	JP 5694620 B1	01-04-2015
		TW 201445764 A	01-12-2014
		US 2016133779 A1	12-05-2016
		WO 2014192408 A1	04-12-2014
WO 2012127397 A1	27-09-2012	EP 2686887 A1	22-01-2014
		WO 2012127397 A1	27-09-2012
US 2008035489 A1	14-02-2008	EP 1865563 A2	12-12-2007
		JP 5301115 B2	25-09-2013
		JP 2008057035 A	13-03-2008
		KR 20070116564 A	10-12-2007
		TW 200813266 A	16-03-2008
		US 2008035489 A1	14-02-2008