

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(10) Номер международной публикации
WO 2015/100480 A1

(43) Дата международной публикации
09 июля 2015 (09.07.2015)

WIPO | РСТ

- (51) Международная патентная классификация:
H01L 31/18 (2006.01)
- (21) Номер международной заявки: РСТ/BY2013/000013
- (22) Дата международной подачи:
30 декабря 2013 (30.12.2013)
- (25) Язык подачи: Русский
- (26) Язык публикации: Русский
- (72) Изобретатель; и
(71) Заявитель : ШИРИПОВ, Владимир Яковлевич
(SHIRIPOV, Vladimir Yakovlevich) [BY/BY]; ул.
Центральная, д. 6-а, д. Марьяливо, Минский район,
223054, Marjalivo (BY).
- (72) Изобретатели: МАРЫШЕВ, Сергей Павлович
(MARYSHEV, Sergei Pavlovich); ул. М. Богдановича,
122-12, Минск, 220040, Minsk (BY). НАСТОЧКИН,
Сергей Михайлович (NASTOCHKIN, Sergei Mikhail-
ovich); пр-т Рокоссовского, д. 18, корп. 1, кв. 383,
Минск, 220094, Minsk (BY). ХОХЛОВ, Евгений
Александрович (HOHLOV, Evgenij Alexandrovich);
ул. Пулихова, д. 31, корп. 1, кв. 138, Минск, 220088,
Minsk (BY).
- (74) Агент: СВИДЕРСКИЙ, Эдуард Антонович
(SVIDERSKY, Edward Antonovich); ул. Дмитриевская,
15, пос. Колодищи, Минский р-н, 223050, pos. Kolodis-
chi (BY).
- (81) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида национальной охраны): 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, LT, 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) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), европейский патент (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).

[продолжение на следующей странице]

(54) Title: METHOD FOR FORMING THIN CIGS FILMS FOR SOLAR CELLS AND DEVICE FOR THE IMPLEMENTATION THEREOF

(54) Название изобретения : СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК CIGS ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

(57) Abstract: The invention relates to a technique for forming thin semiconducting CIGS films for solar cells on sheet glass substrates, and to vacuum deposition devices for implementing said technique under industrial mass production conditions. The present invention solves the problem of creating a method for forming thin-film CIGS layers for solar cells on large-scale substrates which makes it possible, under mass production conditions, to obtain an optimum integral composition of the material, to ensure the efficient conversion of solar energy into electricity, and to provide a technique which can be reliably reproduced in mass production on large substrates, while at the same time reducing production costs. This problem is solved in that in a known method for forming thin CIGS films, material is applied in successive layers by reactive sputtering in elemental selenium vapour using consecutively arranged magnetron sputtering stations, wherein for the cathodes of the magnetron stations in the positions for the formation of odd-numbered layers, an alloy of Cu-In-Ga is used in which the atomic concentration ratios of Cu/(In+Ga) [Cu/III] and Ga/(In+Ga) [Ga/III] are selected in the ranges of [Cu/III] = 0.47 - 0.51 and [Ga/III] = 0.25 - 0.3, and for the cathodes of the magnetron stations in the positions for the formation of even-numbered layers, an alloy of Cu-Ga is used in which the atomic concentration ratios of Cu/Ga = 2.5 - 2.8. The method and the device also differ in other ways from the prior art.

(57) Реферат: Изобретение относится к технологии формирования тонких полупроводниковых CIGS-пленок для солнечных батарей на подложках из листового стекла и к устройствам для вакуумного напыления, реализующим такую технологию в условиях массового промышленного производства. Задачей, решаемой данным изобретением, является создание способа формирования тонкопленочных слоев CIGS для солнечных батарей на подложках большого размера, который позволяет в условиях массового производства получать оптимальный интегральный состав материала и эффективность превращения солнечной энергии в электричество и обеспечить надежную воспроизводимость технологии в массовом производстве на больших подложках при снижении себестоимости производства. Поставленная задача решается тем, что в известном способе формирования тонких пленок CIGS материал наносят последовательными слоями методом реактивного распыления в

[продолжение на следующей странице]

WO 2015/100480 A1



Декларации в соответствии с правилом 4.17:

Опубликована:

— касающаяся права заявителя подавать заявку на — с отчётом о международном поиске (статья 21.3)
патент и получить его (правило 4.17 (ii))

парах элементарного селена с использованием последовательно расположенных магнетронных станций распыления, при этом в качестве катодов магнетронных станций на позициях формирующих нечетные слои используют сплав Cu-In-Ga, в котором, соотношения атомной концентрации Cu/(In+Ga) [Cu/III] и Ga/(In+Ga) [Ga/III] выбирают в пределах [Cu/III] = 0,47 - 0,51 а [Ga/III] = 0,25 - 0,3, а в качестве катодов магнетронных станций на позициях формирующих четные слои используют сплав Cu-Ga, в котором, соотношения атомных концентраций Cu/Ga = 2,5 - 2,8. Имеются и другие отличия способа и устройства от прототипа.

СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК CIGS ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

Изобретение относится к технологии формирования тонких полупроводниковых CIGS-пленок для солнечных батарей на подложках из листового стекла и к устройствам для вакуумного напыления, реализующим такую технологию в условиях массового промышленного производства.

Известен способ рекристаллизации CIGS-пленок для солнечных батарей [1], включающий вакуумное напыление в конечном итоге, слегка обедненного медью слоя $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) на подложке, включающий формирование на поверхности подложки начального, обогащенного медью слоя в виде смеси фаз $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2 - \text{Cu}_x\text{Se}$ и последующее за этим нанесение на поверхность начального слоя смеси из $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2 - \text{Cu}_x\text{Se}$ при избыточном давлении паров Se и (In,Ga) и одновременном увеличении температуры подложки.

Указанный способ не позволяет получать гомогенно-стабильные по толщине тонкопленочные структуры, а это, в свою очередь, не позволяет получить структуру с высоким коэффициентом трансформации солнечной энергии в электричество. Кроме того, способ крайне сложно использовать применительно к подложкам больших размеров.

Известен также способ вакуумного напыления, в конечном итоге, слегка обедненного медью слоя $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ [2, 3], включающий три последовательные стадии. На первой стадии на покрытую молибденовым контактным слоем стеклянную подложку, нагретую в диапазоне температур $250 - 400^\circ\text{C}$ наносят слой $(\text{InGa})_2\text{Se}_3$ методом испарения из индивидуальных источников In, Ga и Se. Вторую и третью стадии проводят при температурах около 550°C . При этом, на второй стадии испарением из индивидуальных источников наносят Cu и Se до момента, когда суммарный состав слоев

первой и второй стадии станет обогащенным медью в сравнении с формулой $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$. На третьей стадии опять наносят In, Ga и Se. Момент окончания процесса выбирают таким, когда суммарный состав всего материала полученного во всех трех стадиях станет обедненным медью в сравнении с формулой $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$. Для известного метода напыления создан метод контроля моментов окончания второй и третьей стадии, описанный в [4,5]. В известном методе контроля отслеживают изменение мощности нагревателя, необходимой для поддержания постоянной температуры подложки на второй и третьей стадиях. Изменение мощности нагревателя вызвано тем фактом, что на поверхности пленочного слоя в конце второй стадии возникает свободная фаза Cu_{2-x}Se , термоэмиссионная способность которой отлична от термоэмиссионной способности конечного, слегка обедненного медью соединения $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$. Таким образом изменение термоэмиссии приводит к изменению рассеиваемой и потребляемой для поддержания постоянной температуры мощности, а это в свою очередь позволяет оценить количество свободной фазы Cu_{2-x}Se .

Известный трехстадийный способ формирования слегка обедненного медью слоя $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ характеризуется следующими недостатками, в случае его применения в массовом промышленном производстве:

Во-первых, имеются ограничения на максимальный размер плоской стеклянной подложки, связанные с равномерностью экспозиции поверхности стеклянной подложки большого размера всеми входящими в состав пленки компонентами – Se, Cu, In и Ga;

Во-вторых, поточная промышленная линия для реализации этого метода ограничена дизайном, в котором нанесение пленки идет снизу вверх, а подложка из листового стекла расположена горизонтально принимающей поверхностью вниз. При таком дизайне в условиях температуры порядка 550°C , которая практически равна температуре размягчения стекла, неизбежна деформация подложки под действием сил гравитации или суммы внутренних напряжений в нанесенных слоях;

В-третьих, на первой стадии наносят слой $(\text{InGa})_2\text{Se}_3$, кристаллическая решетка которого не является структурой халькопирита, которая необходима для слоя $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$. В результате трансформации кристаллической решетки такого типа в структуру халькопирита, происходящей на второй стадии процесса напыления, граница раздела между Mo и $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ оказывается источником сильных механических напряжений, что, в конечном итоге, сказывается на надежности и долговечности солнечного элемента.

В-четвертых, трансформация слоя $(\text{InGa})_2\text{Se}_3$, сформированного на первой стадии, в слой состава $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ на второй стадии идет за счет диффузии меди, конденсирующейся на поверхности этого слоя. В результате, для достижения приемлемой однородности состава $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$, когда отношение атомных концентраций $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ лежит в пределах 0,88 – 0,92 в любой точке поперечного сечения слоя, необходимо либо приводить в соответствие скорость диффузии меди со скоростью ее нанесения, что для промышленного способа практически не реализуемо, либо существенно снижать скорость нанесения меди на второй стадии, что будет значительно ограничивать производительность процесса. Поскольку толщина слоя, нанесенного на первой стадии, близка к половине требуемой толщины конечного слоя, то при приемлемых для промышленного производства скоростях вакуумного напыления, внутри сформированного в итоге слоя $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$, всегда будет наблюдаться градиент отношения $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$, с минимумом у границы со слоем Mo. При этом, воспроизводимость технологии в соответствии с существующим методом, будет крайне низкой, из-за невозможности управлять скоростью диффузии меди по времени в течение второй стадии.

В-пятых, в предложенных методах контроля для моментов окончания второй и третьей стадий не установлены четкие критерии. В результате, окончание второй стадии может характеризоваться наличием на поверхности пленки фазы Cu_{2-x}Se различной толщины. При этом, в зависимости от скорости нанесения In, Ga и Se на третьей стадии, когда скорость

трансформации этой фазы в халькопирит $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ контролируют соотношением скорости нанесения и скоростью взаимной диффузии компонентов, наблюдаются результаты, когда внутри законченного слоя присутствует проводящая фаза Cu_{2-x}Se (скорость нанесения превысила скорость диффузии компонентов). Если же скорости диффузии и нанесения близки к равновесию, а толщина слоя Cu_{2-x}Se в конце второй стадии слишком велика, то шероховатость поверхности в конце всего процесса оказывается неприемлемо большой.

В-шестых, максимальная эффективность преобразования в солнечных панелях данного типа зафиксирована в тех случаях, когда на поверхности слоя $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ в итоге формируется слой, в котором соотношение $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 0,4$, а его толщина не превышает 20 – 50 nm. В таком слое происходит трансформация типа проводимости с p на n и, в результате, по окончании формирования слоя $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ у его поверхности автоматически образуется очень тонкий «встроенный» гомогенный p - n переход. Этот переход стабилизируется путем последующей операции – осаждения тончайшего слоя (~ 50 nm) CdS из растворов.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому способу формирования тонких обедненных медью пленок $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ для солнечных батарей и устройству для его реализации в условиях массового производства выбран патент US 7,544,884 [6].

Согласно этому техническому решению, в условиях массового производства, используют линии непрерывного действия, в которой установлены парные магнетронные мишени, распыляемые постоянным или среднечастотным током. При этом потенциал на каждой из парных мишеней устанавливают независимым блоком питания и, таким образом, подбирают необходимую концентрацию компонентов в слоях пленки. В техническом решении, принятом за прототип представлены два варианта реализации.

В первом случае, парные магнетронные мишени представляют собой соответственно селенид меди (CuSe_2) и смесь селенидов индия и галлия.

Рабочим газом в данном случае выступает аргон.

Во втором случае, парные магнетронные мишени выполнены соответственно из меди и сплава индий-галлий. Рабочим газом при этом является смесь аргон – селенид водорода (H_2Se).

Устройство для формирования конечного слоя $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$ с небольшим дефицитом меди представляет собой последовательность нескольких пар указанных магнетронных мишеней в вакуумном коридоре линии непрерывного действия. При этом парные мишени могут быть выполнены в виде планарных катодов или в виде вращающихся цилиндрических катодов. Подложка, при этом, может быть выполнена как в виде листа стекла, так и в виде непрерывной ленты из металла. При формировании слоя подложка последовательно проходит позиции парных магнетронных мишеней, принимая на себя осаждаемый материал последовательными порциями.

Необходимый конечный состав слоя $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$ достигается подбором соотношения мощности, рассеиваемой в материалах мишеней из селенида меди (чистой меди) и селенидов индия/галлия (сплав индий /галлий).

Существенными преимуществами указанного метода перед методом трехстадийного формирования пленки $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$, описанного в [2,3] являются:

- снятие ограничений на размер подложки, путем применения линейных магнетронов планарного или цилиндрического типа;
- разбиение наносимой пленки $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$ в процессе ее роста на число слоев большее трех. В этом случае распределение концентрационного соотношения $Cu/(In+Ga)$, становится более однородным по поперечному сечению конечного слоя, (конечный слой делится на количество слоев в соответствии с количеством станций нанесения, которых может быть больше, чем три).

Вместе с тем, недостатки с третьего по пятый предыдущего способа, остаются актуальными. Более того, ввиду предельно низкой температуры

плавления в сплаве In-Ga, дизайн установки, позволяющий работать при вертикальном расположении стеклянной подложки практически исключен. А при горизонтальном расположении системы мишень – подложка остаются трудности, связанные с размягчением и деформацией стекла. Это значит, что и второй недостаток из рассмотренного выше перечня не устранен.

Кроме того, практически не приемлемыми для процессов реального массового промышленного производства является использование сложных композитных мишеней селенидов меди и индий-галлиевой смеси в виду очень большой цены их изготовления и практической непригодности к регенерации.

Следует также добавить, что управление составом конечного слоя $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ путем изменения мощности, подаваемой на различные мишени в одной паре является слишком грубым приемом с учетом дрейфа параметров, который обусловлен как изменением составов мишеней, содержащих легколетучий селен, так и выработкой мишеней во времени.

Таким образом, известный способ и варианты устройства для его реализации обладают существенными недостатками, которые в большой степени затрудняют их использование в массовом промышленном производстве.

Задачей, решаемой данным изобретением, является создание способа формирования тонкопленочных слоев CIGS для солнечных батарей на подложках большого размера, который позволяет:

– в условиях массового производства получать оптимальный интегральный состав, характеризуемый величинами отношения $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,74 - 0,88$, $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,25 - 0,3$ и атомной концентрацией селена на уровне 50%,

– обеспечить градиент соотношения $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ с минимумом у поверхности и максимумом у границы с молибденом,

– обеспечить в тонком приповерхностном слое (толщиной $\sim 40 - 60 \text{ nm}$) величину отношения $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) < 0,4$,

– обеспечить шероховатость поверхности слоев не более $\pm 5\%$ толщины

слоя,

- обеспечить наличие преимущественной кристаллографической ориентации в направлениях $\langle 112 \rangle$, $\langle 101/103 \rangle$ и $\langle 220/204 \rangle$,
- обеспечить воспроизводимость отмеченных выше параметров в условиях массового производства с использованием вакуумных поточных линий вертикального типа,
- исключить использование высокотоксичных соединений типа H_2Se в процессах производства,
- гарантировать возможность регенерации отработанных мишеней для снижения себестоимости производства.

Поставленная задача решается тем, что в известном способе формирования тонких пленок CIGS для солнечных батарей большого размера путем послойного нанесения в вакууме CIGS-пленки на подложку из листового стекла с предварительно нанесенным на нее слоем токопроводящего молибдена, в вакуумном коридоре линии непрерывного действия, согласно изобретению, материал наносят последовательными слоями методом реактивного распыления в парах элементарного селена с использованием последовательно расположенных магнетронных станций распыления на постоянном токе или твин-магнетронного среднечастотного распыления плоских или цилиндрических мишеней, при этом в качестве катодов магнетронных станций на позициях формирующих нечетные слои используют сплав Cu-In-Ga, в котором, соотношения атомной концентрации $Cu/(In+Ga)$ [Cu/III] и $Ga/(In+Ga)$ [Ga/III] выбирают в пределах $[Cu/III] = 0,47 - 0,51$ а $[Ga/III] = 0,25 - 0,3$, а в качестве катодов магнетронных станций на позициях формирующих четные слои используют сплав Cu-Ga, в котором, соотношения атомных концентраций $Cu/Ga = 2,5 - 2,8$, при этом, на позиции, формирующей первый слой, температуру подложки поддерживают постоянной в диапазоне $340 - 400^\circ C$, а на второй и последующих позициях температуру подложки обеспечивают постоянной в диапазоне $530 - 580^\circ C$, а перед извлечением из вакуума заготовку охлаждают до температуры $90 -$

110°C.

Поставленная задача решается также и тем, что общее количество слоев выбирают нечетным.

Поставленная задача решается также и тем, что количество слоев выбирают в диапазоне от 5 до 11.

Поставленная задача решается также и тем, что контроль температуры подложки ведут бесконтактным пирометром со стороны стекла.

Поставленная задача решается также и тем, что постоянную температуру подложки поддерживают инфракрасными излучателями со стороны стекла, а в качестве параметра окончания напыления конкретного слоя используют величину изменения теплового излучения, при поддержании постоянной температуры подложки.

Поставленная задача решается также и тем, что при постоянной скорости перемещения заготовки в вакуумном коридоре в зоне нанесения слоя, величину изменения теплового излучения для поддержания постоянной температуры подложки используют в качестве параметра скорости напыления слоя.

Поставленная задача решается также и тем, что на позициях, формирующих четные слои, окончание процесса определяют после достижения величины температуры излучения минимума и последовательного подъема ее на 0,8 – 6°C.

Поставленная задача решается также и тем, что на позициях, формирующих нечетные слои, окончание процесса определяют как достижение величины температуры излучения максимума и последующего ее понижения на 1° – 5°C.

Поставленная задача решается также тем, что мощностью магнетрона распылительной станции управляют в зависимости от величины изменения теплового потока от нагревателей.

Поставленная задача решается тем, что для известного устройства для вакуумного напыления тонких полупроводниковых пленок в вакуумном коридоре поточной линии с последовательно расположенными распылительными станциями, оснащенными планарными либо цилиндрическим магнетронами на постоянном токе или твин магнетронами, и

системой управления, согласно изобретению, перед первой распылительной станцией и после первой распылительной станции размещены камеры подогрева, на распылительной станции со стороны, стеклянной подложки установлены инфракрасные нагревательные элементы и средства измерения температуры, выполненные в виде оптических пирометров, а система управления содержит датчики измерения теплового потока от нагревателей.

Поставленная задача решается также и тем, что пирометры выполнены многоточечными.

Поставленная задача решается также и тем, что протяженная вакуумная камера выполнена в виде двух параллельных прямолинейных ветвей рабочей и возвратной, расположенных в одном вакуумном коридоре, при этом возвратная ветвь служит для возврата изделий к месту выгрузки-загрузки и охлаждения изделий в вакууме. При этом, шлюзовая камера загрузки-выгрузки изделий расположена с одной стороны вакуумного коридора.

Поставленная задача решается также и тем, что мишень первой и всех нечетных распылительных станций выполнена из сплава Cu-In-Ga, в котором, соотношения атомных концентраций Cu/(In+Ga) [Cu/III] и Ga/(In+Ga) [Ga/III] выбирают в пределах $[Cu/III] = 0,47 - 0,51$ а $[Ga/III] = 0,25 - 0,3$, а мишень второй и последующей четных распылительных станций выполнена из сплава Cu-Ga, в котором, соотношения атомных концентраций Cu/Ga = 2,5 – 2,8, при этом общее количество распылительных станций выбрано нечетным.

Изобретение поясняется чертежами.

На фиг. 1 изображена схема вакуумной установки для нанесения в вакууме CIGS-пленки на подложку из листового стекла при производстве солнечных батарей. На фиг. 2 изображена станция напыления с магнетроном. На фиг. 3 – 11 показаны график изменения величины теплового потока на распылительных станциях с 1 по 9. На фиг. 12 и 13 показаны интегральные графики изменения температуры теплового потока для напыления девяти- и одиннадцати-слойной пленки. На фиг. 14 представлены профили отношений

[Cu/III] и [Ga/III], полученные из численных данных. На фиг.15 представлен типичный SEM-снимок скола CIGS-пленки. На фиг.16 представлена рентгенограмма двухслойной структуры CIGS-Mo на стеклянной подложке.

Установка состоит из двух вакуумных коридоров 1 и 2, соединенных транспортной системой 3. Со стороны загрузки/выгрузки изделий в шлюзовой камере 4 и противоположной стороны установлены поворотные устройства 5 транспортной системы 3. Транспортная система 3 выполнена известными решениями и представляет собой, например, цепной конвейер, на котором подвешена оснастка 6 для крепления подложки 7. В рабочей части вакуумного коридора 1 со стороны подложки установлены нагревательные элементы 8, пирометры 9 для измерения температуры и датчики теплового потока 10. При этом, датчики теплового потока 10 установлены только на позициях напыления, где установлены магнетроны 11. Датчики теплового потока 10 через блоки управления 12 соединены с системой управления (не показана) магнетронами 11. Нагревательные элементы 8, например, ТЭНы, соединены с источником энергии 13 через блок управления 14 нагревательными элементами. Блок управления 14 получает и анализирует сигналы от пирометров 9 и управляет мощностью, посылаемой на нагревательные элементы 8 для обеспечения постоянной температуры подложки 7. После поворота конвейера в охлаждающем вакуумном коридоре 2, заготовки, продвигаясь остывают до температуры необходимой для их извлечения из вакуумной камеры. Извлечение осуществляют в шлюзовой камере 4, совмещенной с устройством поворота конвейера. На подложку 7 предварительно нанесен слой молибдена 15 и в процессе прохождения по позициям напыления наносят слой тонкой пленки (не показана).

Технологический процесс вакуумного напыления пленки CIGS состоящей из 9 последовательно напыленных слоев осуществляют следующим образом. Стеклянную подложку 7 с предварительно напыленным на ее поверхность молибденовым слоем 15 помещают в шлюзовую камеру 4 при комнатной температуре и проводят откачку вакуумным насосом до

давления порядка 1-10 Па. Затем подложку перемещают в первую камеру нагрева, в которой температуру подложки доводят до 370°C.

Затем подложку перемещают на первую распылительную станцию, где на ее поверхность наносят слой обедненный медью путем распыления мишени из сплава Cu-In-Ga с соотношением атомных концентраций $[Cu/III] = 0,49$, $[Ga/III] = 0,28$ при линейной удельной мощности на мишени в 500Вт/см и рабочем напряжении 800В. На фиг. 3 показан температурный профиль датчика теплового потока, который фиксирует изменение теплового потока нагревателей, а следовательно и потребляемой ими мощности в течение процесса напыления первого слоя при поддержании постоянной температуры подложки 370°C. Момент окончания процесса напыления определяют после достижения температуры теплового потока максимума и понижения температуры на 1°C. Затем подложку перемещают во вторую камеру нагрева, в которой температуру подложки повышают до 550°C.

После достижения и стабилизации заданной температуры подложку перемещают на вторую распылительную станцию, на которой на ее поверхность наносят слой обогащенный медью путем распыления мишени из сплава Cu-Ga с соотношением атомных концентраций $Cu/Ga = 2,7$ при линейной удельной мощности на мишени в 20Вт/см и рабочем напряжении 500В. На фиг. 4 показан температурный профиль датчика теплового потока в течение процесса напыления второго слоя при поддержании постоянной температуры подложки 550°C. Момент окончания процесса напыления определяют после достижения температуры излучения минимума и последующего подъема температуры на 3°C.

Затем подложку перемещают на третью распылительную станцию, на которой на ее поверхность наносят следующий обедненный медью слой путем распыления мишени, состав которой идентичен составу мишени первой распылительной станции. На фиг. 5 показан температурный профиль датчика теплового потока в течение процесса напыления третьего слоя при поддержании постоянной температуры подложки 550°C. Момент окончания

процесса напыления определяют после достижения температуры излучения максимума и понижения температуры на 5°C.

Затем подложку перемещают на четвертую распылительную станцию, на которой на ее поверхность наносят обогащенный медью слой путем распыления мишени, состав которой идентичен составу мишени второй распылительной станции. На фиг.6 показан температурный профиль датчика теплового потока в течение процесса напыления четвертого слоя при поддержании постоянной температуры подложки 550°C. Момент окончания процесса напыления определяют после достижения температуры излучения минимума и последующего подъема температуры на 6°C.

Затем подложку перемещают на пятую распылительную станцию, на которой на ее поверхность наносят обедненный медью слой путем распыления мишени, состав которой идентичен составу мишени первой и третьей распылительных станций. На фиг.7 показан температурный профиль датчика теплового потока в течение процесса напыления пятого слоя при поддержании постоянной температуры подложки 550°C. Момент окончания процесса напыления определяют после достижения температуры излучения максимума и понижения температуры на 5°C.

Затем подложку перемещают на шестую распылительную станцию, на которой на ее поверхность наносят обогащенный медью слой путем распыления мишени, состав которой идентичен составу мишени второй и четвертой распылительных станций. На фиг.8 показан температурный профиль датчика теплового потока в течение процесса напыления шестого слоя при поддержании постоянной температуры подложки 550°C. Момент окончания процесса напыления определяют после достижения температуры излучения минимума и последующего подъема температуры на 2°C.

Затем подложку перемещают на седьмую распылительную станцию, на которой на ее поверхность наносят обедненный медью слой путем распыления мишени, состав которой идентичен составу мишени первой, третьей и пятой распылительных станций. На фиг.9 показан температурный

профиль датчика теплового потока в течение процесса напыления седьмого слоя при поддержании постоянной температуры подложки 550°C. Момент окончания процесса напыления определяют после достижения температуры излучения максимума и понижения температуры на 2°C.

Затем подложку перемещают на восьмую распылительную станцию, на которой на ее поверхность наносят обогащенный медью слой путем распыления мишени, состав которой идентичен составу мишени второй, четвертой и шестой распылительных станций. На фиг.10 показан температурный профиль датчика теплового потока в течение процесса напыления восьмого слоя при поддержании постоянной температуры подложки 550°C. Момент окончания процесса напыления определяют после достижения температуры излучения минимума и последующего подъема температуры на 1°C.

Затем подложку перемещают на девятую распылительную станцию, на которой на ее поверхность наносят обедненный медью слой путем распыления мишени, состав которой идентичен составу мишени первой, третьей, пятой и седьмой распылительных станций. На фиг.11 показан температурный профиль датчика теплового потока в течение процесса напыления девятого слоя при поддержании постоянной температуры подложки 550°C. Момент окончания процесса напыления определяют после достижения температуры излучения максимума и понижения температуры на 2°C.

На фиг.12 представлен интегральный температурный профиль процесса напыления девятислойной пленки CIGS.

На фиг.13 представлен интегральный температурный профиль процесса напыления 11- слойной пленки CIGS.

Затем подложку с помощью транспортной системы 3 перемещают в поворотную камеру и затем в охлаждающий вакуумный коридор 2, в котором подложка 7 с нанесенной пленкой 15 перемещается к позиции выгрузки 4 и охлаждается до температуры 90 – 105°C. Затем подложку перемещают в

шлюзовую камеру 4, напускают воздух и извлекают из вакуумной установки.

В процессе вакуумного напыления пленки CIGS используются два типа мишеней с различным процентным содержанием в них Cu, In, Ga. Состав мишеней определяется исходя из следующих соображений. Известен [2-5] оптимальный интегральный состав пленок CIGS с высокой эффективностью до 19%, характеризуемый величинами отношения $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,74 - 0,88$, $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,25 - 0,3$ и атомной концентрацией селена на уровне 50%. В указанном диапазоне концентраций формируется α -фаза халькопиритной структуры CIGS, которая является наиболее эффективной в качестве абсорбера солнечного света. При превышении указанных значений в объеме пленки выпадает фаза Cu_{2-x}Se , которая вследствие металлического характера проводимости шунтирует материал абсорбера и область p - n -перехода. При выходе за нижнюю границу указанных значений пленка CIGS представляет собой смесь α - и β - фаз и характеризуется повышенным удельным сопротивлением, что приводит к уменьшению эффективности CIGS как абсорбера. Для достижения указанных выше оптимальных концентрационных соотношений элементов в пленке используются мишени Cu-In-Ga и Cu-Ga. Состав мишени Cu-In-Ga ($[\text{Cu}/\text{III}] = 0,47 - 0,51$ а $[\text{Ga}/\text{III}] = 0,25 - 0,3$) определяется металлургическими особенностями изготовления мишени и тройной фазовой диаграммой твердого раствора этих элементов, в результате чего нечетные слои пленки CIGS, сформированные из этой мишени, имеют пониженную концентрацию галлия и меди относительно химического состава халькопирита. Поэтому для формирования стехиометрического состава пленки $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ после напыления обедненных медью слоев Cu-Ga напыляют обогащенные медью слои Cu-Ga из мишени Cu-Ga ($\text{Cu}/\text{Ga} = 2,5 - 2,8$) состав которой подбирается исходя из двойной фазовой диаграммы твердого раствора этих элементов и технологии ее изготовления.

Использование мишени Cu-In-Ga для напыления первого слоя обусловлено необходимостью формирования на молибденовом контактном слое зародышевого слоя (seed layer) по составу и структуре, близком к

халькопириту. Температура подложки, при которой напыляют этот слой, несколько ниже, чем на остальных слоях и составляет 340 – 400°C. Это связано с тем, что при повышенных температурах свыше 400°C в напыленном слое возникают большие внутренние напряжения и на границе с молибденом происходит отслоение пленки. Кроме того, при таких температурах наблюдается рост пленки в виде столбов (столбчатый рост), который приводит к появлению токов утечки по границам зерен в конечной структуре солнечного элемента и снижению его эффективности. При температурах ниже 340°C процесс зародышевого слоя резко замедляется и не обеспечивает требуемой структуры зернистости.

Поскольку первый слой CIGS имеет состав обедненный медью и галлием, то общее количество слоев должно быть нечетным, так как при напылении четных слоев на поверхности растущей пленки присутствует фаза Cu_{2-x}Se с металлическим характером проводимости. Ее необходимо нейтрализовать слоем с пониженным содержанием меди. Кроме того, для достижения высокой эффективности солнечного элемента требуется при напылении последнего слоя создать в поверхностном слое CIGS толщиной ~ 40 - 60 nm повышенную концентрацию селенидов индия (величина отношения $[\text{Cu/III}] < 0,4$), Это дает возможность инвертировать природную *p*-проводимость халькопирита в проводимость *n*-типа. В этом случае под поверхностью CIGS формируется скрытый гомогенный *p-n*-переход, который в готовом приборе в совокупности с нанесенным впоследствии гетерогенным слоем сернистого кадмия *n*-типа проводимости будет определять параметры диода солнечного элемента. При напылении нечетного числа слоев сделать это достаточно просто, например, понизив мощность на Cu-In-Ga мишени последнего слоя. Кроме того, при применении такой схемы проведения процесса обеспечивается градиент соотношения $[\text{Ga/III}]$ с минимумом у поверхности и максимумом в сторону границы с молибденом. В этом случае формируется внутреннее электрическое поле пленки CIGS, которое способствует эффективному переносу зарядов на внешние контакты. На

фиг.14 представлены профили отношений $[Cu/III]$ и $[Ga/III]$, полученные из численных данных оже-анализа при глубинном травлении сформированной структуры первичным ионным пучком.

Количество слоев и, соответственно, станций распыления зависит от толщины пленки CIGS и для толщины пленки 1,3 – 2,0 мкм составляет от 5 до 11. Толщина первого слоя не может быть выбрана больше 0,4 - 0,5 мкм, поскольку более толстые пленки имеют слабую адгезию к молибденовому слою из-за внутренних напряжений, и дальнейшее наращивание толщины возможно только при увеличении общего числа слоев.

На фиг.15 представлен типичный SEM-снимок скола CIGS-пленки, напыленной на молибденовый слой, служащий электродом тыльного контакта в структуре солнечного элемента. CIGS пленка, напыленная по предлагаемому способу обладает плотной крупнозернистой структурой в виде эквидистантно расположенных зерен с размерами порядка толщины нанесенного слоя. Очень редки границы зерен, простирающиеся от поверхности CIGS до слоя молибдена, что важно с точки зрения снижения в структуре солнечного элемента токов утечки по границам зерен.

На фиг.16 представлена рентгенограмма двухслойной структуры CIGS-Mo на стеклянной подложке. Соотношение и высокая интенсивность линий 204/220 и 312 образца 422-SM297-290 близки к значениям, характерным для поликристаллического халькопирита. При этом в спектре в значительном количестве присутствует фаза, соответствующая халькопириту, сильно текстурированному вдоль оси 112. С точки зрения качества *p-n*-перехода в приборе, структура полученного слоя близка к оптимальной.

Использование разработанной технологии и оборудования позволяет решить все шесть задач заявленных в настоящем описании, получать оптимальный интегральный состав материала, обеспечить его гомогенность, а также полкчить материал с высокой эффективностью превращения солнечной энергии в электричество. Кроме того заявляемый способ позволяет обеспечить надежную воспроизводимость и стабильность технологии в

массовом производстве на больших подложках при снижении себестоимости производства.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Патент США 5436204, М.кл. H01L 21/302, опубл. 25/06/1995
2. J. Kessler, C. Chityuttakan, J. Lu, J. Schöldström, and L. Stolt, "Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown with a Cu-poor/rich/poor sequence: growth model and structural considerations," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 11, pp. 319–331, 2003
3. A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi, and A. M. Hermann, "High-Efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ Solar-Cells Made from (In_xGa_{1-x})₂Se₃ Precursor Films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, pp. 198–200, 1994.
4. N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, and T. Wada, "Preparation of Device-Quality Cu(In, Ga)Se₂ Thin Films Deposited by Coevaporation with Composition Monitor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. L1141–L1144, 1995.
5. M. Nishitani, T. Negami, and T. Wada, "Composition monitoring method in CuInSe₂ thin film preparation," *Thin Solid Films*, vol. 258, pp. 313–316, 1995.
6. Патент США 6974976, М.кл. H01L 31/109, опубл. 13/12/2005
7. Патент США 7544884, М.кл. H01L 31/04, опубл. 6/06/2009 – прототип для способа и устройства.
8. А.С. СССР 1427881, М.кл. C23C 14/56, опубл. 19/06/1995

Евразийский патентный поверенный,
Рег. № 0240



Э.А. Свидерский

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ формирования тонких пленок CIGS для солнечных батарей большого размера путем послойного нанесения в вакууме CIGS-пленки на подложку из листового стекла с предварительно нанесенным на нее слоем токопроводящего молибдена, в вакуумном коридоре линии непрерывного действия, *отличающийся* тем, что материал наносят последовательными слоями методом реактивного распыления в парах элементарного селена с использованием последовательно расположенных магнетронных станций распыления на постоянном токе или твин-магнетронного среднечастотного распыления плоских или цилиндрических мишеней, при этом в качестве катодов магнетронных станций на позициях формирующих нечетные слои используют сплав Cu-In-Ga, в котором, соотношения атомной концентрации $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ $[\text{Cu/III}]$ и $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ $[\text{Ga/III}]$ выбирают в пределах $[\text{Cu/III}] = 0,47 - 0,51$ а $[\text{Ga/III}] = 0,25 - 0,3$, а в качестве катодов магнетронных станций на позициях формирующих четные слои используют сплав Cu-Ga, в котором, соотношения атомных концентраций $\text{Cu}/\text{Ga} = 2,5 - 2,8$, при этом, на позиции, формирующей первый слой, температуру подложки поддерживают постоянной в диапазоне $340 - 400^\circ\text{C}$, а на второй и последующих позициях температуру подложки обеспечивают постоянной в диапазоне $530 - 580^\circ\text{C}$, а перед извлечением из вакуума заготовку охлаждают до температуры $90 - 110^\circ\text{C}$.

2. Способ по п. 1 *отличающийся* тем, что общее количество слоев выбирают нечетным.

3. Способ по п. 1 или п. 2 *отличающийся* тем, что количество слоев выбирают в диапазоне от 5 до 11.

4. Способ по любому из пунктов с 1 по 3 *отличающийся* тем, что контроль температуры подложки ведут бесконтактным пирометром со стороны стекла.

5. Способ по любому из пунктов с 1 по 4 *отличающийся* тем, что постоянную температуру подложки поддерживают инфракрасными

излучателями со стороны подложки, а величину изменения температурного излучения при поддержании постоянной температуры подложки используют в качестве параметра окончания напыления слоя.

6. Способ по любому из пунктов с 1 по 5 *отличающийся* тем, что при постоянной скорости перемещения заготовки в вакуумном коридоре в зоне нанесения слоя, величину изменения теплового излучения для поддержания постоянной температуры подложки используют в качестве параметра скорости напыления слоя.

7. Способ по п. 5 или 6 *отличающийся* тем, что на позициях, формирующих четные слои, окончание процесса определяют после достижения величины температуры излучения минимума и последовательного подъема ее на $0,8 - 6^{\circ}\text{C}$.

8. Способ по п. 5 или 6 *отличающийся* тем, что на позициях, формирующих нечетные слои, окончание процесса определяют как достижение величины температуры излучения максимума и последующего ее понижения на $1 - 5^{\circ}\text{C}$.

9. Способ по п. 5 или 6 *отличающийся* тем, что мощностью магнетрона распылительной станции управляют в зависимости от величины изменения теплового потока от нагревателей.

10. Устройство для вакуумного напыления тонких полупроводниковых пленок в вакуумном коридоре поточной линии с последовательно расположенными распылительными станциями, оснащенными планарными либо цилиндрическим магнетронами на постоянном токе или твин магнетронами, и системой управления, *отличающееся* тем, что перед первой распылительной станцией и после первой распылительной станции размещены камеры подогрева, на распылительной станции со стороны, стеклянной подложки установлены инфракрасные нагревательные элементы и средства измерения температуры, выполненные в виде оптических пирометров, система управления содержит датчики измерения величины теплового потока от нагревателей, мишени нечетных распылительных

станций выполнены из сплава Cu-In-Ga, в котором, соотношения атомных концентраций Cu/(In+Ga) [Cu/III] и Ga/(In+Ga) [Ga/III] выбирают в пределах [Cu/III] = 0,47 – 0,51 и [Ga/III] = 0,25 – 0,3, а мишени четных распылительных станций выполнена из сплава Cu-Ga, в котором, соотношения атомных концентраций Cu/Ga = 2,5 – 2,8, при этом общее количество распылительных станций выбрано нечетным..

11. Устройство по п. 10 *отличающееся* тем, что пирометры выполнены многоточечными.

12. Устройство по п. 10 *отличающееся* тем, что протяженная вакуумная камера выполнена в виде двух параллельных прямолинейных ветвей рабочей и возвратной, расположенных в одном вакуумном коридоре, при этом возвратная ветвь служит для возврата изделий к месту выгрузки-загрузки и охлаждения изделий в вакууме. При этом, шлюзовая камера загрузки-выгрузки изделий расположена с одной стороны вакуумного коридора.

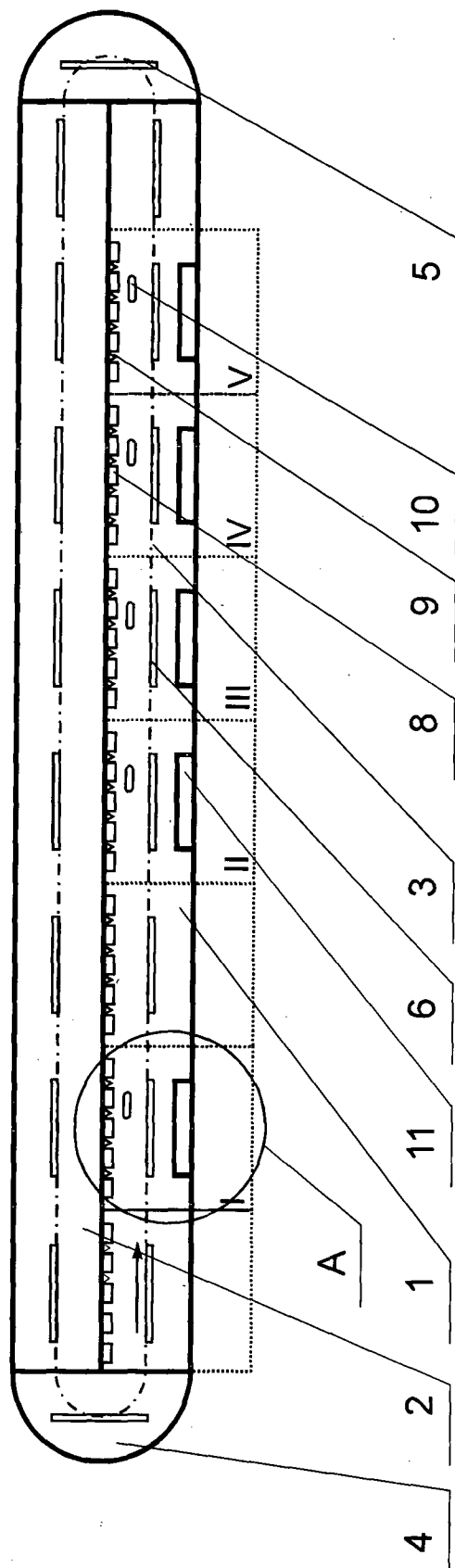
Евразийский патентный поверенный,

Рег. № 0240



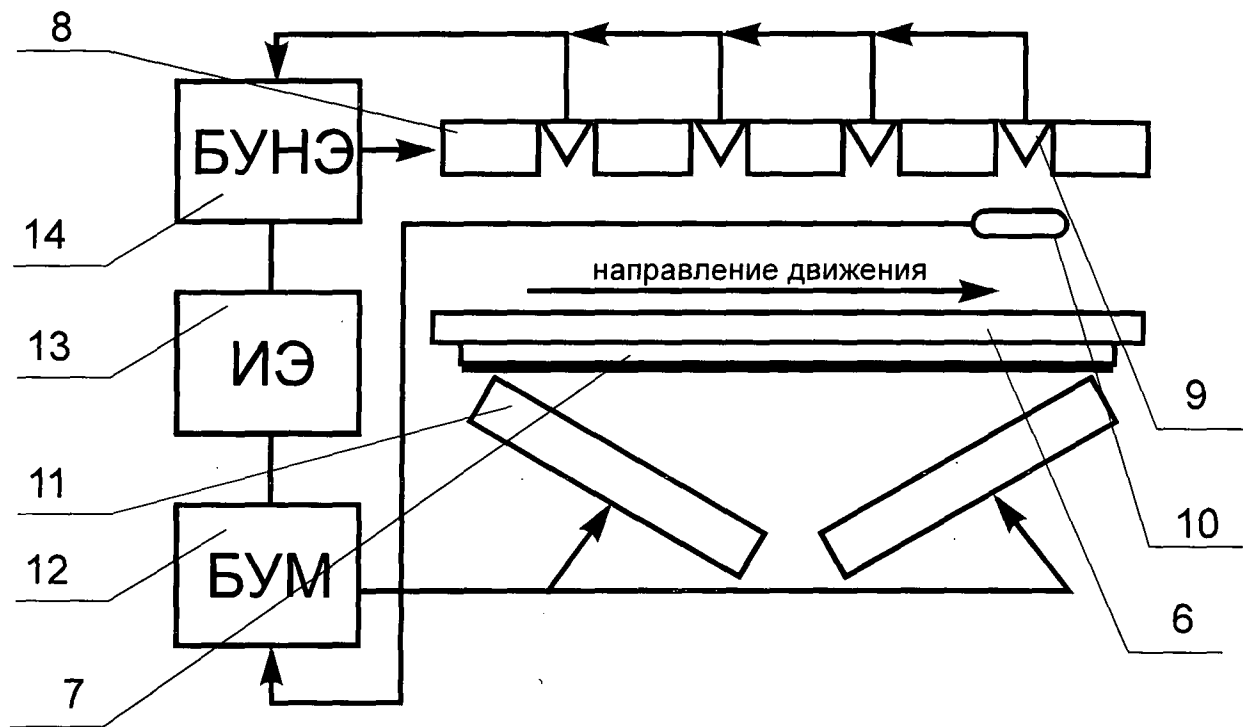
Э.А. Свидерский

СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК
SIGS ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

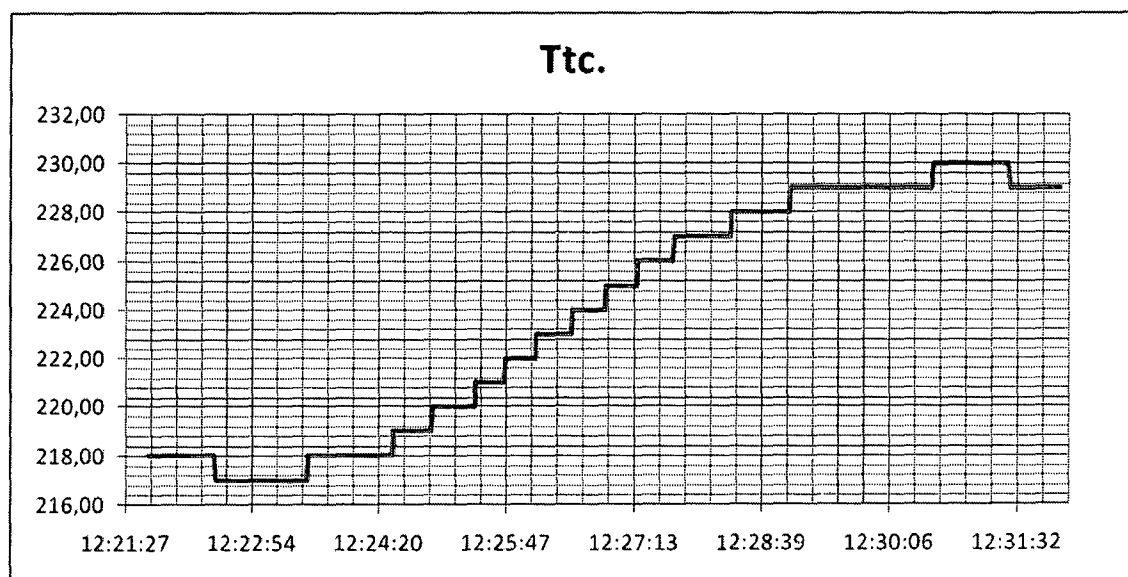


Фиг. 1

СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК
SIGS ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

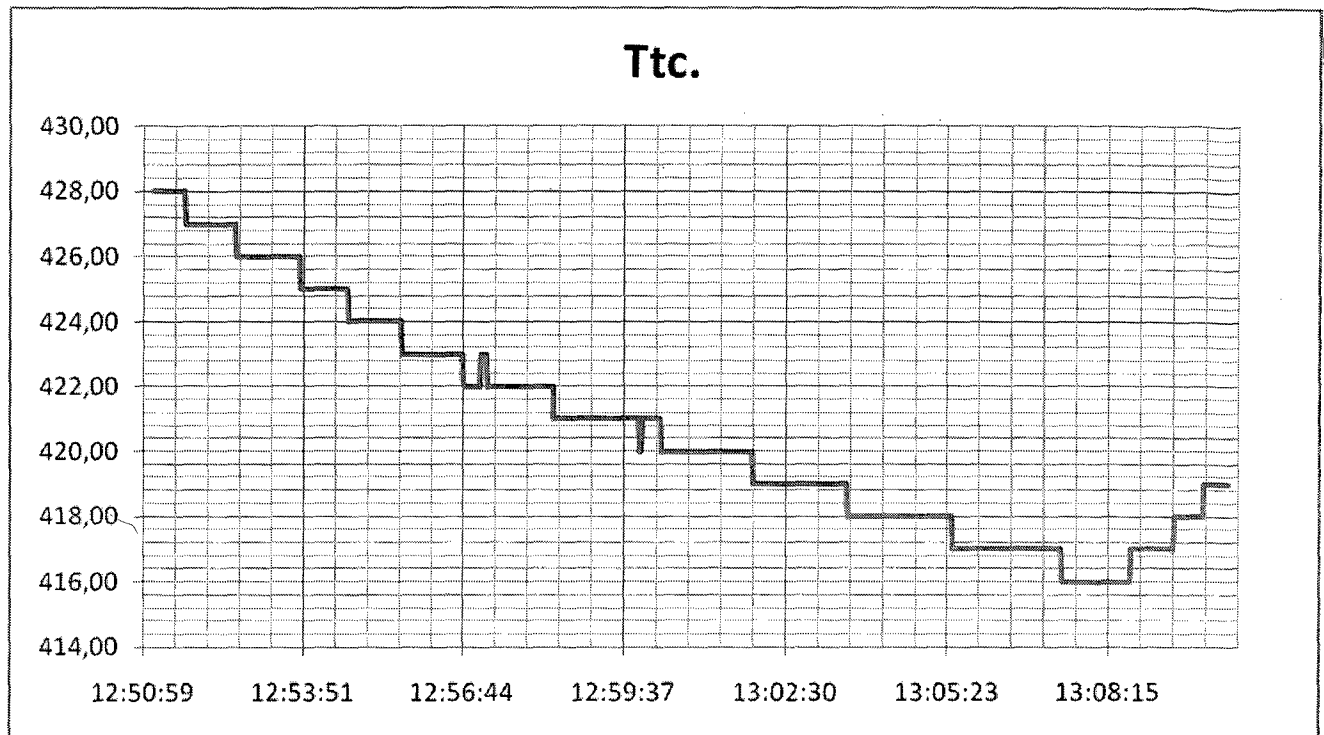


Фиг. 2

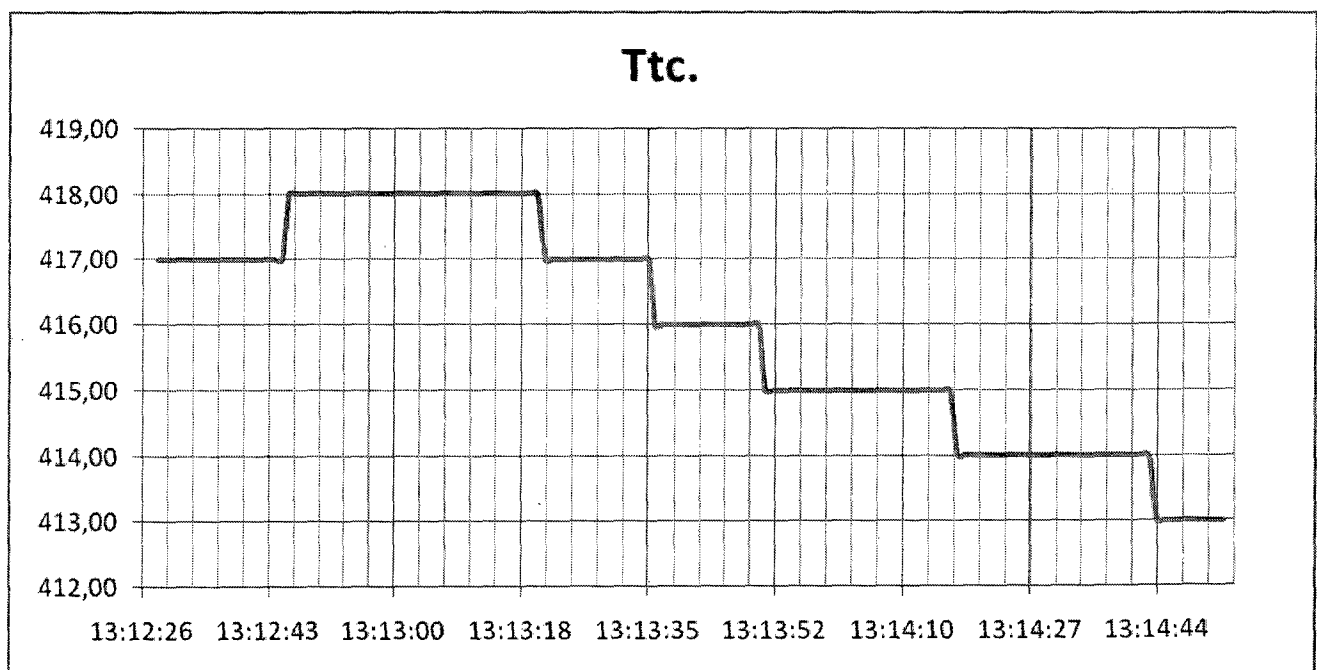


Фиг. 3

СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК
SIGS ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

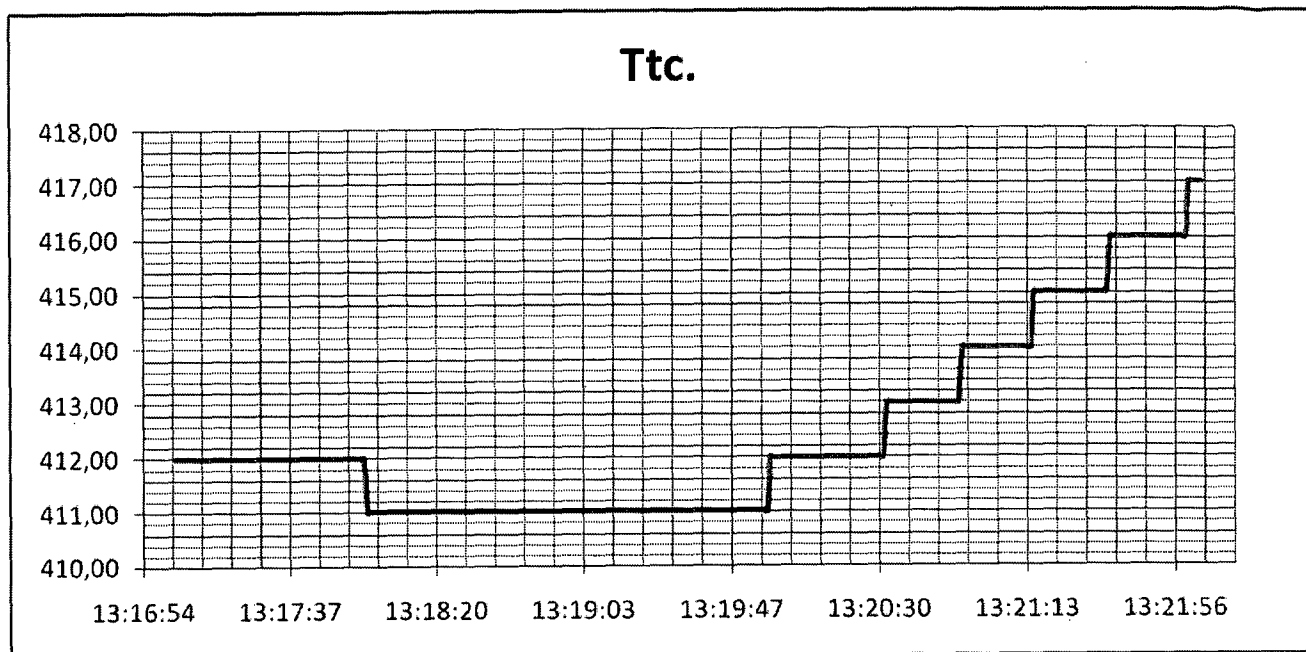


Фиг. 4

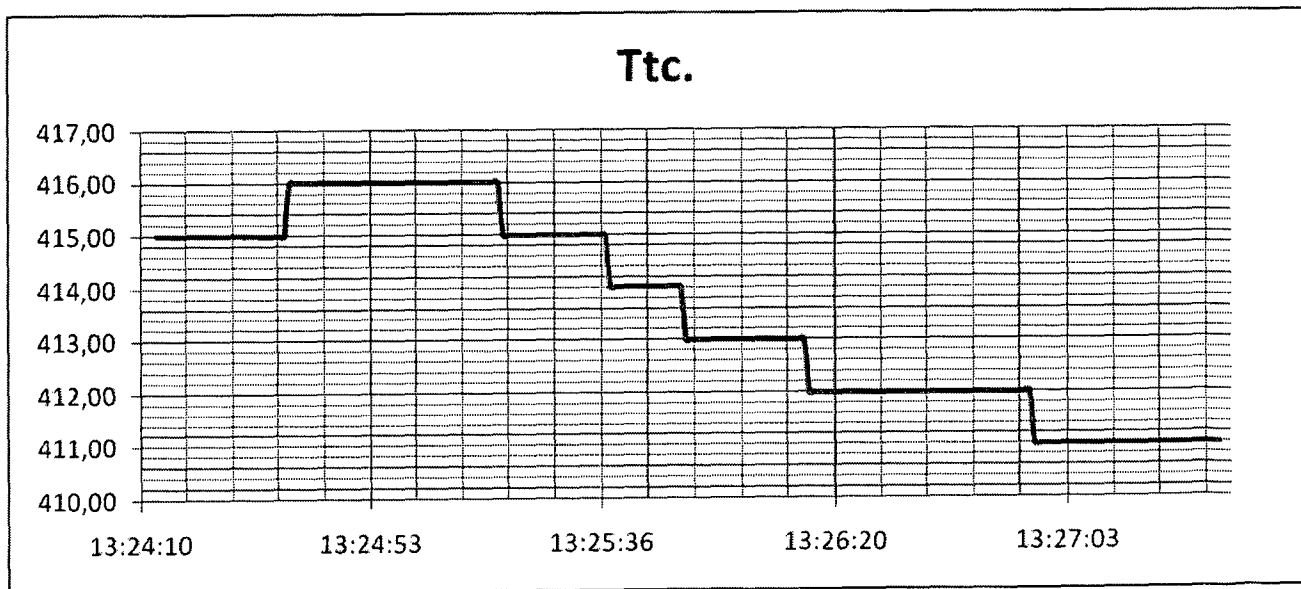


Фиг. 5

СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК
SIGS ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

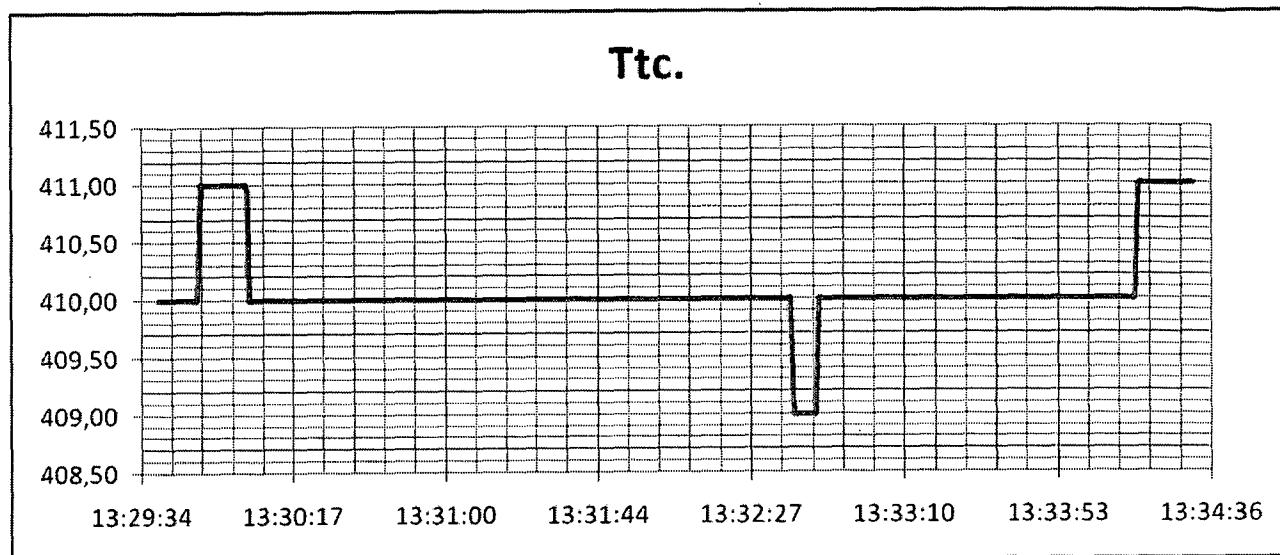


Фиг. 6

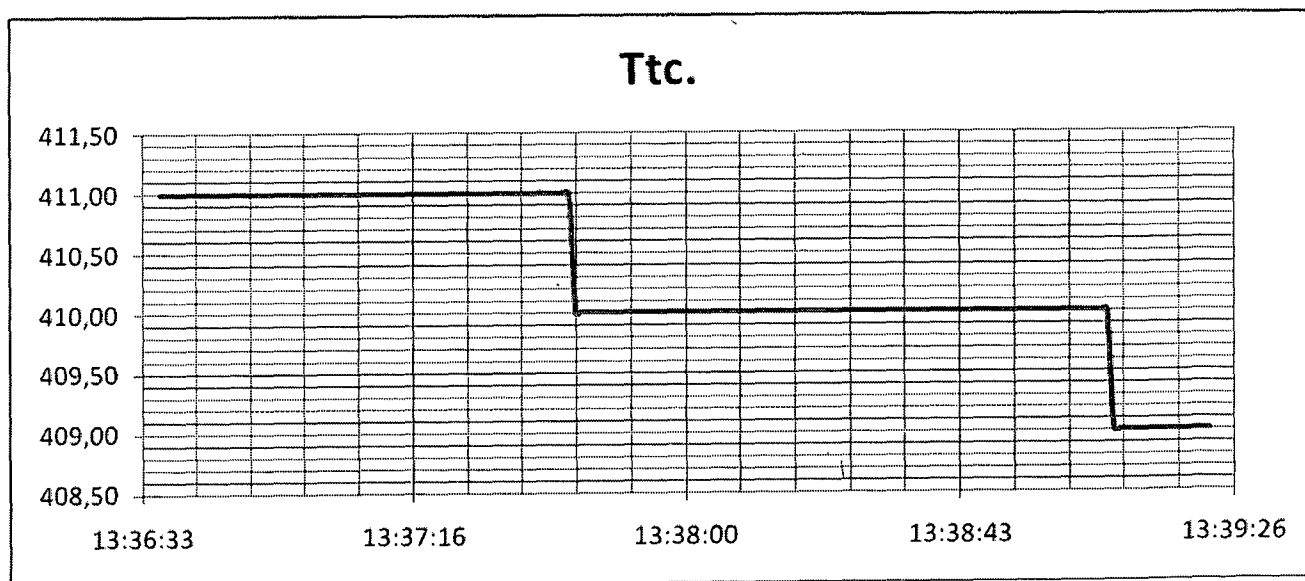


Фиг. 7

СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК
SIGS ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

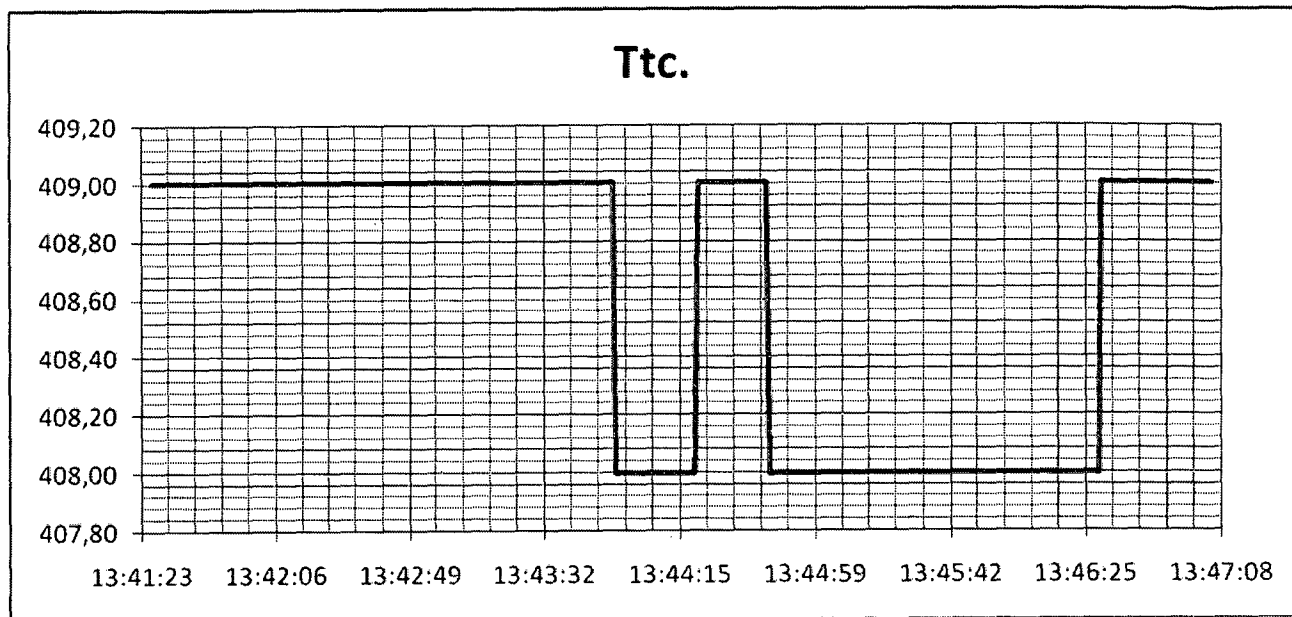


Фиг. 8

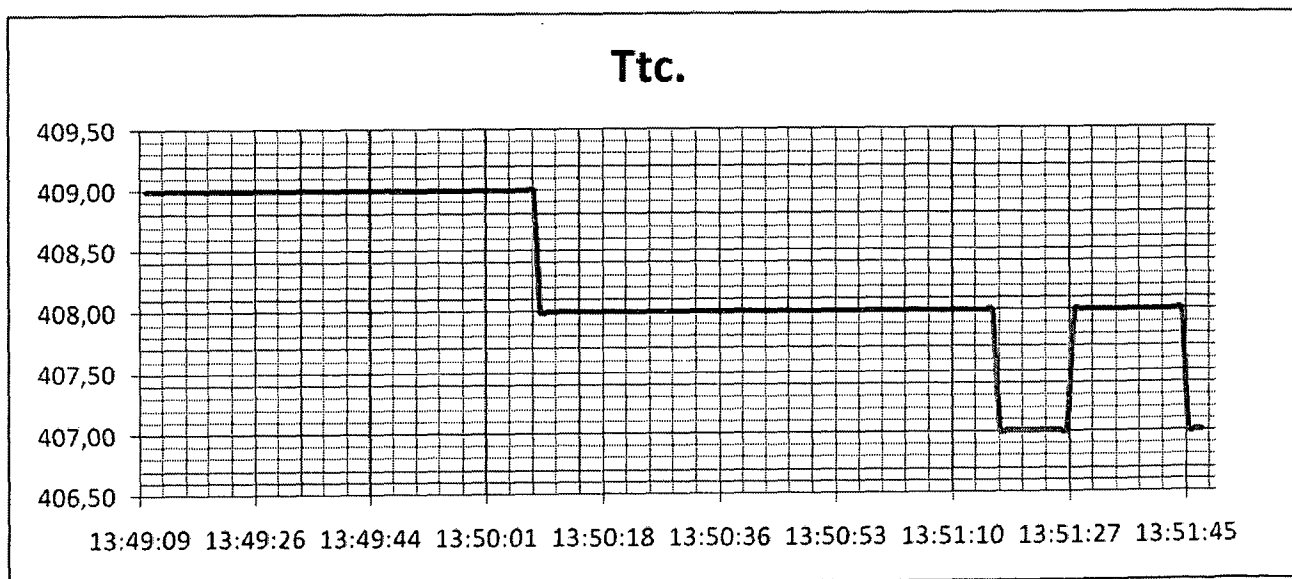


Фиг. 9

СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК
SIGS ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

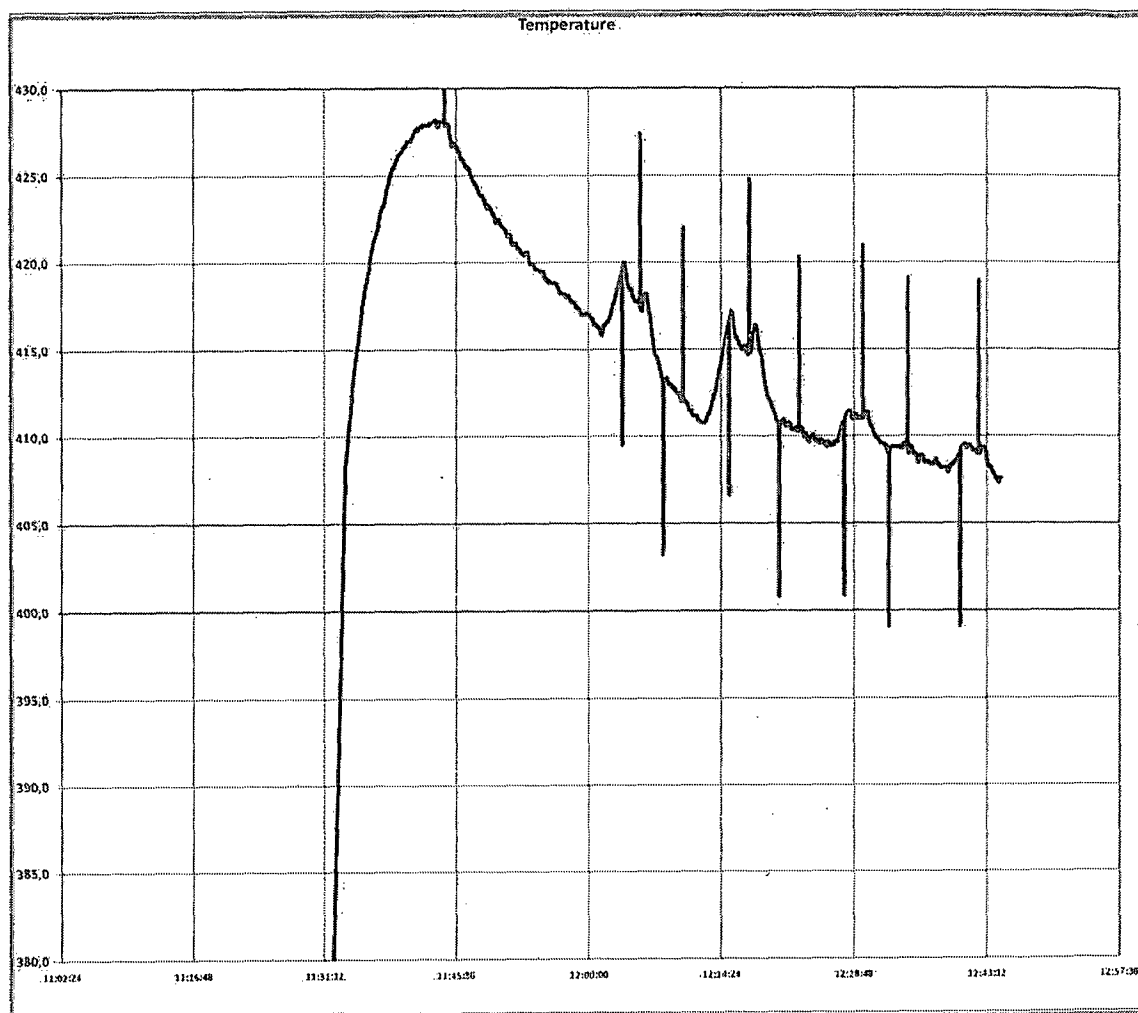


Фиг. 10



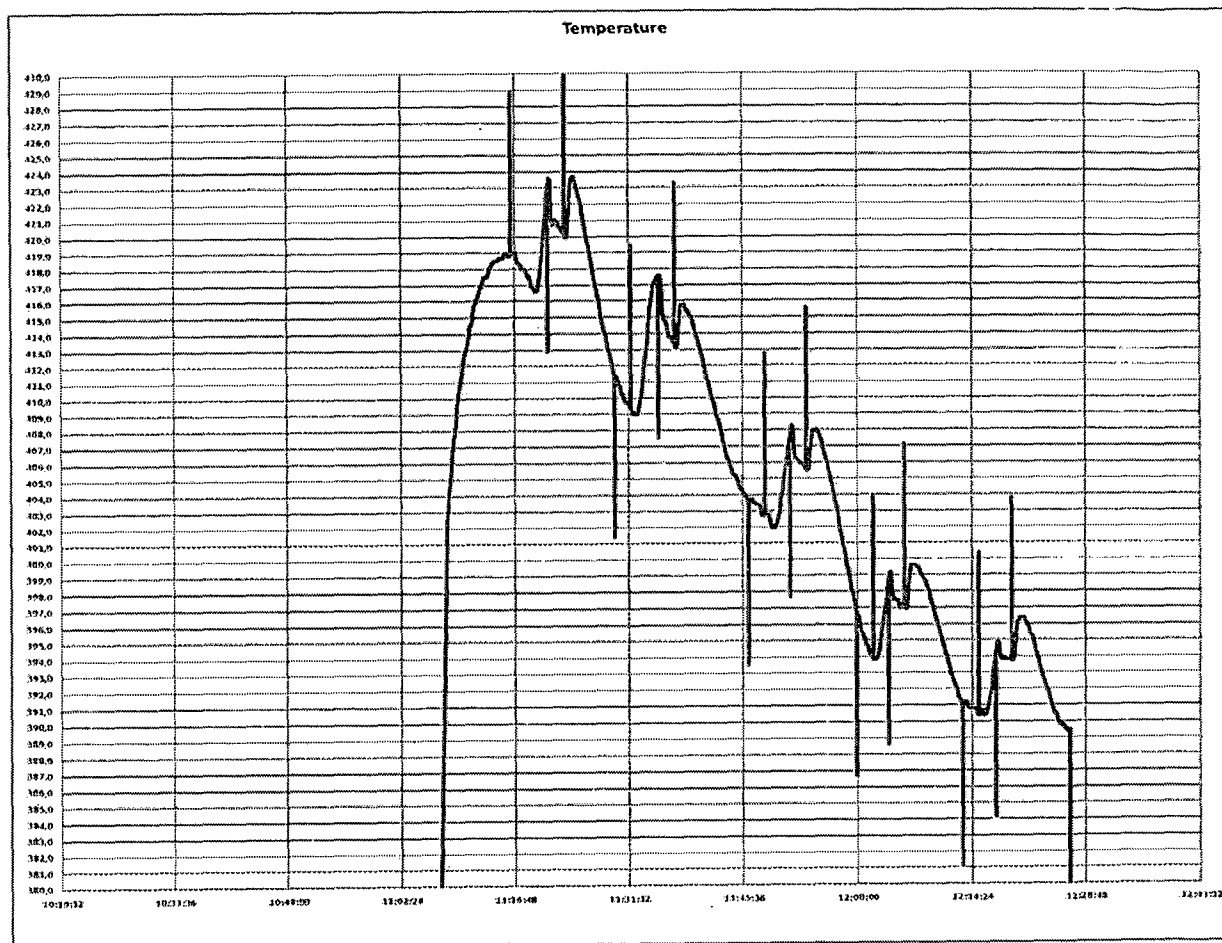
Фиг. 11

СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК
SIGS ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ



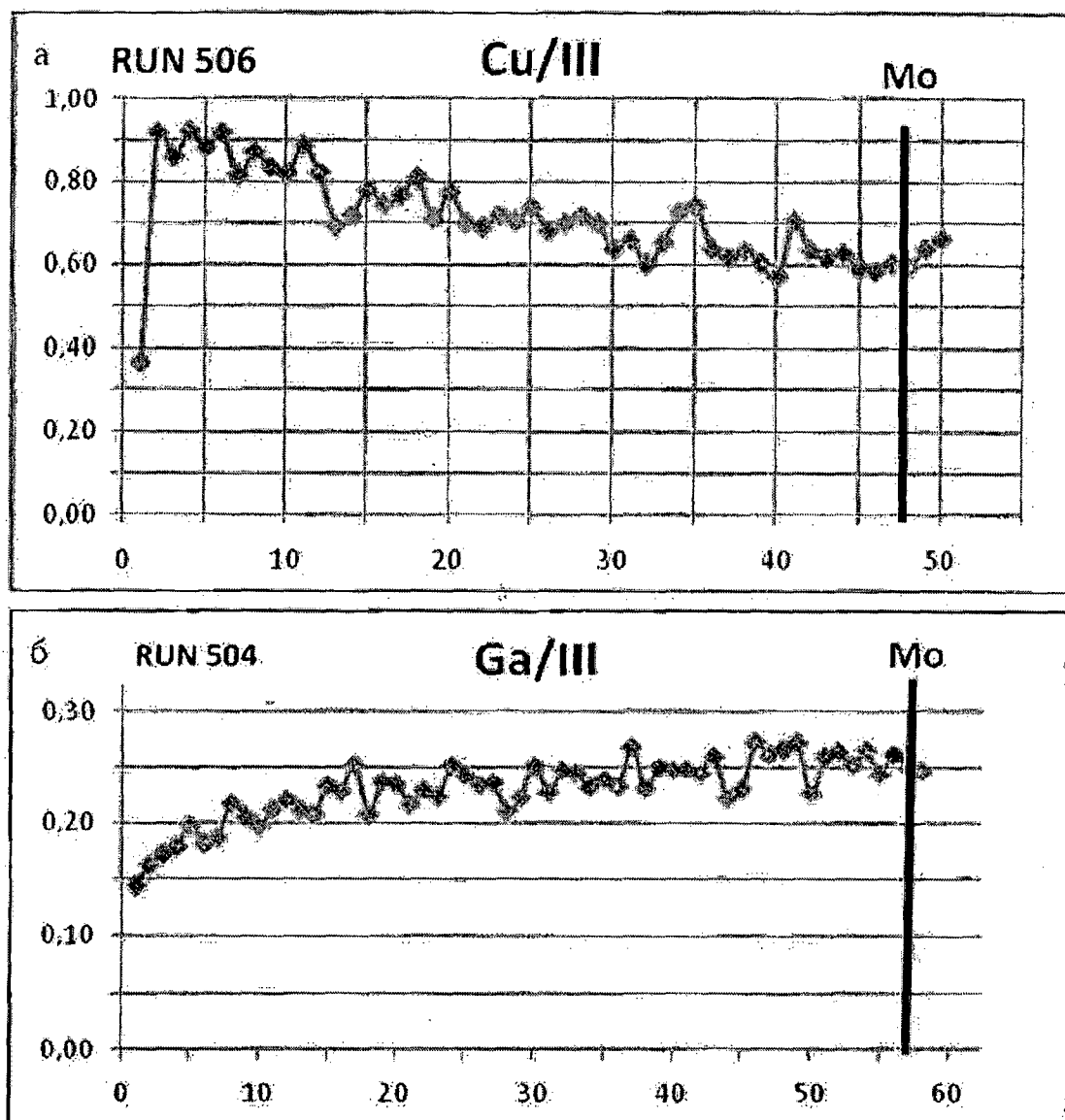
Фиг. 12

СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК
SIGS ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ



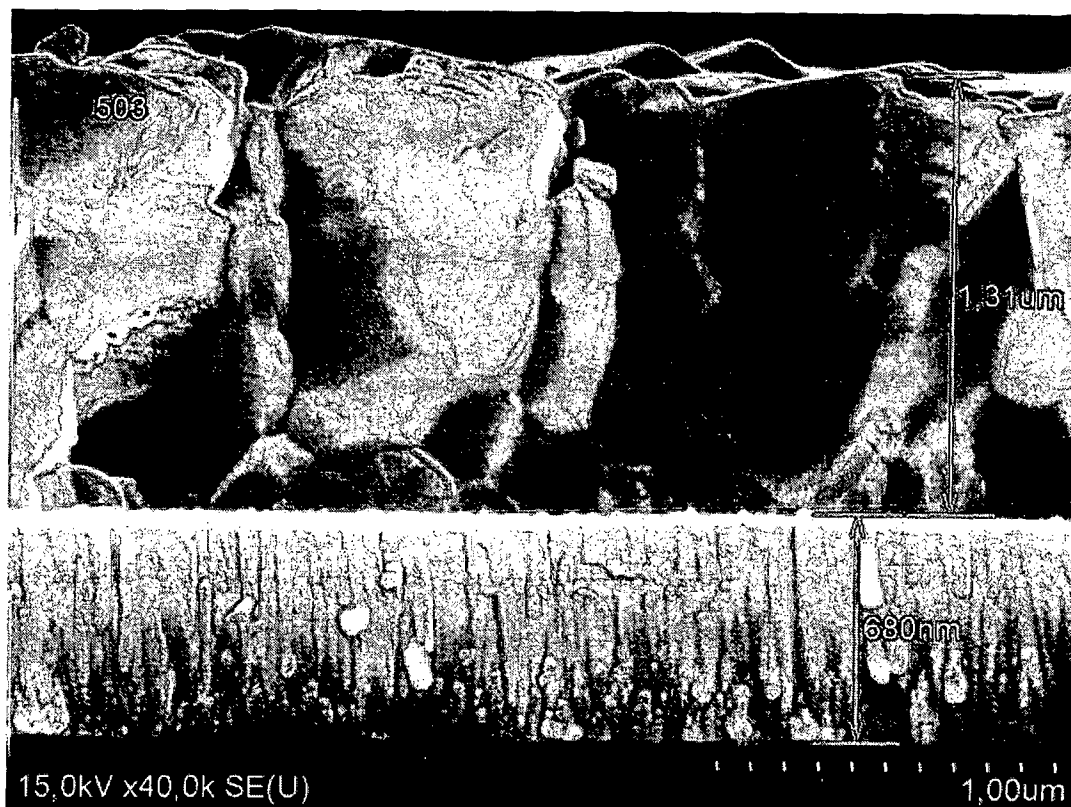
Фиг. 13

СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК
SIGS ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

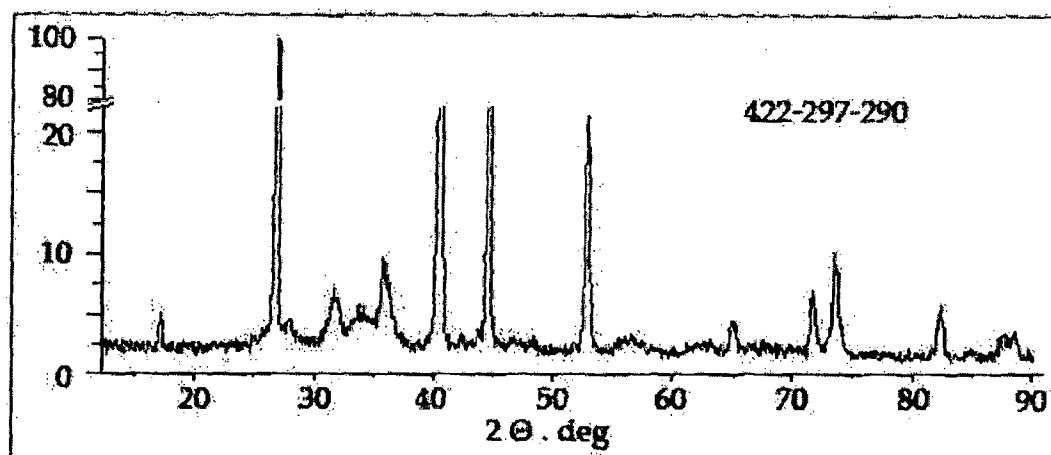


Фиг. 14

СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК
SIGS ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ



Фиг. 15



Фиг. 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/BY 2013/000013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/18(2006.01)

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 21/00, 21/02, 21/04, 21/18, 21/20, 21/203, 31/00, 31/18, C23C 14/00, 14/24, 14/35

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)

PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, Esp@cenet, DWPI, EAPATIS, PATENTSCOPE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010/0297835 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 25.11.2010	1-12
A, D	US 7544884 B2 (MI AS OLE) 09.06.2009	1-12
A	CN 101383389 A (SUZHOU FUNENG TECHNOLOGY CO., LTD) 11.03.2009	1-12
A	CN 102386283 A (QUN CHEN) 21.03.2012	1-12
A	RU 2347298 C1 (GOSUDARSTVENNOE NAUCHNO-PROIZVODSTVENNOE OBEDINENIE "NAUCHNO-PRAKTICHESKII TSENTR NATSIONALNOI AKADEMII NAUK BELARUSI PO MATERIALOVEDENIIU" (GO "NPTS NAN BELARUSI PO MATERIALOVEDENIIU")) 20.02.2009	1-12



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

01 September 2014 (01.09.2014)

Date of mailing of the international search report

25 September 2014 (25.09.2014)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/BY 2013/000013

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ <i>H01L 31/18 (2006.01)</i>		
Согласно Международной патентной классификации МПК		
B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации) H01L 21/00, 21/02, 21/04, 21/18, 21/20, 21/203, 31/00, 31/18, C23C 14/00, 14/24, 14/35		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки		
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины) PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, Esp@cenet, DWPI, EAPATIS, PATENTSCOPE		
C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:		
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US 2010/0297835 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 25.11.2010	1-12
A, D	US 7544884 B2 (MIASOLE) 09.06.2009	1-12
A	CN 101383389 A (SUZHOU FUNENG TECHNOLOGY CO., LTD) 11.03.2009	1-12
A	CN 102386283 A (QUN CHEN) 21.03.2012	1-12
A	RU 2347298 C1 (ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ "НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ" (ГО "НПЦ НАН БЕЛАРУСИ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ")) 20.02.2009	1-12
☐ последующие документы указаны в продолжении графы C. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Особые категории ссылочных документов: "А" документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным "Е" более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее "L" документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано) "О" документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. "Р" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	"Т" более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение "Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности "У" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста "&" документ, являющийся патентом-аналогом	
Дата действительного завершения международного поиска 01 сентября 2014 (01.09.2014)		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске 25 сентября 2014 (25.09.2014)
Наименование и адрес ISA/RU: ФИПС, РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30-1 Факс: (499) 243-33-37		Уполномоченное лицо: Листвина Н. Телефон № 499-240-25-91