



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B32B 7/00 (2018.08); B32B 7/02 (2018.08); B32B 27/28 (2018.08); B32B 27/281 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2017103928, 07.02.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.02.2017

Дата регистрации:
23.11.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.02.2017

(43) Дата публикации заявки: 07.08.2018 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 23.11.2018 Бюл. № 33

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт Академика Семенова, 1, ООО "Солар ТТ",
М.В. Гапановичу

(72) Автор(ы):

Гапанович Михаил Вячеславович (RU),
Тихонина Наталья Александровна (RU),
Новиков Геннадий Федорович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Солар ТТ" (ООО "Солар ТТ") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: A. Bollero, L. Kaupmees, T. Raadik
et. Al // Thin Solid Films. 2012. V. 520. PP.4163-
4168. RU 2050419 C1, 20.12.1995. SU 1828140
A1, 20.12.1995. WO 2015094848 A9, 25.06.2015.

(54) Способ металлизации полиимидной пленки

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии создания тонкопленочных экологически чистых солнечных батарей и может найти применение при создании гибких солнечных батарей на основе CdTe, CIGS или CZTS(Se). Полиимидную пленку предварительно отжигают в вакууме при T=300-350°C, затем на первом этапе осаждают молибденовый слой при давлении $p_1 > 6 \times 10^{-3}$ мм

рт.ст., а на втором - при $p_2 = (2 \div 6) \times 10^{-3}$ мм рт.ст. Слои наносят в соотношении $d_1 \geq d_2$, где d_1 - толщина первого слоя, d_2 - толщина второго слоя. Изобретение позволяет получать покрытия, устойчивые в жидкой среде, с приемлемой адгезией и удельным сопротивлением на полиимидных подложках. 7 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B32B 7/00 (2006.01)*B32B 7/02* (2006.01)*B32B 27/28* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B32B 7/00 (2018.08); B32B 7/02 (2018.08); B32B 27/28 (2018.08); B32B 27/281 (2018.08)(21)(22) Application: **2017103928, 07.02.2017**(24) Effective date for property rights:
07.02.2017Registration date:
23.11.2018

Priority:

(22) Date of filing: **07.02.2017**(43) Application published: **07.08.2018** Bull. № 22(45) Date of publication: **23.11.2018** Bull. № 33

Mail address:

**142432, Moskovskaya obl., g. Chernogolovka, pr-
kt Akademika Semenova, 1, OOO "Solar TT", M.V.
Gapanovichu**

(72) Inventor(s):

**Gapanovich Mikhail Vyacheslavovich (RU),
Tikhonina Natalya Aleksandrovna (RU),
Novikov Gennadij Fedorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"Solar TT" (OOO "Solar TT") (RU)****(54) METHOD OF METALIZATION OF POLYIMIDE FILM**

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to the technology of creating thin-film environmentally friendly solar cells and can be used to create flexible solar cells based on CdTe, CIGS or CZTS (Se). Polyimide film is pre-annealed in vacuum at $T = 300-350$ °C, then in the first stage, the molybdenum layer is precipitated at a pressure $p_1 > 6 \times 10^{-3}$ mmHg, and on the second –

with $p_2 = (2 \div 6) \times 10^{-3}$ mmHg. Layers put in the ratio $d_1 \geq d_2$, where d_1 – thickness of the first layer, d_2 – thickness of the second layer.

EFFECT: invention allows to obtain coatings that are stable in a liquid medium, with acceptable adhesion and resistivity on polyimide substrates.

1 cl, 7 dwg

Изобретение относится к технологии создания тонкопленочных экологически чистых солнечных батарей. Изобретение может найти применение при создании гибких солнечных батарей на основе CdTe, CIGS или CZTS(Se). Более конкретно изобретение нижнего молибденового контакта солнечной батареи

5 Солнечные элементы, основанные на использовании тонкопленочных (4-5 мкм), материалов, предоставляют возможность существенно увеличить соотношение удельной мощности к массе с одновременным снижением их стоимости, т.к. в силу малой толщины составляющих СЭ, появляется возможность их создания на легких и гибких подложках, что значительно упрощает процесс развертывания, уменьшает вес конструкций, снижает
10 стоимость как самих солнечных батарей, так и сопутствующих систем. Однако при синтезе высококачественных пленок CdTe, CIGS или CZTS(Se) используются температуры в диапазоне 400-600°C, что ограничивает круг возможных материалов для гибкой подложки металлической фольгой и некоторыми полимерными пленками.

Одним из наиболее многообещающих материалов для гибкой подложки является
15 полгиимид ввиду его высокой термостабильности и малого удельного веса. Однако данный материал является диэлектриком, поэтому для создания нижнего контакта солнечной батареи требуется его металлизация. Наиболее подходящим металлом для данной цели является молибден ввиду его относительной инертности, сравнительно низкой цены. Наиболее распространенным методом получения молибденовых пленок
20 на стеклянных подложках ввиду тугоплавкости Мо ($T_{пл}=2620^{\circ}\text{C}$) является магнетронное напыление на постоянном токе (DC-sputtering).

Основной трудностью при создании таких пленок является сильная зависимость их адгезии и удельного сопротивления от условий осаждения. В мировой литературе описаны способы получения высококачественных молибденовых покрытий на стекле,
25 однако работ по нанесению таких пленок на полиимид крайне мало.

Известен способ [John H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B.L. Ballard, P.K. Predecki // Thin Solid Films. 1995. V. 260. PP. 26-31]. В данной работе описано двухстадийное нанесение молибденовых пленок на стекло. Как показало наше исследование, регламент магнетронного напыления молибденовых пленок на полиимид отличается от такового
30 для стеклянных подложек. Кроме того, в данной работе также не изучалась адгезия молибденовых слоев в условиях жидкой среды В заявляемом изобретении раскрывается методика получения молибденовых пленок с приемлимой адгезией и удельным сопротивлением $\rho=3 \cdot 10^{-4}$ Ом·см ($2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$) на полиимидных подложках (PI) ($d(\text{PI})=100$ мкм). Для иллюстрации приводится общая схема нанесения, технологический регламент,
35 а также данные по исследованию адгезии и электрофизических свойств.

Наиболее близким к предложенному является способ, описанный в [A. Bollero, L. Kaupmees, T. Raadik et. Al // Thin Solid Films. 2012. V. 520. PP.4163-4168] где в образцы полиимид/молибден получают методом магнетронного напыления на постоянном
40 токе в узком диапазоне давлений - $(5\div 9) \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. Однако в данной работе не изучалась адгезия молибденовых слоев в условиях жидкой среды, которая используется при нанесении буферных слоев солнечной батареи. Кроме того, напыление проводилось при достаточно низкой мощности - 50 Вт. При такой мощности скорости осаждения слоев низкие.

45 Задачей изобретения является покрытия, устойчивые в условиях жидкой среды.

Поставленная задача решается предлагаемым способом металлизации полиимидной пленки, в котором проводят предварительный вакуумный отжиг полиимидной пленки с последующим нанесением двух молибденовых слоев в разных режимах при строгом

контроле толщин данных слоев.

Полиимидную пленку предварительно отжигают в вакууме при $T=300-350^{\circ}\text{C}$.

После вакуумного отжига на первом этапе осаждают пленку при давлении $p_1 > 6 \times 10^{-3}$ мм.рт.ст., а на втором - при $p_2 = (2 \div 6) \times 10^{-3}$ мм.рт.ст, при этом слои наносят в соотношении $d_1 \geq d_2$. Где d_1 - толщина первого слоя, d_2 - толщина второго слоя.

Отличительными особенностями предложенного нами методики являются предварительный вакуумный отжиг полиимидной пленки с последующим нанесением двух молибденовых слоев в разных режимах при строгом контроле толщин данных слоев. Кроме того, предложенный технологический регламент позволяет получать покрытия, устойчивые в условиях жидкой среды. Предлагаемая технология нанесения молибденовых покрытий на полиимид позволяет получать со сравнительно высокой скоростью образцы РИ/Мо пригодные для применения в условиях нанесения слоев солнечной батареи жидкофазными методами.

Общая схема нанесения представлена на фиг. 1. Первый слой наносится при рабочем давлении $P > 6 \times 10^{-3}$ мм.рт.ст., второй слой - в диапазоне давлений $(2 \div 6) \times 10^{-3}$ мм.рт.ст. При этом важно соотношение толщин слоев d_1 и d_2 . Для приемлемой адгезии требуется, чтобы $d_1 \geq d_2$. Толщина слоев может быть рассчитана исходя из мощности магнетрона, рабочего давления в камере и расстояния между мишенью и подложкой. Напыление молибденовых слоев проводилось при постоянном напряжении 300 В и токе 1 А в течение 30 мин. Расстояние между подложкой и мишенью - 10 см. Диаметр мишени 105 мм. Толщина получаемых слоев определялась по изменению массы полиимидной пленки. На фиг. 2 приведены зависимости скоростей роста молибденовых пленок от давления в камере магнетрона для мощности 300 Вт и расстояния между мишенью и подложкой 10 см. Из фиг. 2 видно, что скорость роста максимальна при давлении $p \sim 10^{-2}$ мм.рт.ст..

При этом удельное сопротивление молибденовых слоев зависит от рабочего давления в камере магнетрона. Исследование электропроводности полученных пленок проводилось методом вольтамперометрии. На фиг. 3 для примера приведены полученные вольтамперные кривые для ряда образцов:

Из фигуры видно, что все зависимости носят омический характер. На фиг. 4 в полулогарифмических координатах приведена зависимость удельного сопротивления молибденовых слоев от рабочего давления в камере магнетрона. Для каждой точки использовалось усредненное значение для образцов различной геометрии. Из фигуры видно, что удельное сопротивление минимально для образцов, полученных при сравнительно низких давлениях. На фиг. 5 приведен участок данной зависимости в линейных координатах.

Из фигуры видно, что минимальное удельное сопротивление данных пленок $\rho \sim 3 \cdot 10^{-4}$ Ом·см достигается при рабочем давлении $(2 \div 6) \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.

Изучение адгезии получаемых пленок проводилось путем исследования эффекта Ребиндера в растворе ПАВ или $\text{CdSO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($4 \cdot 10^{-3}$ М и 14 М соответственно). Растворы сходного состава используются для нанесения буферных слоев солнечной батареи методом химического жидкофазного осаждения). После помещения образцов в указанные растворы, измерялось время, после которого начиналось разрушение пленки. Адгезия признавалась приемлемой, если данное время превышало 30 мин. Для каждого образца эксперимент повторялся 5 раз.

На фиг. 5 приведены зависимости данного времени от давления, при котором были получены молибденовые пленки. Из фигуры видно, что адгезия улучшается при повышении рабочего давления в камере и становится приемлемой при $p > 6 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст., при этом зависимости как для раствор ПАВ, так и для $\text{CdSO}_4 + \text{NH}_3$ сходные.

5 Таким образом, для достижения: а.) максимальной скорости роста молибденовой пленки, требуется рабочее давление $p = (8 \div 10) \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст., б.) приемлемой адгезии - $p > 6 \div 10^{-3}$ мм.рт.ст., в.) для низкого удельного сопротивления - $p = (2 \div 6) \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.

Поэтому для создания пленок, свойства которых удовлетворят всем приведенным 10 требованиям, необходимо осаждать молибден при двух различных режимах: первый слой при $p \sim 10^{-2}$ мм.рт.ст. для обеспечения адгезии, второй - при $(2 \div 6) \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. для достижения низкого удельного сопротивления.

Заявляемое изобретение иллюстрируется, но никак не ограничивается следующими 15 примерами.

16 Пример 1. Осаждение молибденовых слоев на полиимид при давлениях 10^{-2} и 2×10^{-3} мм.рт.ст.

Перед напылением полиимидные пленки для очистки и обезжиривания выдерживались в растворе мыло+щелочь в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. После промывки 20 дистиллированной водой - помещались в царскую водку на 5 мин, после чего они вновь промывались и выдерживались в деионизированной воде в течение 10 мин. После высушивания под струей азота, пленки отжигались в глубоком вакууме при $T = 300^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. После вакуумного отжига на полиимидные пленки методом магнетронного напыления наносился молибден при настоящем напряжении 300 В, 25 токе 1 А, расстояние между мишенью и подложкой было 10 см, время осаждения - 30 мин. В качестве рабочего газа использовался аргон (99.999%). В камере поддерживалось постоянное давление

Исследование адгезии полученных слоев путем изучения эффекта Ребиндера показало, что при давлении $p = 10^{-2}$ мм.рт.ст. пленка (образец 1) была стабильной, а при $p = 2 \times 10^{-3}$ 30 мм.рт.ст. (образец 2) отслаивалась (фиг. 6А и 6Б соответственно).

При этом исследование сопротивления данных образцов методом вольтамперометрии показало, что сопротивление образца 1 было $p = 1 \times 10^{-3}$ Ом·см, тогда как образца 2 - 3×10^{-4} Ом·см.

35 Данный пример иллюстрирует значительное влияние рабочего давления в камере магнетрона на адгезию и удельное сопротивление молибденовых слоев.

Пример 2. Осаждение двух молибденовых слоев на полиимид при рабочих давлениях 1.2×10^{-2} и 3×10^{-3} мм.рт.ст.

40 Подготовка полиимидных пленок проводилось аналогично описанной в Примере 1. Слои наносились последовательно при давлениях 1.2×10^{-2} и 3×10^{-3} мм.рт.ст. без вскрытия вакуумной камеры. Время нанесения слоев - 23 и 28 мин соответственно. Расстояние между мишенью и подложкой - 10 см, мощности 300 Вт. Исходя из зависимости на фиг. 1, толщина слоя 1 была 630 нм, слоя 2 - 330 нм.

Исследование адгезии полученных пленок путем изучения эффекта Ребиндера 45 показало, что пленки устойчивы (фиг. 7). При этом их удельное сопротивление было достаточно низким - $p \sim 3 \cdot 10^{-4}$ Ом·см). При уменьшении толщины слоя 1 до 175 нм адгезия снижалась. Данный пример иллюстрирует возможность создания молибденовых слоев с одновременно высокой адгезией и низким удельным сопротивлением, а также важность

контроля толщины слоя 1 и слоя 2.

Таким образом, в заявляемом изобретении раскрывается технология получения молибденовых пленок с низким удельным сопротивлением с приемлемой адгезией на полиимиде. Данный способ может быть использован для создания высокоэффективных
5 гибких тонкопленочных солнечных батарей нового поколения.

(57) Формула изобретения

Способ металлизации полиимидной пленки, в котором проводят ее предварительный вакуумный отжиг с последующим нанесением двух молибденовых слоев в разных
10 режимах при строгом контроле их толщин, при этом полиимидную пленку предварительно отжигают в вакууме при $T=300-350^{\circ}\text{C}$, затем на первом этапе осаждают молибденовый слой при давлении $p_1 > 6 \times 10^{-3}$ мм рт.ст., а на втором - при $p_2 = (2 \div 6) \times 10^{-3}$ мм рт.ст, данные слои наносят в соотношении $d_1 \geq d_2$, где d_1 - толщина первого слоя,
15 d_2 - толщина второго слоя.

20

25

30

35

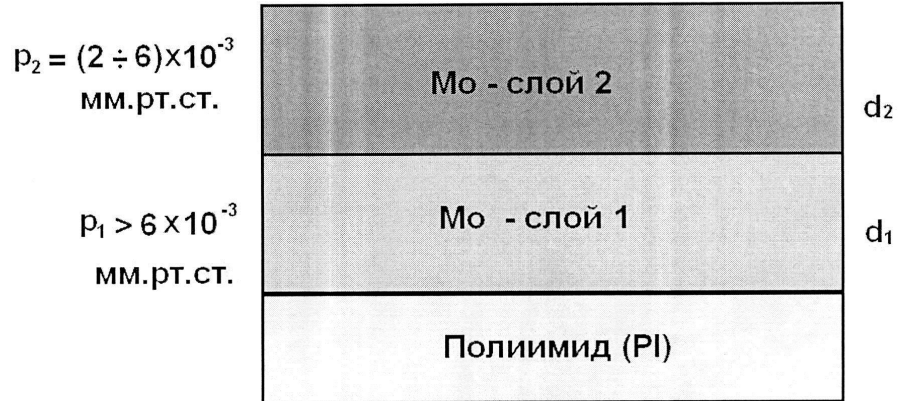
40

45

Способ металлизации полиимидной пленки

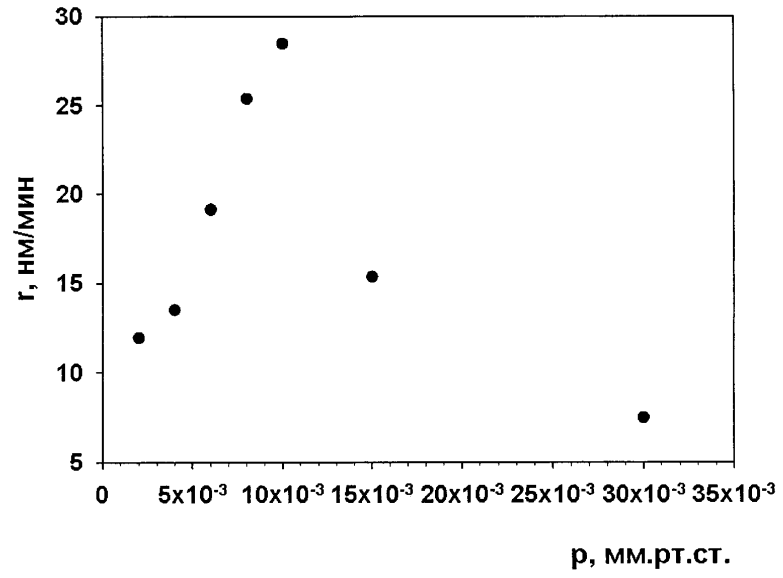
$$P = 300 \text{ Вт}$$

$$d_1 \geq d_2$$



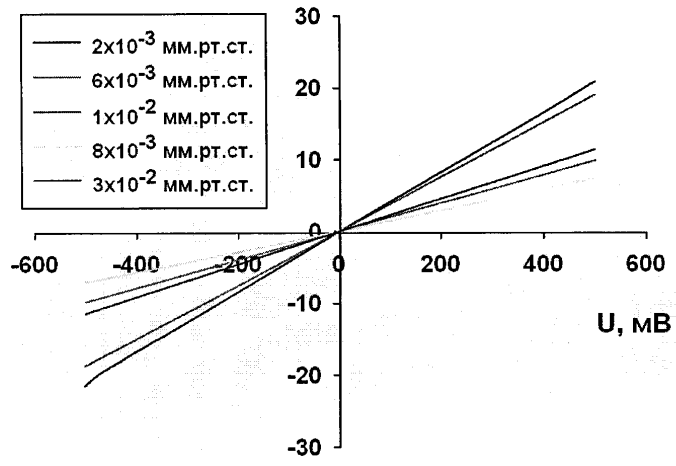
Фиг.1

Способ металлизации полиимидной пленки

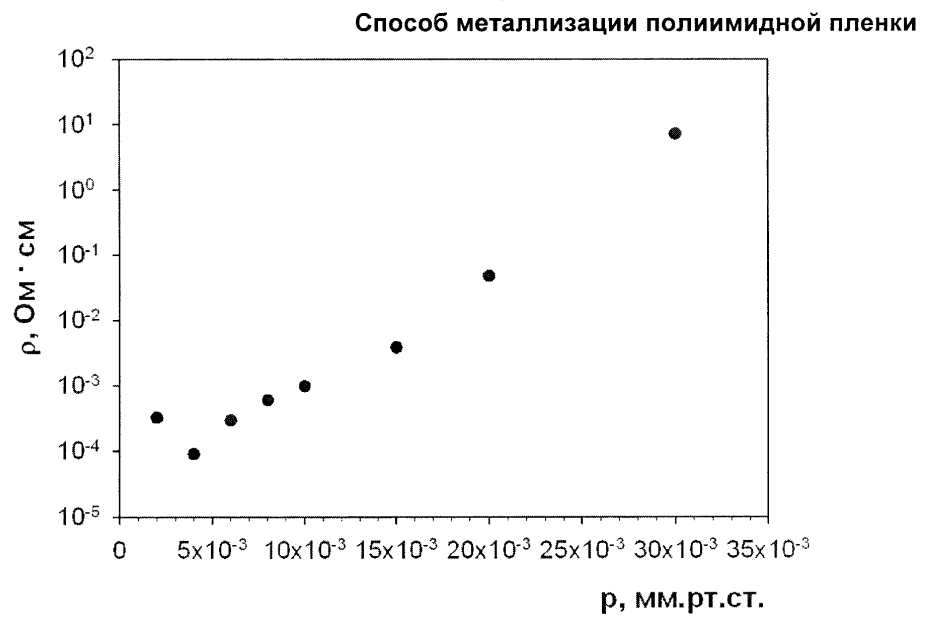


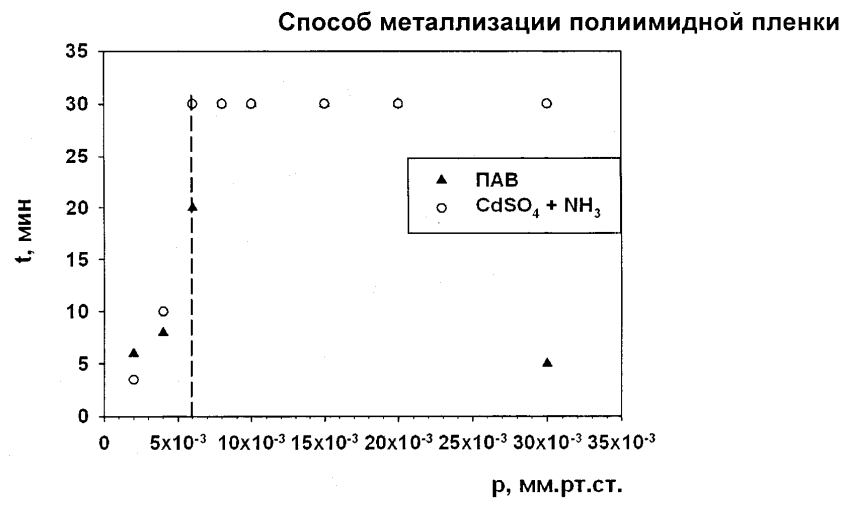
Фиг.2

Способ металлизации полиимидной пленки
I, mA

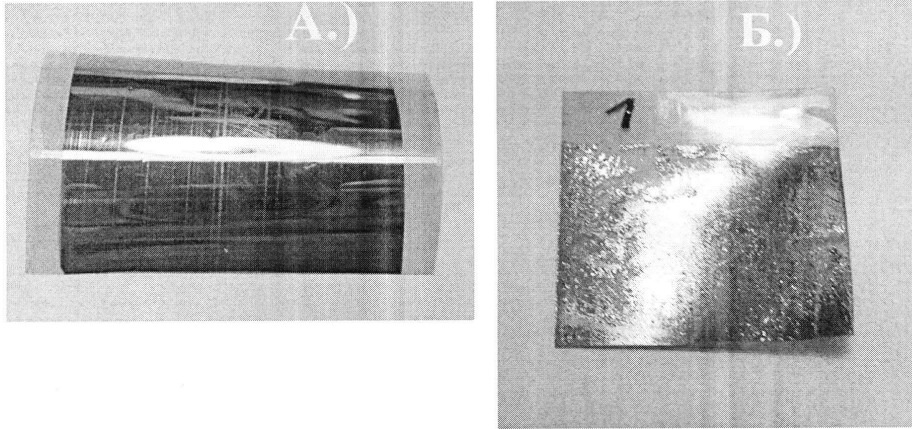


Фиг.3



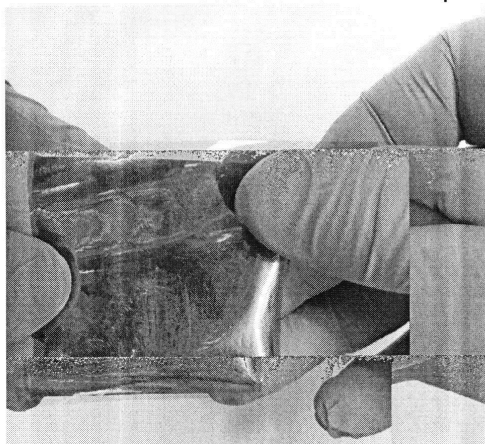


Способ металлизации полиимидной пленки



Фиг.6

Способ металлизации полиимидной пленки



Фиг.7