

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

2 983 350

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

11 60932

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : H 01 L 31/0224 (2013.01), H 01 L 31/02, 31/042, 31/20

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.11.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 31.05.13 Bulletin 13/22.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE  
Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : TESTARD ALEXANDRA et POPOFF  
ALEXANDRE.

⑦3 Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE  
Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.

⑤4 ELECTRODE TRANSPARENTE POUR CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE CDTE.

⑤7 L'invention concerne

- une électrode transparente pour cellule photovoltaïque, caractérisée en ce qu'elle comprend
- une couche électroconductrice et
- une couche d'oxyde mixte de silicium et d'étain SiOSn destinée à être positionnée, dans la cellule photovoltaïque, entre la couche électroconductrice et le matériau photovoltaïque;
- un substrat de face avant de cellule photovoltaïque comprenant successivement un substrat transparent verrier et une telle électrode transparente;
- un procédé de fabrication d'une telle électrode transparente, dans lequel la couche électroconductrice et la couche SiOSn sont formées par dépôt chimique en phase vapeur; et
- une cellule photovoltaïque comprenant successivement une telle électrode transparente, une couche CdS en contact direct avec la couche SiOSn de l'électrode transparente, et une couche CdTe en contact direct avec la couche CdS.

FR 2 983 350 - A1



## ELECTRODE TRANSPARENTE POUR CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE CdTe

L'invention se rapporte à une électrode transparente pour cellule  
5 photovoltaïque, ainsi qu'à un substrat de face avant de cellule photovoltaïque  
dans lequel un substrat transparent, par exemple verrier, est associé à une telle  
électrode transparente.

Dans une cellule photovoltaïque, un système photovoltaïque à matériau  
photovoltaïque qui produit de l'énergie électrique sous l'effet d'un rayonnement  
10 incident est positionné entre un substrat de face arrière et un substrat de face  
avant, ce substrat de face avant étant le premier substrat qui est traversé par le  
rayonnement incident avant qu'il n'atteigne le matériau photovoltaïque.

On entend par matériaux photovoltaïques des agents absorbeurs  
pouvant être composés par exemple de tellure de cadmium CdTe, le silicium  
15 amorphe, le silicium microcristallin ou de ternaires chalcopyrites qui contiennent  
généralement du cuivre, de l'indium et du sélénium. Il s'agit là de ce que l'on  
appelle des couches d'agent absorbeur  $C\text{ISe}_2$ . On peut aussi ajouter à la  
couche d'agent absorbeur du gallium (ex :  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  ou  $\text{CuGaSe}_2$ ), de  
l'aluminium (ex :  $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ ), ou du soufre (ex :  $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})$ ). On les désigne  
20 en général par le terme de couches d'agent absorbeur à chalcopyrite.

Au sens de la présente invention, il faut comprendre par « cellule  
photovoltaïque » tout ensemble de constituants générant la production d'un  
courant électrique entre ses électrodes par conversion de rayonnement solaire,  
quelles que soient les dimensions de cet ensemble et quelles que soient la  
25 tension et l'intensité du courant produit et en particulier que cet ensemble de  
constituants présente, ou non, un ou plusieurs raccordement(s) électrique(s)  
interne(s) (en série et/ou en parallèle). La notion de « cellule photovoltaïque »  
au sens de la présente invention est donc ici équivalente à celle de « module  
photovoltaïque » ou encore de « panneau photovoltaïque ».

Une électrode transparente pour cellule photovoltaïque comprend une couche électroconductrice transparente, notamment à base d'oxyde (Transparent Conductive Oxide, TCO).

Des exemples de TCO sont des couches ITO (indium tin oxide) d'oxyde  
5 d'indium dopé à l'étain, des couches  $\text{SnO}_2\text{:F}$  d'oxyde d'étain dopé au fluor. De telles couches constituent des électrodes dans certaines applications : lampes planes, vitrage électroluminescent, vitrage électrochrome, écran d'affichage à cristaux liquides, écran plasma, cellule photovoltaïque, verres chauffants. Dans  
10 d'autres applications pour des vitrages bas-émissifs, par exemple, ces couches conductrices transparentes n'ont pas à être mises sous tension électrique.

Dans l'art antérieur, ces couches transparentes conductrices sont en général associées à une sous-couche pour améliorer les propriétés optiques d'une couche ou d'un empilement de couches transparentes conductrices sur un substrat verrier. Sans être exhaustifs, on peut notamment citer EP 611 733  
15 de PPG qui propose une couche mixte à gradient d'oxyde de silicium et d'oxyde d'étain pour éviter les effets d'irisation induits par la couche transparente conductrice d'oxyde d'étain dopée au fluor. Le brevet de Gordon Roy FR 2 419 335 propose également une variante de cette sous-couche pour améliorer les propriétés de couleur d'une couche transparente conductrice  
20 d'oxyde d'étain dopée au fluor. Les précurseurs cités dans ce brevet sont en revanche inutilisables à l'échelle industrielle. On peut aussi mentionner le brevet EP 0275662B1 de Pilkington qui propose une sous couche composée d'oxycarbure de silicium en dessous d'une couche électroconductrice à base d'oxyde d'étain dopé au fluor, la dite sous couche apportant la double fonction  
25 de couche barrière contre la diffusion des alcalins du verre ainsi que de couche anti-iridescence pour neutraliser la couleur en réflexion. SAINT-GOBAIN possède également un savoir-faire dans ce domaine : le brevet FR 2 736 632 propose ainsi une sous-couche mixte à gradient d'indice inverse d'oxyde de silicium et d'oxyde d'étain comme sous-couche anti-couleur d'une couche  
30 transparente conductrice d'oxyde d'étain dopée au fluor.

Dans une cellule photovoltaïque, le substrat de face avant et en particulier l'électrode transparente ou la couche électroconductrice transparente qui en font partie doivent présenter à la fois une résistivité électrique appropriée permettant le transport des électrons produits et une absorption lumineuse basse ou transmission lumineuse élevée garantissant l'accès d'une proportion maximale du rayonnement lumineux au matériau photovoltaïque.

Dans le cas où le matériau photovoltaïque est à base de tellure de cadmium CdTe, une couche CdS lui est adjointe de manière connue, en contact direct et orientée vers la couche conductrice du substrat de face avant. Dans ce cas on connaît également l'interposition, entre la couche CdS et cette couche conductrice telle que TCO, d'une couche de protection et/ou d'augmentation de l'efficacité quantique de la cellule photovoltaïque, couche appelée en anglais « buffer layer », et dont la fonction est multiple.

Cette buffer layer, associée au substrat verrier et à toutes couches interposées, dont bien entendu la couche conductrice, doit présenter une transmission lumineuse maximale de manière à garantir l'accès au matériau photovoltaïque à une fraction maximale du rayonnement solaire.

Une résistivité maximale est d'autre part recherchée pour la buffer layer afin de bloquer d'éventuelles fuites de courant électrique en provenance du matériau photovoltaïque

La buffer layer a également une fonction

- diminuer l'impact négatif des pinholes sur la génération de courant,
- aplanir l'empilement TCO (la couche CdS, très absorbante, doit être la plus fine possible et est très sensible à la rugosité du TCO),
- adapter le travail de sortie de l'électrode pour favoriser la collecte ou l'injection de porteurs (électrons ou trous),
- barrière vis-à-vis de la migration de constituants de la couche conductrice, par exemple le fluor de SnO<sub>2</sub>:F, dans les couches CdS et CdTe et
- protection des couches positionnées entre le substrat verrier et la couche CdS, vis-à-vis du traitement d'activation des couches CdS et CdTe au CdCl<sub>2</sub> (nettoyage des joints de grains).

Il existe aujourd'hui un besoin d'une buffer layer améliorée en particulier dans ses propriétés de transmission lumineuse et de résistivité électrique explicitées précédemment.

Ce but a été atteint par l'invention qui, en conséquence a pour objet une  
5 électrode transparente pour cellule photovoltaïque, qui se distingue par le fait qu'elle comprend

- une couche électroconductrice et
- une couche d'oxyde mixte de silicium et d'étain SiOSn destinée à être positionnée, dans la cellule photovoltaïque, entre la couche  
10 électroconductrice et le matériau photovoltaïque.

Il a en effet été constaté, non sans surprise, que SiOSn est susceptible de présenter à la fois une résistivité électrique augmentée par rapport aux buffer layers connues, par exemple SnO<sub>2</sub>, et une transmission lumineuse également accrue de l'empilement auquel elle appartient.

15 SiOSn est bien entendu compatible avec l'application de cellule photovoltaïque, notamment de type CdS-CdTe.

La couche électroconductrice est composée d'un oxyde dopé de Sn, Zn ou In, tel que SnO<sub>2</sub>:F, SnO<sub>2</sub>:Sb, ZnO:Al, ZnO:Ga, InO:Sn ou ZnO:In. SnO<sub>2</sub>:F est préféré.

20 Selon d'autres caractéristiques préférées :

- l'épaisseur de la couche électroconductrice est comprise entre 300 et 600 nm ;
- l'épaisseur de la couche SiOSn est comprise entre 20 et 200 nm.

Le rapport atomique Si/Sn dans la couche SiOSn est compris entre 1/10  
25 et 10/1, de préférence entre 1/4 et 4/1.

Un autre objet de l'invention consiste en un substrat de face avant de cellule photovoltaïque comprenant successivement un substrat transparent verrier et une électrode transparente telle que décrite ci-dessus.

Dans une première réalisation particulièrement intéressante, ce substrat  
30 transparent verrier est exempt de sodium et en contact direct avec la couche électroconductrice de l'électrode transparente.

Dans une seconde réalisation, intéressante aussi mais à un degré moindre, le substrat transparent verrier contient du sodium, et une couche barrière vis-à-vis de la migration du sodium est intercalée entre le substrat transparent verrier et la couche électroconductrice de l'électrode transparente.

5 Comme couche barrière, on peut citer  $\text{SiO}_2$ , un oxycarbure de silicium  $\text{SiOC}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , un oxyde mixte de silicium et d'étain  $\text{SiOSn}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{InO}$ , seuls ou en association de plusieurs d'entre eux.

D'autres objets de l'invention consistent en

- 10 - un procédé de fabrication d'une électrode transparente telle que décrite précédemment, dans lequel la couche électroconductrice et la couche  $\text{SiOSn}$  sont formées par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition, CVD); il n'est cependant pas exclu de former une de ces couches, ou les deux, par un procédé par voie liquide tel que sol-gel, ou par un procédé sous pression réduite (sous
- 15 vide) tel que pulvérisation cathodique assistée par magnétron ;
- une cellule photovoltaïque comprenant successivement une électrode transparente telle que décrite précédemment, une couche  $\text{CdS}$  en contact direct avec la couche  $\text{SiOSn}$  de l'électrode transparente, et une couche  $\text{CdTe}$  en contact direct avec la couche  $\text{CdS}$ .

20 L'invention sera mieux comprise à la lumière de l'exemple suivant.

#### Exemple

On forme sur un substrat de verre borosilicate exempt de sodium de 1,3 mm d'épaisseur, une couche électroconductrice de 320 nm d'épaisseur de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

25 Tous les dépôts sont effectués dans cet exemple au moyen de buses distantes de 7 mm du substrat et de vitesses relatives par rapport à celui-ci de 11,5 m/min.

Sur le substrat, maintenu à 625 °C, sont projetés 2 fois les débits de précurseurs suivants dans un mélange  $\text{O}_2/\text{N}_2$  (20%-80%) de 1300 NL/min :

- 30 - trichlorure de monobutylétain (MBTCI): 10,5 kg/h,
- eau : 2,1 kg/h, et
- acide trifluoroacétique (TFA) : 1,6 kg/h.

Sur cette couche  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , on forme par CVD une couche  $\text{SiOSn}$  de 83 nm d'épaisseur en projetant une fois les débits de précurseurs suivants dans 1875 NL/min d'azote :

- MBTCl : 3,4 kg/h,
- 5 - eau : 1,7 kg/h, et
- tétraéthoxysilane (TEOS): 4,4 kg/h.

La transmission lumineuse du substrat revêtu des deux couches est de 89 %.

La couche  $\text{SiOSn}$  présente une résistivité de 0,1 ohm.cm.

- 10 Dans un complexe ne différant de celui de l'exemple que par le remplacement de la couche  $\text{SiOSn}$  par une couche  $\text{SnO}_2$  de même épaisseur (83 nm) formée par CVD, la transmission lumineuse mesurée dans les mêmes conditions que la mesure précitée est 4 % plus faible : 85 % au lieu de 89 %.

La résistivité de la couche  $\text{SnO}_2$  est de 0,04 ohm.cm.

15

## REVENDEICATIONS

1. Electrode transparente pour cellule photovoltaïque, caractérisée en ce qu'elle comprend
  - 5 - une couche électroconductrice et
  - une couche d'oxyde mixte de silicium et d'étain SiOSn destinée à être positionnée, dans la cellule photovoltaïque, entre la couche électroconductrice et le matériau photovoltaïque.
2. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche  
10 électroconductrice est SnO<sub>2</sub>:F.
3. Electrode selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'épaisseur de la couche électroconductrice est comprise entre 300 et 600 nm.
4. Electrode selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce  
15 que l'épaisseur de la couche SiOSn est comprise entre 20 et 200 nm.
5. Electrode selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport atomique Si/Sn dans SiOSn est compris entre 1/4 et 4/1.
6. Substrat de face avant de cellule photovoltaïque comprenant successivement un substrat transparent verrier et une électrode  
20 transparente selon l'une des revendications précédentes.
7. Substrat selon la revendication 6, caractérisé en ce que le substrat transparent verrier est exempt de sodium et en contact direct avec la couche électroconductrice de l'électrode transparente.
8. Substrat selon la revendication 6, caractérisé en ce que le substrat  
25 transparent verrier contient du sodium, et en ce qu'une couche barrière vis-à-vis de la migration du sodium est intercalée entre le substrat transparent verrier et la couche électroconductrice de l'électrode transparente.
9. Procédé de fabrication d'une électrode transparente selon l'une des  
30 revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la couche électroconductrice et la couche SiOSn sont formées par dépôt chimique en phase vapeur.

10. Cellule photovoltaïque comprenant successivement une électrode transparente selon l'une des revendications 1 à 5, une couche CdS en contact direct avec la couche SiOSn de l'électrode transparente, et une couche CdTe en contact direct avec la couche CdS.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 757847  
FR 1160932

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 911 336 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 18 juillet 2008 (2008-07-18) * abrégé * * page 2, ligne 13 - ligne 22 * * page 6, ligne 11 - ligne 28 * * exemples 1-3 * * page 6, ligne 30 - ligne 31 * * page 4, ligne 25 - ligne 27 * * page 5, ligne 29 - ligne 33 * -----	1-10	H01L31/0224 H01L31/02 H01L31/042 H01L31/20
X	FR 2 913 973 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 26 septembre 2008 (2008-09-26) * le document en entier * -----	1-10	
X	US 2010/313936 A1 (NGHIEM BERNARD [FR] ET AL) 16 décembre 2010 (2010-12-16) * le document en entier * -----	1-10	
X,D	FR 2 419 335 A1 (GORDON ROY GERALD [US]) 5 octobre 1979 (1979-10-05) * abrégé; revendications 21-23 * -----	1,9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X,D	US 5 464 657 A (ATHEY PATRICIA R [US] ET AL) 7 novembre 1995 (1995-11-07) * abrégé * * colonne 3, ligne 37 - ligne 51 * * colonne 4, ligne 49 - colonne 5, ligne 22 * -----	1,9	H01L
X,D	US 6 174 599 B1 (BOIRE PHILIPPE [FR] ET AL) 16 janvier 2001 (2001-01-16) * abrégé * * colonne 7, ligne 58 - ligne 61 * -----	1,9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 août 2012		Favre, Pierre	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1160932 FA 757847**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-08-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2911336	A1	18-07-2008	CN 101636362 A	27-01-2010
			FR 2911336 A1	18-07-2008
			ZA 200904821 A	28-04-2010
-----				
FR 2913973	A1	26-09-2008	AUCUN	
-----				
US 2010313936	A1	16-12-2010	AU 2008214505 A1	21-08-2008
			BR PI0806628 A2	13-09-2011
			EP 2114839 A2	11-11-2009
			JP 2010515648 A	13-05-2010
			KR 20090101236 A	24-09-2009
			RU 2009131040 A	27-02-2011
			US 2010313936 A1	16-12-2010
			WO 2008099115 A2	21-08-2008
-----				
FR 2419335	A1	05-10-1979	AR 216975 A1	15-02-1980
			AU 526605 B2	20-01-1983
			AU 4401479 A	20-09-1979
			BE 874614 A1	05-09-1979
			BR 7901379 A	02-10-1979
			CA 1134214 A1	26-10-1982
			CH 638762 A5	14-10-1983
			DE 2908412 A1	20-09-1979
			DK 94879 A	09-09-1979
			ES 478393 A1	16-01-1980
			ES 482440 A1	16-02-1980
			FI 790781 A	09-09-1979
			FR 2419335 A1	05-10-1979
			GB 2015983 A	19-09-1979
			IE 48228 B1	14-11-1984
			IT 1119685 B	10-03-1986
			JP 1057061 B	04-12-1989
			JP 1457752 C	09-09-1988
			JP 1571515 C	25-07-1990
			JP 54127424 A	03-10-1979
JP 62191448 A	21-08-1987			
JP 63005343 B	03-02-1988			
MX 151883 A	23-04-1985			
NL 7901875 A	11-09-1979			
NO 790762 A	11-09-1979			
SE 445449 B	23-06-1986			
SE 7902052 A	09-09-1979			
-----				
US 5464657	A	07-11-1995	AT 243173 T	15-07-2003
			AU 672853 B2	17-10-1996
			CA 2114971 A1	17-08-1994

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1160932 FA 757847**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-08-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
		CN 1092045 A	14-09-1994	
		CN 1295987 A	23-05-2001	
		DE 69432827 D1	24-07-2003	
		DE 69432827 T2	19-05-2004	
		DK 0611733 T3	29-09-2003	
		EP 0611733 A2	24-08-1994	
		EP 1092688 A1	18-04-2001	
		ES 2201065 T3	16-03-2004	
		FI 940451 A	17-08-1994	
		FI 20010073 A	12-01-2001	
		JP 3058792 B2	04-07-2000	
		JP 3476724 B2	10-12-2003	
		JP 6263482 A	20-09-1994	
		JP 2000143294 A	23-05-2000	
		NZ 250802 A	20-12-1996	
		NZ 280362 A	24-10-1997	
		NZ 286285 A	20-12-1996	
		NZ 328148 A	28-02-2000	
		PT 101462 A	30-12-1994	
		RU 2138453 C1	27-09-1999	
		US 5356718 A	18-10-1994	
		US 5464657 A	07-11-1995	
		ZA 9400790 A	04-08-1995	
-----				
US 6174599	B1	16-01-2001	AT 201864 T	15-06-2001
			CA 2199622 A1	30-01-1997
			CN 1164848 A	12-11-1997
			CN 1436602 A	20-08-2003
			CZ 9700761 A3	13-08-1997
			DE 69613204 D1	12-07-2001
			DE 69613204 T2	21-03-2002
			DK 781257 T3	24-09-2001
			EP 0781257 A1	02-07-1997
			FR 2736632 A1	17-01-1997
			JP H10507994 A	04-08-1998
			PL 319097 A1	21-07-1997
			RU 2179537 C2	20-02-2002
			US 6174599 B1	16-01-2001
			US 6354109 B1	12-03-2002
			WO 9703029 A1	30-01-1997
-----				