

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
10 novembre 2005 (10.11.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/106941 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
H01L 21/368, 21/44, 21/465, H01G 9/20, H01L 51/20

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/050268

(22) Date de dépôt international : 21 avril 2005 (21.04.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0450762 22 avril 2004 (22.04.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR];
31-33 rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PRENE,
Philippe** [FR/FR]; 2 rue Robert Vivier, F-37200 Tours
(FR). **BELLEVILLE, Philippe** [FR/FR]; 25 rue Charles
Gille, F-37000 Tours (FR). **DECLERCK, Pélagic**
[FR/FR]; Plein Champs, F-37510 Ballan-Mire (FR).

(74) Mandataire : **POULIN, Gérard**; Brevatome, 3, rue du
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF PHOTSENSITISED THIN LAYER SEMICONDUCTORS

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE COUCHES MINCES SEMI-CONDUCTRICES PHOTSENSIBILISEES

(57) Abstract: The invention relates to a method for production of thin layer semiconductors, photosensitised by one or more chromophore substances with at least one cycle, comprising the following successive steps: a) a step of deposition on a support of at least one layer of a solution, obtained by sol-gel polymerisation of one or more precursors of semiconductor oxide(s), said semiconductor oxide(s) being selected from metallic oxides and mixtures thereof, b) a drying step for the layer obtained in a), c) an acid, basic or neutral treatment step in a liquid or gaseous medium of the layer obtained in b), d) a photosensitisation step of the layer obtained in c) using one or more chromophore substances, by bringing said layer into contact with a solution comprising the chromophore substance(s). The above is of application in the production of electrodes for photovoltaic cells and electroluminescent diodes.

(57) Abrégé: L'invention a trait à un procédé de fabrication de couches minces semi-conductrices photosensibilisées par une ou plusieurs substances chromophores, qui comprend au moins un cycle comprenant successivement les étapes suivantes : a) une étape de dépôt sur un support d'au moins une couche d'une solution obtenue par polymérisation par voie sol-gel d'un ou plusieurs précurseurs d'oxyde(s) semi-conducteur(s), ledit ou lesdits oxyde(s) semi-conducteurs étant choisi(s) parmi les oxydes de métaux, les oxydes de métalloïde et les mélanges de ceux-ci ; b) une étape de séchage de la couche obtenue en a) ; c) une étape de traitement acide, basique ou neutre en milieu liquide ou gazeux de la couche obtenue en b) ; d) une étape de photosensibilisation de la couche obtenue en c) par une ou plusieurs substances chromophores par mise en contact de cette couche avec une solution comprenant la ou les substance(s) chromophore(s). Application à la fabrication d'électrodes de cellules photovoltaïques et aux diodes électroluminescentes.

WO 2005/106941 A1

**PROCEDE DE FABRICATION DE COUCHES MINCES SEMI-
CONDUCTRICES PHOTSENSIBILISEES**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé
5 de fabrication de couches minces semi-conductrices
photosensibilisées.

De telles couches minces trouvent leur
application en tant qu'électrodes de cellules
photovoltaïques ou encore dans des diodes
10 électroluminescentes.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Actuellement, les couches minces semi-
conductrices, telles que celles en dioxyde de titane
15 sont obtenues par dépôt, sur un support, d'une couche
comprenant une solution colloïdale d'oxyde métallique
ou de précurseurs d'oxyde suivi d'une étape de
densification de la couche à haute température, à
savoir à une température supérieure ou égale à 400°C.

20 Après une étape de densification à haute
température, il s'avère difficile de photosensibiliser
par des substances chromophores les couches minces
obtenues du fait d'un état de surface obtenu après
densification peu propice à l'adsorption ou la
25 chimisorption de telles substances.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention a précisément pour but de proposer un procédé de fabrication de couches minces semi-conductrices, qui permet d'obtenir des
5 couches minces propices à une photosensibilisation par des substances chromophores et qui présentent une adhésion satisfaisante à un support.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication de couches minces semi-
10 conductrices photosensibilisées par une ou plusieurs substances chromophores, qui comprend au moins un cycle comprenant successivement les étapes suivantes :

a) une étape de dépôt sur un support d'au moins une couche d'une solution obtenue par
15 polymérisation par voie sol-gel d'un ou plusieurs précurseurs d'oxyde(s) semi-conducteur(s), ledit ou lesdits oxyde(s) semi-conducteurs étant choisi(s) parmi les oxydes de métaux, les oxydes de métalloïde et les mélanges de ceux-ci ;

20 b) une étape de séchage de la couche obtenue en a) ;

c) une étape de traitement acide, basique ou neutre en milieu liquide ou gazeux de la couche obtenue en b) ;

25 d) une étape de photosensibilisation de la couche obtenue en c) par une ou plusieurs substances chromophores par mise en contact de cette couche avec une solution comprenant la ou les substance(s) chromophore(s).

30

On précise que par couche mince, on entend au sens de l'invention, une couche présentant une épaisseur inférieure à 1 mm.

Grâce à ce procédé présentant l'étape c),
5 l'on obtient une couche présentant un état de surface favorable à une photosensibilisation par des substances chromophores. En effet, grâce à cette étape de traitement, l'état de surface est tel qu'il permet d'augmenter la quantité de substances chromophores
10 déposées à la surface de la couche et de ce fait, l'efficacité d'absorption solaire de telles couches lorsqu'elles sont utilisées en tant qu'électrodes dans des dispositifs photovoltaïques.

De plus, ce procédé est un procédé simple
15 de mise en œuvre et de faible coût.

Comme mentionné précédemment, le procédé de l'invention comprend une première étape consistant à recouvrir une surface d'un support par au moins une
20 couche d'une solution obtenue par polymérisation par voie sol-gel d'un ou plusieurs précurseurs d'oxyde(s) semi-conducteur(s), le ou lesdits oxyde(s) semi-conducteurs étant choisis parmi les oxydes de métaux, les oxydes de métalloïdes et les mélanges de ceux-ci.

25 De préférence, le support est un support translucide, notamment lorsque les couches minces sont destinées à être utilisées dans des dispositifs photovoltaïques.

Par support translucide, on entend, au sens
30 de l'invention, un support organique ou inorganique laissant passer la lumière mais à travers lequel on ne

peut distinguer nettement les objets. Par support organique, on entend selon l'invention un support plastique, par exemple, en un polymère choisi parmi les polyacrylates, les polycarbonates, les polyallylcarbonates, les polyméthylméthacrylates et les polyamides. Par support inorganique, on entend selon l'invention un support vitreux, c'est-à-dire un support en un matériau amorphe ou cristallin, tel que la silice, le verre borosilicaté, le verre sodocalcique.

Par oxyde de métaux, on entend, selon l'invention, un oxyde comprenant dans son réseau cristallin un ou plusieurs éléments métalliques. Ces éléments métalliques peuvent être des métaux de transition ou des métaux lanthanides, tel que ceux définis ci-après. L'élément métallique de transition peut être choisi parmi Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt. L'élément lanthanide peut être choisi parmi La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er et Yb. Les éléments métalliques peuvent être également des métaux dits post-transitionnels, tels que ceux appartenant à la colonne IIIA (Al, Ga, In, Tl) et la colonne IVA (Ge, Sn, Pb) de la classification périodique des éléments.

Par oxyde de métalloïdes, on entend, au sens de l'invention, un oxyde comprenant dans son réseau cristallin un ou plusieurs éléments métalloïdes, lesdits éléments métalloïdes étant choisis parmi Si, Se, Te.

Par précurseurs d'oxyde, on entend selon l'invention des composés alcoxydes de formule $M(OR)_n$ avec M représentant un élément métallique ou un élément

métalloïde tel que défini ci-dessus, R représentant un groupe alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, n représentant la valence de l'élément métallique ou de l'élément métalloïde, l'alcoxyde pouvant être remplacé
5 par un précurseur minéral (sel métallique) ou tout autre précurseur moléculaire de métal ou d'élément métalloïde pouvant s'hydrolyser.

Selon l'invention, la solution déposée sur
10 le support est obtenue selon la technique de polymérisation par voie « sol-gel » qui traduit le terme « solution-gélatine ».

Selon cette technique sol-gel, la solution susmentionnée est synthétisée, généralement en
15 mélangeant un ou plusieurs précurseurs tels que définis précédemment dans un milieu comprenant au moins un solvant organique ou aqueux suivi d'une hydrolyse totale ou partielle desdits précurseurs et d'une condensation desdits précurseurs ainsi hydrolysés.

20 Le ou les solvants organiques dans lesquels sont mélangés les précurseurs d'oxydes semi-conducteurs, sont généralement des solvants alcooliques, en particulier des alcools aliphatiques, tels que l'éthanol ou l'isopropanol.

25 L'hydrolyse des précurseurs est obtenue généralement par ajout au mélange d'une solution aqueuse (acide, basique ou neutre). Une fois hydrolysés, les précurseurs présentent des groupes réactifs, tels que -OH, aptes à se condenser au cours
30 d'une étape de condensation à l'issue de laquelle la

solution comprend des espèces chimiques sous forme d'oligomères, de polymères ou de colloïdes.

L'homme du métier choisira, selon la nature des précurseurs, les conditions d'hydrolyse (pH, 5 quantité d'eau additionnée..) de ces précurseurs pour obtenir dans la solution des espèces chimiques sous forme d'oligomères, de polymères et/ou de colloïdes.

En particulier, lorsque que la solution à déposer sur le support est une solution colloïdale d'oxyde, la solution à déposer est préparée selon les 10 étapes suivantes :

- une étape de mélange dans un solvant, de préférence, organique, (par exemple un alcool, tel que l'isopropanol), d'un précurseur d'oxyde (tel qu'un 15 alcoxyde ou un sel) ;

- une étape d'ajout sous agitation du mélange résultant à une solution aqueuse acide, basique ou neutre, à l'issue de laquelle l'on obtient, après un temps d'agitation adéquat, une solution colloïdale 20 d'oxyde semi-conducteur, l'étape d'ajout pouvant être inversée (à savoir ajout de la solution aqueuse au mélange résultant de la première étape).

Généralement, la solution colloïdale comprend des colloïdes d'oxydes dispersés dans le 25 milieu liquide (solvant organique + solution aqueuse), présentant un diamètre d'environ 1 à 100 nm de diamètre

Lorsque la couche mince est en dioxyde de titane, un précurseur adéquat peut être un alcoxyde de 30 titane tel que le tétraisopropoxide de titane ou un sel de titane tel que le tétrachlorure de titane.

Dans ce cas de figure, la solution à déposer sur le support est préparée généralement en mettant en contact le précurseur de titane avec un milieu alcoolique (tel que l'isopropanol) suivie d'une
5 hydrolyse dudit précurseur par ajout d'une solution aqueuse acide (telle qu'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique) ou basique (telle qu'une solution d'hydroxyde de tétraéthylammonium).

10 Une fois préparée, la solution, dont la préparation est explicitée ci-dessus, est déposée sur un support, éventuellement translucide.

Le dépôt peut se faire selon l'une des techniques suivantes :

- 15 - le trempage-retrait (connu sous la terminologie anglaise « dip-coating ») ;
- l'enduction centrifuge (connue sous la terminologie anglaise « spin-coating ») ;
- l'enduction laminaire (connue sous la
20 terminologie anglaise « laminar-flow-coating ou meniscus coating ») ;
- la pulvérisation (connue sous la terminologie anglaise « spray-coating ») ;
- l'épandage (connu sous la terminologie
25 anglaise « soak coating ») ;
- l'enduction au rouleau (connue sous la terminologie « roll to roll process ») ;
- l'enduction au pinceau (connue sous la terminologie anglaise « paint coating ») ;
- 30 - la sérigraphie (connue sous la terminologie anglaise « screen printing »).

Une telle étape de dépôt est représentée sur les figures 1 et 2. Comme illustré sur ces figures,

une couche 3 d'une solution telle que définie ci-dessus est déposée sur un support translucide 1.

On précise que le support translucide peut comprendre, sur une de ses faces, une couche conductrice transparente, par exemple une couche à base d'oxyde d'étain dopé au fluor ou à base d'oxyde d'indium dopé à l'étain et une couche dense semi-conductrice par exemple en dioxyde de titane. Le dépôt de couche de solution se fait dans ce cas de figure sur les couches précédemment citées. La couche conductrice transparente, dans le cadre d'une cellule photovoltaïque, constituera une électrode de travail. La couche dense en dioxyde de titane constituera une couche écran entre la couche conductrice transparente et la couche mince faisant office de contre-électrode poreuse, issue du procédé de l'invention.

Il est à noter que le support, avant l'étape de dépôt, peut être nettoyé par exemple à l'aide d'acide fluorhydrique dilué et/ou d'une solution détergente.

A l'issue de l'étape de dépôt, le procédé de l'invention comprend une étape de séchage, de manière à ce que le ou les solvants mis en œuvre dans l'étape a) s'évaporent.

Avant le traitement acide, basique ou neutre, le procédé de l'invention peut comprendre une étape de lavage chimique destinée à éliminer les résidus organiques issus de la solution déposée lors de la première étape du procédé, tels que les résidus issus de l'hydrolyse des précurseurs susmentionnés.

Le procédé de l'invention peut comprendre, également, avant l'étape de traitement c), une étape de traitement thermique de la couche, cette étape de traitement thermique consistant avantageusement en un

chauffage de la couche à une température allant de 30 à 450°C. Cette étape de traitement thermique est destinée notamment à densifier la couche déposée.

5 Le procédé comprend comme mentionné ci-dessus, soit directement après l'étape de séchage soit, le cas échéant, après l'étape de lavage et/ou l'étape de traitement thermique, une étape de traitement acide, basique ou neutre en milieu liquide ou gazeux de
10 la couche déposée.

En d'autres termes, cette étape consiste à mettre en contact la couche déposée avec :

- une solution acide, basique ou neutre, lorsque le traitement se déroule en milieu liquide ;
- 15 - des vapeurs acides, basiques ou neutres, lorsque le traitement se déroule en milieu gazeux.

Les figures 3 et 4 représentent deux modes de réalisation du traitement en milieu gazeux.

20 Sur la figure 3, le support 1 recouvert d'une couche 3 est placé dans une enceinte close 5 à l'intérieur de laquelle on fait pénétrer par un orifice 7 des vapeurs acides, basiques ou neutres 9.

Sur la figure 4, le support 1 recouvert
25 d'une couche 3 est placé sur un substrat 11 à l'intérieur d'une enceinte close 5, tandis qu'une solution acide, basique ou neutre 13 est placée dans le fond de l'enceinte de manière à produire des vapeurs acides, basiques ou neutres 15.

30

La figure 5 représente un mode de réalisation du traitement en milieu aqueux.

Sur cette figure, le support 1 recouvert de la couche 3 est immergé dans une solution acide,
35 basique ou neutre 17.

Dans le cas d'un traitement acide se déroulant en phase gazeuse, les vapeurs acides auxquelles l'on soumet la couche déposée peuvent être des vapeurs d'acide minéraux choisis parmi l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide fluorhydrique (HF), l'acide nitrique (HNO₃), l'acide orthoborique (H₃BO₃), l'acide orthophosphorique (H₃PO₄), l'acide perchlorique (HClO₄), l'acide sulfurique (H₂SO₄). De préférence, les vapeurs acides sont des vapeurs d'acide chlorhydrique.

Dans le cas d'un traitement acide se déroulant en phase liquide, les solutions acides auxquelles l'on soumet la couche déposée peuvent être des solutions d'acides minéraux, telles que des solutions d'acide chlorhydrique (HCl), d'acide fluorhydrique (HF), d'acide nitrique (HNO₃), d'acide orthoborique (H₃BO₃), d'acide orthophosphorique (H₃PO₄), d'acide perchlorique (HClO₄), d'acide sulfurique (H₂SO₄) ou des mélanges de celles-ci.

Ces solutions sont généralement des solutions aqueuses mais peuvent des solutions organiques obtenues par mélange dans un solvant organique d'une solution aqueuse d'acide minéral. Le solvant organique peut être un solvant alcoolique aliphatique.

Les solutions acides peuvent être également des solutions d'acides organiques, telles que des acides carboxyliques de formule RCOOH, dans laquelle R représente un groupe alkyle comportant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle, telle que l'acide oxalique C₂H₂O₄.

On précise que les solutions d'acides organiques comprennent de préférence des solvants non dissociants, c'est-à-dire présentant une constante

diélectrique faible. De tels solvants peuvent être par exemple des alcools aliphatiques, tel que l'éthanol.

Dans le cas d'un traitement basique se déroulant en milieu gazeux, les vapeurs basiques auxquelles on soumet la couche déposée peuvent être, 5 avantageusement, des vapeurs ammoniaquées.

Dans le cas d'un traitement basique se déroulant en milieu liquide, les solutions basiques peuvent être des solutions de base minérale, telle que 10 de soude (NaOH), de potasse (KOH), d'hydroxyde de tétraéthylammonium ($N(CH_3)_4OH$), d'ammoniaque (NH_4OH), des solutions de base organique telle que l'hydroxylamine (NH_2OH), la diéthanolamine ($NH(CH_2OHCH_2)_2$).

15 Généralement, les solutions de bases minérales sont des solutions aqueuses, tandis que les solutions de bases organiques sont des solutions organiques comprenant de préférence des solvants non dissociants tels que définis ci-dessus.

20 Généralement, que ce soit pour un traitement acide ou un traitement basique, la concentration en acide ou en base est comprise entre 1 et 50% en masse de la masse totale de la solution de 25 traitement.

Enfin, dans le cas d'un traitement neutre se déroulant en phase liquide, les solutions neutres peuvent être des solutions d'alcool aliphatiques, tels 30 que l'éthanol, ou des mélanges d'eau et d'alcool aliphatique, tandis que, dans le cas d'un traitement neutre se déroulant en phase gazeuse, les vapeurs neutres sont des vapeurs d'alcool aliphatique ou de mélanges d'eau ou d'alcools aliphatiques.

35

Quel que soit le traitement envisagé (acide, basique ou neutre), la durée de ce traitement est avantageusement comprise entre 1 et 24 heures à une température pouvant aller de la température ambiante jusqu'à une température de l'ordre de 100°C.

A l'issue de l'étape de traitement acide, basique ou neutre, l'on obtient une couche mince d'oxyde semi-conducteur.

On a pu constater qu'après le traitement acide, basique ou neutre, que la couche supportait un contact physique, c'est-à-dire pouvait être manipulée avec des gants et pouvait également supporter plusieurs essuyages au papier optique imbibé d'alcool (connu sous le terme anglais de test « drag-wipe ») sans dégradation de la couche.

Cette couche mince peut être une couche mésoporeuse, éventuellement mésostructurée.

On précise que par couche mésoporeuse on entend une couche se caractérisant par une importante porosité, avec des tailles de pores allant de 2 à 80 nm et des parois de quelques nanomètres d'épaisseur. Les pores sont généralement répartis de manière aléatoire avec une distribution très large de la taille des pores, dans la gamme mentionnée ci-dessus.

On précise que par couche mésostructurée, on entend une couche mésoporeuse se présentant sous forme de réseaux poreux organisés qui présentent un agencement spatial ordonné de mésopores. Cette périodicité spatiale des pores est caractérisée par l'apparition d'au moins un pic à bas angle dans un diagramme de diffusion des rayons X ; ce pic est associé à une distance de répétition qui est généralement comprise entre 2 et 50 nm.

Lorsque l'oxyde métallique est le dioxyde de titane, le dioxyde de titane peut se présenter sous forme de dioxyde de titane nano-cristallin (anatase, rutile ou brookite), mésoporeux éventuellement
5 mésostructuré.

Par dioxyde de titane nano-cristallin, on entend du dioxyde de titane présentant des cristallites de l'ordre de quelques nanomètres, par exemple de 2 à
10 200 nm.

Enfin, le procédé de l'invention, comprend, après l'étape de traitement acide, basique ou neutre, une étape de sensibilisation de la couche d'oxyde semi-conducteur obtenue à l'issue du traitement par des
15 substances chromophores.

On précise que, selon l'invention, on entend par substance chromophore un substance apte à absorber une lumière dans le domaine IR, UV et visible et à libérer en contrepartie de cette absorption des
20 électrons.

Généralement, cette étape de sensibilisation est réalisée par immersion du support recouvert de la couche mince d'oxyde semi-conducteur dans une solution comprenant la ou les substances
25 chromophores, la ou lesdites substances chromophores comprenant un ou plusieurs groupes aptes à se fixer sur la couche d'oxyde. De tels groupes peuvent être des groupes carboxylates, des groupes acétylacétonates, des groupes cyano, des groupes phosphates, des groupes
30 chélatants ayant un caractère de conduction π choisi parmi les oximes, les dioximes, les hydroxyquinoléines, les salicylates, les α -céto-énolates.

De telles substances chromophores peuvent être des substances choisies parmi les complexes de
35 ruthénium tels que le cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-

bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthénium (II)
(commercialisé par Solaronix sous la référence
Ruthénium 535-bis TBA).

- 5 Il est possible d'effectuer un seul cycle
comprenant le dépôt de la couche, le séchage, le
traitement et la sensibilisation mais il est également
possible d'effectuer plusieurs cycles successifs.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

- 10 Les figures 1 à 5 illustrent différentes
étapes du procédé de fabrication selon l'invention.

La figure 6 est un graphique illustrant
l'absorption (symbolisé Abs) en unités arbitraires en
fonction de la longueur d'onde (λ en nm) d'une couche
15 ayant subi un traitement thermique conformément à l'art
antérieur (courbe en pointillés) à et d'une couche
ayant subi un traitement acide conformément à
l'invention (courbe en trait plein).

20 EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

L'invention va maintenant être décrite au
regard de l'exemple de réalisation suivant.

a) Préparation du support.

25

Dans le cadre de cet exemple, le support
transparent est un support en verre borosilicaté (type
BK-7 fabriqué par la Société Schott) rectangulaire (1x5
cm) d'épaisseur 2 mm. L'indice de réfraction est de
30 1,52 à 600 nm de longueur d'onde. Il n'est pas

recouvert d'une couche conductrice transparente, ni d'une éventuelle couche dense semi-conductrice afin d'éliminer les perturbations optiques induites par leur présence à la surface du support. Le support
5 transparent est tout d'abord nettoyé selon la procédure suivante. Le nettoyage de la surface est destinée à être recouverte est effectué avec la solution d'acide fluorhydrique diluée à 1% en volume. Ensuite, cette surface est rincée à l'eau pure désionisée et nettoyée
10 à l'aide d'une solution détergente de savon végétal (dénommé « Green Soap », Eli Lilly.Co). Enfin, cette surface est rincée à l'eau pure désionisée puis séchée à l'alcool éthylique).

15 b) Préparation et dépôt de la couche de solution.

La solution colloïdale d'oxyde de titane TiO_2 est préparée en additionnant goutte à goutte une solution de tétra-isopropoxide de titane (0,5 g)
20 dissous dans 7,85 g d'isopropanol à 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique diluée (pH= 1,5) sous forte agitation. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant 12 heures. Les observations de microscopie électronique en transmission révèlent un
25 diamètre moyen des colloïdes de 10 nm environ. Le diagramme des rayons X est caractéristique de celui de l'oxyde de titane sous forme anatase. Le pH de ce sol est d'environ 2 et la concentration massique en TiO_2 est amenée à 10% par distillation (100°C, 10^5Pa). Avant
30 d'être utilisé, la solution colloïdale d'oxyde de titane est filtrée à 0,45 μm .

Sur le support nettoyé comme décrit précédemment, la couche de solution colloïdale d'oxyde de titane est déposée par enduction centrifuge sur une face à 500 tours.min⁻¹. Le film est séché durant 5 minutes en rotation.

c) Traitement du support.

Le support revêtu de la couche d'oxyde de titane séchée est placé face recouverte vers le haut sur un substrat dans une enceinte close d'un volume de 10 dm³, contenant environ 500 cm³ d'acide chlorhydrique fumant à 37% en masse, dans son fond. La solution d'acide chlorhydrique fumant à 37% en masse correspond à une solution commerciale courante. Le support et la couche d'oxyde de titane sont maintenus en confinement pendant un minimum de 12 heures.

Le support revêtu de la couche d'oxyde de titane est ensuite sorti de l'enceinte et plongé dans une solution contenant une substance chromophore à base de ruthénium (Ruthénium 535-bis TBA fabriqué la société Solaronix) dispersée en milieu éthanolique (0,025 % en masse). Le support et le couche d'oxyde de titane sont maintenus en contact avec la substance chromophore pendant un minimum de 4 heures.

d) résultats

Les propriétés apportées par ce traitement sont les suivantes :

- une absorption spectrale induite par la substance chromophore à base de Ruthénium (tel que représenté sur la figure 6) présente à la surface de la couche de dioxyde de titane traitée aux vapeurs acides
5 durant 12 heures est maintenue au niveau de celle d'une même couche ayant subi un frittage par traitement thermique à 400°C pendant 10 minutes. A la longueur d'onde correspondante au maximum d'absorption de la substance chromophore (525 nm), le traitement aux
10 vapeurs acides entraîne même une augmentation de l'absorption de la couche de dioxyde de titane photosensibilisée ;

- la résistance mécanique à l'abrasion et les propriétés améliorées d'adhésion de la couche au
15 support permettant le contact physique de la surface traitée.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de couches minces semi-conductrices photosensibilisées par une ou
5 plusieurs substances chromophores, qui comprend au moins un cycle comprenant successivement les étapes suivantes :

a) une étape de dépôt sur un support d'au moins une couche d'une solution obtenue par
10 polymérisation par voie sol-gel d'un ou plusieurs précurseurs d'oxyde(s) semi-conducteur(s), ledit ou lesdits oxyde(s) semi-conducteurs étant choisi(s) parmi les oxydes de métaux, les oxydes de métalloïde et les mélanges de ceux-ci ;

15 b) une étape de séchage de la couche obtenue en a) ;

c) une étape de traitement acide, basique ou neutre en milieu liquide ou gazeux de la couche obtenue en b) ;

20 d) une étape de photosensibilisation de la couche obtenue en c) par une ou plusieurs substances chromophores par mise en contact de cette couche avec une solution comprenant la ou les substance(s) chromophore(s).

25

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le support est un support translucide.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2,
30 dans lequel le ou les oxydes de métaux sont choisis parmi les oxydes de métaux de transition, les oxydes de

métaux lanthanides, les oxydes de métaux post-transitionnels.

4. Procédé selon la revendication 3, dans
5 lequel l'oxyde ou les oxydes de métaux de transition sont choisis parmi les oxydes de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir et Pt.

10 5. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le ou les oxydes de métaux lanthanides sont choisis parmi les oxydes de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er et Yb.

15 6. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le ou les oxydes de métalloïde sont choisis parmi les oxydes de Si, Se et Te.

7. Procédé selon l'une quelconque des
20 revendications 1 à 6, dans lequel le ou les précurseurs d'oxyde semi-conducteur sont choisis parmi les alcoxydes de formule $M(OR)_n$ avec M représentant un métal ou un métalloïde, R représentant un groupe alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, n représentant
25 la valence du métal ou du métalloïde.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'oxyde semi-conducteur est du dioxyde de titane.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le traitement en milieu gazeux est effectué par mise en contact de la couche obtenue en b) avec des vapeurs acides, basiques ou neutres.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel les vapeurs acides sont des vapeurs d'acide chlorhydrique.

11. Procédé selon la revendication 9, dans lequel les vapeurs basiques sont des vapeurs ammoniacales.

12. Procédé selon la revendication 9, dans lequel les vapeurs neutres sont des vapeurs d'alcool aliphatique.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le traitement en milieu liquide est effectué par mise en contact de la couche obtenue en b) avec une solution acide, basique ou neutre.

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel la solution acide est une solution d'acide minéral choisi parmi les solutions d'acide chlorhydrique (HCl), d'acide fluorhydrique (HF), d'acide nitrique (HNO₃), d'acide orthoborique (H₃BO₃), d'acide orthophosphorique (H₃PO₄), d'acide perchlorique (HClO₄), d'acide sulfurique (H₂SO₄) et les mélanges de celles-ci.

15. Procédé selon la revendication 13, dans lequel la solution acide est une solution d'acide

organique de formule RCOOH , dans laquelle R représente un groupe alkyle comportant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle.

- 5 16. Procédé selon la revendication 13, dans lequel la solution basique est une solution de base minérale choisie parmi les solutions de soude (NaOH), de potasse (KOH), d'ammoniaque.
- 10 17. Procédé selon la revendication 13, dans lequel la solution basique est une solution de base organique choisie parmi l'hydroxylamine (NH_2OH), la diéthanolamine ($\text{NH}(\text{CH}_2\text{OHCH}_2)_2$).
- 15 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel la durée de l'étape de traitement c) est comprise entre 1 et 24 heures.
- 20 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel la ou les substances chromophores sont des complexes de ruthénium.
- 25 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, comprenant en outre, avant l'étape de traitement acide, basique ou neutre, un étape de traitement thermique.
- 30 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel la couche mince est une couche mésoporeuse, éventuellement mésostructurée.

1 / 2

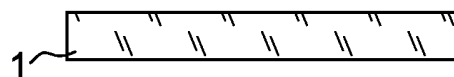


FIG. 1

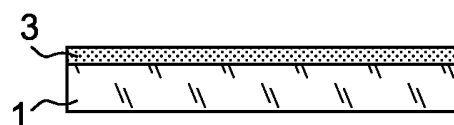


FIG. 2

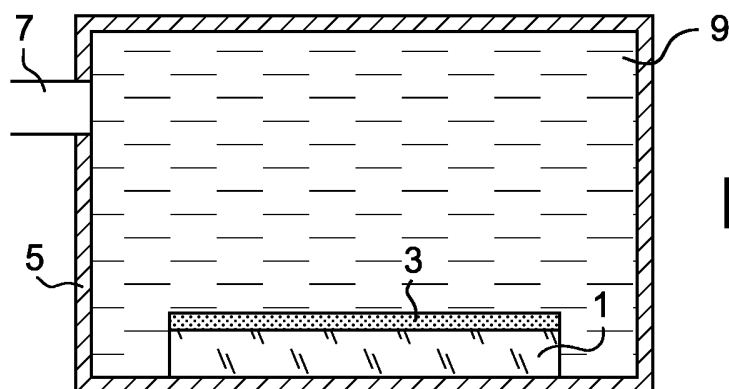


FIG. 3

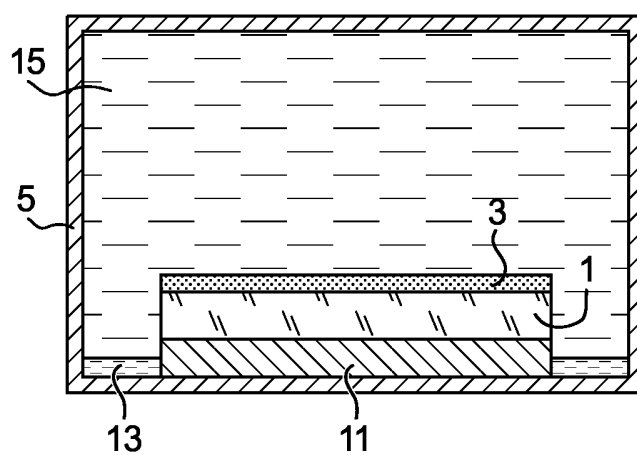


FIG. 4

2 / 2

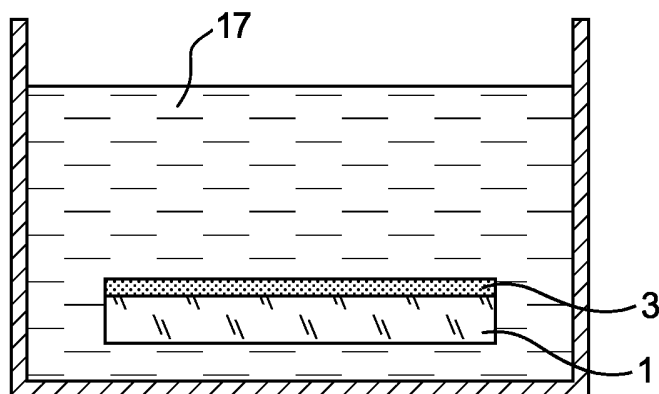


FIG. 5

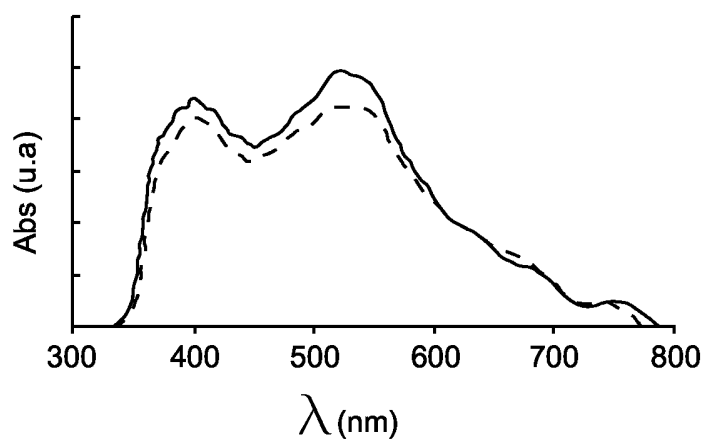


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/050268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01L21/368 H01L21/44 H01L21/465 H01G9/20 H01L51/20

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)

IPC 7 H01L H01G

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94/05025 A (SANDOZ AG ; ENTSCHEL ROLAND (CH); MATZINGER PETER (CH); SANDOZ LTD (CH) 3 March 1994 (1994-03-03) * Application Example D *	1-4,7,8, 13,14, 18-21
X	EP 0 692 800 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 17 January 1996 (1996-01-17) example 2 ----- -/--	1-4,7,8, 13,14, 18-21

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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

13 October 2005

Date of mailing of the international search report

26/10/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolff, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR2005/050268

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	BARBE C J ET AL: "nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, AMERICAN CERAMIC SOCIETY. COLUMBUS, US, vol. 80, no. 12, 1997, pages 3157-3171, XP002178698 ISSN: 0002-7820 page 3158, left-hand column -----	1-4,7,8, 13,18-21
X	WON-WOOK SO ET AL: "Manufacture of Dye Sensitized Solar Cell Using Titania Sol Prepared at Room Temperature by the Sol-Gel Method" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 43, no. 3, March 2004 (2004-03), pages 1231-1235, XP001204154 page 1232, left-hand column -----	1-4,7,8, 13,18-21
X	D. MENZIES ET AL.: "TITANIUM ISOPROPOXIDE POST-TREATMENT OF TITANIUM DIOXIDE ELECTRODES FOR USE IN DYE-SENSITISED SOLAR CELLS" JOURNAL OF THE AUSTRALIAN CERAMIC SOCIETY, vol. 39, no. 2, 2003, pages 108-113, XP009040922 page 109, left-hand column -----	1-4,8, 13,18-21
A	KANICHI KAMIYA ET AL: "NITRIDATION OF THE SOL-GEL-DERIVED TITANIUM OXIDE FILMS BY HEATING IN AMMONIA GAS" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, AMERICAN CERAMIC SOCIETY. COLUMBUS, US, vol. 73, no. 9, 1 September 1990 (1990-09-01), pages 2750-2752, XP000164873 ISSN: 0002-7820 page 2750 -----	1-21
A	BERGERON B V ET AL: "REDUCTIVE ELECTRON TRANSFER QUENCHING OF MLCT EXCITED STATES BOND TO NANOSTRUCTURED METAL OXIDE THIN FILMS" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US, vol. 107, no. 1, 9 January 2003 (2003-01-09), pages 245-254, XP001149472 ISSN: 1089-5647 abstract ----- -/--	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/050268

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	S. PORTAL, R.M. ALMEIDA: "Rare-earth doped Fabry-Perot microcavities by sol-gel processing" PHOTONIC CRYSTAL MATERIALS AND DEVICES II, PROCEEDINGS OF THE SPIE, vol. 5360, 26 January 2004 (2004-01-26), pages 101-103, XP001204153 CONFERENCE 26-29 JANUARY 2004, SAN JOSE, CA, USA page 102	1-21
A	MORALES-ACEVEDO A ET AL: "Double anti-reflection layers for silicon solar cells obtained by spin-on" CONFERENCE RECORD OF THE 29TH IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, vol. CONF. 29, 19 May 2002 (2002-05-19), pages 293-295, XP010666286 ISBN: 0-7803-7471-1 * EXPERIMENTAL *	1-21
A	GRAETZEL M: "SOL-GEL PROCESSED TiO2 FILMS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DORDRECHT, NL, vol. 22, no. 1/2, September 2001 (2001-09), pages 7-13, XP001100701 ISSN: 0928-0707 * 3. Sol-Gel Preparation of Mesoporous TiO2 Films, Figure 4 *	1-21
A	M. GARCIA-ROCHA ET AL.: "LUMINESCENT PROPERTIES OF SOL-GEL DEPOSITED Eu:TiO2 THIN FILMS" MODERN PHYSICS LETTERS B, vol. 15, no. 17-19, 2001, pages 769-773, XP009040917 * 2 Experimental *	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050268

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9405025	A	03-03-1994	AU 4948393 A	15-03-1994
EP 0692800	A	17-01-1996	NONE	

Demande Internationale No
PCT/FR2005/050268

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 H01L21/368 H01L21/44 H01L21/465 H01G9/20 H01L51/20	
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) CIB 7 H01L H01G	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche	
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EP0-Internal, INSPEC	
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents
X	WO 94/05025 A (SANDOZ AG ; ENTSCHEL ROLAND (CH); MATZINGER PETER (CH); SANDOZ LTD (CH) 3 mars 1994 (1994-03-03) * Application Example D *
X	EP 0 692 800 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 17 janvier 1996 (1996-01-17) exemple 2
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 13 octobre 2005	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/10/2005
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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Wolff, G

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BARBE C J ET AL: "nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, AMERICAN CERAMIC SOCIETY. COLUMBUS, US, vol. 80, no. 12, 1997, pages 3157-3171, XP002178698 ISSN: 0002-7820 page 3158, colonne de gauche -----	1-4,7,8, 13,18-21
X	WON-WOOK SO ET AL: "Manufacture of Dye Sensitized Solar Cell Using Titania Sol Prepared at Room Temperature by the Sol-Gel Method" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 43, no. 3, mars 2004 (2004-03), pages 1231-1235, XP001204154 page 1232, colonne de gauche -----	1-4,7,8, 13,18-21
X	D. MENZIES ET AL.: "TITANIUM ISOPROPOXIDE POST-TREATMENT OF TITANIUM DIOXIDE ELECTRODES FOR USE IN DYE-SENSITISED SOLAR CELLS" JOURNAL OF THE AUSTRALIAN CERAMIC SOCIETY, vol. 39, no. 2, 2003, pages 108-113, XP009040922 page 109, colonne de gauche -----	1-4,8, 13,18-21
A	KANICHI KAMIYA ET AL: "NITRIDATION OF THE SOL-GEL-DERIVED TITANIUM OXIDE FILMS BY HEATING IN AMMONIA GAS" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, AMERICAN CERAMIC SOCIETY. COLUMBUS, US, vol. 73, no. 9, 1 septembre 1990 (1990-09-01), pages 2750-2752, XP000164873 ISSN: 0002-7820 page 2750 -----	1-21
A	BERGERON B V ET AL: "REDUCTIVE ELECTRON TRANSFER QUENCHING OF MLCT EXCITED STATES BOND TO NANOSTRUCTURED METAL OXIDE THIN FILMS" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US, vol. 107, no. 1, 9 janvier 2003 (2003-01-09), pages 245-254, XP001149472 ISSN: 1089-5647 abrégé ----- -/--	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050268

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	S. PORTAL, R.M. ALMEIDA: "Rare-earth doped Fabry-Perot microcavities by sol-gel processing" PHOTONIC CRYSTAL MATERIALS AND DEVICES II, PROCEEDINGS OF THE SPIE, vol. 5360, 26 janvier 2004 (2004-01-26), pages 101-103, XP001204153 CONFERENCE 26-29 JANUARY 2004, SAN JOSE, CA, USA page 102	1-21
A	MORALES-ACEVEDO A ET AL: "Double anti-reflection layers for silicon solar cells obtained by spin-on" CONFERENCE RECORD OF THE 29TH IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, vol. CONF. 29, 19 mai 2002 (2002-05-19), pages 293-295, XP010666286 ISBN: 0-7803-7471-1 * EXPERIMENTAL *	1-21
A	GRAETZEL M: "SOL-GEL PROCESSED TiO2 FILMS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DORDRECHT, NL, vol. 22, no. 1/2, septembre 2001 (2001-09), pages 7-13, XP001100701 ISSN: 0928-0707 * 3. Sol-Gel Preparation of Mesoporous TiO2 Films, Figure 4 *	1-21
A	M. GARCIA-ROCHA ET AL.: "LUMINESCENT PROPERTIES OF SOL-GEL DEPOSITED Eu:TiO2 THIN FILMS" MODERN PHYSICS LETTERS B, vol. 15, no. 17-19, 2001, pages 769-773, XP009040917 * 2 Experimental *	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050268

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9405025	A	03-03-1994	AU 4948393 A	15-03-1994
EP 0692800	A	17-01-1996	AUCUN	