

(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 2005/106967 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
H01L 31/032, 31/18

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.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2005/051437

(22) Date de dépôt international : 3 mai 2005 (03.05.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(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), eurasiatique (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).

(30) Données relatives à la priorité :
00783/04 3 mai 2004 (03.05.2004) CH

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **SO-
LARONIX SA** [CH/CH]; Rue de l'Ouriette 129, CH-1170
Aubonne (CH).

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour toutes les désignations
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour toutes les dési-
gnations
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MEYER,
Tobias** [CH/CH]; Chemin de la Bossenaz 27, CH-1173
Féchy (CH). **AYODHYA, Tiwari** [CH/CH]; Hirtzen-
bachstrasse 82, CH-8051 Zürich (CH). **KAELIN, Marc**
[CH/CH]; Imfeldstrasse 45, CH-8037 Zürich (CH).

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

(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,

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 PRODUCING A THIN-FILM CHALCOPYRITE COMPOUND

(54) Titre : PROCEDE POUR PRODUIRE UN COMPOSE CHALCOPYRITE EN COUCHE MINCE

(57) Abstract: The invention concerns a method which consists in depositing on a substrate a solution containing metal mineral salts constituting chalcopyrite and an organic binder; then drying to obtain a solid film on the substrate; and finally contacting said film with an atmosphere containing one or more elements of group 16 of the periodic table and forming chalcopyrite by thermal reaction.

(57) Abrégé : Selon ce procédé, on dépose tout d'abord sur un substrat une solution contenant des sels minéraux des métaux entrant dans la composition de la chalcopyrite et un liant organique. Ensuite, un séchage permet l'obtention d'une couche solide sur le substrat. Finalement, cette couche est mise en contact avec une atmosphère contenant un ou plusieurs éléments du Groupe 16 du Tableau Périodique et par réaction thermique la chalcopyrite est formée.



WO 2005/106967 A1

Description

PROCEDE POUR PRODUIRE UN COMPOSE CHALCOPYRITE EN COUCHE MINCE

- [1] Les composés chalcopyrites, en particulier le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 , aussi appelé CIS, et ses alliages avec du gallium ('CIGS') et du soufre ('CIGSS') sont des candidats prometteurs lorsque utilisés comme couche absorbante de lumière dans des cellules photovoltaïques dites en couches minces, le brevet US 4,335,266 est un exemple décrivant la technologie des cellules CIS. Grâce à leur coefficient d'absorption élevé, une épaisseur de 1 à 2 mm de chalcopyrite CIGS est suffisante pour absorber toute la lumière incidente. En changeant le rapport In/Ga et Se/S, une large gamme de valeurs (1 à 2.4 eV) de la lacune d'énergie ('band-gap') peut être obtenue, et des structures avec une lacune d'énergie graduelle sont employées dans des cellules photovoltaïques à haut rendement. Des cellules solaires possédant une couche de CIGS polycristallin ont montrées des rendements de conversion dépassant les 19 %, comme décrit par K. Ramanathan et al., *Photovoltaics*, 2003, 11, p. 225. Les premières industries sont apparues et leur production de cellules solaires en couche minces CIGS est basée sur des procédés de co-évaporation et de séléniation nécessitant un vide poussé, comme décrit par Powalla et al., *Proceedings of the 3rd WCPEC*, Osaka, Japan, 2003, en publication et par Kushiya et al., *Proceedings of the 3rd WCPEC*, Osaka, Japan 2003, en publication. Les modules solaires CIGS actuels ont des rendements moyens de 10 à 13 %, le but étant d'obtenir 13 à 15 % avec des coûts de production inférieurs à ceux du silicium cristallin. Ces modules CIGS à haut rendement sont obtenus avec des équipement sous vide coûteux et des contrôles de procédés sophistiqués, en outre une perte de 20 à 40 % des matières premières est inévitable. Afin de réduire les coûts de fabrication, des méthodes de dépôt alternatives basés sur des procédés ne faisant pas appel au vide poussé ont été proposées et étudiées. En général, ces méthodes devraient permettre le dépôt rapide et simple de la couche de chalcopyrite CIGS avec l'utilisation complète des matières premières telles que l'indium et le gallium, des éléments assez rares et coûteux. A part les méthodes bien connues, telles que les procédés électrochimiques, voire par exemple le brevet US 5,871,630 et la pyrolyse par sprayage, par exemple selon les brevets US 4,242,374 ou US 6,379,635, les méthodes basées sur le dépôt d'une pâte ont attirés l'attention ces dernières années, puisque des rendements au-dessus de 13 % ont été obtenus: comme décrit dans le brevet US 6,127,202, Kapur et al. ont développés un procédé où une pâte contenant les oxydes métalliques en poudre nanocristalline est d'abord déposée sur le substrat par étalement ('doctor-blade'), puis un traitement en atmosphère d'hydrogène

permet la réduction des oxydes en une couche métallique, qui elle est ensuite chauffée dans une atmosphère diluée de H_2Se . Ce procédé nécessite d'une part l'élaboration des poudres nanométriques d'oxyde métallique ayant le rapport Cu/In et Cu/Ga adéquat, et d'autre part la réduction en atmosphère hydrogénée suivie par la 'sélénisation' nécessite au moins deux enceintes sous vide chauffées pour assurer la sécurité, étant que le gaz H_2Se employé est fortement toxique, ce qui renchérit le procédé. En outre, le fait de devoir traiter le dépôt de pâte d'oxyde métallique en deux étapes rallonge considérablement le temps de cycle nécessaire pour obtenir la couche mince de chalcopirite.

- [2] Dans un autre procédé décrit dans le brevet US 5,910,336, des composés organométalliques sont dissous dans un solvant organique, puis déposés sur le substrat par tournette ('spin-coating') ou par plongée ('dip-coating'), et après la pyrolyse en atmosphère inerte ou réductrice, l'alliage métallique ainsi obtenu est sélénisé dans un four, et la couche de chalcopirite ainsi formée est complétée en cellules solaires ayant un rendement jusqu'à 9 %. Ce procédé nécessite aussi des précurseurs métall-organiques assez toxiques et coûteux, et le procédé en deux étapes (réduction, puis sélénisation) pénalise aussi la vitesse de dépôt et renchérit les coûts.
- [3] La présente invention se rapporte à un procédé rapide et économe en matières premières, et nécessitant des équipements simples pour produire une couche mince de chalcopirite sur un substrat selon la revendication 1. L'invention est caractérisée par l'utilisation d'une solution contenant les sels métalliques minéraux et un liant organique, dissous dans un solvant polaire.
- [4] Ces sels minéraux peuvent être des halogénures, des nitrates, des cyanures, des cyanates voire des thiocyanates ou des sélénocyanates, étant soit anhydres ou hydratés.
- [5] Cette solution est déposée sur le substrat par un procédé d'impression tel que la sérigraphie, le stencil, la tampographie, la flexographie, la tournette ou des méthodes d'étalement d'un film liquide ('doctor-blade' ou 'cup-coating'), ou avec une combinaison de plusieurs procédés d'impression. En effet toute méthode permettant le transfert d'un liquide sur une surface est utilisable, étant que la solution de sels métalliques minéraux contient aussi un liant organique qui permet d'ajuster la viscosité et la rhéologie de ladite solution afin d'être compatible avec la méthode d'impression ou de déposition choisie. Le liant organique est typiquement choisi parmi les celluloses, les celluloses substituées, les polyvinyl alcools, les polyéthylènoxydes, les polyacrylonitriles, les polysaccharides et les nitrocelluloses solubles dans le solvant adéquat. Ce solvant peut être soit de l'eau, soit un composé organique choisi parmi les alcools aliphatiques, les polyglycols, polyéthers, polyols, esters, éthers, cétones, nitriles, alkoxyalcools, cette liste n'étant pas exhaustive, tout solvant organique peut être employé pour autant que la solubilité des sels métalliques minéraux et des liants organiques y est assurée. Il est

aussi possible d'avoir un mélange entre de l'eau et un ou plusieurs des composés organiques précités. Afin d'obtenir une couche mince de chalcopyrite selon l'invention, la solution contenant les sels minéraux métalliques est déposée sur le substrat, puis un séchage permet l'obtention d'une couche solide contenant les sels métalliques. Le substrat ainsi traité est mis en contact avec une atmosphère contenant un ou des éléments du Groupe 16 (anciennement le Groupe VI) du Tableau Périodique, typiquement le sélénium ou le soufre, voire un mélange des deux, et le chauffage provoque une réaction qui transforme la couche contenant les sels métalliques en une couche mince et compacte de chalcopyrite. Dans le cas où les sels contiennent du cuivre, de l'indium et éventuellement aussi du gallium dans les rapports atomiques adéquats, et que l'atmosphère du traitement thermique contient du sélénium, une chalcopyrite de type $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ est obtenue ayant des propriétés physiques et électriques favorables pour la fabrication de cellules solaires photovoltaïques. Le substrat ne se limite pas aux molybdène déposé sur du verre tel qu'utilisé dans les cellules photovoltaïques CIGS, tout substrat offrant la résistance chimique requise pendant le traitement thermique en atmosphère contenant le ou les éléments du Groupe 16 peut être recouvert d'une couche mince de chalcopyrite selon l'invention.

- [6] La présente invention ne se limite pas qu'aux chalcopyrites du type CIGS, mais elle peut être étendue aux composés tels que le CdTe , HgCdTe ou le $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ par exemple. Des oxydes mixtes, tels que le CuAlO_2 , voire des par exemple sulfides du type AgInS_2 sont aussi envisageables en utilisant les sels métalliques correspondants.
- [7] Les applications des chalcopyrites obtenues selon l'invention ne se limitent pas qu'aux applications de cellules solaires photovoltaïques, et est clair que d'autres applications sont envisageables, par exemple les chalcopyrites peuvent servir de détecteur infrarouge comme c'est le cas du HgCdTe , de couche conductrice électrique transparente tel que le CuAlO_2 , de capteur photovoltaïque comme le CdTe , voire comme émetteur de lumière dans des structures de diodes luminescentes, ou comme matériaux semi-conducteur dans des résistances électriques ou même des transistors en utilisant des dopages adéquats. Si des métaux comme le Fe, Ni, Co, Cr entrent dans la composition de la chalcopyrite, des propriétés magnétiques sont aussi possibles.
- [8] Tout les exemples qui vont suivre ont été préparés à partir de lames de verre sodalcalciqre recouvertes d'une couche de molybdène déposée par pulvérisation cathodique. Les couches minces de chalcopyrites obtenues selon le procédé de l'invention ont servies dans des cellules photovoltaïques, étant que ces couches de chalcopyrites ont été optimisées et caractérisées pour cette application.
- [9] La procédure générale selon l'invention pour produire la chalcopyrite est divisé en 4 étapes:
- [10] Etape 1: Préparation d'une solution contenant le ou les sels métalliques minéraux et

le ou les liants organiques dans un solvant polaire.

- [11] Etape 2: Déposition de cette solution sur le substrat par un moyen adéquat d'impression qui assure une épaisseur constante et définie du film liquide sur le substrat.
- [12] Etape 3: Séchage à l'air ou dans une atmosphère inerte du substrat avec son film liquide afin d'obtenir un film compacte et solide contenant le ou les sels métalliques.
- [13] Etape 4: Traitement thermique dans une atmosphère contenant le ou les éléments du Groupe 16 du Tableau Périodique afin de former la chalcopyrite.
- [14] Exemple 1.
- [15] Dans un volume de 25 ml de méthanol (Fluka 99.5 %) y sont dissout 1.106 g de chlorure d'indium(III) anhydre InCl_3 (Aldrich, 99.999 %), suivi de 0.938 g de nitrate de cuivre(II) hémi-pentahydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99 %), puis 3 g d'éthylcellulose 'Ethocel[®]' (Fluka) ayant une viscosité standardisée de 5-15 mPas sont ajoutés à la solution afin d'y ajuster la consistance.
- [16] Cette solution est déposée sur le verre recouvert de molybdène en étalant la solution avec une baguette de verre qui fait office de racle et en utilisant des espaceurs de 100 mm qui définissent l'épaisseur du film liquide ainsi obtenu. Un volume d'environ 1 ml de solution est suffisant pour 10 cm² de substrat. Le substrat avec le film de liquide est immédiatement séché à 100-120°C pendant 2 à 3 minutes, puis il est chauffé à 250 °C à l'air pendant 1 à 2 minutes.
- [17] Finalement, ce substrat ainsi traité est mis dans une enceinte chauffée en graphite contenant 0.5 g de soufre (99.5 %, Fluka) et après un temps de 10 minutes à 500 °C, le substrat est recouvert d'une couche mince (environ 1 mm) de chalcopyrite CuInS_2 polycristallin.
- [18] L'analyse par microscopie électronique à balayage, par EDX, et la diffraction de rayon X permettent l'identification de la chalcopyrite ainsi obtenue.
- [19] Exemple 2.
- [20] Dans un volume de 25 ml de méthanol (Fluka, 99.5 %) y sont dissout 0.256 g de nitrate de gallium(III) hydraté (99.999 %, Aldrich), suivi de 0.885 g de chlorure d'indium(III) anhydre InCl_3 (Aldrich, 99.999 %) ce qui permet un rapport atomique In/Ga de 4, suivi de 0.938 g de nitrate de cuivre(II) hémi-pentahydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99 %), ce qui permet un rapport atomique Cu/(In+Ga) de 1, puis 3 g d'éthylcellulose 'Ethocel[®]' (Fluka) ayant une viscosité standardisée de 5-15 mPas est ajouté à la solution afin d'y ajuster la consistance.
- [21] Comme dans l'exemple précédant, cette solution est déposée sur le verre recouvert de molybdène en étalant la solution avec une baguette de verre qui fait office de racle et en utilisant des espaceurs de 100 mm qui définissent l'épaisseur du film liquide ainsi obtenu. Le substrat avec le film de liquide est immédiatement séché à l'air en passant

de la température ambiante à 120°C en 2 minutes, puis il est chauffé, à l'air libre, en passant de 120°C à 300 °C en 3 minutes. Finalement, ce substrat ainsi traité est mis dans une enceinte tubulaire en verre remplie d'azote et maintenue à 10 mbar. Cette enceinte comportant deux zones de températures, dans l'une y est placé le substrat et dans l'autre une coupelle contenant 0.2 g de sélénium (99.9 %, Aldrich). La zone avec le sélénium est maintenu à 300 °C et le substrat est chauffé à 560°C pendant 10 minutes, après ce traitement thermique, aussi appelé 'sélénisation', le substrat est recouvert d'une couche mince (environ 1 mm) de chalcopyrite $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ polycristallin ayant des propriétés photovoltaïques favorables.

[22] Exemple 3.

[23] Une première solution de 5 ml de méthanol (Fluka, 99.5 %) contenant 0.767 g de nitrate de gallium(III) hydraté (99.999 %, Aldrich), 0.885 g de chlorure d'indium(III) anhydre InCl_3 (Aldrich, 99.999 %) et 0.938 g de nitrate de cuivre(II) hémipentahydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99 %) est préparée. Une deuxième solution est préparée avec 5 ml de 1-pentanol (99 %, Fluka) contenant les mêmes quantités de sels métalliques que la première solution et en plus contenant 0.5 g d'éthylcellulose 'Ethocel®' (Fluka) ayant une viscosité standardisée de 5-15 mPas.

[24] La solution à déposer est formulée en mélangeant dans un rapport 1 à 2 la première et la deuxième solution, afin d'obtenir la viscosité et la rhéologie désirée.

[25] Le dépôt sur le verre recouvert de molybdène, le séchage et la sélénisation se fait comme décrit dans l'exemple 2. La chalcopyrite ainsi obtenue possède des propriétés photovoltaïques favorables, une fois qu'une mince couche de 50 nm de CdS y est appliqué par le procédé bien connu du 'bain chimique', suivi d'un contact transparent à base de ZnO dopé à l'aluminium déposé par pulvérisation cathodique. Une telle cellule photovoltaïque a montré un rendement de conversion de 6.7 % sous l'éclairage standardisé de 1000 W/m².

Claims

- [1] Procédé pour produire une couche de chalcopryrite sur un substrat caractérisé par le fait que l'on dépose d'abord au moins une fois sur le substrat un film liquide mince d'une solution constituée au moins d'un solvant polaire contenant au moins un sel minéral du métal entrant dans la composition de la chalcopryrite et un liant organique, puis que l'on sèche ledit film liquide afin d'obtenir une couche solide recouvrant le substrat et que l'on forme la chalcopryrite par réaction thermique en mettant en contact ladite couche solide dans une atmosphère contenant au moins un élément du Groupe 16 du Tableau Périodique.
- [2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient un ou plusieurs métaux, choisis parmi les Groupes 3 à 15 du Tableau Périodique, sous forme de sels minéraux.
- [3] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient un ou plusieurs métaux, choisis parmi les métaux de transition et les métaux des Groupes 13, 14 et 15 du Tableau Périodique, sous forme de sels minéraux.
- [4] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins un ou plusieurs métaux, choisis parmi les Groupes 11 à 15 du Tableau Périodique, sous forme de sels minéraux.
- [5] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins un ou plusieurs métaux, choisis parmi les Groupes 11 et 12, et au moins un ou plusieurs métaux choisis parmi les Groupes 13 et 14 du Tableau Périodique, sous forme de sels minéraux.
- [6] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins un métal choisis parmi le Groupe 11, et au moins un métal choisis parmi le Groupe 13 du Tableau Périodique, sous forme de sels minéraux.
- [7] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins un ou plusieurs métaux, choisis parmi le cuivre, l'argent, le fer, le zinc, l'étain, le cadmium, l'aluminium, le gallium, l'indium, l'antimoine et le bismuth sous forme de sels minéraux.
- [8] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins un ou plusieurs métaux, choisis parmi le cuivre, l'argent, le fer, le zinc, l'étain, le cadmium, et au moins un ou plusieurs métaux choisis parmi l'aluminium, le gallium et l'indium, sous forme de sels minéraux.

- [9] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins le cuivre et au moins un ou plusieurs métaux choisis parmi l'aluminium, le gallium et l'indium, sous forme de sels minéraux.
- [10] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit sel minéral contient au moins un anion choisi parmi les halogénures, le nitrate, le cyanure, le cyanate, le thiocyanate et le sélénocyanate.
- [11] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit sel minéral contient au moins un anion choisi parmi le chlorure et le nitrate.
- [12] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins du nitrate ou du chlorure de cuivre anhydre ou hydraté et au moins un ou plusieurs métaux choisis parmi l'aluminium, le gallium et l'indium, soit sous forme de nitrate, soit sous forme de chlorure, anhydre ou hydraté.
- [13] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins du nitrate de cuivre(II) anhydre ou hydraté, du chlorure d'indium(III) anhydre ou hydraté et du nitrate de gallium (III) anhydre ou hydraté.
- [14] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins du nitrate de cadmium(II) anhydre ou hydraté, ou du chlorure de cadmium (II) anhydre ou hydraté.
- [15] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le solvant polaire de ladite solution est choisi parmi de l'eau et les composés organiques tels que les alcools aliphatiques, les nitriles, les polyglycols, les polyéthers, les polyols, les esters, les éthers, les cétones, les diols et les alkoxyalcools.
- [16] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le solvant polaire de ladite solution est un mélange entre de l'eau et d'un ou plusieurs composés organiques choisis parmi les alcools aliphatiques, les nitriles, les polyglycols, les polyéthers, les polyols, les esters, les éthers, les cétones, les diols et les alkoxyalcools.
- [17] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le solvant polaire de ladite solution est choisi parmi de l'eau, du méthanol, de l'éthanol, du 1-propanol, du 2-propanol, du 1-pentanol, du 1,2-propanediol, du 1,3-propanediol, de la glycérine, du diglyme, du tétraglyme, de l'acétonitrile, du propionitrile et du 3-méthoxypropionitrile.
- [18] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le solvant polaire de ladite solution est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le 1-pentanol et le 1,2-propanediol.

- [19] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le liant organique est choisi parmi les celluloses, les celluloses substituées, les alkylcelluloses, les polyvinyl alcohols, les polyéthylèneoxydes, les polyacrylonitriles, les polysaccharides et les nitrocelluloses.
- [20] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le liant organique est un mélange formé d'au moins de deux composés organiques choisis parmi les celluloses, les celluloses substituées, les alkylcelluloses, les polyvinyl alcohols, les polyéthylèneoxydes, les polyacrylonitriles, les polysaccharides, et les nitrocelluloses
- [21] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le liant organique est choisi parmi les éthylcelluloses.
- [22] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins du nitrate de cuivre(II) anhydre ou hydraté, du chlorure d'indium(III) anhydre ou hydraté et du nitrate de gallium (III) anhydre ou hydraté, et comme liant organique au moins un type d'éthylcellulose dissous dans du méthanol, ou dissous dans un mélange de méthanol et de 1-pentanol.
- [23] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins du nitrate de cuivre(II) anhydre ou hydraté dans une concentration de 0.05 à 3 molaire, du chlorure d'indium(III) anhydre ou hydraté dans une concentration de 0.03 à 3 molaire et du nitrate de gallium (III) anhydre ou hydraté dans une concentration de 0 à 1 molaire, et comme liant organique au moins un type d'éthylcellulose dans une concentration de 2 à 200 g/l dissous dans du méthanol, ou dissous dans un mélange de méthanol et de 1-pentanol.
- [24] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins du nitrate de cuivre(II) anhydre ou hydraté dans une concentration de 0.2 à 1 molaire, du chlorure d'indium(III) anhydre ou hydraté dans une concentration de 0.2 à 1 molaire et du nitrate de gallium (III) anhydre ou hydraté dans une concentration de 0 à 0.4 molaire, et comme liant organique au moins un type d'éthylcellulose dans une concentration de 50 à 150 g/l dissous dans du méthanol, ou dissous dans un mélange de méthanol et de 1-pentanol.
- [25] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution est obtenue en dissolvant dans du méthanol d'abord du nitrate de gallium(III) hydraté dans une concentration de 0.04 molaire, puis du chlorure d'indium(III) anhydre dans une concentration de 0.16 molaire, puis du nitrate de cuivre(II) hémi-pentahydrate dans une concentration de

0.2 molaire et finalement une quantité de 120 g/l d'éthylcellulose ayant une viscosité standardisée de 5-15 mPas (mesurée à 25°C à une teneur de 5 % dans un mélange toluène/EtOH 80:20).

- [26] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution est obtenue en mélangeant dans un rapport 1 à 2 une solution A et une solution B, la solution A étant constituée de 5 ml de méthanol contenant 0.767 g de nitrate de gallium(III) hydraté, 0.885 g de chlorure d'indium(III) anhydre et 0.938 g de nitrate de cuivre(II) héli-pentahydrate, et la solution B est préparée avec 5 ml de 1-pentanol contenant 0.767 g de nitrate de gallium(III) hydraté, 0.885 g de chlorure d'indium(III) anhydre, 0.938 g de nitrate de cuivre(II) héli-pentahydrate et 0.5 g d'éthylcellulose ayant une viscosité standardisée de 5-15 mPas (mesurée à 25°C à une teneur de 5 % dans un mélange toluène/EtOH 80:20).
- [27] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution est déposée par une méthode d'impression choisie parmi la sérigraphie, le stencil, le sprayage, la tournette ('spin-coating' en anglais), la tam-pographie, la flexographie et le procédé de 'doctor-blade' qui consiste à étaler la solution sur le substrat avec un racle qui glisse sur des espaceurs situé de part et d'autre de la surface utile et qui imposent l'épaisseur du film liquide déposé.
- [28] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit film de solution déposé sur le substrat est séché en chauffant progressivement jusqu'à une température comprise entre 150 et 300°C dans une atmosphère neutre ou à l'air libre.
- [29] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite couche solide recouvrant le substrat est transformée en chalcopyrite par réaction thermique effectuée à une température comprise entre 300 et 650°C en mettant en contact pendant un temps compris entre 1 et 30 minutes ladite couche solide dans une atmosphère contenant au moins un élément du Groupe 16 du Tableau Périodique.
- [30] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite couche solide recouvrant le substrat est transformée en chalcopyrite par réaction thermique effectuée à une température comprise entre 500 et 600°C en mettant en contact pendant un temps compris entre 5 et 20 minutes ladite couche solide dans une atmosphère contenant soit du sélénium ou du soufre à l'état élémentaire, soit un mélange de sélénium et de soufre dans leur états élémentaires.
- [31] Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que la chalcopyrite

obtenue soit du tellure de cadmium (CdTe).

- [32] Procédé selon la revendication 23 ou 24, caractérisé par le fait que la chalcopyrite obtenue soit du $\text{CuIn}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$, avec la somme $x+y$ situé entre 0.8 et 1.5 et avec y situé entre 0 et 0.6.
- [33] Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le substrat est constitué de molybdène, déposé en couche mince sur du verre ou un polymère.
- [34] Procédé selon les revendications 1 à 33, caractérisé par le fait que la couche mince de chalcopyrite est utilisée dans des cellules photovoltaïques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/IB2005/051437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 H01L31/032 H01L31/18

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 C23C

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, CHEM ABS Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PENNDORF J ET AL: "CuInS ₂ thin film formation on a Cu tape substrate for photovoltaic applications" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 53, no. 3-4, June 1998 (1998-06), pages 285-298, XP004148855 ISSN: 0927-0248 page 287 - page 296 ----- -/--	1-4,7,8

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

5 October 2005

Date of mailing of the international search report

17/10/2005

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

Bakker, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/IB2005/051437

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WENG S ET AL: "Preparation of copper indium diselenide by selenisation of copper indium oxide"</p> <p>JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 74, no. 3, 1 August 1993 (1993-08-01), pages 2046-2052, XP002078864 ISSN: 0021-8979 page 2046 - page 2047</p>	1-14, 19-24, 28-30
Y	<p>US 4 368 216 A (MANASSEN ET AL) 11 January 1983 (1983-01-11) column 2, line 21 - line 42 column 4, line 48 - line 62; example 6; table III</p>	1-14, 19-22
X	<p>BOIKO M E ET AL: "Thermal oxidation of CuInSe₂: Experiment and physico-chemical model"</p> <p>SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 41-42, June 1996 (1996-06), pages 307-314, XP004007949 ISSN: 0927-0248 paragraph '0001! - paragraph '0002!</p>	1
Y	<p>OLIVEIRA M C F ET AL: "A voltammetric study of the electrodeposition of CuInSe₂ in a citrate electrolyte"</p> <p>PREPARATION AND CHARACTERIZATION, ELSEVIER SEQUOIA, NL, vol. 405, no. 1-2, 22 February 2002 (2002-02-22), pages 129-134, XP004342255 ISSN: 0040-6090 page 130</p>	23,24
Y	<p>WO 96/06454 A (MIDWEST RESEARCH INSTITUTE) 29 February 1996 (1996-02-29) claim 1; example 1</p>	28-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/IB2005/051437

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4368216	A	11-01-1983	AU	6117580 A	12-02-1981
			EP	0024170 A1	25-02-1981
			IL	58003 A	31-08-1982
			JP	56073869 A	18-06-1981
WO 9606454	A	29-02-1996	AU	3274795 A	14-03-1996
			EP	0724775 A1	07-08-1996
			JP	9506475 T	24-06-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/IB2005/051437

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 7 H01L31/032 H01L31/18

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 C23C

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
 EPO-Internal, CHEM ABS Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PENNDORF J ET AL: "CuInS2 thin film formation on a Cu tape substrate for photovoltaic applications" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 53, no. 3-4, juin 1998 (1998-06), pages 285-298, XP004148855 ISSN: 0927-0248 page 287 - page 296 ----- -/--	1-4,7,8

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

5 octobre 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/10/2005

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
 Bakker, J

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>WENG S ET AL: "Preparation of copper indium diselenide by selenisation of copper indium oxide" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 74, no. 3, 1 août 1993 (1993-08-01), pages 2046-2052, XP002078864 ISSN: 0021-8979 page 2046 - page 2047</p>	1-14, 19-24, 28-30
Y	<p>US 4 368 216 A (MANASSEN ET AL) 11 janvier 1983 (1983-01-11) colonne 2, ligne 21 - ligne 42 colonne 4, ligne 48 - ligne 62; exemple 6; tableau III</p>	1-14, 19-22
X	<p>BOIKO M E ET AL: "Thermal oxidation of CuInSe₂: Experiment and physico-chemical model" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 41-42, juin 1996 (1996-06), pages 307-314, XP004007949 ISSN: 0927-0248 alinéa '0001! - alinéa '0002!</p>	1
Y	<p>OLIVEIRA M C F ET AL: "A voltammetric study of the electrodeposition of CuInSe₂ in a citrate electrolyte" PREPARATION AND CHARACTERIZATION, ELSEVIER SEQUOIA, NL, vol. 405, no. 1-2, 22 février 2002 (2002-02-22), pages 129-134, XP004342255 ISSN: 0040-6090 page 130</p>	23,24
Y	<p>WO 96/06454 A (MIDWEST RESEARCH INSTITUTE) 29 février 1996 (1996-02-29) revendication 1; exemple 1</p>	28-30

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/IB2005/051437

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4368216	A	11-01-1983	AU	6117580 A	12-02-1981
			EP	0024170 A1	25-02-1981
			IL	58003 A	31-08-1982
			JP	56073869 A	18-06-1981

WO 9606454	A	29-02-1996	AU	3274795 A	14-03-1996
			EP	0724775 A1	07-08-1996
			JP	9506475 T	24-06-1997
