

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 083 372

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

21 N° d'enregistrement national : 18 56062

51 Int Cl⁸ : H 01 L 51/42 (2018.01), H 01 L 27/30, 51/46, 51/48

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.06.18.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.01.20 Bulletin 20/01.

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 :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : DRACULA TECHNOLOGIES Société
par actions simplifiée — FR, CENTRE NATIONAL DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public
— FR et UNIVERSITE D'AIX MARSEILLE Etablis-
sement public — FR.

72 Inventeur(s) : PIERRON PASCAL, BEN DKHIL
SADOK, MARGEAT OLIVIER et ACKERMANN JORG.

73 Titulaire(s) : DRACULA TECHNOLOGIES Société par
actions simplifiée, CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public,
UNIVERSITE D'AIX MARSEILLE Etablissement public.

74 Mandataire(s) : NOVAGRAAF TECHNOLOGIES.

54 CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ET SON PROCÉDE DE FABRICATION.

57 La présente invention concerne des cellules photovol-
taïques, et en particulier des cellules photovoltaïques orga-
niques, ainsi que leur procédé de fabrication. La présente
invention concerne également l'utilisation de telles cellules
photovoltaïques sur des produits de type équipement sportif
léger, poussette, packaging, panneau publicitaire sur lieu de
vente, équipement de protection individuel, ganterie, jouet
et loisir éducatif, mobilier, parasol, textile, cycle, automobile.

FR 3 083 372 - A1



CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION

L'invention appartient concerne de manière générale la réalisation de cellules photovoltaïques, et en particulier de
5 cellules photovoltaïques organiques (usuellement désignées par l'acronyme anglais OPC pour « *Organic Photovoltaic Cells* »).

Par cellule photovoltaïque organique, on entend, au sens de la présente invention, cellules photovoltaïques dont au moins la couche active est constituée de molécules organiques.

10 Les cellules organiques représentent un véritable intérêt dans le domaine du photovoltaïque. En effet, la possibilité de substituer les semi-conducteurs organiques généralement utilisés dans les cellules photovoltaïques permet d'accroître le nombre de systèmes réalisables et donc les possibilités d'utilisation.
15 Le développement des cellules organiques photovoltaïques, et plus encore le développement de cellules organiques photovoltaïques commercialisables représentent à l'actuelle un enjeu majeur.

Ces dernières années, le développement des cellules
20 organiques photovoltaïques a connu une évolution par l'utilisation de la technique d'impression par jet d'encre pour leur mise en œuvre^{(1), (2)}. D'ailleurs, le Demandeur a d'ailleurs mis au point en 2014 un procédé de fabrication de cellules photovoltaïques utilisant cette technique pour l'impression
25 d'une partie des couches de ces cellules⁽³⁾.

Dans un premier temps, de nombreuses études se sont focalisées sur la réalisation d'une couche interfaciale par impression par jet d'encre d'une encre comprenant un mélange polymère de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et de poly(styrène-sulfonate) de sodium, usuellement désigné par l'acronyme
30 PEDOT:PSS. Puis, les recherches dans ce domaine se sont portées sur l'impression par jet d'encre de la couche active photovoltaïque, qui est usuellement composée de deux matériaux organiques, l'un donneur d'électrons et l'autre accepteur

d'électrons. Pour une couche active de nature organique, on utilise classiquement le P₃HT:PCBM (P₃HT étant l'acronyme désignant le poly(3-hexylthiophène) et le PCBM étant l'acronyme désignant [6,6]-phényl-C₇₁-butanoate de méthyle).

5 Dans les cellules photovoltaïques à structure classique, la couche de PEDOT:PSS est disposée sur l'ITO (acronyme anglais pour « *Indium Tin Oxide* » : oxyde d'indium-étain) et sous la couche active, par exemple à base de P₃HT:PCBM, tandis que dans les cellules photovoltaïques à structure inverse, la couche de
10 PEDOT:PSS est imprimée sur la couche active et sous l'électrode supérieure servant d'anode. Les cellules photovoltaïques à structure inverse présentent l'avantage de présenter une meilleure stabilité à l'air que les cellules à structure classique, et en outre de présenter des rendements de conversion
15 plus élevée.

Par rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque, on entend, au sens de la présente invention, le rapport de la puissance électrique maximale délivrée par la cellule sur la puissance lumineuse incidente, pour une distribution spectrale
20 et une intensité donnée. Ainsi, il a été ainsi possible d'obtenir une cellule OPV à 4,3% de rendement de conversion en imprimant par jet d'encre des nanofils d'argent directement sur une surface d'1 cm² d'une couche de PEDOT:PSS^(*). Toutefois, même si un tel rendement est prometteur, il n'est obtenu que sur une surface
25 très réduite de la cellule.

Afin de résoudre les inconvénients de l'art antérieur, le demandeur a mis au point un procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque, dans lequel toutes les couches appliquées sur le substrat revêtu d'une électrode transparente
30 le sont par impression à jet d'encre, ce qui rend possible la personnalisation, à façon, des couches ainsi appliquées.

Il est déjà connu d'utiliser l'impression à jet d'encre pour réaliser certaines couches de cellules photovoltaïques organiques.

Plus particulièrement, la présente invention a pour objet une cellule photovoltaïque comprenant:

- * un support en verre ou en un matériau polymère,
- * une couche d'oxyde d'indium-étain constituant la cathode et recouvrant ledit support,
- * une première couche interfaciale d'oxyde de Zinc ou d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium, ladite première couche interfaciale recouvrant ladite cathode,
- * une couche active photovoltaïque recouvrant ladite première couche interfaciale,
- * une deuxième couche interfaciale comprenant un mélange polymère de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et de poly(styrène-sulfonate) de sodium, ladite deuxième couche interfaciale recouvrant ladite couche active photovoltaïque ;
- * une couche d'argent constituant l'anode et recouvrant ladite deuxième couche interfaciale;

ladite cellule étant caractérisée en ce que ladite deuxième couche interfaciale est continue, présente une morphologie/structure fibreuse et une épaisseur moyenne comprise entre 30 nm et 120 nm.

De manière avantageuse, la deuxième couche interfaciale peut présenter une conductivité électrique comprise entre 100 Ω/\square et 600 Ω/\square .

De manière avantageuse, la deuxième couche interfaciale peut présenter une rugosité Ra égale ou inférieure à 5 nm.

De manière avantageuse, la couche active photovoltaïque peut comprendre un mélange de polymères à faible gap comprenant du [6,6]-phenyl-C₇₁-butanoate de méthyle (par exemple commercialisé par Nano-C® sous la dénomination commerciale PC70BM) associé à du poly(thiénol[3,4-b]-thiophène (par exemple commercialisé sous les dénominations commerciales PTB7-Th par 1-
Materials et PV2000 par Raynergy Tek®).

Le support de la cellule photovoltaïque selon l'invention peut être avantageusement souple.

La présente invention a également pour objet l'utilisation de la cellule photovoltaïque selon l'invention sur des produits de type équipement sportif léger, poussette, packaging (emballage, flaconnage, bouchon), notamment de luxe, bagagerie, maroquinerie, décoration intérieur, électronique (notamment l'Internet des Objets Connectés ou en anglais « *Internet of Things* » (désigné par l'acronyme IoT), balise BLE (acronyme anglais pour « *Bluetooth Low Energy* » : Bluetooth à basse énergie), Capteur logistique), panneau publicitaire sur lieu de vente, équipement de protection individuel, ganterie, jouet et loisir éducatif, mobilier, parasol, textile, cycle, automobile.

La présente invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque selon l'invention, comprenant les étapes suivantes :

- a) fourniture d'un support en verre ou en un matériau polymère ;
- b) réalisation sur ledit support d'une couche d'oxyde d'indium-étain constituant la cathode de ladite cellule photovoltaïque ;
- c) réalisation sur ladite cathode d'une première couche interfaciale ;
- d) réalisation sur ladite première couche interfaciale d'une couche active photovoltaïque ;
- e) réalisation sur ladite couche active photovoltaïque d'une deuxième couche interfaciale ;
- f) réalisation sur ladite deuxième couche interfaciale d'une couche d'argent constituant l'anode de ladite cellule photovoltaïque ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que les étapes c) à f) sont chacune réalisées par dépôt de compositions d'encre par impression numérique à jet d'encre, suivie d'un traitement thermique, ladite composition d'encre utilisée dans l'étape e)

comprenant un mélange polymère de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et de poly(styrène-sulfonate) de sodium et ladite composition d'encre utilisée dans l'étape f) comprenant des nanoparticules d'argent.

5 De manière avantageuse, on peut réaliser, entre les étapes d) et e) un nettoyage de la couche active photovoltaïque à l'aide d'un solvant choisi parmi l'éthanol, le butanol, le méthanol et l'éthylène glycol. Ce nettoyage peut notamment être réalisé par trempage dans un alcool tel que l'isopropanol ou de l'éthylène
10 glycol, puis séchage sous argon ou azote ou chauffage sur plaque chauffante. Ce nettoyage a pour but d'éliminer les poussières et contamination de la couche active.

De manière avantageuse, les étapes c) à f) peuvent être réalisées comme suit :

15 c) dépôt par impression numérique à jet d'encre sur la cathode d'une première composition d'encre comprenant des nanoparticules d'oxyde de Zinc ou des nanoparticules d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) ou des nanoparticules d'Oxyde de Titanium
20 (TiOx), puis traitement thermique, pour une former d'une première couche interfaciale ;

d) dépôt par impression numérique à jet d'encre sur la première couche interfaciale d'une deuxième composition d'encre du [6,6]-phenyl-C₇₁-butanoate de méthyle (par exemple commercialisé par Nano-C[®] sous la dénomination commerciale PC70BM) associé à du poly(thiénol[3,4-b]-thiophène (par exemple commercialisé sous les dénominations commerciales PTB7-Th par 1-Materials et PV2000 par Raynergy Tek[®])
25 puis traitement thermique, pour former d'une couche active photovoltaïque ;

30 e) dépôt par impression numérique à jet d'encre sur la couche active photovoltaïque d'une troisième composition d'encre comprenant un mélange polymère

de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et de poly(styrène-sulfonate) de sodium (ce mélange se présentant typiquement sous forme de solution colloïdale est usuellement désigné par l'acronyme PEDOT:PSS), puis traitement thermique, pour former

5 d'une deuxième couche interfaciale ;
f) dépôt par impression numérique à jet d'encre sur ladite deuxième couche interfaciale d'une quatrième composition d'encre comprenant des nanoparticules
10 d'argent, ledit dépôt étant suivi d'un traitement thermique conduisant à la formation d'une couche d'argent constituant l'anode de ladite cellule photovoltaïque.

En particulier, les traitements thermiques des étapes c) à
15 e) peuvent être des traitements de recuit réalisés à une température comprise entre 70°C et 130°C, pendant une durée comprise entre 1 et 5 minutes, et le traitement thermique de l'étape f) peut être un traitement de recuit réalisé à une température comprise entre 120°C et 145°C, pendant une durée
20 comprise entre 2 et 5 minutes.

De préférence, le traitement thermique de l'étape c) peut être réalisé sur une plaque chauffante à une température de 85°C pendant 3 minutes, tandis que le traitement thermique de l'étape
25 d) peut être réalisé sur une plaque chauffante à une température de 85°C pendant 2 minutes, celui de l'étape e) peut être réalisé sur une plaque chauffante à une température de 120°C pendant 1 à 5 minutes ; et le traitement thermique de l'étape f) est un traitement de recuit réalisé à une température de 135°C pendant 3 minutes.

30 De manière avantageuse, l'étape b) de la couche d'oxyde d'indium-étain peut être réalisée par dépôt sous vide.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, les étapes a) et b) sont remplacées par une étape

a') de fourniture d'un support en verre revêtu d'une couche d'oxyde d'indium-étain.

De manière avantageuse, la troisième composition d'encre peut présenter une viscosité égale ou inférieure à 10 mPa.s à 20°C et comprendre:

- entre 90% et 98% en volume par rapport au volume total de ladite composition d'une solution de Poly(3,4-ethylènedioxythiophene)-poly(styrènesulfonate) de sodium, et
- 10 - entre 2% et 10% en volume par rapport au volume total d'une composition d'additifs comprenant :
 - o entre 2% et 5% en volume par rapport au volume total de l'ensemble des additifs de la composition d'additifs d'un tensioactif,
 - 15 o entre 0,8% et 2% en volume par rapport au volume total de l'ensemble des additifs de la composition d'additifs d'éthylène glycol,
 - o entre 0.4% et 1% en volume par rapport au volume total de l'ensemble des additifs de la composition
 - 20 d'additifs éthanolamine, et
 - o entre 0,8% et 2% en volume par rapport au volume total de l'ensemble des additifs de la composition d'additifs d'un glycérol.

25 D'autres avantages et particularités de la présente invention résulteront de la description qui va suivre, faite en référence aux exemples suivants :

EXEMPLESProduits

- 5 * support en verre revêtu d'une couche d'oxyde d'indium-étain (anode)
- * supports flexibles en PET (Polyéthylène téréphtalate) ou en PEN (Polyéthylène (poly(éthylène 2,6-naphthalate))
- * solvants de nettoyage :
- 10 o dans le cas des supports rigides en verre : eau déionisée, Acétone, Ethanol, Isopropanol, et
- o dans le cas des substrats flexibles, ces derniers étant protégés par des films en plastiques, ils n'ont pas besoin d'un nettoyage comme dans le cas des
- 15 substrats rigides ;
- * premières compositions d'encres (couche interfaciale 4 de la cellule photovoltaïque de la figure 2)
- o encre E11 de nanoparticules d'oxyde de Zinc synthétisées en laboratoire et dont la formulation est détaillée à l'exemple 1.
- 20 o encre E12 de nanoparticules d'oxyde de Zinc dopé à l'aluminium (AZO) commercialisées par la société GENES' INK® et synthèse réalisée en laboratoire.
- 25 * deuxièmes compositions d'encres (couche active photovoltaïque 5 de la cellule photovoltaïque de la figure 2) :
- o mélange polymère E21 de [6,6]-phenyl-C₇₁-butanoate de méthyle (commercialisé par Nano-C® sous la dénomination commerciale PC70BM) et de poly(thiénol[3,4-b]-thiophène (commercialisé par Raynergy Tek® sous la dénomination commerciale PV2000) ;
- 30

- o mélange polymère E22 de [6,6]-phenyl-C₆₁-butanoate de méthyle (commercialisé par Nano-C sous la dénomination commerciale PC70BM) et de poly(thiénol[3,4-b]-thiophène (commercialisé par 1-Materials sous la dénomination commerciale PTB7-Th) ;
- o O-xylène à titre de solvant (ortho-xylène de formule C₆H₄(CH₃)₂) ; et
- o Tétraline (1,2,3,4-tétrahydronaphthaline) à titre d'additif.

10 Le polymère PV2000 du mélange E21 ou le polymère PTB7-Th du mélange E22 sont présents dans ces deuxièmes compositions d'encres à raison de 10 mg/ml.

Le rapport massique entre le polymère PV2000 du mélange E21 ou le polymère PTB7-Th du mélange E22 et le PC70BM est de 1:1.5

15 Le Rapport volumique entre le solvant O-xylène et l'additif Tétraline est de 97 : 3 dans ces deuxièmes compositions.

On réalise une deuxième composition d'encre en ajoutant au mélange polymère E21 ou E22 le solvant et l'additif et en maintenant ce mélange 24 heures sous agitation sur plaque
20 chauffante à 80 °C à une vitesse de 700 RPM.

* troisièmes compositions d'encres (deuxième couche interfaciale 6 de la cellule photovoltaïque de la figure 2) :

- 25 o PEDOT:PSS commercialisé par Agfa® sous la dénomination commerciale IJ1005 ou PEDOT : PSS commercialisé par Agfa® sous la dénomination commerciale ORGACON S315 ;
- o Triton X-100 (4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl-polyéthylène glycol de formulet-Oct-C₆H₄-(OCH₂CH₂)_xOH, x= 9-10) commercialisé par Merck® à titre de détergent/tensioactif ;
- 30 o Ethanediol (ou éthylène glycol, de formule HOCH₂CH₂OH) commercialisé par Merck® ;

- o glycérol (1,2,3-Propanetriol ou glycérine, de formule $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$) commercialisé par Merck® ;
- o Eau déionisée, produite en laboratoire ou bien commercialisée par la société PURELAB® classic sous la marque ELGA® pour l'eau.

- 5
- * quatrième composition d'encres (anode : figure 7) :
 - o Encre E41 de nanoparticules d'argent commercialisée par la société GENES'INK® sous la dénomination commerciale H-CS01130), ou
 - 10 o Encre E42 de nanoparticules d'argent commercialisée par la société MERCK® sous la dénomination commerciale 901083, ou
 - o Encre de nanoparticules d'argent commercialisée par la société PV-NANOCELL®, ou
 - 15 o Encre de nanoparticules d'argent commercialisée par la société DUPONT®, ou
 - o Encre de nanoparticules d'argent commercialisée par la société ANP® (« Advanced Nano Products »).

Tests

- * Mesure de la rugosité Ra

25 Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un microscope à force atomique (Nanoscope III Multimode SPM de Bruker, utilisé en mode contact intermittent (ou « *tapping mode* »), avec des pointes hq:nscl5 commercialisées par Mikromasch® et présentant un rayon de courbure 8 nm), les mesures ont été effectuées sur différents échantillons de cellules

30 photovoltaïques selon l'invention et selon l'art antérieur.

- * Mesure de l'épaisseur des couches

La mesure de l'épaisseur des couches imprimées est effectuée au moyen d'un profilomètre à pointe de marque DektakKT commercialisé par BRUKER à partir d'une rayure faite avec une lame de cutter (on crée ainsi un canal ayant l'épaisseur du dépôt). Il s'agit d'un profilomètre de contact qui mesure des variations de relief grâce au déplacement vertical d'un stylet à pointe qui balaye la surface en appliquant une force de contact constante et en révèle toutes les dénivellations. L'échantillon est placé sur un plateau qui lui permet de se déplacer avec une vitesse donnée et sur une distance choisie. Les valeurs d'épaisseur présentées dans la présente demande de brevet correspondent à la moyenne de cinq mesures effectuées en six points différents d'une même marche d'un échantillon. Avant de réaliser les mesures, la longueur de la zone balayée, sa durée, la force d'appui du stylet et la plage de mesure doivent être définies.

* Mesure de la résistivité électrique

Cette mesure est réalisée à l'aide de la technique 4 pointes, de la manière suivante :

- on place les 4 pointes alignées loin des bords de la couche à caractériser.
- Ces 4 pointes sont équidistantes les unes des autres.
- Du courant est généré par un générateur de courant entre les pointes extérieures, tandis que la tension est mesurée entre les pointes intérieures. Le rapport de la tension mesurée sur l'intensité qui traverse l'échantillon donne la résistance du tronçon entre les pointes intérieures.

* Mesure de la viscosité :

La viscosité d'un fluide se manifeste par sa résistance à la déformation ou bien au glissement relatif de ses couches. Au cours de l'écoulement d'un fluide visqueux dans un tube capillaire par exemple, la vitesse des molécules (v) est maximale dans l'axe du tube et diminue jusqu'à s'annuler à la paroi tandis qu'entre les couches se développe un glissement relatif ; d'où l'apparition de forces tangentielles de frottement. Les forces tangentielles, dans les fluides, dépendent de la nature du fluide considéré et du régime de son écoulement.

Le viscosimètre utilisé est de type *Ubbelohde*, il est placé dans un thermostat maintenu à température constante (25 °C dans notre cas d'étude). On mesure le temps d'écoulement d'un volume constant V défini par deux traits de repères (M1 et M2) situés de part et d'autre d'un petit réservoir surmontant le capillaire.

* Mesure du vieillissement :

Vieillissement sous éclairage permanent de type « light soaking » et vieillissement thermique à 85°C

* Caractérisation de la morphologie :

Mesures AFM (acronyme anglais pour « *Atomic Force Microscope* » : microscope à force atomique) pour reproduire la topographie de surface et TEM (acronyme anglais pour « *Transmission Electron Microscopy* » : microscope électronique en transmission) pour valider le caractère cristallin des matériaux ainsi que les tailles de nanoparticules présentes au niveau des couches.

* Rendement de conversion

Le rendement de conversion est le rapport de la puissance générée et de la puissance du rayonnement solaire incident qui est normalisée à 100 mW/cm² pour un spectre AM1.5.

EXEMPLE 1 : obtention d'un premier exemple de première composition d'encre E11 pour couche interfaciale

1.2 Synthèse du ZnO par la technique Polyol⁽⁵⁾

Matériels utilisés:

5 Deux ballons, Colonne à Brome, Bain d'huile, Bouteille d'Argon, filtre à seringue, plaque chauffante et agitateur magnétique, bain à ultrason, imprimante Ardeje A100®, imprimante Ardeje OD100®, tête d'impression des marques : KONICA®, RICOH®.

10 Procédure:

- En premier lieu, on pèse une quantité de 2,207 g de KOH dans un ballon de 250 mL. Ensuite on ajoute 115 mL de méthanol. Dans un autre ballon plus grand, on ajoute 4.101g de l'acétate de zinc avec 210 mL de méthanol sous agitation puis on ajoute 115 ml d'eau.
- 15 - Puis, on fixe ce grand ballon dans un bain d'huile (ou d'eau) sous agitation et sous argon à 60°C sur une plaque chauffante et sous agitation.
- Par ailleurs, le KOH est dissous dans un bain ultrason pour l'ajouter ensuite goutte à goutte dans ce ballon.
- 20 - Nous observerons un changement de couleur de transparent à opaque. Après quelques minutes, la solution redevient transparente.
- Le mélange est ensuite encore agité pendant 3 heures, à 25 l'issue desquelles une suspension blanche de ZnO s'est formée.

1.3 Fabrication de l'encre E11 à partir des nanoparticules de ZnO synthétisées

- 30
- L'oxyde zinc ZnO obtenu à l'issue de la technique Polyol à l'issue de l'exemple 1.1 est refroidi en bain froid et les particules de ZnO sont séparées par centrifugation

(12 min et 7800 tr/ min) puis dispersées dans le butanol utilisant l'éthylène glycol comme surfactant.

On obtient une encre E11 de particules de ZnO ayant une concentration en nanoparticules de 4 mg/ml.

5 Avant l'impression par jet d'encre, l'encre E11 est préalablement filtrée avec un filtre de 0.45 micromètres en acétate de cellulose (AC).

EXEMPLE 2 : obtention d'un deuxième exemple de première composition d'encre E12 pour couche interfaciale

On utilise l'encre de nanoparticules d'oxyde de Zinc dopé à l'aluminium (AZO) commercialisée par la société GENES'INK de la manière suivante : avant l'impression par jet d'encre, l'encre est préalablement mise dans un bain ultrason pendant 2 minutes à température ambiante, puis filtrée avec un filtre de 0.45 micromètres en acétate de cellulose. On obtient l'encre E12.

EXEMPLE 3 : obtention d'un troisième exemple de première composition d'encre E13 pour couche interfaciale

3.1 Synthèse de nanoparticules d'AZO

Cette synthèse se fait par le protocole suivant, conformément à celui décrit dans la publication scientifique [3] :

- 20 - On introduit de l'acétate de zinc, de l'isopropylate d'aluminium et de l'eau distillée dans un ballon contenant de l'éthanol anhydre.
- Après chauffage à 80°C pendant 30 minutes, de l'hydroxyde de potassium dispersé dans l'éthanol est ajouté goutte à goutte au ballon en chauffant à 80°C pendant 16 heures : des nanoparticules d'AZO sont ainsi synthétisées.
- 25 - Ces nanoparticules sont ensuite séparées de la solution par centrifugation et dispersées dans un solvant à base d'alcool utilisant l'éthanolamine (EA).
- 30 - Par cette méthode, des nanoparticules d'AZO NCs (acronyme anglais pour : « *Aluminium Doped Zinc Oxyde nano-crystals* ») à des niveaux de dopage Al allant de 0% (référence non dopée) jusqu'à 0.8 at% ont été produites

en variant le rapport initial du précurseur d'isopropylate d'aluminium par rapport à l'acétate de zinc, et en gardant tous les autres paramètres constants.

5 3.2 Procédure de fabrication de l'encre E12 à partir des nanoparticules d'AZO synthétisées

- L'AZO obtenu à l'issue de la technique Polyol à l'issue de l'exemple 3.1 est refroidi en bain froid et les particules d'AZO sont séparées par centrifugation (12 min et 7800 tr/ min) puis dispersées dans le butanol utilisant l'éthylène glycol comme surfactant.
- 10 - On obtient une encre E12 de particules d'AZO ayant une concentration en nanoparticules de 2 mg/ml.
- 15 - Avant l'impression par jet d'encre, l'encre E12 est préalablement filtrée avec un filtre de 0.45 micromètres en acétate de cellulose.

20 EXEMPLE 4 : obtention de deuxièmes compositions d'encre E21 et E22 pour couche active photovoltaïque

Selon que l'on utilise du PC70BM associé à PV2000 ou du PC70BM associé à du PTB7-Th, on obtient respectivement les compositions d'encre E21 et E22, dont les compositions sont
25 détaillées dans le tableau 1 ci-après :

Tableau 1 :

Composition	E21	E22
PC70BM	15 mg	15 mg
PTB7-Th	10 mg	
PV2000		10 mg
O-xylène	1 mL	1 mL
Tétraline	60 microlitres	60 microlitres

La composition d'encre E21 est obtenue comme suit :

- 5 - 10 mg PTB7-th mélangés avec 15 mg de PC70BM (correspondant à un rapport massique 1 :1.5) dans 1 millilitre de o-xylène et 60 microlitres de tétraline.
- Le mélange est mis sous agitation magnétique sur plaque chauffante à 80°C pendant 24 heures.
- Avant l'impression, l'encre est préalablement filtrée avec un filtre 0.45 micromètres en AC.
- 10 - Les couches imprimées subissent ensuite un recuit thermique sur plaque chauffante à 85 °C pendant 2 minutes.

La composition d'encre E22 est obtenue comme suit :

- 15 - 10 mg PV2000 mélangés avec 15 mg de PC70BM (correspondant à un rapport massique 1 : 1.5) dans 1 millilitre de o-xylène et 60 microlitres de tétraline.
- Le mélange est mis sous agitation magnétique sur une plaque chauffante à 80°C pendant 24 heures.
- Avant l'impression par voie jet d'encre, l'encre E22 est
20 filtrée avec un filtre 0.45 micromètres en AC.

Après impression jet d'encre d'E12 ou E22, on obtient des couches actives photovoltaïques qui, une fois imprimées sont soumises à un recuit thermique sur plaque chauffante à 85 °C pendant 2 minutes.

25

EXEMPLE 5 : obtention de troisièmes compositions d'encre E31 et E32 pour deuxième couche interfaciale

30 Ces troisièmes compositions d'encre E31 et E32 pour deuxième couche interfaciale sont obtenues comme suit :

- * on filtre le PEDOT:PSS avec un filtre 0.45 µm ;
- * on mélange 500 µl de Triton X-100 (a) avec 200 µl Ethylène Glycol (b), 200 µl Glycérol (c) et 100 µl Ethanolamine (d) dans 9 ml d'eau déionisée (e) ;

- * on met le mélange ainsi obtenu sous agitation magnétique à 50°C sur plaque chauffante pendant 30 minutes, puis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 20 minutes ;
- 5 * on mélange le PEDOT:PSS initialement filtré avec mélange ainsi obtenu après agitation, dans les proportions suivantes : 30 µl de mélange des 3 additifs dans l'eau déionisée pour 1 ml de PEDOT:PSS ; on met le mélange résultant (avec PEDOT:PSS) sous agitation magnétique sur
10 plaque chauffante à température ambiante pendant 1 heure au minimum ; et
- * on dégaze la solution finale ainsi obtenue E31 pendant 3 à 5 minutes dans un bain ultrason avant l'impression.

Selon que l'on utilise le PEDOT: PSS IJ1005 ou le PEDOT:PSS
15 ORGACON S315, on obtient respectivement les compositions d'encre E31 et E32, dont les compositions sont détaillées dans les deux tableaux 2 et 3 ci-après :

Tableau 2 :

20

Composition		Solution X (a+b+c+d)
a-Triton x-100	a	500 µL
b-Ethylène Glycol	b	200 µL
c-Glycérol	c	200 µL
d-Ethanolamine	d	100 µL
e-Eau déionisée	e	9 mL

Tableau 3 :

Composition	E31	E32
IJ1005	1 mL	
Orgacon S315		1 mL
Solution X a)+b)+c)+d)	30 µL	30 µL

5 EXEMPLE 6 : obtention d'exemples de cellules OPV selon l'invention

On réalise des cellules OPV conformes à l'invention selon le procédé suivant :

10

Cas des substrats rigides :

15

- * Nettoyage du substrat rigide en verre avec couche ITO structurée par trempage successif dans 4 bains de nettoyage différents :

20

- o Bain 1 : Eau déionisée à 20-40 °C pendant 10-15 minutes,
- o Bain 2 : Acétone à 20-40 °C pendant 10-15 minutes,
- o Bain 3 : Ethanol à 20-40 °C pendant 10-15 minutes,
- o Bain 4 : Isopropanol à 20-40 °C pendant 10-15 minutes ;

25

- * Impression de l'encre E11, E12, ou E13 suivi d'un recuit à 85 °C pendant 5 minutes ;
- * Impression de l'encre de la couche active E21 ou E22 suivi d'un recuit à 85 °C pendant 2 minutes ;
- * Nettoyage de la couche active E21 ou E22 avec un alcool (Ethanol, Butanol, isopropanol) ;
- * Impression de l'encre E31 ou E32, suivi d'un recuit à 120 °C pendant 2 minutes ;

- * Nettoyage de la couche E31 ou E32 avec un alcool (Ethanol, Butanol, Isopropanol) ;
- * Impression de l'encre d'Ag E41 (de Genes'Ink®) ou E42 (de Merck®), suivie d'un recuit à 135 °C pendant 5-8 minutes.

5

Cas des substrats flexibles :

- * Le substrat ITO/PET est protégé par deux films en plastique sur les deux faces:
 - o on colle ce substrat avec du scotch double face sur une lame de verre ayant la même dimension ;
 - o On enlève ensuite le film plastique qui couvre la face ITO du substrat ;
- * Impression de l'encre E11 (ou E12) suivi d'un recuit à 85 °C pendant 5 minutes ;
- * Impression de l'encre de la couche active E21 ou E22 suivi d'un recuit à 85 °C pendant 2 minutes ;
- * Nettoyage de la couche active E21 ou E22 avec un alcool (Ethanol, Butanol, isopropanol) ;
- * Impression de l'encre E31 ou E32 suivi d'un recuit à 120 °C pendant 2 minutes ;
- * Nettoyage de la couche E31 ou E32 avec un alcool (Ethanol, Butanol, isopropanol) ;
- * Impression de l'encre E41 ou E42, suivie d'un recuit à 135 °C pendant 5 à 8 minutes ;
- * Détacher la cellule photovoltaïque ainsi obtenue du film en plastique.

10

15

20

25

On obtient à l'issue du procédé de fabrication les cellules suivantes, qui sont récapitulées le tableau 4 ci-après :

Tableau 4 :

Cellules OFV selon l'invention	Composition de la première couche interfaciale 4	Composition de la couche active photovoltaïque 5	Nettoyage couche active	Composition de la deuxième couche interfaciale 6	Nettoyage de la couche interfaciale
C1	E11	E21	Oui	E31	oui
C2	E12	E21	Oui	E31	oui
C3	E11	E22	Oui	E31	oui
C4	E12	E22	Oui	E31	oui
C5	E11	E21	Oui	E32	oui
C6	E12	E21	Oui	E32	oui
C7	E11	E22	Oui	E32	oui
C8	E12	E22	Oui	E32	oui
C9	E11	E21	Non	E31	non
C10	E12	E21	Non	E31	non
C11	E11	E22	Non	E31	non
C12	E12	E22	Non	E31	non
C13	E11	E21	Non	E32	non
C14	E12	E21	Non	E32	non
C15	E11	E22	Non	E32	non
C16	E12	E22	Non	E32	non

EXEMPLE 7 : obtention d'exemples de cellules OPV conformes à l'art antérieur/témoins

On réalise des cellules OPV conformes à l'art antérieur/témoins
5 selon le procédé suivant :

- 1) Les substrats ITO (achetés chez Lumtec®, 15 Ohm sq-1) ont été
soigneusement nettoyés par sonication dans l'eau déionisée
l'acétone, l'éthanol puis dans l'IPA (isopropanol) (10 minutes
10 par bain) ;
- 2) Une solution à base de nanoparticules de ZnO (où d'AZO) dans
l'IPA et de l'éthanolamine à 0,2% (v / V) a été déposée par
centrifugation (ou « *spin coating* ») à 1500 tr / min pendant
1 min et séchées à 80 ° C pendant 5 min sur plaque chauffante ;
- 15 3) PTE7-Th (ou PV2000) et PC70BM sont mélangés avec un rapport
massique de 1: 1.5 dans l'o-xylène comme solvant et la
tétraline comme additif avec une concentration de 10 mg/ml en
polymère (le ratio entre solvant et additif est 97 :3 v/v).
Une couche ayant une épaisseur nominale de 90-100 nm, a été
20 déposée par centrifugation (ou « *spin coating* ») à 2 700 tr /
min pendant 2 min ;
- 4) Une couche fine de poly (3,4-PEDOT: PSS) (S315) a été déposée
par centrifugation (ou « *spin coating* ») sur la couche
organique à la vitesse de 3000 tr / min pendant 60 s, puis
25 chauffée sur une plaque chauffante à 120 ° C pendant 5
minutes ;
- 5) Pour la cathode, des échantillons ont été placés dans un
évaporateur MBRAUN à l'intérieur d'une boîte à gants, dans
lequel des électrodes métalliques Al (100 nm) ont été
30 évaporées thermiquement sous une pression de 2×10^{-7} Torr à
travers un masque.

EXEMPLE 8 : caractérisation des cellules OPV obtenues aux exemples 6 et 7

Les différentes cellules OPV, selon l'invention et témoins, ont été caractérisées selon les tests indiqués précédemment et les résultats de ces caractérisations dans le tableau 5 ci-après.

Tableau 5 : (VLT : visible light transmission)

10

Cellules OPV selon l'invention	Résistivité électrique 4 95 % VLT at 550 nm	Résistivité électrique 4 90 % VLT at 550 nm	Rendement de conversion (%) pour une surface de 2 cm ² à 3,5 cm ²	Épaisseur de couches
C2	150 - 200 Ohm/square,	60 - 80 Ohm/square,	4 - 6.2 %	80-100 nm
C4	150 - 200 Ohm/square,	60 - 80 Ohm/square,	3.5 - 5 %	80-100 nm
C6	200 - 250 Ohm/square,	80 - 100 Ohm/square,	3 - 5 %	80-100 nm
C8	200 - 250 Ohm/square,	80 - 100 Ohm/square,	3.5 - 5 %	80-100 nm
C10	250 - 300 Ohm/square,	90 - 110 Ohm/square,	3 - 5 %	80-100 nm
C12	250 - 300 Ohm/square,	90 - 110 Ohm/square,	2.5 - 4 %	80-100 nm
C14	300 - 350 Ohm/square,	100 - 110 Ohm/square,	2.5 - 4%	80-100 nm
C16	300 - 350 Ohm/square,	100 - 110 Ohm/square,	3 - 3.5 %	80-100 nm

Les cellules OPV selon l'invention C2 à C16 montrent que la problématique d'impression de la couche ETL (acronyme anglais pour « electron transport layer » : couche de transport d'électrons) en matériau PEDOT-PSS, d'une cellule photovoltaïque est résolu : est en mesure de réaliser une cellule, ou un module organique composé de 4 couches imprimées sur une première électrode transparente conductrice présente sur le substrat souple plastique ou rigide verre, ou composée de 5 couches imprimées sur un substrat souple plastique ou rigide verre vierge de tout matériaux.

L'invention consiste à formuler une solution de PEDOT-PSS compatible avec le procédé d'impression jet d'encre. Cette formulation nous permet de mettre en œuvre avantageusement un PEDOT-PSS de haute conductivité classiquement utilisé en couche

25

HTL (acronyme anglais pour « hole transport layer » : couche de transport de trous), pour obtenir une couche ETL.

Le procédé d'impression jet d'encre combiné à cette formulation nous permet de contrôler l'épaisseur de couche imprimée, pour optimiser les caractéristiques électriques et optiques du matériau, mais aussi de sa morphologie avec une ségrégation verticale favorable au transport des charges. Les rendements de conversion des modules réalisés à l'aide de la présente invention restent uniques à ce jour. Il est ainsi possible de réaliser une série de 10 modules de 6 cellules interconnectées, chaque module composé de 4 couches imprimées sur une première couche d'ITO structurée, représentant 3,5 cm² de couche active au total, avec un rendement moyen de conversion de 5,7% et un maximum de 6,2% sous 1 SUN AM 1.5.

REVENDICATIONS

1. Cellule photovoltaïque (1), comprenant:

- 5 * un support (2) en verre ou en un matériau polymère,
- * une couche (3) d'oxyde d'indium-étain constituant la cathode et recouvrant ledit support (2),
- * une première couche interfaciale (4) d'oxyde de Zinc ou d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium, ladite première couche interfaciale (4) recouvrant ladite cathode (3),
- 10 * une couche active photovoltaïque (5) recouvrant ladite première couche interfaciale (4),
- * une deuxième couche interfaciale (6) comprenant un mélange polymère de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et de poly(styrène-sulfonate) de sodium, ladite
- 15 deuxième couche interfaciale (6) recouvrant ladite couche active photovoltaïque (5) ;
- * une couche (7) d'argent constituant l'anode et recouvrant ladite deuxième couche interfaciale (6) ;

ladite cellule étant caractérisé en ce que ladite deuxième
20 couche interfaciale est continue, présente une structure fibreuse et une épaisseur moyenne comprise entre 30 nm et 120 nm.

2. Cellule photovoltaïque (1) selon la revendication 1,
25 selon laquelle ladite deuxième couche interfaciale présente une conductivité électrique comprise entre 100 Ω/\square et 600 Ω/\square .

3. Cellule photovoltaïque (1) selon les revendications 1 ou 2, selon laquelle ladite deuxième couche interfaciale (6)
30 présente une rugosité Ra égale ou inférieure à 5 nm.

4. Cellule photovoltaïque (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, selon laquelle ladite couche active photovoltaïque (5) comprend un mélange de polymères comprenant

du [6,6]-phenyl-C₇₁-butanoate de méthyle associé à du poly(thiénol [3,4-b]-thiophène).

5 5. Cellule photovoltaïque (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, selon laquelle ledit support (2) est souple.

10 6. Utilisation de ladite cellule photovoltaïque (1) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 sur des produits de type équipement sportif léger, poussette, packaging, notamment de luxe, bagagerie, maroquinerie, décoration intérieur, électronique, panneau publicitaire sur lieu de vente, équipement de protection individuel, ganterie, jouet et loisir éducatif, mobilier, parasol, textile, cycle,
15 automobile.

7. Procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque (1) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant les étapes suivantes :

- 20 a) fourniture d'un support (2) en verre ou en un matériau polymère ;
b) réalisation sur ledit support (2) d'une couche (3) d'oxyde d'indium-étain constituant la cathode de ladite cellule photovoltaïque (1) ;
25 c) réalisation sur ladite cathode (3) d'une première couche interfaciale (4) ;
d) réalisation sur ladite première couche interfaciale (4) d'une couche active photovoltaïque (5) ;
e) réalisation sur ladite couche active photovoltaïque
30 (5) d'une deuxième couche interfaciale (6) ;
f) réalisation sur ladite deuxième couche interfaciale (6) d'une couche (7) d'argent constituant l'anode de ladite cellule photovoltaïque (1) ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que les étapes c) à
35 e) sont chacune réalisées par dépôt de compositions d'encre par

impression numérique à jet d'encre, suivie d'un traitement thermique, ladite composition d'encre utilisée dans l'étape e) comprenant un mélange polymère de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et de poly(styrène-sulfonate) de sodium et ladite composition d'encre utilisée dans l'étape f) comprenant des nanoparticules d'argent.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel on réalise entre les étapes d) et e) un nettoyage de ladite couche active photovoltaïque (5) à l'aide d'un solvant choisi parmi l'éthanol, le butanol, le méthanol, l'isopropanol et l'éthylène glycol.

9. Procédé selon les revendications 7 ou 8, dans lesquelles étapes c) à f) sont réalisées comme suit :

- c) dépôt par impression numérique à jet d'encre sur ladite cathode (3) d'une première composition d'encre comprenant des nanoparticules d'oxyde de Zinc ou des nanoparticules d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO), puis traitement thermique, pour former une première couche interfaciale (4) ;
- d) dépôt par impression numérique à jet d'encre sur ladite première couche interfaciale (4) d'une deuxième composition d'encre comprenant un mélange de polymères comprenant du [6,6]-phenyl-C₇₁-butanoate de méthyle associé à du poly(thiénol[3,4-b]-thiophène
- e) dépôt par impression numérique à jet d'encre sur ladite couche active photovoltaïque (5) d'une troisième composition d'encre comprenant un mélange polymère de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et de poly(styrène-sulfonate) de sodium, puis traitement thermique, pour former d'une deuxième couche interfaciale (6) ;

f) dépôt par impression numérique à jet d'encre sur ladite deuxième couche interfaciale (6) d'une quatrième composition d'encre comprenant des nanoparticules d'argent, ledit dépôt étant suivi d'un traitement thermique conduisant à la formation d'une couche (7) d'argent constituant l'anode de ladite cellule photovoltaïque (1).

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel

- * les traitements thermiques des étapes c) à e) sont des traitements de recuit réalisés à une température comprise entre 70°C et 130°C, pendant une durée comprise entre 1 et 5 minutes ;
- * le traitement thermique de l'étape f) est un traitement de recuit réalisé à une température comprise entre 120°C et 145°C, pendant une durée comprise entre 2 et 5 minutes.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel

- * le traitement thermique de l'étape c) est réalisé sur une plaque chauffante à une température de 85°C pendant 3 minutes ;
- * le traitement thermique de l'étape d) est réalisé sur une plaque chauffante à une température de 85°C pendant 2 minutes ;
- * le traitement thermique de l'étape e) est réalisé sur une plaque chauffante à une température de 120°C pendant 1 à 5 minutes ; et
- * le traitement thermique de l'étape f) est un traitement de recuit réalisé à une température de 135°C pendant 3 minutes.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans lequel l'étape b) de ladite couche (3) d'oxyde d'indium-étain est réalisée par dépôt sous vide.

5 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel les étapes a) et b) sont remplacées par une étape a') de fourniture d'un support en verre revêtu d'une couche d'oxyde d'indium-étain.

10 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 13, dans lequel ladite troisième composition d'encre présente une viscosité inférieure à 10 mPa.s à 20°C et comprend :

- une solution de Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate) de sodium, et

15 - une composition d'additifs comprenant :

o entre 2% et 5% en volume par rapport au volume total de l'ensemble des additifs de la composition d'additifs d'un tensioactif,

20 o entre 0,8% et 2% en volume par rapport au volume total de l'ensemble des additifs de la composition d'additifs d'éthylène glycol,

o entre 0.4% et 1% en volume par rapport au volume total de l'ensemble des additifs de la composition d'additifs éthanolamine, et

25 o entre 0,8% et 2% en volume par rapport au volume total de l'ensemble des additifs de la composition d'additifs d'un glycérol.

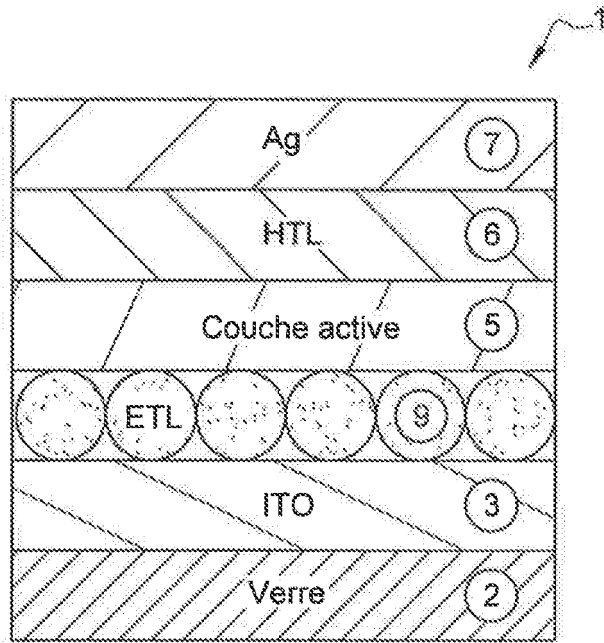


Fig. 1

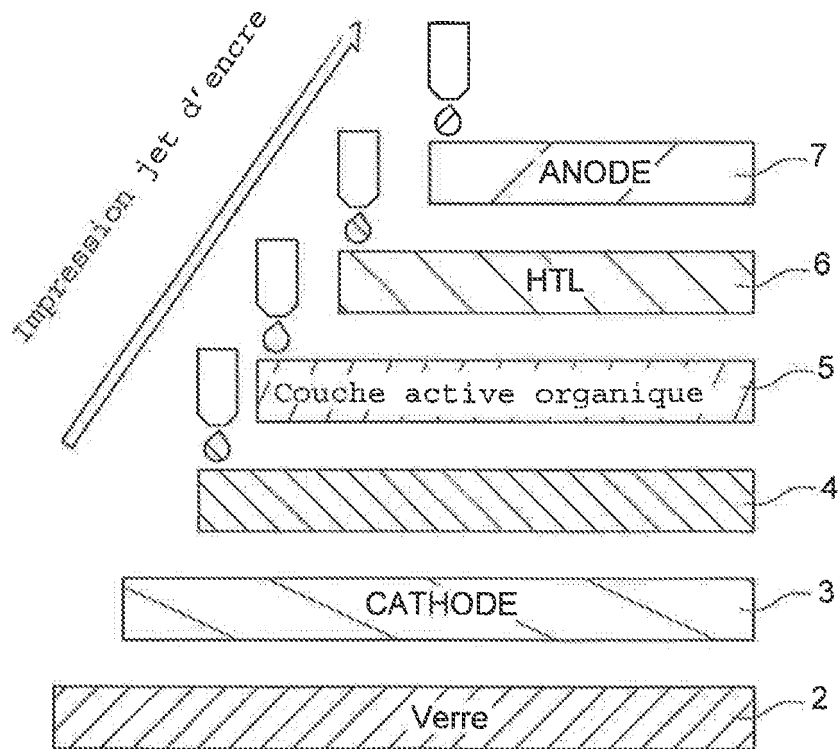


Fig. 2

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

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

 N° d'enregistrement
 national

 FA 858594
 FR 1856062

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		
Y	WO 2013/152952 A1 (UNIV DANMARKS TEKNISKE [DK]) 17 octobre 2013 (2013-10-17) * page 12, ligne 1 - ligne 9 * -----	1-7	H01L51/42 H01L27/30 H01L51/46 H01L51/48
Y	US 2012/138913 A1 (ALSAYED AHMED [US] ET AL) 7 juin 2012 (2012-06-07) * alinéas [0230], [0232], [0234]; figure 1 * * alinéa [0166] * * alinéas [0166], [0245] * -----	1-7	
Y	EP 2 960 957 A1 (DRACULA TECHNOLOGIES [FR]) 30 décembre 2015 (2015-12-30) * alinéa [0009] * -----	7	
A	US 2011/290315 A1 (LEVON KALLE [US] ET AL) 1 décembre 2011 (2011-12-01) * alinéas [0011], [0015], [0017], [0018]; figures 1,2,4 * -----	1,7	
A	US 2016/064672 A1 (LEE KWANGHEE [KR] ET AL) 3 mars 2016 (2016-03-03) * alinéas [0039], [0041], [0046], [0047], [0088], [0090]; figure 7 * * alinéas [0062], [0064], [0100] * -----	1,7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01L
A	US 2016/111222 A1 (WU CHUNG-CHIH [TW] ET AL) 21 avril 2016 (2016-04-21) * alinéas [0017], [0020], [0025], [0027], [0028]; figure 2(a) * -----	1,7	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 mai 2019		Pusch, Catharina	
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 à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
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 1856062 FA 858594**

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 **16-05-2019**
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
WO 2013152952 A1	17-10-2013	EP 2837032 A1 WO 2013152952 A1	18-02-2015 17-10-2013

US 2012138913 A1	07-06-2012	AU 2011338991 A1 BR 112013014066 A2 CA 2820864 A1 CN 103338882 A CN 106958017 A EP 2648867 A1 JP 6346254 B2 JP 2014505963 A JP 2016210964 A JP 2017078177 A JP 2018066022 A KR 20130140818 A US 2012138913 A1 US 2017062090 A1 WO 2012078191 A1	27-06-2013 13-09-2016 14-06-2012 02-10-2013 18-07-2017 16-10-2013 20-06-2018 06-03-2014 15-12-2016 27-04-2017 26-04-2018 24-12-2013 07-06-2012 02-03-2017 14-06-2012

EP 2960957 A1	30-12-2015	EP 2960957 A1 FR 3023064 A1	30-12-2015 01-01-2016

US 2011290315 A1	01-12-2011	US 2011290315 A1 US 2015101663 A1	01-12-2011 16-04-2015

US 2016064672 A1	03-03-2016	KR 20160027654 A US 2016064672 A1	10-03-2016 03-03-2016

US 2016111222 A1	21-04-2016	AUCUN	
