



economie

BREVET D'INVENTION

ROYAUME DE BELGIQUE

SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

Office de la Propriété intellectuelle

NUMERO DE PUBLICATION : 1019245A3

NUMERO DE DEPOT : 2010/0148

Classif. Internat. : H01L

Date de délivrance le : 08 Mai 2012

Le Ministre pour l'entreprise,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 04 Mars 2010 à 15H50 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE :

Article unique.-Il est délivré à : AGC GLASS EUROPE
Chaussée de La Hulpe 166, B-1170 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : BOUVY Jacques, AGC GLASS EUROPE - R&D CENTRE, Rue de l'Aurore 2 - B 6040 Jumet.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : SUBSTRAT CONDUCTEUR TRANSPARENT POUR DISPOSITIFS OPTOELECTRONIQUES.

INVENTEUR(S) : Dusoulier Laurent, AGC Glass Europe - R&D Centre - Département Propriété Intellectuelle - Rue de l'Aurore 2, B-6040 Jumet (BE); Depauw Jean-Michel, AGC Glass Europe - R&D Centre - Département Propriété Intellectuelle - Rue de l'Aurore 2, B-6040 Jumet (BE); Coster Dominique, AGC Glass Europe - R&D Centre - Département Propriété Intellectuelle - Rue de l'Aurore 2, B-6040 Jumet (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 08 Mai 2012
PAR DELEGATION SPECIALE :

DRISQUE S.
Conseiller

S. DRISQUE
Conseiller

.be

Substrat conducteur transparent pour dispositifs optoélectroniques

La présente invention se situe dans le domaine technique des substrats conducteurs transparents pour dispositifs optoélectroniques.

5 La présente invention se rapporte à un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un revêtement conducteur pour dispositifs optoélectroniques, au procédé de fabrication de ce substrat conducteur ainsi qu'aux dispositifs optoélectroniques dans lesquels ce substrat conducteur est incorporé.

10

Le substrat conducteur transparent dont il est fait référence dans la présente invention peut être utilisé comme électrode permettant l'extraction ou l'injection de charges dans les dispositifs optoélectroniques tels que les dispositifs organiques électroluminescents connus sous l'acronyme OLED (Organic Light Emitting Device) ou bien
15 les dispositifs collecteurs de lumière tels que les cellules photovoltaïques encore dénommées cellule solaire. L'invention s'intéresse plus particulièrement aux cellules photovoltaïques à base de Si en couches minces.

20

Il existe différent types de cellules photovoltaïques parmi celles-ci on trouve les cellules à base de films de Si. Dans l'état actuel de la technique, les dispositifs optoélectroniques en couches mince, ayant typiquement une épaisseur inférieure à 10 μm , sont constitué

d'un substrat transparent, souple ou rigide et, déposé sur celui-ci, d'une couche optoélectroniquement active formée d'un matériau semi-conducteur inorganique ou, plus rarement, organique, et contactée de part et d'autre par deux électrodes dont l'une au moins transparente.

- 5 La couche de semi-conducteur est généralement constituée de l'empilement d'une couche de type p, d'une couche active et d'une couche de type n, formant ensemble une jonction p-i-n ou n-i-p. Le matériau utilisé est principalement le silicium amorphe ou microcristallin. Dans le premier cas, le domaine utile d'absorption des
10 photons dans l'absorbant se situe entre 400 et 550 nm. Pour les cellules tandem, ce domaine utile d'absorption est élargi et couvre 400 à 1100 nm.

- L'électrode transparente comprend un substrat muni d'un
15 revêtement conducteur, ce revêtement conducteur étant plus souvent appelé par les spécialistes TCO (de l'anglais Transparent Conductive Oxide). A l'heure actuelle, deux techniques industrielles principales sont utilisées pour la réalisation de TCO. La première technique est une méthode de pyrolyse en phase gazeuse (souvent dénommée par
20 l'abréviation CVD, Chemical Vapor Deposition). Des précurseurs organo-métalliques réagissent en phase gazeuse à haute température (> 600°C) et un dépôt se forme à la surface du verre. Le matériau le plus souvent déposé est à base d'oxyde d'étain dopé au fluor ou à l'antimoine. Cette technique permet d'obtenir des couches ayant des
25 propriétés électriques et optiques adéquates. Avantageusement, cette technique est appliquée directement après la formation du verre (dans l'unité de production appelé float). Cette méthode est alors appelé « on-line ».

- 30 Une autre méthode, « off-line », consiste à déposer un matériau à la surface du verre par procédé sous vide. La pulvérisation cathodique (éventuellement assistée d'un champ magnétique) est un

procédé industriel bien connu dans la fabrication de couches pour les vitrages utilisés dans le domaine résidentiel (maisons individuels) ou dans le domaine architectural (buildings et grande construction). Selon le choix des matériaux déposés, les dépôts sur le verre permettent d'obtenir des propriétés d'isolation thermique (basse émissivité) ainsi que certaines teintes désirées. De manière générale, ce type de dépôt se réalise à froid. Dans le cadre de la réalisation de TCO par pulvérisation cathodique, il est nécessaire de chauffer durant la phase de croissance de la couche afin d'obtenir la bonne phase cristallographique. Des recuits sous atmosphère contrôlée sont également envisageables. Précédemment, le matériau le plus utilisé avec le procédé de pulvérisation cathodique était l'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Cependant, la raréfaction de l'indium augmente fortement le coût de ce matériau et des alternatives sont désormais envisagées. L'oxyde de zinc ZnO est un composé prometteur. En effet, d'un comportement peu conducteur à l'état pur, la résistivité diminue rapidement avec l'ajout d'un dopant tel que l'Al, le Ga, le B.

Par ailleurs, afin de limiter les coûts de fabrication du dispositif optoélectronique, la couche active doit être relativement mince (entre 100 nm et quelques microns). Cependant, une telle couche conduit à une quantité de lumière absorbée faible et par conséquent à une efficacité réduite. Pour compenser, cet effet, il est donc nécessaire d'augmenter au maximum le trajet optique de la lumière au sein de la couche active. Ceci est généralement réalisé par l'emploi d'un substrat – ou couche – TCO texturé, permettant de diffuser ou de diffracter la lumière, dans la couche active.

En CVD, la texturation ou voile est produit directement lors de la formation du dépôt. En pulvérisation cathodique (éventuellement assistée d'un champ magnétique), le TCO obtenu n'est pas suffisamment texturé. Ainsi le document DE 197 13 215 décrit une

cellule solaire dont le substrat est recouvert d'une couche TCO, avantageusement en oxyde de zinc (ZnO), formée par pulvérisation cathodique dans une atmosphère d'argon à partir d'une cible de ZnO dopée à l'aluminium. Afin de conférer une rugosité à cette couche

5 TCO, normalement sans aspérités, elle est attaquée soit par un procédé chimique à l'aide d'une solution acide, soit par un procédé électrochimique (attaque anodique ou attaque ionique réactive). L'attaque peut se faire pendant ou après le dépôt de la couche.

10 L'invention a pour but de fournir un substrat conducteur transparent pour dispositifs optoélectroniques qui est une alternative par rapport aux substrats existants. Plus particulièrement, il s'agit de fournir un substrat conducteur transparent pour cellules photovoltaïques ainsi que son procédé de fabrication.

15

Un second but que se fixe la présente invention est de fournir une cellule photovoltaïque incorporant le substrat conducteur transparent.

A cette fin l'invention concerne un substrat conducteur

20 transparent pour dispositif optoélectronique comprenant un support et un revêtement conducteur à base d'oxyde de zinc dopé, ledit revêtement étant constitué d'un seul empilement de deux couches de conductivité électrique différente, une couche dite de conductivité électrique élevée et une couche dite de conductivité électrique faible, la couche dite de conductivité électrique

25 élevée étant la couche constituant l'empilement la plus proche du support, tel que la couche dite de conductivité électrique élevée est une couche à base d'oxyde de zinc dopé à m% en poids d'oxyde d'un premier élément dopant avec m inférieur ou égal à 6,0%, préférentiellement avec m inférieur ou égal à 4,0%, plus préférentiellement avec m égal à 2,0% et en ce que la couche dite

30 de conductivité électrique faible est une couche à base d'oxyde de zinc dopé à (m/p)% en poids d'oxyde d'un second élément dopant avec p supérieur ou

égal à 2, préférentiellement avec p supérieur ou égal à 3, plus préférentiellement avec p supérieur ou égal à 4.

Par substrat conducteur transparent, on entend désigner un substrat dont l'absorption lumineuse est d'au plus 30%, préférentiellement d'au plus 20% dans le domaine de longueurs d'onde de la lumière visible. Une gamme de longueurs d'onde allant des longueurs d'onde du rayonnement infrarouge proche à celles du rayonnement ultraviolet lointain peut aussi définir le domaine de transparence des électrodes selon l'invention. En particulier, dans le cas d'une cellule photovoltaïque organique, le domaine de transparence est défini par une gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge proche à celle de la lumière visible.

Le support sur lequel est déposé le revêtement conducteur du substrat conducteur transparent selon l'invention est préférentiellement rigide. La fonction du support est de supporter et/ou de protéger l'électrode. Le support a de préférence une épaisseur géométrique d'au moins 3,85 mm. Par les termes « épaisseur géométrique », on comprend l'épaisseur physique moyenne. Selon un mode particulier de réalisation, le support comprend au moins une structuration totale ou partielle en surface sur au moins une des faces du substrat. Généralement, le procédé de structuration du support comprend au moins un des procédés sélectionnés parmi l'attaque chimique, le laminage et/ou la gravure laser. L'attaque chimique du support comprend au moins le matage et/ou la gravure (par exemple par attaque au moyen d'acide fluorhydrique d'un verre silicosodocalcique). Le procédé de laminage comprend au moins l'étape de structuration du support par l'empreinte sous pression d'un motif à l'aide d'au moins un rouleau imprimeur. Le support peut être en verre, en matière plastique rigide (par exemple : verre organique, polycarbonate) ou en films polymériques souples (par exemple : butyral de polyvinyle (PVB), polyéthylène téréphtalate (PET), copolymère

d'acétate de vinyle et d'éthylène (EVA)). Le support est préférentiellement une feuille de verre. Les verres sont minéraux ou organiques. Les verres minéraux sont préférés. Parmi ceux-ci, on préfère les verres silicosodocalciques clairs ou colorés dans la masse ou en surface. Plus préférentiellement, ce sont des verres silicosodocalciques extra clairs. Le terme extra clair désigne un verre contenant au plus 0,020% en poids du verre de Fe total exprimé en Fe_2O_3 et de préférence au plus 0,015% en poids, ce dernier du fait de sa faible teneur en oxyde de Fe présente une faible absorption lumineuse. L'utilisation de ce dernier permet donc d'obtenir une transmission plus élevée dans le dispositif optoélectronique l'incorporant, plus préférentiellement dans la cellule photovoltaïque.

Le revêtement conducteur à base d'oxyde de zinc dopé déposé sur le support est constitué d'un empilement de deux couches de conductivité électrique différente. Une couche dite de conductivité électrique élevée à base d'oxyde de zinc dopé et une couche dite de conductivité électrique faible à base d'oxyde de zinc dopé. La couche de conductivité électrique élevée est une couche à base d'oxyde de zinc dopé à m% en poids d'oxyde de l'élément dopant avec m inférieur ou égal à 6,0%, préférentiellement inférieur ou égal à 4,0%, plus préférentiellement égale à 2,0%. De préférence, la couche de conductivité électrique élevée est une couche à base d'oxyde de zinc dopé à m% en poids d'oxyde de l'élément dopant avec m égal à 6,0%, préférentiellement avec m égal à 4,0%, plus préférentiellement avec m égal à 2,0%. La couche dite de conductivité électrique faible est une couche à base d'oxyde de zinc dopé à (m/p)% en poids d'oxyde de l'élément dopant avec p supérieur ou égal à 2, préférentiellement avec p supérieur ou égal à 3, plus préférentiellement avec p supérieur ou égal à 4. De préférence, la couche dite de conductivité électrique faible est une couche à base d'oxyde de zinc dopé à (m/p)% en poids d'oxyde de l'élément dopant avec p égal à 2, préférentiellement avec p égal à 3, plus préférentiellement avec p égal à 4. Les éléments dopants utilisés pour la couche dite de conductivité électrique élevée

et la couche dite de conductivité électrique faible peuvent être de nature chimique différente, de préférence, ils sont de même nature. L'épaisseur géométrique du revêtement conducteur à base d'oxyde de zinc dopé est comprise entre 400 et 1200nm.

5

Selon un mode particulier de réalisation du mode précédent, le substrat conducteur transparent selon l'invention est tel que l'élément dopant est sélectionné parmi l'Al et/ou le Ga et/ou le B. De manière préférée, l'élément dopant est l'Al ou le Ga. De manière plus préférée, le dopant est l'Al.

10

Selon un mode particulier de réalisation, le substrat conducteur transparent selon l'invention est tel que la couche dite de conductivité électrique élevée est une couche à base d'oxyde de zinc dopé à m% en poids d'oxyde d'aluminium avec m compris entre 1,7 et 3,0 et en ce que la couche dite de conductivité électrique faible est une couche à base d'oxyde de zinc dopé à (m/p)% en poids d'oxyde d'aluminium avec m/p compris entre 0,2 et 1,2.

15

Selon un mode particulier de réalisation, le substrat conducteur transparent est tel que l'élément dopant peut être de nature différente d'une couche à l'autre. Dans ce cas de figure, on peut obtenir des empilements tels que AZO/GZO ou GZO/AZO.

20

Selon un mode particulier de réalisation, le substrat conducteur transparent selon l'invention, est tel que l'épaisseur géométrique de chaque couche constituant le revêtement conducteur est comprise entre 100 et 600 nm, préférentiellement entre 250 et 500 nm.

25

Selon un mode particulier de réalisation, le substrat conducteur transparent selon l'invention est tel que le revêtement conducteur comprend une couche barrière, ladite couche barrière étant la couche du revêtement conducteur la plus proche par rapport au support.

30

La couche barrière permet notamment une protection du dispositif optoélectronique contre toute pollution par migration d'alcalins venant du support, par exemple en verre silicosodocalcique, et donc un allongement de la durée de vie du dispositif. La couche barrière comprend au moins un composé sélectionné parmi :

- l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde d'yttrium ainsi que le mélange d'au moins deux d'entre eux ;
- l'oxyde mixte de zinc-étain, de zinc-aluminium, de zinc-titane, de zinc-indium, d'étain-indium ;
- 10 - le nitrure de silicium, l'oxynitrure de silicium, l'oxycarbure de silicium, l'oxycarbonitrure de silicium, le nitrure d'aluminium, l'oxynitrure d'aluminium ainsi que le mélange d'au moins deux d'entre eux ;
- cette couche barrière étant éventuellement dopée ou alliée à l'étain.

La couche barrière a une épaisseur comprise entre 50 et 300 nm.

15

Les modes de réalisation du substrat conducteur transparent ne se limitent pas aux modes exposés ci-avant mais peuvent également résulter d'une combinaison de deux ou plusieurs d'entre eux.

20

Le deuxième objet de l'invention concerne le procédé de fabrication du substrat conducteur transparent selon l'invention. Ce substrat comprend un support et un revêtement conducteur. Le procédé de fabrication du substrat conducteur transparent selon l'invention est un procédé selon lequel l'ensemble des couches à base d'oxyde de zinc dopé constituant le revêtement conducteur sont déposées sur le support par une technique de pulvérisation cathodique assistée d'un champ magnétique. Lorsqu'elle est présente, la couche barrière peut être déposée par tout type de procédés sous

25

vide, de tels procédés sont les techniques de pulvérisation cathodique, éventuellement assistée d'un champ magnétique, les techniques de dépôt utilisant un plasma, les techniques de dépôt de type CVD (Chemical Vapor Deposition) et/ou PVD (Physical Vapor Deposition). Une fois le revêtement conducteur déposé, celui-ci est soumis à une attaque par un procédé chimique à l'aide d'une solution acide à température ambiante (de l'ordre de 25°C) afin de conférer au revêtement conducteur une rugosité R.M.S. de l'ordre de 55nm au moins. La rugosité R.M.S. (de l'anglais Root Mean Square) est une mesure consistant à mesurer l'écart quadratique moyen de la rugosité. Cette rugosité R.M.S. quantifie en moyenne la hauteur des pics et des creux de rugosité, par rapport à la hauteur moyenne. L'appareillage habituellement utilisé pour obtenir ces mesures est le Microscope à Force Atomique (AFM). Des exemples de solutions acides sont des solutions d'acide chlorhydrique dilué (p. ex. HCl 0.5 % en volume).

15

Selon un mode préféré de réalisation, le procédé de fabrication du substrat transparent selon l'invention est tel qu'il comprend les étapes suivantes :

- 20 • Dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche dite de conductivité électrique élevée, ladite couche étant à base d'oxyde de zinc dopé à m% en poids d'oxyde de l'élément dopant avec m inférieur ou égal à 6,0, préférentiellement m inférieur ou égal à 4,0, plus préférentiellement avec m égal à 2,0,
- 25 • Dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche dite de conductivité électrique faible, ladite couche étant à base d'oxyde de zinc dopé à (m/p)% en poids de l'oxyde de l'élément dopant avec p supérieur ou égal à 2, préférentiellement p supérieur ou égal à 3, plus préférentiellement avec p supérieur ou égal à 4.

30

- Attaque acide afin de conférer au revêtement conducteur une valeur de rugosité R.M.S. dans la gamme de valeurs allant de 55nm à 200nm, par exemple à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique dilué à 0,5% en volume durant 10s, 20s ou 30 s à température ambiante.

Le troisième objet de l'invention concerne un dispositif optoélectronique comprenant un substrat conducteur transparent selon l'invention. Plus particulièrement, l'invention concerne un dispositif optoélectronique tel qu'il est une cellule photovoltaïque.

Le substrat conducteur transparent conforme à l'invention sera maintenant illustré à l'aide des figures suivantes. Les figures présentent de manière non limitative un certain nombre de structures de substrats conducteurs transparents, plus particulièrement de structures d'empilements de couches constituant le revêtement conducteur compris dans le substrat selon l'invention. Ces figures sont purement illustratives et ne constituent pas une présentation à l'échelle des structures.

Fig. 1 : Coupe transversale d'un substrat conducteur transparent selon l'invention, le substrat comprenant un revêtement conducteur constitué d'une première couche de conductivité électrique élevée et d'une seconde couche de conductivité électrique faible.

Fig. 2 : Coupe transversale d'un substrat conducteur transparent selon l'invention, le substrat comprenant un revêtement conducteur constitué d'un empilement constitué d'une première couche de conductivité électrique élevée et d'une seconde couche de conductivité électrique faible.

Fig. 3 : Représentation schématique de la ligne pilote avec laquelle le substrat conducteur transparent selon l'invention a été fabriqué.

La figure 1 représente un exemple d'empilement constituant un

substrat conducteur transparent selon l'invention. Le substrat conducteur transparent (1) présente la structure suivante à partir du support (10) :

- Un empilement comprenant une première couche de conductivité électrique élevée (12) et une seconde couche de conductivité électrique faible (13).

La figure 2 représente un exemple d'empilement constituant un substrat conducteur transparent selon l'invention. Le substrat conducteur transparent (1) présente la structure suivante à partir du support (10) :

- Une couche barrière (11)
- Un empilement comprenant une première couche de conductivité électrique élevée (12) et une seconde couche de conductivité électrique faible (13).

La figure 3 présente une représentation schématique de la ligne pilote avec laquelle le substrat conducteur transparent selon l'invention a été fabriqué. Celle est constituée d'un sas (4), d'une zone de chauffage comprenant un système de chauffage (2) et d'une zone de dépôt (30) comprenant deux cibles (3 et 3') en ZnO dopé, les dites cible ayant un taux de dopage différent exprimé en pourcentage en poids de l'oxyde de l'élément dopant. La distance (5) représente la distance séparant le système de chauffage et la cible, celle-ci est de l'ordre de 600mm. Le système de chauffage comporte deux lampes infrarouges.

Les différentes étapes du procédé de déposition sont résumées dans le tableau 1. Le tableau 1 présente deux colonnes, la première colonne présente les différentes étapes du procédé de fabrication d'un substrat conducteur transparent selon l'invention, la seconde colonne reprend les vitesses de déplacement du verre pour chaque étape du procédé de fabrication d'un substrat conducteur transparent selon l'invention. Le dépôt est réalisé à partir de cible céramique d'oxyde de zinc (ZnO) dopé avec de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) selon différents dopages (% en poids). La puissance de pulvérisation appliquée sur la cathode est de 2 kW. Les gaz de

pulvérisation sont l'Ar et l'O₂. L'O₂ est introduit en très faible pourcentage ou pas du tout (0-0,7 %). La pression totale de dépôt est de l'ordre de 0,53 Pascal. Une programmation a été réalisée de manière à minimiser les distances entre la zone de chauffage et la zone de dépôt. Le revêtement conducteur est fabriqué à l'aide de plusieurs dépôts successifs. Le système de chauffage (2) de la zone de chauffage (20) permet de chauffer le verre à une température comprise entre 250 °C et 400°C, de préférence à une température de 350°C.

10 Tableau 1:

Etape du procédé	Vitesse de déplacement (cm/min)
1) Chauffage initial du verre	5 allers-retours dans la zone de chauffage à 25,4 cm/min.
2) Déplacement vers la zone de dépôt	762,0 cm/min
3) Dépôt: par déplacement de la droite vers la gauche et de la gauche vers la droite (2 passes)	101,6 - 127,0 cm/min
4) Déplacement vers la zone de chauffage	762,0 cm/min
5) Chauffage jusqu'à la température initiale du procédé (étape 1)	2 allers-retours dans la zone de chauffage à 24,4 cm/min
6) Mouvement vers la zone de dépôt	762,0 cm/min
7) Les étapes de 3 à 6 sont répétées à plusieurs reprises sous forme de cycle de manière à obtenir l'épaisseur désirée.	-

Le substrat conducteur transparent selon l'invention sera illustré par un certain nombre d'exemples. L'oxyde de zinc ZnO dopé à l'aluminium est communément abrégé AZO. Le pourcentage en poids

(%) d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) est également présenté. Le tableau 2 présente les propriétés optiques et électriques d'un substrat conforme à l'invention, exemple 1, et de deux exemples comparatifs non conformes à l'invention, exemples 1R et 2R.

5

L'exemple 1 est un substrat conducteur transparent constitué d'un verre silicosodocalcique claire 3.85 mm recouvert par une couche en AZO 2,0% en poids d' Al_2O_3 et d'une couche en AZO 0,5% en poids d' Al_2O_3 . La première couche (AZO 2,0% en poids d' Al_2O_3) est d'une épaisseur de 490 nm environ tandis que la seconde (AZO 0,5 % en poids d' Al_2O_3) est d'une épaisseur de 420 nm environ.

L'exemple 1R est un substrat conducteur transparent non conforme à l'invention constitué d'un verre silicosodocalcique recouvert par une couche faite uniquement d'AZO 0,5% en poids d' Al_2O_3 ayant une épaisseur de l'ordre de 700 nm. L'exemple 2R est un substrat conducteur transparent non conforme à l'invention constitué d'un verre silicosodocalcique recouvert par une couche faite uniquement d'AZO 2% en poids d' Al_2O_3 ayant une épaisseur de l'ordre de 700nm. La comparaison des propriétés optiques et électrique montre que :

- 20 • Avec l'empilage alternant les deux dopages d'AZO (exemple 1), nous pouvons observer avant décapage:
 - une résistance par carré (6,8 ohm/ $\square$) se situant entre les exemples comparatifs 1R (AZO 0,5% en poids d' Al_2O_3 (33,2 ohm/ $\square$)) et 2R (AZO 2% en poids d' Al_2O_3 (5,6 ohm/ $\square$)).
 - 25 ○ une mobilité (27,6 $\text{cm}^2/\text{V.s}$) (exemple 1) comparable aux mobilités mesurées sur les exemples comparatifs 1R et 2R (26,5 $\text{cm}^2/\text{V.s}$).
 - pour la transmission, l'AZO 2% d' Al_2O_3 (exemple 2R) présente une valeur plus faible (76,1%) que l'AZO 0,5% d' Al_2O_3 (exemple 1R) (80,1%). L'exemple 1 possède une

30

transmission légèrement supérieure (80,6 %) à l'AZO-0,5% d'Al₂O₃..

- Le voile est très faible (0,6 à 0,9%) pour les trois exemples
- Après traitement dans l'HCl dilué à différents temps, nous voyons que la résistance par carré reste stable et la transmission TIM augmente légèrement. Il est dès lors possible d'ajuster l'attaque chimique (concentration, durée) afin d'obtenir un optimum électrique et optique.

10 Tableau 2:

ID	R (Ohm/.)	Mobilité (cm ² /V.s)	TIM (400-1050,%)	Voile (%)
Pas d'attaque				
Exemple 1	6.8	27.6	80.6	0.6
Exemple 1R	15,30	26,5	80,10	0,9
Exemple 2R	5,60	26,5	76,10	0,6
Attaque chimique 15 s				
Exemple 1	9.5	23.6	81.4	8.5
Attaque chimique 20 s				
Exemple 1	8.5	24.7	81.0	18.5
Attaque chimique 25 s				
Exemple 1	9.0	24.7	81.0	28.8
Attaque chimique 30 s				
Exemple 1	7.7	27.3	81.2	16.3
Exemple 1R	33,20	20,5	84,30	35,0
Exemple 2R	8,20	24,9	80,60	28,1

Les valeurs optiques ainsi que le voile (haze en anglais) ont été mesurés par un appareillage spectrophotomètre Ultra-Scan Pro de la firme Hunterlab. Les valeurs de transmission (TIM) tiennent compte des longueurs d'ondes utiles à la production de puissance de la cellule photovoltaïque (entre 400 et 1050 nm pour des cellules tandem). La mesure est réalisée dans une cellule immergée : un liquide d'indice de réfraction intermédiaire entre le TCO et le verre est placé lors de la mesure. Cette méthode de mesure est utilisée lorsque le voile est trop important pour une mesure correcte (diffusion de la lumière incidente). Cette méthode de mesure permet de ne pas avoir de perte de lumière

suite au voile. Le voile est défini selon la norme ASTM D10003 qui définit le voile comme le pourcentage de lumière qui en passant au travers du substrat est dévié du faisceau lumineux incident à un angle plus élevée que 2,5 degré en moyenne. Le voile peut être mesuré par les méthodes connues dans le domaine. Les propriétés électriques ont été mesurées par la méthode de sonde de Hall (4 points).

Le tableau 3 présente les propriétés optiques et électriques d'un substrat conforme à l'invention, exemple 1, et de deux exemples comparatifs non conformes à l'invention, exemples 3R et 4R. Le tableau 3 compare les propriétés optiques et électriques de l'exemple 1 qui est un substrat conducteur transparent conforme à l'invention avec des échantillons commerciaux (VU (exemple 3R) et AN14 (exemple 4R) de chez AGC Solar). Contrairement aux autres dépôts, le VU est déposé sur un verre extra-clair. Ces échantillons commerciaux sont réalisés par la technique pyrolytique (CVD).

Tableau 3:

	R (Ohm/.)	Mobilité (cm ² /V.s)	TIM (400-1050,%)	Voile (%)
Exemple 1				
<i>Après 15 s d'attaque acide</i>	9,5	23,6	81,4	8,5
<i>Après 20 s d'attaque acide</i>	8,5	24,7	81,0	18,5
Exemple 3R	8,30	56,0	85,60	25,0
Exemple 4R	12,50	24,5	81,90	17,0

On observe que l'exemple 1 après 15 s d'attaque acide présente une résistance par carré intermédiaire aux exemples 2R et 3R.

REVENDICATIONS

1. Substrat conducteur transparent pour dispositif optoélectronique comprenant un support et un revêtement conducteur à base d'oxyde de zinc dopé, ledit revêtement étant constitué d'un seul empilement d'au moins deux couches de conductivité électrique différente, une couche dite de conductivité électrique élevée et une couche dite de conductivité électrique faible, la couche dite de conductivité électrique élevée étant la couche constituant l'empilement la plus proche du support, caractérisé en ce que la couche dite de conductivité électrique élevée est une couche à base d'oxyde de zinc dopé à $m\%$ en poids d'oxyde d'un premier élément dopant avec m inférieur ou égal à 6,0 et en ce que la couche dite de conductivité électrique faible est une couche à base d'oxyde de zinc dopé à $(m/p)\%$ en poids d'oxyde d'un second élément dopant avec p supérieur ou égal à 2,0.

2. Substrat conducteur transparent selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément dopant est sélectionné parmi l'Al et/ou le Ga et/ou le B.

3. Substrat conducteur transparent selon une quelconque des revendications précédente, caractérisé en ce que l'épaisseur géométrique de chaque couche constituant le revêtement est comprise entre 35 et 200 nm.

4. Substrat conducteur transparent selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement conducteur comprend une couche barrière, ladite couche barrière étant la couche du revêtement conducteur la plus proche par rapport au support.

5. Procédé de fabrication du substrat transparent selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- Dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche dite de conductivité électrique élevée, ladite couche étant à base d'oxyde de zinc dopé à $m\%$ en poids d'oxyde de l'élément dopant avec m inférieur ou égal à 6,0%,
- Dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche dite de conductivité électrique faible, ladite couche étant à base d'oxyde de zinc dopé à $(m/p)\%$ en poids de l'oxyde de l'élément dopant avec p supérieur ou égal à 2,
- Attaque acide afin de conférer au revêtement conducteur une valeur de rugosité R.M.S. comprise dans la gamme de valeurs allant de 55nm à 200nm.

6. Dispositif optoélectronique comprenant un substrat conducteur transparent selon une quelconque des revendications 1 à 4

7. Dispositif optoélectronique selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il est une cellule photovoltaïque

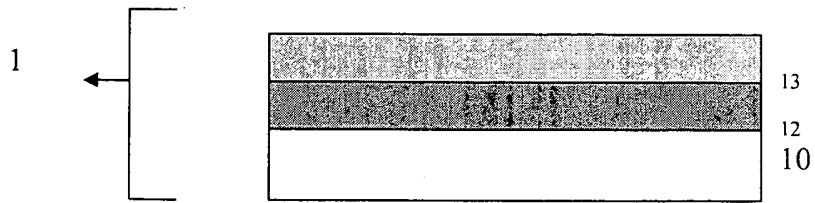


Fig. 1

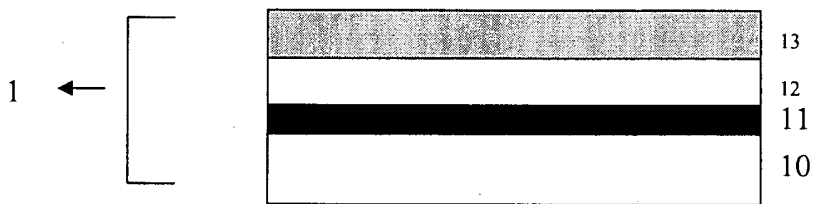


Fig. 2

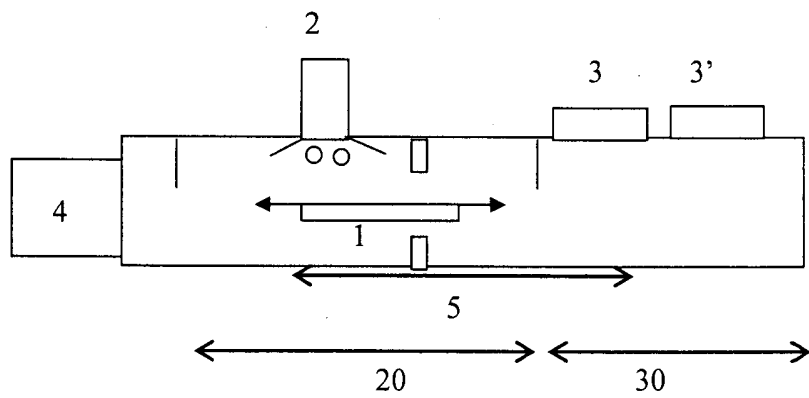


Fig. 3

ABRÉGÉ**Substrat conducteur transparent pour dispositifs
optoélectroniques**

Substrat conducteur transparent pour dispositif optoélectronique comprenant un support et un revêtement conducteur à base d'oxyde de zinc dopé, ledit revêtement étant constitué d'un seul empilement de deux couches de conductivité électrique différente, une couche dite de conductivité électrique élevée et une couche dite de conductivité électrique faible, la couche dite de conductivité électrique élevée étant la couche constituant l'empilement la plus proche du support, tel que la couche dite de conductivité électrique élevée est une couche à base d'oxyde de zinc dopé à $m\%$ en poids d'oxyde d'un élément dopant avec m inférieur ou égal à 6,0 et en ce que la couche dite de conductivité électrique faible est une couche à base d'oxyde de zinc dopé à $(m/p)\%$ en poids d'oxyde d'un élément dopant avec p supérieur ou égal à 2.

SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

VERSLAG BETREFFENDE HET ONDERZOEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE OPGESTELD KRACHTENS ARTIKEL 21 § 9 VAN DE BELGISCHE WET OP DE UITVINDINGSOCTROOIEN VAN 28 MAART 1984

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE BE 4554 NP-MOUSSAKA
Belgische nationale aanvraag nr. 2010-00148	Datum van indiening 04-03-2010
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) AGC Flat Glas Europe S.A.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 31-05-2010	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 54211
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale octrooi classificatie (CIB), of tezelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB H01L31/0224;H01L31/18	
II. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
IPC	H01L
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. ☐ MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (opmerkingen op aanvullingsblad)	

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 201000148

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01L31/0224 H01L31/18
ADD.

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)
H01L

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, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 10 294478 A (SHARP KK) 4 novembre 1998 (1998-11-04) * alinéa [0039] - alinéa [0040] *	1-7
X	US 2010/024862 A1 (TAWADA YUKO [JP]) 4 février 2010 (2010-02-04) * figure 3 *	1-4,6,7
A	JP 2002 025350 A (SANYO ELECTRIC CO) 25 janvier 2002 (2002-01-25) * abrégé *	1-7

☐ 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 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, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt 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 de type international a été effectivement achevée

15 décembre 2010

Date d'expédition du rapport de recherche de type international

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,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Le Meur, M

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 201000148

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 10294478	A	04-11-1998	AUCUN
US 2010024862	A1	04-02-2010	EP 2084752 A1 05-08-2009 WO 2008062685 A1 29-05-2008
JP 2002025350	A	25-01-2002	AUCUN



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN54211	Date du dépôt (jour/mois/année) 04.03.2010	Date de priorité (jour/mois/année)	Demande n° BE201000148
Classification internationale des brevets (CIB) INV. H01L31/0224 H01L31/18			
Déposant AGC Flat Glass Europe SA			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- ☐ Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

Formulaire BE237A (feuille de titre) (Janvier 2007)	Examineur Le Meur, M
---	-------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°

BE201000148

Cadre n° I Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, le cas échéant, cette opinion a été effectuée sur la base des éléments suivants :
 - a. Nature de l'élément:
 - ☐ un listage de la ou des séquences
 - ☐ un ou des tableaux relatifs au listage de la ou des séquences
 - b. Type de support:
 - ☐ sur papier
 - ☐ sous forme électronique
 - c. Moment du dépôt ou de la remise:
 - ☐ contenu(s) dans la demande telle que déposée
 - ☐ déposé(s) avec la demande, sous forme électronique
 - ☐ remis ultérieurement
3. ☐ De plus, lorsque plus d'une version ou d'une copie d'un listage des séquences ou d'un ou plusieurs tableaux y relatifs a été déposée, les déclarations requises selon lesquelles les informations fournies ultérieurement ou au titre de copies supplémentaires sont identiques à celles initialement fournies et ne vont pas au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle que déposée initialement, selon le cas, ont été remises.
4. Commentaires complémentaires :

OPINION ÉCRITE

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	3-5
	Non :	Revendications	1, 2, 6, 7
Activité inventive	Oui :	Revendications	
	Non :	Revendications	1-7
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-7
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Il est fait référence aux documents suivants :

- D1 JP 10 294478 A (SHARP KK) 4 novembre 1998 (1998-11-04)
- D2 US 2010/024862 A1 (TAWADA YUKO [JP]) 4 février 2010 (2010-02-04)
- D3 JP 2002 025350 A (SANYO ELECTRIC CO) 25 janvier 2002 (2002-01-25)

1. La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet de la revendication 1 n'étant pas nouveau :

Le document D1 décrit (voir [38-40]) un substrat conducteur transparent pour dispositif optoélectronique comprenant un support (verre) et un revêtement conducteur à base d'oxyde de zinc dopé, ledit revêtement étant constitué d'un empilement d'au moins deux couches de conductivité électrique différente, une couche dite de conductivité électrique élevée et une couche dite de conductivité électrique faible, la couche dite de conductivité électrique élevée étant la couche constituant l'empilement la plus proche du support (voir [39]), caractérisé en ce que la couche dite de conductivité électrique élevée est une couche à base d'oxyde de zinc dopé à m% en poids d'oxyde d'un premier élément dopant avec m inférieur ou égal à 6,0 (5,9% en poids d'oxyde de Ga_2O_3 , voir [39]) et en ce que la couche dite de conductivité électrique faible est une couche à base d'oxyde de zinc dopé à (m/p)% en poids d'oxyde d'un second élément dopant avec p supérieur ou égal à 2 (1,1% en poids d'oxyde Ga_2O_3 , voir [40]).

L'objet de la revendication 1 n'est donc pas nouveau.

2. De plus, la divulgation de D2 anticipe également l'objet de la revendication 1 dans la mesure où la seule différence apparente entre l'objet revendiqué et la divulgation de D1 (voir exemple 1, [57-59]) est que le dopage de la couche de faible conductivité électrique (122) n'est pas spécifié. Cependant, il confère à la couche de ZnO de 1,1 microns une résistance surfacique de $18\Omega/\text{sq}$ (voir [64], exemple comparatif), tandis que l'addition d'une couche de conductivité électrique élevée de 100 nm présentant 3% d' Al_2O_3 fait chuter la dite résistance surfacique globale à $5\Omega/\text{sq}$ (voir exemple 5). Cela implique un dopage très nettement supérieur de la fine couche de conductivité élevée, et donc un rapport de la proportion de dopants nécessairement supérieur à 2. La condition non divulguée est donc implicite.

L'objet de la revendication 1 est donc également anticipé par le document D2.

3. La revendication de méthode 5 ne semble pas impliquer d'activité inventive par rapport à l'enseignement du document D1, dans la mesure où elle ne diffère de la méthode divulguée dans D1 que par l'attaque acide conférant au revêtement conducteur une certaine rugosité : ce type de traitement est bien connu pour améliorer les performances des cellules solaires par un meilleur confinement de la lumière dans le dispositif, (voir par exemple D2, figure 3 et texte correspondant ou D3, figure 4(c) et serait à ce titre adopté par l'homme du métier dans le cadre d'une optimisation normale du dispositif.

L'objet de la revendication 5 ne peut donc pas être considéré comme impliquant une activité inventive par rapport au document D1.

4. Les revendications dépendantes 2 (nature des dopants), 3 (gamme d'épaisseurs), et 4 (couche barrière) se réfèrent à des détails d'implémentation que l'homme du métier choisirait dans le cadre d'un simple processus d'optimisation, et ne semblent donc pas contenir de caractéristiques supplémentaires qui satisfassent aux exigences de nouveauté et/ou d'activité inventive en étant combinées aux caractéristiques de l'une quelconque des revendications auxquelles lesdites revendications dépendantes sont liées. Les revendications 6 et 7 (dispositif optoélectronique et cellule photovoltaïque respectivement) sont explicitement anticipées par D1 et D2.