

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ CELLULE PHOTOVOLTAIQUE EWT DE TYPE ORGANIQUE OU PEROVSKITE ET SON PRO-
CEDE DE REALISATION.

②② Date de dépôt : 25.07.17.

③③ Priorité :

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement public — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 01.02.19 Bulletin 19/05.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 30.08.19 Bulletin 19/35.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : MATHERON MURIEL, BERSON
SOLENN et CROS STEPHANE.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX Société à responsabilité
limitée.

FR 3 069 706 - B1



CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE EWT DE TYPE ORGANIQUE OU PÉROVSKITE ET SON PROCÉDE DE REALISATION

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE ET ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

L'invention concerne le domaine des cellules photovoltaïques de type organique ou pérovskite, et plus particulièrement celui des cellules photovoltaïques à contacts en face arrière, de type EWT.

L'invention concerne également un procédé de réalisation de telles cellules photovoltaïques.

Classiquement, les cellules photovoltaïques de type organique ou pérovskite comportent une couche active, qui a pour fonction d'absorber les photons et de générer les charges libres. Cette couche active est disposée entre deux couches d'interface de conductivité opposée, l'une de type N et l'autre de type P, qui sélectionnent les charges générées (les électrons pour la couche de type N et les trous pour la couche de type P), et les transportent vers les électrodes disposées de part et d'autre des couches de type N et P.

L'électrode disposée sur la face avant de la cellule photovoltaïque doit être électriquement conductrice et optiquement transparente, de manière à laisser passer les photons jusqu'à la couche active. Cette électrode peut être en oxyde transparent conducteur, typiquement de l'oxyde d'indium-étain (ITO) ou de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO :Al), ou encore elle peut être formée d'un polymère transparent conducteur comprenant des nanofils d'argent par exemple.

Cependant, ces électrodes transparentes sont relativement chères et nécessitent l'utilisation d'éléments rares tels que l'indium. De plus, comme l'ITO est faiblement conducteur, son utilisation limite la taille des cellules. L'obtention de cellules grandes surfaces impose d'ajouter une grille métallique à sa surface, ce qui augmente l'ombrage de la cellule photovoltaïque, et diminue son rendement surfacique (puissance/m²).

Pour éviter d'utiliser des électrodes transparentes, il est possible de réaliser des cellules photovoltaïques de type EWT (pour « Emitter Wrap Through »). Les articles de Schiefer et al (Solar Energy Materials & Solar Cells 115 (2013) 29-35) et de Zimmermann et al. (Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 374-378) représentent une telle architecture. Les électrodes sont disposées en face arrière de la cellule. Des électrodes métalliques peuvent ainsi être utilisées, ce qui réduit les coûts de fabrication et augmente les possibilités de choix en terme de nature et de géométrie d'électrodes. Seule la couche supérieure d'interface doit être transparente, et présenter un minimum de conductivité pour collecter les charges en latéral.

L'interconnexion entre la couche d'interface supérieure et l'électrode en face arrière du substrat est réalisée grâce à la réalisation de trous ou vias, traversant le substrat. Les trous sont généralement réalisés par ablation laser et présentent un diamètre pouvant être de l'ordre de 20-100 μm . La couche supérieure d'interface est ensuite formée en déposant une couche de type N ou P sur la face avant de la cellule et dans les trous.

Les cellules photovoltaïques sont, classiquement, protégées des éléments extérieurs, en particulier de l'air (vapeur d'eau et dioxygène), par des couches d'encapsulation. La mise en œuvre de l'encapsulation est réalisée en positionnant les cellules entre deux couches de matériaux dits « barrières aux gaz ». Les matériaux barrières aux gaz sont classiquement des couches denses (par exemple des plaques de verre ou de métal) ou des films multicouches associant de fines couches inorganiques denses placées entre des couches organiques. Le film barrière ou la couche d'isolation rigide (verre ou métal) peut être maintenu sur la cellule photovoltaïque grâce à un adhésif sensible à la pression, à une colle liquide ou à un polymère thermoplastique mis en œuvre par laminage sous vide par exemple. Un exemple de polymère thermoplastique est un film en copolymère éthylène/acétate de vinyle EVA. Ce film encapsulant a une épaisseur comprise, typiquement, entre 50 μm et 500 μm .

Cependant, dans le cas des cellules EWT, de l'air et de l'humidité peuvent être parfois piégés dans les trous du substrat, au moment de l'encapsulation.

L'air piégé peut réagir et modifier les propriétés physico-chimiques des couches actives, des couches d'interfaces ou des électrodes, notamment dans le cas des cellules organiques de type polymère ou pérovskites, ce qui réduit la durée de vie des cellules.

5 EXPOSÉ DE L'INVENTION

C'est par conséquent un but de la présente invention de proposer une cellule photovoltaïque organique ou pérovskite de type EWT présentant une meilleure protection vis-à-vis de l'air et de l'humidité.

Pour cela, la présente invention propose une cellule photovoltaïque organique ou pérovskite comprenant un substrat comprenant :

- une première électrode,
- une couche électriquement isolante,
- une seconde électrode,
- une première couche en matériau d'un premier type de conductivité, et
- une couche active,

le substrat comprenant une pluralité de trous borgnes, chaque trou borgne étant formé d'une ouverture, d'un fond et d'une paroi latérale, l'ouverture étant disposée au niveau de la seconde face, la première électrode définissant le fond des trous borgnes, la cellule photovoltaïque comporte, en outre, une couche d'isolation électriquement isolante tapissant la paroi latérale des trous borgnes.

La couche d'isolation a un rôle de couche barrière. Par couche barrière, on entend que la couche d'isolation a, par exemple, une perméabilité à l'eau inférieure à $10^{-1} \text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, à 38°C pour 85% d'humidité relative. Ainsi par rapport aux architectures existantes, la cellule photovoltaïque est au moins partiellement protégée de l'air et de l'humidité par la couche d'isolation. L'air piégé durant l'étape d'encapsulation aura peu d'impact sur la durée de vie et les performances de la cellule photovoltaïque. L'étape d'encapsulation de la cellule photovoltaïque est ainsi moins critique et les matériaux utilisés pour l'encapsulation peuvent être moins performants, et moins coûteux, que si la

cellule photovoltaïque était dépourvue de cette couche isolante. L'homme du métier pourra employer une technique d'encapsulation classiquement utilisée dans le domaine solaire.

La couche d'isolation est choisie de manière à isoler électriquement la seconde couche en matériau d'un second type de conductivité, qui est formée sur le substrat et qui se prolonge dans les trous borgnes, de la seconde électrode, et de la première couche en matériau d'un premier type de conductivité. La couche d'isolation présente, par exemple, une mobilité μ inférieure à $1\text{cm}^2/\text{V.s}$,

Avantageusement, la couche d'isolation a une épaisseur conforme. Par conforme, on entend que l'épaisseur de la couche est constante sur la totalité de la couche quelles que soient les irrégularités et le facteur de forme de la surface sous-jacente. Il est possible d'atteindre des facteurs de forme de 1/100. Par exemple, pour une couche de 5 nm, en tout point de la couche, l'épaisseur aura une variabilité inférieure à 10% à 1 sigma.

Selon une première variante, la couche d'isolation est en alumine ou en silice et elle a une épaisseur strictement supérieure ou égale à 5 nm, de préférence allant de 5 nm à 25 nm. Avantageusement, la couche d'isolation évite les phénomènes de fuite au niveau de l'interface entre les couches de conductivités opposées ou entre la couche active et la seconde électrode.

Alternativement, la couche d'isolation peut être constituée de toute couche dense inorganique (oxydes métalliques type AlO_x , SiO_x , TiO_x , ZnSnO_x , niture de silicium SiN_x , oxyniture de silicium SiO_xN_y) avec une composition homogène ou à gradient de composition.

Selon une autre variante, la couche d'isolation peut être en alumine ou en silice et elle peut avoir une épaisseur strictement inférieure à 5 nm, de préférence comprise entre 1 nm et 5 nm, de manière à permettre la conduction des charges par effet tunnel. La couche d'isolation peut ainsi recouvrir le fond du trou et la seconde face du substrat, ce qui facilite sa réalisation.

Avantageusement, le substrat est recouvert par une seconde couche en matériau d'un second type de conductivité, opposé au premier type de conductivité, la

seconde couche en matériau d'un second type de conductivité remplissant au moins partiellement les trous borgnes de manière à prendre contact avec la première électrode. Par prendre contact avec la première électrode, on entend qu'un transfert de charges est possible entre la couche d'un second type de conductivité et la première électrode.

5 Avantageusement, la couche d'isolation recouvre la couche active.

 Selon un autre mode de réalisation, la couche d'isolation est en contact avec la première électrode et elle présente un gradient de conductivité électrique, dans un plan perpendiculaire à l'épaisseur de la couche d'isolation, la surface interne de la couche d'isolation en contact avec la paroi latérale du trou borgne étant en un matériau
10 électriquement isolant et la surface externe, opposée à la surface interne, étant en un matériau d'un second type de conductivité, opposé au premier type de conductivité. Par gradient de conductivité électrique, on entend que la conductivité électrique évolue graduellement sur toute l'épaisseur de la couche d'isolation. Ainsi, la même couche (« monocouche ») présente des propriétés d'isolation et des propriétés de conductivité
15 (type N ou P).

 La couche d'isolation peut, selon une variante, être sous la forme d'un bicouche comprenant une couche électriquement isolante et une couche d'un second type de conductivité. Une couche possédant des propriétés barrières peut également recouvrir la couche d'isolation pour renforcer la protection vis-à-vis de l'air et de
20 l'humidité.

 Selon une variante, la couche d'un second type de conductivité peut présenter des propriétés de protection vis-à-vis de l'air et de l'humidité.

 Avantageusement, la couche d'isolation peut présenter un gradient de densité et/ou un gradient de dopant, dans un plan perpendiculaire à l'épaisseur de la
25 couche d'isolation, i.e. depuis la paroi latérale du trou borgne vers le centre du trou borgne.

 Le matériau d'un second type de conductivité peut être du TiO_2 , du WO_3 dopé ou non dopé, ZnO ou du $\text{ZnO}:\text{Al}$.

 Avantageusement, la couche d'isolation recouvre la couche active afin
30 de mieux protéger le substrat de l'air (dioxygène et humidité).

L'invention concerne, en outre, un procédé de réalisation d'une cellule photovoltaïque organique ou pérovskite, comportant au moins les étapes de :

a) réalisation d'un substrat comportant une première face principale et une seconde face principale parallèles l'une par rapport à l'autre,

5 le substrat comprenant depuis la première face principale vers la seconde face principale un empilement comprenant :

- une première électrode,
- une couche électriquement isolante,
- une seconde électrode,

10 - une première couche en matériau d'un premier type de conductivité, et

- une couche active,

b) réalisation d'une pluralité de trous borgnes, chaque trou borgne étant formé d'une ouverture, d'un fond et d'une paroi latérale, l'ouverture étant disposée
15 au niveau de la seconde face, la première électrode définissant le fond du trou borgne,

c) dépôt d'une couche d'isolation électriquement isolante sur la paroi latérale et sur le fond des trous borgnes.

Avantageusement, la couche d'isolation électriquement isolante est formée par dépôt de couche atomique. Ce type de dépôt permet d'obtenir des couches
20 combinant à la fois les propriétés de conformité et, en même temps, les propriétés barrières et d'isolation électrique, voire même la perméabilité et/ou la densité, recherchées.

Avantageusement, le procédé comporte une étape d) ultérieure dans laquelle une seconde couche en matériau d'un second type de conductivité, opposé au
25 premier type de conductivité, est déposée sur le substrat, la seconde couche en matériau d'un second type de conductivité remplissant au moins partiellement les trous borgnes de manière à prendre contact avec la seconde électrode.

Entre l'étape c) et l'étape d), le procédé peut comprendre une étape additionnelle dans laquelle la partie de la couche d'isolation recouvrant le fond du trou
30 est gravée, de manière à rendre accessible la première électrode.

Avantageusement, la couche d'isolation présente un gradient de conductivité électrique, dans un plan perpendiculaire à l'épaisseur de la couche d'isolation, la surface interne de la couche d'isolation en contact avec la paroi latérale du trou borgne étant en un matériau électriquement isolant et la surface externe, opposée à la surface interne, étant en un matériau d'un second type de conductivité, opposé au premier type de conductivité. Un tel procédé permet de réaliser en une seule étape une monocouche présentant, à la fois, des propriétés de protection et les propriétés d'un matériau d'un second type de conductivité, tout en étant isolé électriquement de la couche en matériau d'un premier type de conductivité et de l'électrode associée.

De manière avantageuse, le procédé comporte une étape ultérieure dans laquelle la cellule photovoltaïque est encapsulée.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre et des dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 représente une vue partielle, en coupe et de profil, d'une cellule photovoltaïque selon un premier mode de réalisation de l'invention,

- la figure 2 représente une vue partielle, en coupe et de profil, d'une cellule photovoltaïque selon un deuxième mode de réalisation de l'invention,

- la figure 3 représente une vue partielle, en coupe et de profil, d'une cellule photovoltaïque selon un troisième mode de réalisation de l'invention,

- la figure 4 représente une vue partielle, en coupe et de profil, d'une cellule photovoltaïque selon un quatrième mode de réalisation de l'invention,

- la figure 5 représente une vue partielle, en coupe et de profil, d'une cellule photovoltaïque selon un cinquième mode de réalisation de l'invention,

- la figure 6 représente une vue partielle, en coupe et de profil, d'une cellule photovoltaïque selon un sixième mode de réalisation de l'invention.

Les différentes parties représentées sur les figures ne le sont pas nécessairement selon une échelle uniforme, pour rendre les figures plus lisibles.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

On se réfère aux figures 1 à 6 qui représentent une vue partielle, en coupe et de profil d'une cellule photovoltaïque selon divers modes de réalisation particuliers de l'invention.

5 La cellule photovoltaïque comprend un substrat 100 comportant une première face principale 102 et une seconde face principale 104 parallèles l'une par rapport à l'autre. Par parallèle, on entend parallèle ou sensiblement parallèle.

10 L'une des faces, ici la première face principale 102 correspond à la face arrière. La seconde face principale 104, est destinée à recevoir les rayons lumineux, il s'agit de la face avant.

Les faces avant 104 et arrière 102 ne sont pas texturées sur les figures. Cependant, pour mieux piéger la lumière, la face avant 104 pourrait être texturée. La face arrière 102 pourrait également présenter une texturation semblable ou différente de celle de la face avant.

15 Le substrat 100 comprend depuis la première face principale 102 vers la seconde face principale 104 un empilement comprenant, et de préférence, constitué par :

- une première électrode 106,
- une couche électriquement isolante 108,
- une seconde électrode 110,
- 20 - une première couche en matériau d'un premier type de conductivité 112, et
- une couche active 114.

25 La première électrode 106 est aussi appelée électrode inférieure et la seconde électrode 110 est aussi appelée électrode supérieure. La première électrode 106 peut être disposée sur un ou plusieurs éléments qui forment un support.

La première électrode 106 et la seconde électrode 110, chargées de collecter le courant généré, sont séparées et isolées électriquement l'une de l'autre par une couche électriquement isolante 108. La couche électriquement isolante 108 peut être en polyéthène téréphtalate (PET) ou en polyéthylène (PE).

Dans une variante non représentée, la première électrode 106 et la seconde électrode 110 pourraient être interdigitées verticalement, chacune étant positionnée dans un plan du substrat.

Comme les électrodes 106, 110, dans ce type d'architecture, sont positionnées en face arrière 102, les électrodes 106, 110 peuvent, avantageusement, être opaques ou de transparence limitée, par exemple, en métal. Elles sont, par exemple, en argent, en or, en chrome ou en aluminium.

La seconde électrode 110 est électriquement connectée à la première couche en matériau d'un premier type de conductivité 112. La première électrode 106 est électriquement isolée de la première couche d'un premier type de conductivité 112. La première couche 112 en matériau d'un premier type de conductivité, de type N ou de type P, est aussi appelée première couche d'interface.

Une couche de type P est, par exemple, du Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) ou un oxyde métallique tel qu'un oxyde de molybdène, un oxyde de vanadium ou un oxyde de tungstène.

Une couche de type N est, par exemple, un oxyde métallique tel que l'oxyde de zinc (ZnO), de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium aussi appelé AZO (ZnO :Al), l'oxyde de titane (TiO₂) ou l'oxyde d'étain (SnO₂).

La couche active 114 absorbe les photons et génère les charges libres.

Dans un mode de réalisation particulier, la cellule photovoltaïque est une cellule organique : la couche active 114 est une couche organique. Il peut s'agir, par exemple, d'une hétérojonction entre un polymère donneur et une molécule acceptrice. Pour les polymères donneurs, on peut citer par exemple le poly(3-hexyl)thiophène : (P3HT), le poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MDMO-PPV), ou le poly[N-9'-heptadecanyle-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT). Un exemple de molécule acceptrice est le [6,6]-phényl-C₆₁-butyrate de méthyle.

Dans un autre mode de réalisation, la cellule photovoltaïque est une cellule pérovskite : la couche active 114 contient au moins un matériau pérovskite de formule générale ABX₃

avec A représentant un ou plusieurs cations, tel qu'un ammonium, comme le méthylammonium ou le formamidinium, ou encore un cation métallique, comme le césium ou le rubidium ;

B représentant un métal comme Pb, Sn, Ag ou un de leurs mélanges;

5 et X représentant un ou plusieurs anions halogénures.

Plus particulièrement, le matériau pérovskite peut avoir pour formule particulière $\text{H}_2\text{NCHNH}_2\text{PbX}_3$ ou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ avec X un halogène. Il peut s'agir par exemple de iodure de plomb méthylammonium $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

10 Comme représenté sur les figures 1 à 5, le substrat 100 est recouvert par une seconde couche 116 en matériau d'un second type de conductivité, opposé au premier type de conductivité. Cette couche 116 est également appelée seconde couche d'interface. Elle forme l'émetteur de la cellule photovoltaïque. Par exemple, si la première couche 112 en matériau est de type P, la seconde couche 116 est de type N.

15 Comme représenté sur la figure 1, le substrat 100 comprend, en outre, une pluralité de trous borgnes 200. Les trous borgnes 200 sont aussi appelés vias. Les trous borgnes sont formés d'une ouverture 202, d'un fond 204 et d'une paroi latérale 206. L'ouverture 202 est disposée au niveau de la seconde face 104. La première électrode 106 définit le fond 204 des trous borgnes 200. Ainsi, les trous borgnes 200 sont disposés de manière à mettre à jour la première électrode 106. Il est alors possible de
20 réaliser une prise de contact sur la première électrode 106 depuis la seconde face 104 du substrat 100. La seconde couche 116 en matériau d'un second type de conductivité remplit au moins partiellement les trous borgnes 200 de manière à prendre contact avec la première électrode 106. L'émetteur 116 de la cellule est ainsi formé d'une couche mince recouvrant la seconde face principale 104 du substrat 100 et de portions
25 longitudinales de matériau disposées dans les trous borgnes 200 du substrat 100.

Les figures 2 à 6 représentent un seul trou borgne pour plus de lisibilité. Comme représenté sur la figure 2, la paroi latérale 206 s'étend parallèlement à l'axe du trou AA'.

Selon une variante représentée sur la figure 3, le fond 204 du trou 200 ne coïncide pas exactement avec la surface de la première électrode 106. Une partie de la paroi latérale 206 du trou est alors formée du matériau de la première électrode 106.

Chaque trou borgne 200 a un diamètre allant de 10 μ m à 500 μ m, et de préférence allant de 20 μ m à 100 μ m. Avantageusement, les trous 200 sont régulièrement espacés les uns des autres. La taille et la répartition des trous borgnes 200 seront choisies selon un compromis entre la conductivité des couches, la proportion de surface du dispositif occupée par la surface active, et éventuellement l'aspect esthétique du dispositif (homogénéité de coloration).

La section des trous 200 dans un plan parallèle aux faces principales 102, 104 du substrat 100 est, préférentiellement, circulaire. Selon d'autres modes de réalisation, elle pourrait être triangulaire, en carré, en étoile ou toute autre forme polygonale régulière ou non. La surface de la section des trous au niveau de la première face principale peut être identique ou différente de celle de la surface de la section des trous au niveau de la seconde face principale.

La cellule photovoltaïque comporte, en outre, une couche d'isolation électriquement isolante 300 protégeant au moins partiellement l'empilement du substrat 100 de la vapeur d'eau et de l'oxygène.

La couche d'isolation tapisse la paroi latérale 206 du trou borgne 200. Par tapisse la paroi latérale 206 du trou borgne 200, on entend que la couche d'isolation 300 recouvre et est en contact avec la paroi latérale 206 du trou borgne 200. Elle ne présente pas de discontinuité au niveau de la paroi 206. Autrement dit, la couche d'isolation 300 est en contact avec les différentes couches de l'empilement du substrat 100, hormis la première électrode 106 qui forme le fond du trou 204.

La couche d'isolation électriquement isolante 300 présente une mobilité inférieure à 1cm²/V.s. Ce type de revêtement permet de limiter les fuites de courant en isolant la couche 116 des couches 112 et 110.

Elle a, de préférence, une épaisseur conforme.

La couche d'isolation 300 est, par exemple, en alumine et elle a une épaisseur supérieure ou égale à 5nm, de préférence allant de 5nm à 100nm. Elle permet

d'éviter les contacts électriques entre l'émetteur 116 et la première couche d'interface 112 et l'électrode 110. Les performances de la cellule photovoltaïque sont ainsi améliorées. La couche d'isolation 300 tapisse uniquement la paroi latérale 206 du trou borgne 200. Elle ne recouvre pas le fond 204 du trou pour permettre un contact

5 électrique entre l'émetteur 116 et la première électrode 106 (figures 1 à 3).

Selon un autre mode de réalisation, représenté aux figures 4 et 5, la couche d'isolation 300 est en alumine et elle a une épaisseur inférieure à 5nm, de préférence comprise entre 1nm et 2nm, afin de permettre le transport des charges, par effet tunnel, à travers son épaisseur. Dans ce mode de réalisation, la couche d'isolation

10 300 peut recouvrir le fond 204 des trous 200 (figure 4).

Comme représenté sur la figure 5, la couche d'isolation peut recouvrir le fond 204 des trous 200 et la couche active 114.

Selon un mode de réalisation particulier, représenté à la figure 6, la couche d'isolation 300 présente un gradient de conductivité dans un plan perpendiculaire à son épaisseur, de manière à être, à la fois, électriquement isolante et en un matériau d'un second type de conductivité, opposé au premier type de conductivité. Elle recouvre la couche active 114. En plus de son rôle d'isolation, la couche 300 remplit le rôle de couche d'interface, de type N ou de type P, ce qui réduit le temps de fabrication des cellules et leur coût. La partie électriquement isolante a, par exemple, une épaisseur

15 20 inférieure à 5nm pour permettre le transport des charges par effet tunnel.

La couche d'isolation peut, également, être sous la forme d'un bicouche matériau électriquement isolant/matériau d'un second type de conductivité. Elle peut également être sous la forme d'un tricouche matériau électriquement isolant/matériau d'un second type de conductivité/matériau ayant des propriétés barrière.

Dans ce mode de réalisation, la couche d'isolation 300 recouvre le fond 204 du trou 200 et est en contact avec la première électrode 106.

La couche d'isolation 300 aura, dans ce mode de réalisation, avantageusement, les propriétés suivantes : conductivité électrique pour transporter les charges, transparence pour laisser passer le rayonnement solaire. Eventuellement, la

couche d'isolation 300 peut filtrer les UV. Le niveau d'énergie sera choisi en de la conductivité recherchée (type N ou type P).

Préférentiellement, dans le cas d'une couche de type P, la couche d'isolation 300 est de l'oxyde de tungstène WO_3 .

5 Préférentiellement, dans le cas d'une couche de type N, la couche d'isolation 300 est une couche de TiO_2 ou une couche de ZnO .

Les oxydes peuvent être dopés. Une couche d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium $ZnO:Al$ (AZO) peut être utilisée pour former une couche de type N.

10 Une couche d'isolation 300 avec un gradient de densité et/ou un gradient de dopant sera, avantageusement, choisie de manière à répondre à plusieurs des critères recherchés. Le gradient se situe dans un plan perpendiculaire à l'épaisseur de la couche d'isolation. Par exemple, au début de dépôt, la couche d'isolation 300 présente des propriétés d'isolation puis elle présentera une meilleure conductivité électrique pour transporter les charges, et finalement en fin de dépôt la couche sera plus
15 dense, répondant aux critères de couches barrières. Le matériau formant la couche d'isolation 300 est différent des matériaux formant les couches de l'empilement du substrat 100.

L'invention concerne, en outre, un procédé de réalisation d'une cellule photovoltaïque organique ou pérovskite comportant au moins les étapes de :

20 a) réaliser un substrat 100 comportant une première face principale 102 et une seconde face principale 104 parallèles l'une par rapport à l'autre,

le substrat 100 comprenant depuis la première face principale 102 vers la seconde face principale 104 un empilement comprenant, et de préférence constitué par :

- 25
- une première électrode 106,
 - une couche électriquement isolante 108,
 - une seconde électrode 110,
 - une première couche en matériau d'un premier type de conductivité 112, et
 - 30 - une couche active 114,

b) réaliser une pluralité de trous borgnes 200 dans le substrat, chaque trou borgne 200 étant formé d'une ouverture 202, d'un fond 204 et d'une paroi latérale 206, l'ouverture 202 étant disposée au niveau de la seconde face 104, la première électrode 106 définissant le fond du trou borgne 200,

5 c) déposer une couche d'isolation 300, de préférence conforme, sur la paroi latérale 206 et sur le fond 204 du trou borgne 200 par dépôt de couche atomique.

L'étape a) peut être réalisée par dépôts successifs des différentes couches à température ambiante ou modérée. Par température ambiante, on entend une température de 20-25°C, et par température modérée, on entend une température
10 supérieure à 25°C et pouvant aller jusqu'à 70°C. L'empilement peut être soumis à une étape de recuit. Par exemple, pour former la couche active 114 d'une cellule solaire organique, une solution de P3HT :PCBM peut être déposée par dépôt à la tournette. Un recuit à une température de 100-150°C pendant quelques minutes peut être réalisé pour sécher la couche active.

15 Lors de l'étape b), les trous 200 sont, préférentiellement, réalisés par ablation laser ou gravure mécanique. Selon des variantes, ils pourraient être réalisés par gravure chimique ou plasma.

Lors de l'étape c), la couche d'isolation 300 est, de préférence, déposée par dépôt de couche atomique (ALD pour « Atomic Layer Deposition »), pour obtenir un
20 dépôt conforme sur les parois 206 des vias 200. La couche d'isolation peut également être déposée par dépôt de couche atomique assisté par plasma (ou PE-ALD pour « plasma enhanced ALD »).

Selon une autre alternative, la couche d'isolation 300 peut être déposée par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (ou PECVD pour « Plasma-
25 Enhanced Chemical Vapor Deposition » en anglais).

On peut également obtenir des couches conformes par le procédé i-CVD ou FA-CVD (« initiated CVD » ou « Filament Assisted CVD »).

Le procédé peut comprendre une étape d), successivement à l'étape c) dans laquelle une seconde couche en matériau d'un second type de conductivité 116,
30 opposé au premier type de conductivité, est déposée sur le substrat, la seconde couche

en matériau d'un second type de conductivité remplissant au moins partiellement les trous borgnes 200 de manière à prendre contact avec la seconde électrode 106.

Entre l'étape c) et l'étape d), le procédé peut comprendre une étape additionnelle dans laquelle la partie de la couche d'isolation 300 recouvrant le fond 204 des trous 200 est gravée, de manière à rendre accessible la première électrode 106. Elle est, par exemple, gravée avec un laser, ou encore par gravure chimique.

Dans un mode de réalisation, la couche d'isolation 300 est déposée sur le fond 204 et les parois 206 des trous 200 ainsi que sur la couche active 114. La partie de la couche d'isolation 300 recouvrant la couche active 114 peut être retirée par gravure ou polissage.

Le procédé comporte une étape ultérieure dans laquelle la cellule photovoltaïque est encapsulée, par exemple par laminage de films barrières aux gaz maintenus sur la cellule photovoltaïque au moyen d'un film d'EVA. Le film barrière peut être placé de part et d'autre des deux faces de la cellule ou uniquement sur la face avant 104, la face arrière 102 étant constituée d'un métal d'un seul tenant (pas de trous donc pas de perméation). Les techniques d'encapsulation étant bien connues de l'homme du métier, elles ne seront pas détaillées ici.

De manière illustrative et non limitative, une cellule photovoltaïque de type NIP peut être réalisée selon les étapes suivantes :

- formation d'un empilement comprenant deux électrodes métalliques 106, 110 séparées par une couche électriquement isolante 108, par exemple, il peut s'agir d'argent et de chrome d'épaisseur 200 nm sur du PET d'épaisseur 150 µm,
- formation d'une couche de type N 112, par exemple du ZnO d'épaisseur 50 nm, sur l'électrode supérieure 110, éventuellement suivi d'un recuit,
- formation d'une couche active 114 (par exemple P3HT:PCBM d'épaisseur 200 nm ou perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ de 300 nm) sur la couche de type N 112,
- gravure laser à travers la couche active 114, la couche de type N 112, l'électrode supérieure 110 et la couche électriquement isolante 108 de manière à former des vias 200 et rendre accessible l'électrode inférieure 106,
- dépôt d'une couche d'alumine 300 de 5nm par ALD,

- formation de la couche de type P 116, par exemple par dépôt en voie liquide d'une solution de PEDOT :PSS, ou par dépôt par ALD d'une couche de WO₃ dopé ou non dopé, puis recuit

- encapsulation, par exemple par lamination d'un film barrière aux gaz et d'un encapsulant en face avant.

De manière illustrative et non limitative, une cellule photovoltaïque de type PIN peut être réalisée selon les étapes suivantes :

- formation d'un empilement comprenant deux électrodes métalliques 106, 110 séparées par une couche électriquement isolante 108, par exemple argent et chrome d'épaisseur 200 nm sur du PET d'épaisseur 150 µm

- formation d'une couche de type P 112 (par exemple 100 nm de PEDOT-PSS) sur l'électrode supérieure 110, éventuellement suivi d'un recuit,

- formation d'une couche active 114 (par exemple P3HT :PCBM d'épaisseur 200 nm ou perovskite CH₃NH₃PbI₃ de 300 nm) sur la couche de type P 112,

- gravure laser à travers la couche active 114, la couche de type P 112, l'électrode supérieure 110 et la couche électriquement isolante 108 de manière à former des vias 200 et rendre accessible l'électrode inférieure 106,

- dépôts successifs par ALD d'une couche de 20 nm de ZnO :Al puis d'une couche de 20 nm de ZnO dense pour former une couche de séparation 300 ayant les propriétés d'une couche de type N.

REVENDICATIONS

1. Cellule photovoltaïque organique ou pérovskite comprenant un substrat (100) muni d'une première face principale (102) et d'une seconde face principale (104) parallèles l'une par rapport à l'autre,

le substrat (100) comprenant depuis la première face principale (102) vers la seconde face principale (104) un empilement formé de :

- une première électrode (106),
- une couche électriquement isolante (108),
- une seconde électrode (110),
- une première couche en matériau d'un premier type de conductivité (112), et
- une couche active (114),

le substrat (100) comprenant une pluralité de trous borgnes (200), chaque trou borgne (200) étant formé d'une ouverture (202), d'un fond (204) et d'une paroi latérale (206), l'ouverture (202) étant disposée au niveau de la seconde face (104), la première électrode (106) définissant le fond des trous borgnes (200),

caractérisée en ce que la cellule photovoltaïque comporte, en outre, une couche d'isolation (300) électriquement isolante tapissant la paroi latérale des trous borgnes (200).

2. Cellule photovoltaïque selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche d'isolation (300) a une épaisseur conforme.

3. Cellule photovoltaïque selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la couche d'isolation (300) est en alumine ou en silice et en ce qu'elle a une épaisseur supérieure ou égale à 5nm, de préférence allant de 5 nm à 25 nm.

4. Cellule photovoltaïque selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la couche d'isolation (300) est en alumine ou en silice et en ce qu'elle a une épaisseur strictement inférieure à 5nm, de préférence comprise entre 1nm et 5nm.

5

5. Cellule photovoltaïque selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la couche d'isolation (300) recouvre le fond des trous (204).

10

6. Cellule photovoltaïque selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le substrat (100) est recouvert par une seconde couche en matériau d'un second type de conductivité (116), opposé au premier type de conductivité, la seconde couche en matériau d'un second type de conductivité (116) remplissant au moins partiellement les trous borgnes (200) de manière à prendre contact avec la première électrode (106).

15

20

7. Cellule photovoltaïque selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la couche d'isolation (300) est en contact avec la première électrode (106) et en ce qu'elle présente un gradient de conductivité électrique, dans un plan perpendiculaire à l'épaisseur de la couche d'isolation (300), la surface interne de la couche d'isolation en contact avec la paroi latérale (206) du trou borgne (200) étant en un matériau électriquement isolant et la surface externe, opposée à la surface interne, étant en un matériau d'un second type de conductivité, opposé au premier type de conductivité.

25

8. Cellule photovoltaïque selon la revendication 7, caractérisée en ce que le matériau d'un second type de conductivité est du TiO_2 , du WO_3 dopé ou non dopé, du ZnO ou du ZnO :Al.

9. Cellule photovoltaïque selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la couche d'isolation (300) présente un gradient de densité et/ou un gradient de dopant, dans un plan perpendiculaire à l'épaisseur de la couche d'isolation (300).

5

10. Cellule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la couche d'isolation (300) recouvre la couche active (114).

11. Procédé de réalisation d'une cellule photovoltaïque organique ou pérovskite, comportant au moins les étapes de :

10

a) réalisation d'un substrat (100) comportant une première face principale (102) et une seconde face principale (104) parallèles l'une par rapport à l'autre, le substrat (100) comprenant depuis la première face principale (102) vers la seconde face principale (104) un empilement comprenant :

15

- une première électrode (106),
- une couche électriquement isolante (108),
- une seconde électrode (110),
- une première couche en matériau d'un premier type de conductivité

(112), et

20

- une couche active (114),

b) réalisation d'une pluralité de trous borgnes (200), chaque trou borgne (200) étant formé d'une ouverture (202), d'un fond (204) et d'une paroi latérale (206), l'ouverture (202) étant disposée au niveau de la seconde face (104), la première électrode (106) définissant le fond des trous borgnes (200),

25

c) dépôt d'une couche d'isolation (300) électriquement isolante sur la paroi latérale (206) et sur le fond (204) des trous borgnes (200).

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la couche d'isolation (300) électriquement isolante est formée par dépôt de couche atomique.

30

13. Procédé selon l'une des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que le procédé comprend une étape d) dans laquelle une seconde couche en matériau d'un second type de conductivité (116), opposé au premier type de conductivité, est déposée sur le substrat (100), la seconde couche en matériau d'un second type de conductivité (116) remplissant au moins partiellement les trous borgnes (200) de manière à prendre contact avec la seconde électrode (106).

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que, entre l'étape c) et l'étape d), le procédé comprend une étape additionnelle dans laquelle la partie de la couche d'isolation (300) recouvrant le fond (204) des trous est gravée, de manière à rendre accessible la première électrode (106).

15. Procédé selon l'une des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que la couche d'isolation (300) présente un gradient de conductivité électrique, dans un plan perpendiculaire à l'épaisseur de la couche d'isolation (300), la surface interne de la couche d'isolation (300) en contact avec la paroi latérale (206) du trou borgne (200) étant en un matériau électriquement isolant et la surface externe, opposée à la surface interne, étant en un matériau d'un second type de conductivité, opposé au premier type de conductivité.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisé en ce qu'il comporte une étape ultérieure dans laquelle la cellule photovoltaïque est encapsulée.

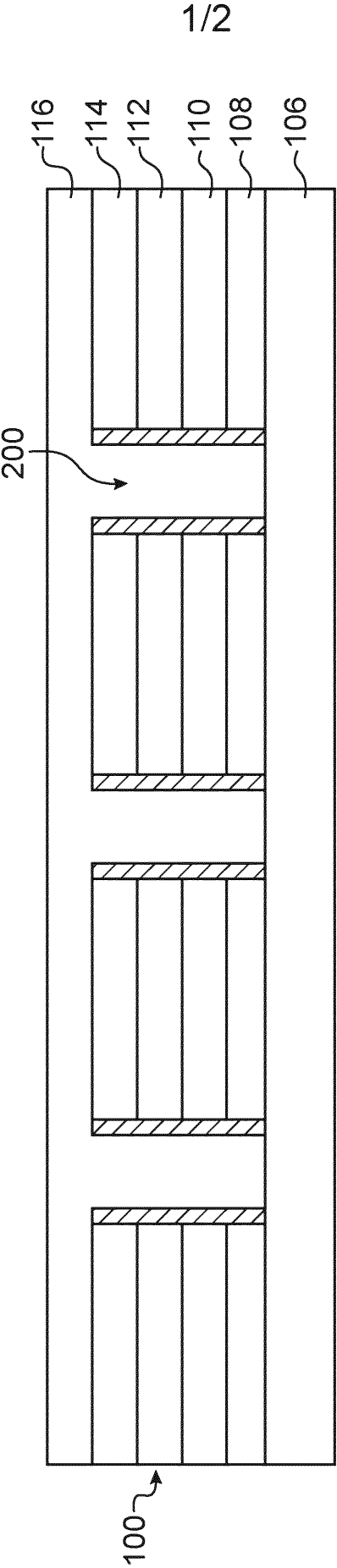
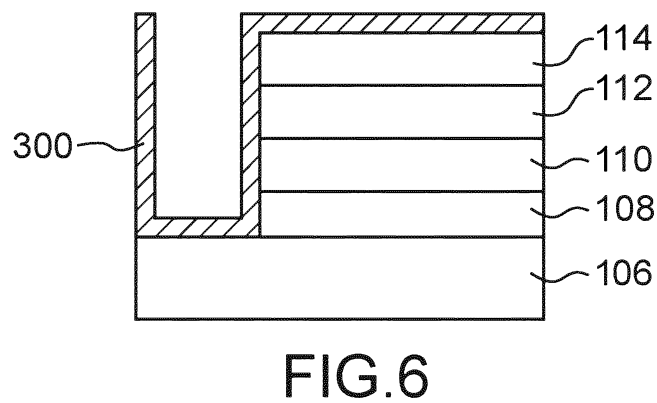
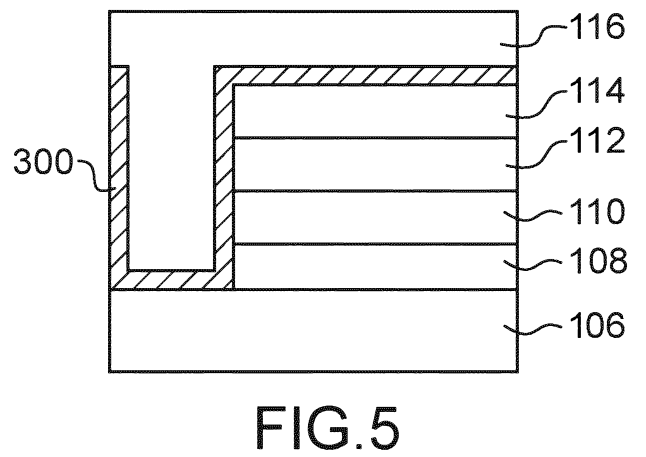
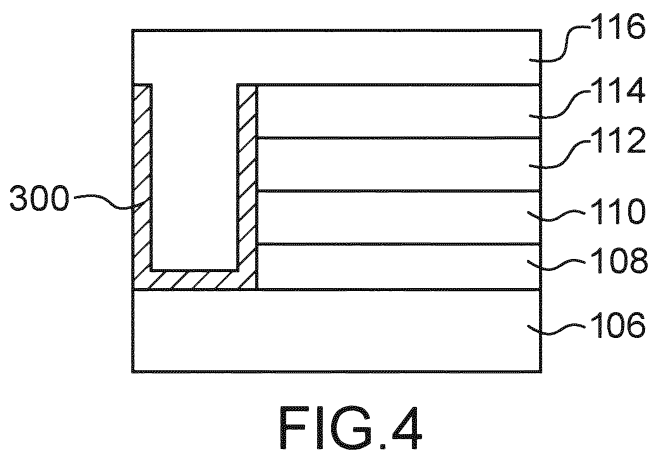
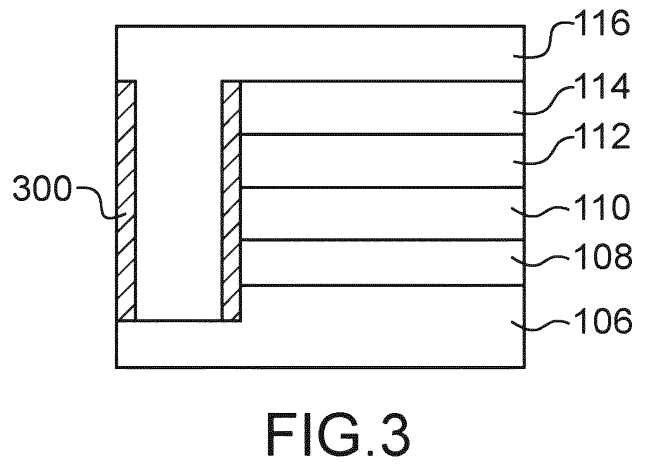
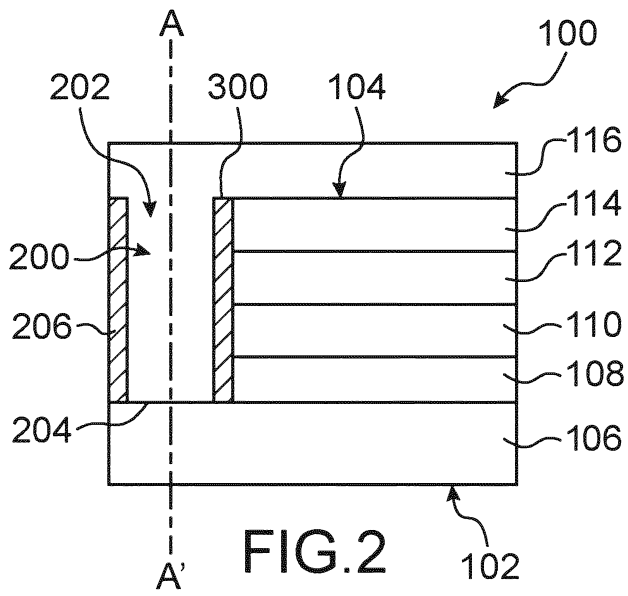


FIG.1



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

WO 2013/038540 A1 (TOYOTA MOTOR EAST JAPAN INC [JP]; NAGAKUSA YOSHITAKA [JP]) 21 mars 2013 (2013-03-21)

WO 95/27314 A1 (PACIFIC SOLAR PTY LTD [AU]; WENHAM STUART ROSS [AU]; GREEN MARTIN ANDR) 12 octobre 1995 (1995-10-12)

WO 2016/105186 A1 (STICHTING ENERGIE [NL]) 30 juin 2016 (2016-06-30)

BURGERS A R ET AL: "Metallisation patterns for interconnection through holes", SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CE, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 65, no. 1-4, 1 janvier 2001 (2001-01-01), pages 347-353, XP004217137, ISSN: 0927-0248, DOI: 10.1016/S0927-0248(00)00112-4

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT