

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 947 953

②1 N° d'enregistrement national :

09 05617

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 L 31/042** (2006.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.11.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.01.11 Bulletin 11/02.

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 :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement public à caractère industriel et
commercial — FR.

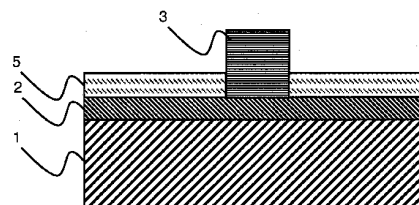
⑦2 Inventeur(s) : DESRUES THIBAUT et MUNOZ
MARIA DELFINA.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMI-
QUE Etablissement public à caractère industriel et com-
mercial.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET HECKE.

⑤4 CELLULE PHOTOVOLTAIQUE AMELIOREE ET PROCEDE DE REALISATION.

⑤7 La cellule photovoltaïque comporte successivement un substrat (1) de support, une couche électriquement conductrice (2), une couche électriquement isolante (5) et un collecteur de courant (3). La couche électriquement isolante (5) et la couche électriquement conductrice (2) forment un empilement transparent au rayonnement lumineux. Le collecteur de courant (3) et la couche électriquement isolante (5) sont disposées de manière complémentaire. Le collecteur de courant (3) est formé par dépôt électrochimique depuis la zone libre de la couche transparente électriquement conductrice (2).



FR 2 947 953 - A1



Cellule photovoltaïque améliorée et procédé de réalisation

5 Domaine technique de l'invention

L'invention est relative à une cellule photovoltaïque comportant successivement un substrat de support, une couche électriquement conductrice et un collecteur de courant.

10

L'invention est également relative à un procédé de réalisation d'une cellule photovoltaïque.

État de la technique

15

Dans le domaine des cellules photovoltaïques, la recherche se focalise principalement sur l'amélioration du rendement de conversion de la cellule et sur la simplification de son procédé de réalisation.

20

De manière conventionnelle, une cellule photovoltaïque est formée par une diode, par exemple, une jonction de type p/n réalisée dans un matériau semi-conducteur tel que le silicium. La diode comporte alors une zone dopée par une impureté de type p, par exemple du bore, qui est en contact avec une zone dopée par une impureté de type n, par exemple du phosphore. La photodiode peut donc être réalisée simplement par la formation d'une zone dopée de type n au sein d'un substrat de type p.

25

Une fois la jonction réalisée, il est nécessaire de former des collecteurs de courant qui permettent d'utiliser le courant généré, hors de la cellule photovoltaïque.

30

Le document de Roca et al. (« Process development of amorphous silicon/crystalline silicon solar cells », Solar Energy Materials and Solar Cells 48 (1997) 15-24) décrit une architecture particulière de cellule photovoltaïque. Comme illustré à la figure 1, la cellule solaire comporte une jonction photovoltaïque formée dans un substrat 1. Le substrat 1 est recouvert par un oxyde transparent conducteur 2. Des collecteurs de courant 3 sont ensuite formés par dépôt électrochimique au moyen d'un masque sacrificiel 4 en résine depuis les zones libres de l'oxyde transparent conducteur 2. Cette architecture présente certains avantages mais elle est relativement longue à mettre en œuvre et elle présente des risques de mauvais rendement de fabrication.

Objet de l'invention

15

L'invention a pour objet une cellule photovoltaïque qui un bon rendement de conversion avec un procédé de fabrication rapide et fiable.

20

Le dispositif selon l'invention est caractérisé en ce qu'une couche électriquement isolante est disposée sur la couche électriquement conductrice.

25

L'invention a également pour objet un procédé de réalisation d'une cellule photovoltaïque qui soit robuste, facile à mettre en œuvre et qui comporte un nombre réduit d'étapes technologiques.

30

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comporte, sur un substrat de support :

- la formation d'une couche transparente électriquement conductrice,
- la formation d'une couche transparente électriquement isolante,

- la structuration de la couche transparente électriquement isolante pour laisser libre une zone de la couche transparente électriquement conductrice,
- la formation d'un collecteur de courant par dépôt électrochimique depuis la zone de la couche transparente électriquement conductrice.

Description sommaire des dessins

10

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

15

- la figure 1 représente, de manière schématique, en coupe, une cellule photovoltaïque en cours d'élaboration selon l'art antérieur,
- la figure 2 représente, de manière schématique, en coupe, une cellule photovoltaïque selon l'invention,
- les figures 3 et 4, représentent, de manière schématique, en coupe, des étapes de réalisation d'une cellule photovoltaïque suivant un procédé selon l'invention.

20

25

Description d'un mode de réalisation préférentiel de l'invention

30

Comme illustré à la figure 2, la cellule photovoltaïque comprend un substrat 1 de support qui est recouvert par une couche électriquement conductrice 2. La couche électriquement conductrice 2 est recouverte par une couche électriquement isolante 5 et au moins un collecteur de courant 3. La couche électriquement isolante 5 comporte au moins une zone vide pour permettre la

connexion électrique entre le collecteur de courant 3 et la couche électriquement conductrice 2. Ainsi, la couche électriquement isolante 5 et le collecteur de courant sont disposés sur la couche électriquement conductrice 2. Le collecteur de courant 3 peut être disposé directement sur la couche électriquement conductrice 2 ou par l'intermédiaire d'un matériau électriquement conducteur 6.

La couche électriquement isolante 5 permet de protéger la couche électriquement conductrice 2 de l'environnement extérieur. De cette manière, la dégradation dans le temps de la cellule photovoltaïque est réduite, notamment liée au vieillissement de la couche électriquement conductrice.

La jonction photovoltaïque de la cellule est disposée dans le substrat 1 de support. La jonction photovoltaïque est réalisée par toute jonction adaptée, par exemple, par une jonction de type P/N formée dans un matériau cristallin (polycristallin ou monocristallin) ou par une jonction entre un matériau cristallin et un matériau amorphe. La jonction photovoltaïque est par exemple en silicium ou en tout autre matériau adapté, par exemple une jonction comme CdS/CdTe ou à base de matériaux organique comme PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)). Le substrat de support est par exemple en silicium cristallin ou en tout autre matériau adapté.

Dans une variante de réalisation privilégiée, le collecteur de courant 3 occupe au moins toute la zone vide associée de la couche électriquement isolante 5. Ainsi, le collecteur de courant 3 et la couche électriquement isolante 5 sont formés sur la couche électriquement conductrice 2 et de manière complémentaire de sorte que la couche électriquement conductrice 2 n'est pas en contact avec le milieu extérieur. Ainsi, il ne peut y avoir le dépôt ou la stagnation d'un matériau parasite dans la zone vide de la couche électriquement isolante et non rebouchée par le collecteur de courant. La

cuvette ainsi formée serait alors une zone privilégiée pour des réactions parasites comme par exemple pour la corrosion différentielle du collecteur de courant.

- 5 De manière encore plus avantageuse, les dimensions de la zone libre et du collecteur associé sont identiques ou sensiblement identiques de manière à optimiser la surface de la cellule photovoltaïque. La surface ouverte dans la couche électriquement conductrice et recouverte par le collecteur de courant limite la quantité de courant qui peut être extrait par le collecteur de courant.
- 10 Il n'est donc pas utile d'avoir un collecteur de courant plus large dans sa partie supérieure et qui a pour effet de réduire la surface effective de collection du rayonnement lumineux.

- 15 La couche électriquement conductrice 2 et la couche électriquement isolante 5 doivent être traversées par le rayonnement lumineux pour que la cellule photovoltaïque délivre du courant. L'ensemble formé par les couches électriquement isolante 5 et électriquement conductrice 2 ne doit donc pas empêcher le rayonnement lumineux d'atteindre la jonction photovoltaïque. La transmission effectif du rayonnement lumineux doit être la plus élevée possible, de préférence supérieur ou égal à 80%. La couche électriquement
- 20 isolante 5 et la couche électriquement conductrice 2 doivent séparément avoir des propriétés de transparence au rayonnement lumineux incidents, mais elles doivent surtout conserver ces propriétés lors de leur combinaison. Les couches électriquement isolante 5 et électriquement conductrice 2 sont
- 25 donc transparentes seules et en combinaison. Pour les couches électriquement isolante 5 et électriquement conductrice 2, le coefficient d'absorption doit être inférieur à 0,5 sur la majorité du spectre solaire (300-1200nm).

- 30 La couche électriquement conductrice 2 est typiquement un oxyde transparent conducteur. La couche électriquement conductrice 2 permet le

passage du courant depuis la jonction photovoltaïque vers le collecteur de courant 3 mais elle ne participe pas à l'effet photovoltaïque. La couche électriquement conductrice 2 est, par exemple, un oxyde d'indium-étain ou un oxyde de zinc dopé à l'aluminium.

5

Dans une autre variante de réalisation qui peut être combinée aux précédentes, les deux couches 2 et 5 doivent former une couche antireflet afin de permettre un meilleur confinement du rayonnement lumineux dans la cellule photovoltaïque et ainsi un rendement de conversion amélioré. Pour obtenir le confinement recherché, l'indice de réfraction des différentes couches traversées par le rayonnement lumineux doit être croissant. Ainsi, il faut l'indice de réfraction de la couche électriquement isolante 5 soit inférieur à l'indice de la couche électriquement conductrice 2 qui doit avoir elle même un indice inférieur à celui du substrat.

15

Dans la majorité des cas, les contraintes optiques de la cellule sont affectées à la couche électriquement isolante 5 car la couche électriquement conductrice 2 présente un très bon coefficient de transmission de la lumière. Il faut cependant tenir compte de l'interaction optique entre les deux couches. De ce fait, la couche électriquement isolante 5 est réalisée dans un matériau qui présente un coefficient d'absorption k inférieur ou égal à 0,5. L'épaisseur de la couche électriquement isolante 5 dépend de son indice de réfraction et de la proportion de rayonnement lumineux qui doit arriver à la jonction photovoltaïque. Afin d'obtenir un bon effet antireflet, la couche électriquement isolante présente un indice de réfraction n compris entre 1,5 et 2,5 (pour une longueur d'onde égale à 630nm) pour un substrat en silicium en CdS/CdTe ou en matériau organique.

25

Dans le cas où la couche électriquement conductrice 2 est un oxyde transparent conducteur avec une épaisseur comprise entre 60 et 100nm, la couche électriquement isolante 5 est réalisée dans un matériau qui présente

30

un coefficient d'absorption k inférieur ou égale à 0,5, un indice de réfraction n compris entre 1,5 et 2,5 (pour une longueur d'onde égale à 630nm) et l'épaisseur de la couche électriquement isolante est alors avantageusement comprise entre 10 et 100nm.

5

Le matériau de la couche électriquement isolante 5 est, par exemple, un oxyde de silicium, un nitrure de silicium ou un matériau de type a-SiC:H stœchiométrique ou non. Le matériau de la couche électriquement isolante 5 peut également être un empilement ou un mélange de ces derniers matériaux. De manière préférentielle, si la couche électriquement isolante 5 est un matériau à base de silicium, comme des oxydes ou nitrures de silicium ou un matériau de type a-SiC:H, le matériau est non stœchiométrique et présente une plus forte concentration en atomes de silicium.

15 Afin que la cellule photovoltaïque puisse être mise en œuvre au moyen d'un procédé de réalisation robuste, facile à mettre en œuvre et qui assure des cadences compatibles avec une réalisation industrielle, il est avantageux de former le collecteur de courant 3 par dépôt électrochimique. Cependant, ce mode de réalisation implique des contraintes supplémentaires au niveau de la structure à réaliser.

20 Comme expliquée précédemment, la couche électriquement isolante 5 est structurée afin de présenter au moins une zone vide. Cette zone vide qui laisse libre une partie de la couche électriquement conductrice 2 est alors utilisée comme masque de croissance pour former le collecteur de courant 3 par dépôt électrochimique. L'épaisseur de la couche électriquement isolante 5 doit donc être suffisante pour obtenir une couche continue et suffisamment résistive. La couche électriquement isolante 5 est réalisée dans un matériau qui présente avantageusement une conductivité inférieure à $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$, afin

25

30 de privilégier le dépôt électrolytique du matériau 3 localement dans les ouvertures.

Cependant, comme la couche électriquement isolante est conservée dans la cellule photovoltaïque finale, elle ne doit pas être trop épaisse ni trop absorbante de manière à ne pas à limiter la quantité de rayonnement lumineux qui entre dans la cellule photovoltaïque. Il est donc nécessaire de trouver un compromis au niveau de la couche électriquement isolante 5 entre ses caractéristiques optiques et ses caractéristiques électriques. De manière préférentielle, si la couche électriquement isolante 5 est un matériau à base de silicium, comme des oxydes ou nitrures de silicium ou un matériau de type a-SiC:H, le matériau est non stœchiométrique et présente une plus forte concentration en atomes de silicium.

Il a été observé que ces matériaux riches en silicium montrent une absorption plus importante du rayonnement lumineux que les matériaux plus pauvres en silicium, mais les matériaux riches en silicium présentent des caractéristiques électriques plus favorables. Il est donc nécessaire de réduire l'épaisseur de matériau déposé afin de limiter l'absorption du rayonnement lumineux.

Un tel matériau est typiquement obtenu au moyen d'un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Avantagusement, le dépôt est réalisé à une température inférieure à 200°C afin d'obtenir des matériaux isolants qui sont moins denses et moins conducteurs de courant que ceux réalisés à de plus hautes températures. On peut également utiliser les techniques de dépôt de couches atomiques assistées ou non par plasma (ALD, PEALD). Il est aussi possible de déposer des matériaux comme Al_2O_3 , TiO_x , le choix est réalisé selon la structure et les contraintes optiques présentes.

Dans un mode de réalisation particulier, la cellule photovoltaïque est formée de la manière suivante. Comme illustré à la figure 3, le substrat 1 de support est recouvert par la couche électriquement conductrice 2. La couche

électriquement conductrice est déposée par toute technique adaptée, c'est par exemple une couche d'oxyde d'indium-étain ou une couche de type ZnO dopée déposée par pulvérisation. Cette couche électriquement conductrice 2 est recouverte par la couche électriquement isolante 5. La couche électriquement isolante 5 est, par exemple, une couche en nitrure de silicium déposée par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma de 10nm d'épaisseur. Les conditions d'un tel dépôt sont par exemple, une fréquence de plasma de 13,56Mhz, une température de dépôt de 200°C, une puissance de plasma de 122mW.cm⁻², une pression de travail de 1700mTorr, une distance entre les électrodes égale à 1mm, un flux de silane égale à 648 sccm, un flux d'ammoniac égale à 5,2 sccm sans dilution avec de l'hydrogène. La couche électriquement isolante 5 est ensuite structurée afin de présenter au moins une zone vide qui laisse libre une portion de la couche électriquement conductrice 2 disposée en dessous.

Comme illustré à la figure 4, une fois la ou les zones vides formées, le substrat 1 est soumis à une étape de dépôt électrochimique afin de former le ou les collecteurs de courant 3. Un collecteur de courant 3 ne croît qu'à partir d'une zone découverte de la couche électriquement conductrice. De manière classique, pour obtenir une croissance, la couche électriquement conductrice est soumise à une différence de potentiels selon les conditions opératoires du dépôt électrochimique.

Dans les cas où la conductivité de la couche électriquement conductrice 2 n'est pas assez importante, il est avantageux de former une couche d'initiation 6 sur la portion libre de la couche électriquement conductrice 2 afin de favoriser la croissance lors du dépôt électrochimique. La couche d'initiation 6 est, par exemple en argent. Cette couche d'initiation 6 peut être déposée, par exemple, par sérigraphie ou jet d'encre. Cette couche d'initiation 6 peut être formée avant ou après le dépôt de la couche électriquement isolante 5, avantageusement avant le dépôt de la couche

électriquement isolante pour que la couche électriquement isolante serve de masque lors de la croissance.

5 La zone vide dans la couche électriquement isolante 5 peut être formée par toute technique adaptée, par exemple, au moyen d'une étape de photolithographie suivie d'une gravure ou par une étape de sérigraphie de pâte gravante ou au moyen d'une gravure par un rayonnement laser. A titre d'exemple, si la couche électriquement isolante 5 est une couche de nitrure de silicium, le rayonnement laser présente un courant de 23,5A, une
10 fréquence de pulsation de 60kHz, une vitesse de faisceau égale à 3m.s^{-1} et un recouvrement de 98% entre deux pulsations. Le laser utilisé est typiquement un laser de type YAG 1064nm.

15 Il est également envisageable de former le collecteur de courant par d'autres techniques, par exemple par les techniques à décollement ou par photolithographie et gravure, une fois la couche électriquement isolante structurée.

Revendications

- 5 1. Cellule photovoltaïque comportant successivement un substrat (1) de support, une couche électriquement conductrice (2) et un collecteur de courant (3), cellule caractérisée en ce qu'une couche électriquement isolante (5) est disposée sur la couche électriquement conductrice (2).
- 10 2. Cellule photovoltaïque selon la revendication 1 caractérisée en ce que la couche électriquement isolante (5) et la couche électriquement conductrice (2) forment un empilement transparent au rayonnement lumineux.
- 15 3. Cellule photovoltaïque selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le collecteur de courant (3) et la couche électriquement isolante (5) sont disposées de manière complémentaire.
- 20 4. Cellule photovoltaïque selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la couche électriquement conductrice (2) est un oxyde transparent conducteur.
- 25 5. Cellule photovoltaïque selon la revendication 4, caractérisée en ce que la couche électriquement conductrice (2) est en oxyde d'indium-étain ou en oxyde de zinc dopé à l'aluminium.
- 30 6. Cellule photovoltaïque selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la couche électriquement isolante (5) présente un indice de réfraction compris entre 1,5 et 2,5 et une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm.

7. Cellule photovoltaïque selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la couche isolante (5) présente une conductivité électrique inférieure à $10^{-10} \text{S.cm}^{-1}$.

5 8. Cellule photovoltaïque selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la couche électriquement isolante (5) est en oxyde de silicium, en nitrure de silicium, de type a-SiC:H ou un mélange ou un empilement d'oxyde de silicium et/ou de nitrure de silicium et/ou de a-SiC:H.

10 9. Procédé de réalisation d'une cellule photovoltaïque caractérisé en ce qu'il comporte, sur un substrat (1) de support :

- la formation d'une couche transparente électriquement conductrice (2),
 - la formation d'une couche transparente électriquement isolante (5),
 - la structuration de la couche transparente électriquement isolante (5)
- 15 pour laisser libre une zone de la couche transparente électriquement conductrice (2),
- la formation d'un collecteur de courant (3) par dépôt électrochimique depuis la zone de la couche transparente électriquement conductrice (2).

20 10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce qu'il comporte une étape de formation d'une couche d'initiation (6) par sérigraphie ou par jet d'encre avant la formation du collecteur de courant.

25 11. Procédé selon l'une des revendications 9 et 10 caractérisé en ce que la couche transparente électriquement isolante (5) est déposée par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma.

1/2

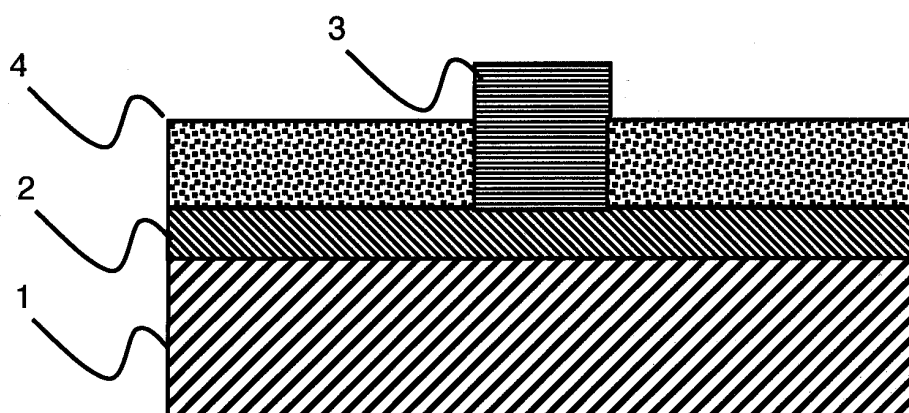


Figure 1 (art antérieur)

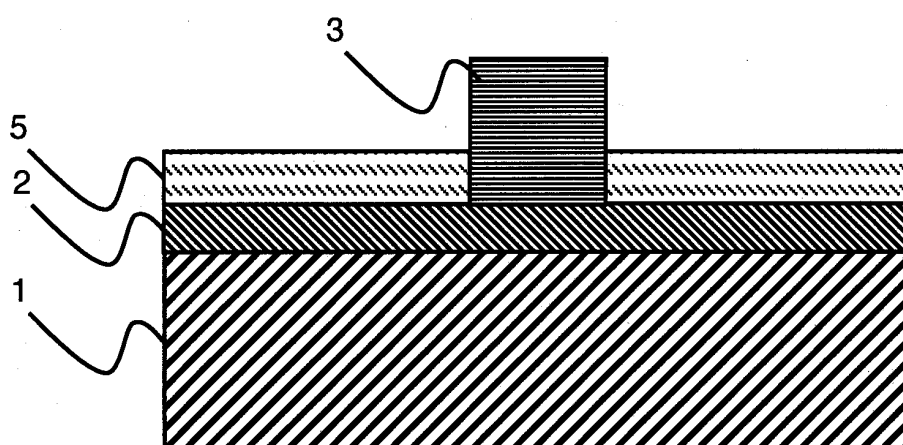


Figure 2

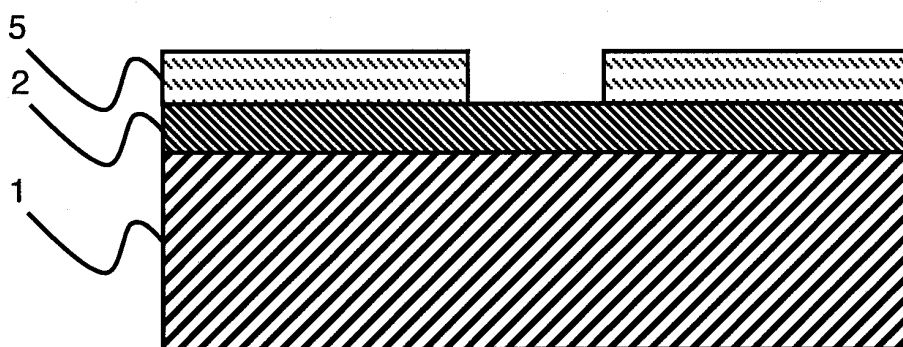


Figure 3

2/2

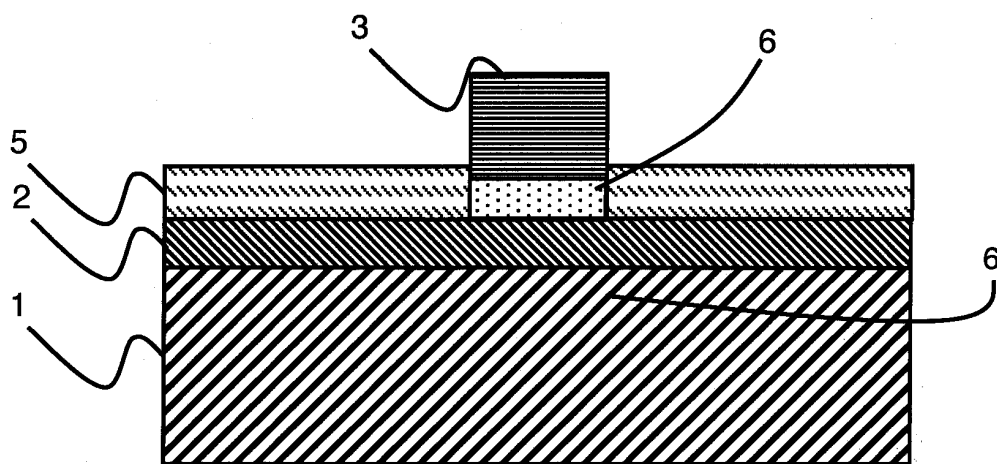


Figure 4



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 729329
FR 0905617

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		
X	US 4 387 116 A (BUCKER EDWARD R) 7 juin 1983 (1983-06-07)	1-5,7,8	H01L31/042
A	* le document en entier *	9-11	
X	US 4 471 155 A (MOHR RALPH [US] ET AL) 11 septembre 1984 (1984-09-11) * colonne 7, ligne 5 - ligne 32; figures 3-5 *	1-8	
X	US 5 078 804 A (CHEN WEN S [US] ET AL) 7 janvier 1992 (1992-01-07) * colonne 5, ligne 29 - ligne 57; figure 2 *	1-8	
X	US 5 286 306 A (MENEZES SHALINI [US]) 15 février 1994 (1994-02-15)	1-8	
A	* colonne 5, ligne 49 - colonne 6, ligne 3 *	9	
A	US 2009/223549 A1 (OUNADJELA KAMEL [US] ET AL) 10 septembre 2009 (2009-09-10) * alinéas [0020], [0021], [0025], [0048], [0049], [0051]; figures 8-12 *	9-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 octobre 2010		Voignier, Vincent	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention 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. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0905617 FA 729329**

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 **07-10-2010**

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
US 4387116 A	07-06-1983	AUCUN	
US 4471155 A	11-09-1984	AU 2676884 A	18-10-1984
		BR 8401736 A	20-11-1984
		CA 1206242 A1	17-06-1986
		DE 3485274 D1	02-01-1992
		EP 0122778 A2	24-10-1984
		ES 8606734 A1	01-10-1986
		IN 161137 A1	10-10-1987
		JP 1877795 C	07-10-1994
		JP 6005766 B	19-01-1994
		JP 59205770 A	21-11-1984
		JP 2677503 B2	17-11-1997
		JP 6013638 A	21-01-1994
US 5078804 A	07-01-1992	AUCUN	
US 5286306 A	15-02-1994	AUCUN	
US 2009223549 A1	10-09-2009	WO 2009114446 A2	17-09-2009