

Procédé et dispositif d'électro-dépôt en géométrie cylindrique

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention se rapporte au domaine des technologies d'électro-dépôt de composés conducteurs et semi-conducteurs sur des substrats souples de métaux.

ARRIÈRE-PLAN TECHNOLOGIQUE

La fabrication de panneaux photovoltaïques, notamment les panneaux dits « flat-plate » impliquant des couches minces, fait appel à des procédés de dépôt de composés des colonnes 11, 12, 13, 14 et 16 du tableau périodique, comme par exemple ceux à base de Cu, Zn, Sn, In, Ga, Al, Se, S ainsi que les composés à base de séléniures, tellures ou sulfures. Ces dépôts sont traditionnellement effectués par deux types de technologies : les procédés dits « batch », associés à des substrats rigides, ou bien ceux dits « roll to roll », intégrant des substrats souples déroulés sur toute une chaîne de production.

Le procédé « roll to roll » présente l'avantage, d'un point de vue industriel, de réduire la masse des panneaux et d'augmenter la cadence de production par rapport aux procédés « batch », réduisant ainsi les coûts de fabrication. Néanmoins, la transition des procédés « batch » vers des procédés « roll to roll » nécessite des étapes de validation de performance.

En effet, les technologies « roll to roll » ne sont pas, à l'heure actuelle, aussi bien maîtrisées que les technologies « batch », ce qui prive les dispositifs impliquant des substrats souples de procédés de fabrication précis, économes et fiables.

Le document US 6406610, propose un bain électrolytique dans lequel trempe un substrat souple en défilant à proximité d'une anode. Le document DE 19751021 propose également un dispositif d'électrolyse utilisant un procédé roll to roll, fonctionnant par défilement d'un substrat souple dans un bain contenant une anode.

Les techniques proposées dans ces documents utilisent cependant des cuves dont la géométrie n'optimise pas l'homogénéisation de la solution présente dans le bain d'électrolyse. Par ailleurs, ces cuves pourraient bénéficier d'une optimisation visant à réduire la quantité de solution nécessaire à l'électro-dépôt.

Des géométries plus avantageuses sont connues dans les procédés « batch ». Notamment, une géométrie cylindrique, comme celle décrite dans le document US 5628884, permet de tirer profit du contrôle hydrodynamique en mettant un substrat rigide cylindrique en rotation autour de son axe dans un bain d'électrochimie contenu dans une cuve elle-même cylindrique.

Il existe donc un besoin d'optimiser les technologies d'électro-dépôt utilisées pour manipuler les substrats souples, de manière à pouvoir bénéficier à la fois de certains avantages offerts par les technologies connues et utilisées dans les procédés « batch » tout en bénéficiant des gains en coût de production et rapidité des technologies « roll to roll ».

10 EXPOSE DE L'INVENTION

Pour y parvenir, la présente invention propose un procédé de dépôt d'une couche mince sur un substrat souple, par électrochimie, comportant les étapes suivantes:

- prévoir, dans un bain d'électrolyse, un premier cylindre, fermé, dans un deuxième cylindre, creux,
- 15 - appliquer le substrat souple sur l'une des surfaces parmi la surface extérieure du premier cylindre et la surface intérieure du deuxième cylindre, le substrat souple formant une première électrode,
- prévoir, dans le bain d'électrolyse, au moins une seconde électrode, et
- appliquer une différence de potentiel entre la première électrode et la seconde
- 20 électrode pour électro-déposer la couche mince sur le substrat souple.

Il y a notamment deux configurations possibles pour positionner le substrat. Ce dernier peut être mis sur la surface extérieure du cylindre fermé ou bien sur la surface intérieure du cylindre creux. Avantageusement, le substrat forme une cathode. La seconde électrode est avantageusement une anode et peut être sur un troisième cylindre introduit dans le bain d'électrolyse, ou encore sur l'autre des surfaces cylindriques présente dans le bain d'électrolyse ou bien être une électrode sensiblement plane plongée dans le bain d'électrolyse.

Ce procédé présente l'avantage de permettre une économie en volume de solution électrolytique utilisée. En effet, en géométrie cylindrique la solution électrolytique est contenue entre la surface extérieure du cylindre fermé et la surface intérieure du cylindre

creux formant une cuve. Le réacteur d'électrolyse à géométrie cylindrique ne fait pas intervenir de système d'agitation pour homogénéiser la solution. La distance séparant la cathode de la cuve est donc faible et permet de faire des économies de solution électrolytique.

- 5 Par ailleurs, cette géométrie est particulièrement adaptée à des substrats souples car ces derniers épousent une grande surface, courbe, sur des cylindres moins encombrants que les cuves d'électrolyse à géométrie parallélépipédique.

- La géométrie cylindrique pour de l'électro-dépôt sur substrat souple permet aussi de contrôler plus précisément les paramètres de dépôt d'éléments chimiques sur le substrat. Notamment, la vitesse d'électro-dépôt ou la composition du dépôt peut être contrôlée au moins à l'aide de plusieurs paramètres distincts tels que, la concentration en espèces électroactives dans la solution, et le courant électrique circulant entre les deux électrodes, le potentiel appliqué et la vitesse de rotation.
- 10

- L'application d'une différence de potentiel entre la première électrode et la seconde électrode peut être réalisée par l'application d'un courant entre les deux électrodes, ou bien par l'application d'une tension entre ces électrodes.
- 15

La première électrode est une cathode, tandis que la seconde électrode est une anode. On pourra éventuellement prévoir une électrode de référence supplémentaire.

- Des étapes supplémentaires peuvent être mises en œuvre pour améliorer le procédé d'électro-dépôt.
- 20

Ainsi, il est possible de mettre en rotation le premier cylindre autour de son axe pendant l'électro-dépôt.

- Cette rotation permet de s'affranchir de systèmes d'agitation pour homogénéiser la solution électrolytique. Par ailleurs, le contrôle de la vitesse de rotation permet de choisir différents régimes de fonctionnement : dépôt en flux laminaire, en flux turbulent, avec ou sans tourbillons. Ces possibilités contribuent à un contrôle amélioré de la qualité de l'électro-dépôt. Il est en particulier avantageux de choisir un régime en flux laminaire pour bénéficier d'une solution homogène et permettant un dépôt d'élément chimique résultant en une couche présentant peu d'aspérités en surface.
- 25

De manière avantageuse, la seconde électrode est mise en rotation. Une mise en rotation de la seconde électrode peut servir à homogénéiser la solution ou encore à la placer dans un régime hydrodynamique précis, en effectuant un brassage au sein de la solution électrolytique. Un autre avantage, dans le cas de figure dans lequel la seconde électrode n'est pas sur la surface d'un des deux cylindres, est de ne pas continuellement garder la même zone du substrat en regard de la seconde électrode. La seconde électrode tourne donc avantageusement autour du cylindre fermé mais peut également tourner autour d'elle-même, notamment lorsque la géométrie de la seconde électrode lui permet, grâce à cette rotation, de brasser la solution électrolytique, par exemple lorsque la seconde électrode est sur l'un des deux cylindres. Dans un mode de réalisation particulier, dans lequel la seconde électrode et la cathode sont sur des cylindres d'axes différents sensiblement parallèles, la seconde électrode et la cathode peuvent tourner l'une autour de l'autre, en plus de tourner autour de leurs axes respectifs, dans le bain d'électrolyse.

De manière avantageuse, le procédé peut prévoir un premier cylindre, fermé, de même axe que le deuxième cylindre, creux. Cette disposition du premier cylindre fermé dans la cuve formée par le second cylindre creux permet de favoriser une hydrodynamique en régime laminaire lorsque l'un des cylindres ou les deux cylindres, tournent autour de leurs axes respectifs communs.

Dans certains modes de réalisation, il n'est pas nécessaire d'ajouter une seconde électrode dans la cuve. En effet, il peut être prévu que l'autre des surfaces parmi la surface extérieure du premier cylindre et la surface intérieure du deuxième cylindre soit la seconde électrode.

Cette configuration est particulièrement avantageuse en ce qu'elle permet de bénéficier d'une distance constante entre la seconde électrode et la cathode dans le bain d'électrolyse, tout du moins pour les parties conductrices en regard l'une de l'autre. De cette manière, la circulation des cations entre la seconde électrode et la cathode se fait de manière plus homogène dans le bain d'électrolyse. Dans ce mode de réalisation, la seconde électrode est avantageusement une contre-électrode formant anode.

Certains dépôts peuvent être réalisés par dissolution progressive d'une seconde électrode soluble dans le bain d'électrolyse. Par exemple, il peut s'agir d'une seconde

électrode en cuivre dans une solution de sulfate de cuivre. Lorsqu'un courant est appliqué entre la seconde électrode et la cathode, le dépôt d'un cation sur le substrat provoque la libération depuis la seconde électrode soluble d'un atome de cuivre qui se transforme en cation. De cette manière, l'électro-dépôt peut se poursuivre jusqu'à consommation
5 intégrale de la seconde électrode.

La seconde électrode peut donc être choisie de préférence de même nature que les ions en solution car elle permet de régénérer la solution en permanence ce qui permet encore une meilleure souplesse dans le cadre d'une application industrielle.

De manière à pouvoir déplacer à distance le cylindre fermé portant le substrat, le
10 procédé peut prévoir un bras porteur mobile relié au premier cylindre, lorsque le substrat souple est appliqué sur la surface extérieure du premier cylindre, fermé. Ce bras porteur peut être destiné à subir une rotation autour d'un axe extérieur au bain d'électrolyse et une translation parallèlement à l'axe du premier cylindre. Il peut également être destiné à subir un déplacement radial.

15 À l'aide du bras porteur mentionné ci-avant, un déplacement du premier cylindre depuis le bain d'électrolyse du deuxième cylindre vers au moins une cuve dans un troisième cylindre est possible. De cette manière, le procédé peut faire intervenir plusieurs étapes de dépôts successives distinctes, ce qui est particulièrement adapté à des procédés industriels.

20 Grâce au déplacement du bras porteur d'une cuve à l'autre, le procédé peut être enrichi d'étapes autres que des étapes d'électro-dépôt. Notamment, le procédé peut comporter le déplacement du premier cylindre vers une enceinte de recuit. Les étapes de recuit sont particulièrement utiles pour la fabrication de dispositifs photosensibles comme des cellules photovoltaïques.

25 Parallèlement au procédé d'électro-dépôt décrit ci-avant, l'invention concerne également le réacteur à géométrie cylindrique mis en œuvre durant le procédé.

Ainsi, l'invention se rapporte également à un dispositif de dépôt, par électrochimie, d'au moins une couche mince sur un substrat souple, comprenant :

- un premier cylindre, fermé, agencé à l'intérieur d'un deuxième cylindre, creux,

- un substrat souple formant une première électrode sur l'une des surfaces parmi la surface extérieure du premier cylindre et la surface intérieure du deuxième cylindre,
- une seconde électrode.

5 Ce dispositif propose d'utiliser un réacteur à géométrie cylindrique en association avec un substrat souple. Cette association permet de bénéficier d'un volume de solution électrolytique moindre pour effectuer le dépôt que dans une géométrie parallélépipédique, et aussi d'effectuer le dépôt dans une solution plus homogène, grâce aux possibilités de brassage plus intéressantes d'une solution contenue entre un cylindre
10 fermé et un cylindre creux.

Ce dispositif permet également de choisir deux positions pour le substrat. Ce dernier peut en effet être mis sur la surface extérieure du cylindre fermé ou bien sur la surface intérieure du cylindre creux formant la cuve contenant le bain d'électrolyse.

Plusieurs configurations sont envisagées pour ce dispositif.

15 Il est plus particulièrement possible d'avoir pour seconde électrode l'autre des surfaces parmi la surface extérieure du premier cylindre et la surface intérieure du deuxième cylindre.

Cette configuration permet de bénéficier d'une première électrode agencée en regard de la seconde électrode, avec une distance constante entre ces deux électrodes.
20 Cette configuration est particulièrement avantageuse dans le cas où les deux électrodes recouvrent toute la surface des premier et second cylindres sur lesquels elles sont respectivement placées.

Le déplacement du cylindre portant le substrat peut se faire à distance de manière contrôlée, notamment à l'aide d'un bras porteur relié au premier cylindre. Des moyens de
25 liaison du premier cylindre au bras porteur peuvent donc être prévus sur le premier cylindre. Lorsque le substrat n'est pas porté par le premier cylindre fermé, le bras porteur peut servir à brasser la solution électrolytique en effectuant une rotation contrôlée du cylindre autour de son axe et éventuellement en translatant le cylindre dans le bain d'électrolyse.

L'électro-dépôt employant le dispositif mentionné ci-avant peut avantageusement faire intervenir plusieurs étapes. Par conséquent, l'invention se rapporte également à une installation comprenant un dispositif tel que décrit ci-avant.

Selon un mode de réalisation, une telle installation comprend en outre :

- 5 - un bras porteur mobile, relié au premier cylindre fermé, et
- au moins une enceinte de recuit.

Ces éléments sont particulièrement adaptés à un électro-dépôt pour la réalisation de cellules photosensibles. En effet, à l'aide du bras porteur, le substrat avantageusement monté sur le cylindre fermé, peut être déplacé d'une cuve à l'autre. Par ailleurs, il est
10 avantageux de prévoir une collerette formant un couvercle solidaire du bras porteur pour étanchéifier les cuves successives de l'installation.

L'enceinte de recuit permet de procéder à des étapes de recuit réducteur et de dépôt en phase vapeur sous haute température, par exemple supérieure à 400 °C.

Avantageusement, le bras porteur peut comporter une collerette destinée à fermer
15 le deuxième cylindre. Cette collerette peut former un couvercle supérieur fermant les différentes cuves de l'installation, comme par exemple les cuves d'électrolyse et l'enceinte de recuit. De cette manière, il est possible :

- d'injecter un gaz neutre dans les cuves, pour éviter tout phénomène d'oxydation,
- 20 - d'éviter les éclaboussures de solution électrolytique vers l'extérieur des cuves ou
- d'isoler l'enceinte de recuit du reste de l'installation pour éviter d'exposer les cuves aux hautes températures auxquelles le substrat est exposé dans l'enceinte.

25 **DESCRIPTIF DES FIGURES**

Le procédé objet de l'invention, sera mieux compris à la lecture de la description et à l'observation des dessins ci-après sur lesquels :

- la figure 1 illustre un exemple de dispositif d'électro-dépôt en géométrie cylindrique pouvant être issu du procédé objet de l'invention;

- la figure 2 illustre les quatre principales étapes du procédé d'électro-dépôt objet de l'invention;
- la figure 3a est une représentation en perspective schématique d'une installation d'électro-dépôt à géométrie cylindrique selon un mode de réalisation;
- 5 - la figure 3b est une représentation en vue de dessus d'une installation d'électro-dépôt à géométrie cylindrique selon le mode de réalisation de la figure 3a;
- la figure 4 est un graphique représentant le volume en litres de solution électrolytique utilisée dans des bains d'électrolyse parallélépipédiques et cylindriques pour trois tailles de substrat différentes;
- 10 - la figure 5 illustre les seize étapes d'un procédé de fabrication d'un panneau photovoltaïque sur substrat souple selon un mode de réalisation tout humide.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

Comme illustré sur la figure 1, l'invention fait intervenir un dispositif d'électro-dépôt à géométrie cylindrique, comprenant une cuve 2 sensiblement cylindrique, dans laquelle on insère un cylindre fermé 1. Tel qu'illustré sur la figure 1, le cylindre fermé 1 comprend, sur une partie de sa surface extérieure, un substrat souple 3. Ce substrat est relié à une alimentation 9 pour former une première électrode 8, formant avantageusement une cathode. La cuve 2 est, comme représenté sur la figure 1, elle aussi reliée à l'alimentation 9 pour former une seconde électrode 7, avantageusement une contre-électrode ou anode 7. Une électrode de référence 4, servant de sonde de potentiel indépendante, peut également être prévue dans le bain d'électrolyse entre le cylindre fermé 1 et la cuve 2.

Dans un premier temps, le bain d'électrolyse, délimité par la cuve 2, est rempli d'une solution électrolytique dont la concentration C est choisie en fonction de paramètres de dépôt particuliers. L'électro-dépôt commence par l'application d'un courant électrique I ou d'une tension entre le substrat et l'électrode de référence voire d'une tension appliquée entre le substrat et l'anode générés par l'alimentation 9 entre l'anode 7 et la cathode 8. Le cylindre fermé 1 est ensuite mis en rotation à une pulsation ω , grâce à un moteur 5

actionnant un bras 6. La pulsation ω sera par la suite désignée comme étant la vitesse de rotation du cylindre fermé 1 autour de son axe dans la cuve 2.

Le procédé d'électro-dépôt de l'invention comprend quatre étapes principales illustrées à la figure 2. Une première étape, S1, consiste à placer le substrat flexible 3 sur
5 un cylindre. Deux cas de figure peuvent se présenter.

Dans un premier mode de réalisation, il est avantageux de placer le substrat 3 sur la surface extérieure du cylindre fermé 1. Ce substrat peut être maintenu en place au moyen de disques dentés 10, ou tout autre moyen de fixation d'un substrat souple sur une surface cylindrique, comme par exemple l'application d'un adhésif, le maintien par
10 dépressurisation sous le substrat 3 ou encore le maintien par une mâchoire mécanique en matériau inerte en solution chimique. La surface courbe du cylindre fermé 1 peut par ailleurs être le substrat 3 lui-même, à condition que ce dernier soit étanche et ne permette pas à la solution électrolytique de pénétrer dans le cylindre fermé 1. Lorsque le substrat 3 ne fait pas intrinsèquement partie du cylindre fermé 1, le cylindre fermé 1 peut posséder
15 une surface extérieure électriquement isolante, afin d'éviter un électro-dépôt sur des zones extérieures au substrat 3. Dans le cas contraire, un matériau électriquement isolant peut être appliqué dans les zones en dehors du substrat 3 exposant une surface électriquement conductrice du cylindre fermé 1.

Un mode de réalisation alternatif consiste à placer le substrat souple 3 sur la
20 surface intérieure de la cuve 2. Dans ce mode de réalisation, le cylindre fermé 1 peut être électriquement conducteur et former une seconde électrode, pouvant être une contre-électrode ou anode 7. Le cylindre fermé 1 peut également être recouvert au moins partiellement d'un matériau conducteur pour former une seconde électrode, contre-électrode ou anode 7. La cuve 2 peut avantageusement être électriquement isolante, ou,
25 dans le cas contraire, les zones électriquement conductrices exposées peuvent être recouvertes d'un matériau électriquement isolant.

Une troisième alternative peut consister à placer le substrat 3 sur la surface extérieure du cylindre fermé 1, et à placer dans la cuve 2 sensiblement cylindrique une seconde électrode 7, sensiblement cylindrique. Cette seconde électrode 7 peut être un
30 cylindre fermé recouvert au moins partiellement d'un élément conducteur, relié à

l'alimentation 9. Ces deux cylindres peuvent être mis en rotation autour de leurs axes respectifs et se déplacer dans la cuve 2, de manière à brasser la solution électrolytique lors du procédé de dépôt électrolytique.

Suite à cette première étape S1 d'installation du substrat souple 3 sur un cylindre, il convient, à l'étape S2, de mettre en position le cylindre fermé 1 dans le cylindre creux 2. Ce placement peut avantageusement s'effectuer de telle sorte que le cylindre fermé 1 et la cuve 2 possèdent sensiblement le même axe. En plaçant le cylindre fermé 1 dans la cuve 2 de telle sorte que ces deux cylindres aient le même axe, il est possible de bénéficier d'une hydrodynamique particulière pour homogénéiser la solution électrolytique.

Le bain d'électrolyse est avantageusement préparé à l'étape suivante S3. Cette préparation comprend le versement d'une solution liquide d'électrolyte dans le volume situé entre le cylindre fermé 1 et la cuve 2. Elle comprend également l'application de contacts électriques reliant le substrat 3 à une alimentation électrique 9, et la contre-électrode 7, pouvant être la cuve 2, à cette même alimentation électrique 9. Il est également avantageux de disposer une électrode de référence 4 dans l'espace situé entre l'anode 7 et la cathode 8, servant de sonde de potentiel indépendante. Le substrat souple 3, recouvert d'une couche métallique, par exemple en molybdène, peut être contacté électriquement grâce à un ruban en cuivre. Afin d'éviter le dépôt d'éléments sur ce ruban, sa surface exposée peut être recouverte d'un matériau électriquement isolant.

Il est également possible d'inverser les étapes S2 et S3.

Selon un mode de réalisation avantageux, la cuve 2 n'est pas la seconde électrode 7, et cette seconde électrode 7 est une électrode soluble dans la solution électrolytique et constituée du matériau qu'il est prévu de déposer sur le substrat 3.

L'électro-dépôt à proprement parler commence une fois qu'un courant électrique est appliqué par l'alimentation 9 entre les deux électrodes 7 et 8, par exemple entre l'anode 7 et la cathode 8. Ce courant est délivré à l'étape S4. Grâce à ce courant, les cations, par exemple d'au moins un élément des colonnes 11, 12, 13, 14 ou 16, présents dans la solution électrolytique, migrent de la seconde électrode par exemple l'anode 7 vers le substrat 3 formant cathode 8. Lorsque la contre-électrode 7 est soluble, l'application d'un courant dissout progressivement l'anode 7 dans le bain d'électrolyse.

Par exemple, l'anode 7 peut être en cuivre, trempant dans une solution électrolytique de sulfate ou nitrate de cuivre. Lors du dépôt électrolytique, le dépôt de cuivre sur le substrat 3 par réduction d'ions dans la solution s'accompagne de la dissolution de la même quantité de cuivre depuis l'anode 7.

5 De manière avantageuse, le procédé comprend une étape supplémentaire de mise en rotation du cylindre fermé 1 par rapport au cylindre creux 2. Cette mise en rotation permet de générer une hydrodynamique particulière dans la solution électrolytique, de nature à homogénéiser la solution, garantissant ainsi un dépôt plus uniforme des éléments chimiques sur le substrat 3.

10 Par ailleurs, il est envisageable de réaliser une rotation de la cuve 2 autour de son axe plutôt qu'une rotation du cylindre fermé 1 autour de son axe. L'effet d'homogénéisation obtenu est équivalent.

L'électro-dépôt sur substrat 3 souple est ainsi contrôlé par trois paramètres : la concentration C en cations dans la solution électrolytique, l'intensité I du courant
15 électrique délivré par l'alimentation 9 ou le potentiel V de dépôt entre le substrat et l'électrode de référence 4, et la vitesse de rotation ω du cylindre fermé 1 autour de son axe dans la cuve 2.

Grâce à un dosage fin de ces trois paramètres, il est possible de garantir un dépôt électrochimique contrôlé en composition et en épaisseur.

20 De manière avantageuse, le dépôt électrochimique se réalise en plus d'une étape pour constituer un dispositif complexe, par exemple un panneau photosensible sur substrat souple 3. Les dispositifs intervenant dans la fabrication d'un tel panneau selon le procédé objet de l'invention sont représentés sur les figures 3a et 3b. La fabrication d'un tel panneau comprend avantageusement plusieurs électro-dépôts successifs en phase liquide.
25 Dans un premier temps, il peut être procédé à un dépôt de cuivre, indium et gallium. La couche obtenue peut ensuite avantageusement subir un recuit réducteur en phase gazeuse, dans une enceinte de recuit 201. Pour ce faire, il peut être prévu de déplacer le cylindre fermé 1 comprenant le substrat souple 3 à l'aide d'un bras porteur 60, destiné à subir une translation le long de l'axe du cylindre, et une rotation autour d'un axe sensiblement
30 parallèle à celui du cylindre fermé 1 et situé à l'extérieur de la cuve 2. De cette manière, il

est possible d'installer plusieurs bains d'électrolyse dans des cuves cylindriques 2, 220, 230, disposées avantageusement en cercle autour du bras porteur 60. Le cylindre fermé 1 portant le substrat souple 3 peut alors être déplacé d'un bain à l'autre par translation et rotation du bras porteur 60. Par ailleurs, le bras porteur 60 peut avantageusement aussi se déplacer par translation radiale, autorisant ainsi avec les deux modes de déplacements mentionnés ci-avant, de se déplacer dans les trois directions de l'espace.

L'étape de recuit réducteur, par exemple sous atmosphère d'hydrogène, peut être réalisée dans une enceinte de recuit 201 dans laquelle le substrat souple 3 subit un traitement thermique par propulsion de gaz chaud, comme celui décrit dans les brevets FR 2975223 et FR 2975107. De manière avantageuse, le bras porteur 60 comprend alors une collerette formant un couvercle 11 installé au-dessus du cylindre fermé 1 et apte à fermer les cuves des bains d'électrolyse 2, 220, 230, ainsi que l'enceinte réductrice 201. La fermeture de l'enceinte réductrice 201 est particulièrement avantageuse étant donné la présence d'hydrogène pouvant réagir au contact de l'oxygène présent dans l'air. En fermant les cuves 2, 220, 230, il est possible de faire un vide primaire ou bien d'injecter un gaz neutre dans les cuves pour éviter l'oxydation des parois des électrodes et cylindres ne trempant pas dans la solution électrolytique en plus de celles trempant dans la solution d'électrolyte.

L'étape de recuit réducteur peut avantageusement être suivie d'une étape de sélénisation ou sulfuration réalisée dans la même enceinte 201 en phase vapeur et à des températures supérieures à 400°C.

Par la suite, le dispositif obtenu, comprenant par exemple une couche d'absorbeur de type Cu(In, Ga)Se_2 , subit deux autres dépôts en phase liquide. Ces dépôts peuvent être : un premier dépôt, par voie chimique, de sulfure de cadmium (CdS), formant une couche tampon, et un second dépôt électrolytique d'oxyde de zinc (ZnO), formant une couche transparente conductrice correspondant au contact électrique supérieur du panneau photosensible, la couche métallique initiale du substrat souple 3, par exemple en molybdène, formant le contact arrière.

Outre le procédé d'électro-dépôt, l'invention concerne également le dispositif d'électro-dépôt à géométrie cylindrique pour substrat souple 3.

Le dispositif d'électro-dépôt à géométrie cylindrique permet de réaliser des économies substantielles en volume de solution électrolytique par rapport à des dispositifs d'électro-dépôt à géométrie parallélépipédique. En effet, la solution électrolytique est comprise dans le volume délimité par le cylindre fermé 1 d'une part et la cuve 2 d'autre part. Il apparaît dès lors que la géométrie cylindrique permet de réduire les quantités de liquide électrolytique utilisées en augmentant la taille du cylindre fermé 1. Le gain en volume de solution est d'ailleurs d'autant plus grand que la taille du substrat 3, et donc la surface extérieure du cylindre fermé 1, est grande. La figure 4 est un graphique comparant des bains d'électrolyse différents, les uns à géométrie parallélépipédique, les autres à géométrie cylindrique, utilisés avec 3 tailles de substrat 3 différentes : 10x10 cm², 15x15 cm² et 30x60 cm². Ce graphique met en évidence l'avantage d'avoir recours à un dispositif d'électrochimie à géométrie cylindrique pour de larges surfaces de substrat 3. En effet, pour réaliser un électro-dépôt sur un substrat 3 dont la surface a une aire de 30x60 cm², le dispositif à géométrie cylindrique nécessite 55 litres environ contre 200 litres pour le bain à géométrie parallélépipédique. La géométrie cylindrique permet dans cet exemple de réaliser une économie d'un facteur quatre environ sur le volume de solution électrolytique utilisée.

Le dispositif d'électro-dépôt objet de la présente invention, par exemple tel que représenté à la figure 1, comprend avantageusement un porte substrat cylindrique creux, fermé à ses deux extrémités par deux disques dentés 10. Les contacts électriques reliant l'alimentation 9 au substrat 3 formant cathode 8 sont acheminés par un arbre creux 6 avantageusement agencé au-dessus du cylindre fermé 1. Le contact électrique de la cathode peut ainsi suivre le mouvement de rotation du substrat 3 sans être torsadé. Il s'agit de préférence d'un contact électrique tournant. De manière avantageuse, l'arbre creux 6 peut contenir, sur la partie supérieure du cylindre fermé 1, une collerette formant un couvercle 11 destiné à fermer l'extrémité supérieure de la cuve 2. Ceci permet d'éviter l'évaporation de la solution électrolytique lors des phases d'électro-dépôt, ou bien encore d'éviter d'éventuelles éclaboussures qui pourraient autrement survenir. Par ailleurs, comme décrit ci-avant, la présence d'une collerette 11 formant un couvercle permet de rendre étanche la cuve 2 et d'y injecter un gaz neutre pour limiter l'insertion dans la solution électrolytique d'oxygène présent dans l'atmosphère extérieure comprise entre le

couvercle et le niveau de solution. Ceci permet ainsi d'éviter à la fois l'oxydation des parties immergées et des parties non immergées.

Les cuves 2, 220, 230, peuvent comprendre des ouvertures permettant d'injecter en continu, ou bien à intervalles choisis, une solution électrolytique. Il est en particulier possible de prévoir une ouverture servant d'entrée pour introduire une solution électrolytique ou un liquide de rinçage, et une seconde ouverture servant de sortie pour évacuer la solution électrolytique ou le liquide de rinçage. Ces ouvertures permettent de réutiliser une même cuve pour réaliser le dépôt de différents éléments chimiques, pouvant nécessiter des solutions électrolytiques de compositions différentes.

Le substrat souple 3 comprend, sur sa surface extérieure, un métal conducteur pouvant par exemple être du molybdène, du titane, de l'aluminium, du cuivre ou tout autre matériau couramment utilisé pour servir de métal conducteur dans un bain d'électrolyse. Le dépôt par voie électrolytique peut avantageusement comprendre plusieurs étapes de dépôt de différents éléments chimiques. Typiquement, dans la fabrication de panneaux photosensibles, il est prévu de fabriquer un empilement de couches minces de différents matériaux, par exemple un empilement de couches comprenant : cuivre, indium, gallium, sélénium, sulfure de cadmium et oxyde de zinc.

La fabrication d'un empilement de couches fait appel à plus d'une étape d'électro-dépôt. Par ailleurs, le dépôt de matériaux différents peut faire intervenir plusieurs cuves délimitant des bains d'électrolyse et des enceintes de recuit adaptés à chaque matériau à déposer. Par conséquent, l'invention concerne également une installation d'électro-dépôt sur substrat souple 3, telle, par exemple, que celle représentée sur les figures 3a et 3b.

Comme représenté sur la figure 3a, le cylindre fermé 1 est solidaire d'un bras porteur 60 possédant un axe de rotation situé à l'extérieur de la cuve 2 et sensiblement parallèle à l'axe des premier 1 et second 2 cylindres. La fixation du bras porteur 60 au cylindre fermé 1 peut se faire grâce à différents moyen de liaison, comme par exemple, un vissage, une soudure ou un enclipsage. Comme précisé ci-avant, le bras porteur 60 possède avantageusement, au-dessus du cylindre fermé 1, une collerette 11 formant un couvercle destiné à fermer les extrémités supérieures des cuves d'électrolyse 2, 201, 220,

230. La disposition des cuves 2, 220, 230 et enceinte de recuit 201 est avantageusement circulaire, de manière à faciliter le déplacement du bras porteur 60 et pour réduire la place occupée par l'installation.

Le bras porteur 60 peut tourner autour d'un axe extérieur aux cuves 2, 220, 230, se
5 translater le long de son axe de rotation, et également se déplacer radialement par rapport à son axe de rotation. Il est par conséquent possible, avec un tel système de déplacement du bras porteur 60, d'acheminer le substrat 3 en tout point de l'installation.

L'installation telle que représentée sur les figures 3a et 3b offre l'avantage de réduire considérablement l'encombrement d'une installation pour la fabrication de
10 dispositifs photosensibles. Par exemple, pour réaliser un panneau sur un substrat de 30x60, 30x120 ou encore 60x120 cm², la cuve 2 peut typiquement posséder un rayon de 34 cm. En supposant que deux cuves d'électrolyse soient installées sur le même diamètre de parcours du bras porteur 60, l'encombrement des deux réacteurs serait de quasiment 70 cm. Pour laisser de la place au bras 60 et aux opérateurs de l'installation, il peut être
15 avantageux de prendre quatre fois cette dimension, soit environ trois mètres. Une telle dimension pour l'installation permet même d'envisager la présence de réacteurs de rinçage entre l'électro-dépôt de Cu, In, Ga et le recuit réducteur, mais aussi entre le dépôt de CdS et l'électro-dépôt de ZnO.

Il est également envisageable de configurer un dispositif d'électro-dépôt ou bien
20 une installation en position horizontale plutôt que verticale. De manière avantageuse, il est alors possible d'empiler les cuves les unes sur les autres, et de déplacer le bras porteur 60 le long d'un axe vertical pour déplacer le substrat 3 d'une cuve à l'autre. Une telle configuration présente l'avantage d'optimiser l'espace au sol par un agencement en hauteur.

25 Exemple de réalisation

La **figure 5** illustre en seize étapes un exemple de réalisation particulier de l'invention.

Lors d'une première étape S500, le substrat flexible comprenant un revêtement de 50 µm d'épaisseur de molybdène est placé sur un cylindre fermé 1 de rayon 10 cm et de
30 hauteur 150 cm.

À l'étape S501, une anode soluble en cuivre est introduite dans une cuve électriquement isolante 2 de rayon 34 cm et de hauteur 150 cm. Une électrode de référence 4 est également prévue dans la cuve 2.

5 À l'étape S502, le cylindre fermé 1 est introduit dans la cuve cylindrique 2, de telle sorte que les deux cylindres aient sensiblement le même axe. Des contacts électriques sont réalisés pour brancher une alimentation 9 au substrat souple 3 d'une part, pour former une cathode 8, et à la contre-électrode 7 d'autre part pour former une anode.

À l'étape S503, une solution électrolytique de concentration 0.25 mol/L d'acide sulfurique H_2SO_4 et contenant 1 mol/L de CuSO_4 est versée dans la cuve 2.

10 À l'étape S504, un potentiel de -1 V par rapport au potentiel de référence ou un courant I de 450 mA est appliqué entre l'anode 7 et la cathode 8.

À l'étape suivante S505, le cylindre fermé 1 est mis en rotation autour de son axe à une vitesse de 10 tours par minutes pendant 15 minutes.

15 À l'issue de cette étape, le cuivre présent dans la solution recouvre le substrat souple 3 et une couche de cuivre se forme ainsi.

Du fait de l'évolution en concentration de la solution en ion cuivre, l'anode de cuivre 7 est alors amenée à se dissoudre et ainsi obtenir un bain selon une concentration finement régulée.

Il s'en suit alors une étape S506 de rinçage de la cuve 2.

20 Après cette étape de rinçage, une nouvelle anode 7 en indium est introduite dans le bain d'électrolyse rempli d'acide sulfurique et de sulfate d'indium à l'étape S507.

Il est ensuite procédé à un électro-dépôt d'In comme décrit précédemment, lors d'une étape S508.

25 De manière analogue à celle décrite ci-avant, il est procédé à un rinçage de la cuve 2 à l'étape S509, suivie de l'introduction d'une anode soluble 7 en gallium à l'étape S510, et d'un électro-dépôt de gallium à l'étape S511.

Par la suite, le cylindre fermé 1 est déplacé à l'aide du bras porteur 60 vers l'enceinte de recuit réducteur 201. Il y est procédé, à l'étape S512, à un recuit réducteur sous atmosphère d'hydrogène haute température.

Cette étape est suivie d'une étape S513 de sélénisation, sous haute température,
5 dans la même enceinte 201 qu'à l'étape précédente.

Ensuite, le cylindre fermé 1 est déplacé vers une cuve 220 où il est procédé à un dépôt chimique de CdS à l'étape S514.

Finalement, le cylindre fermé 1 est déplacé vers une cuve d'électrolyse 230 dans laquelle le panneau photosensible est réalisé grâce à l'électro-dépôt d'une couche de
10 ZnO.

L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation décrits ci-avant, et peut comprendre des modes de réalisation équivalents.

Par exemple, il est possible d'utiliser des cuves sensiblement cylindriques, de section non circulaire. Il est également possible de varier les paramètres d'électro-dépôt
15 au cours du procédé, en modifiant l'intensité I , le potentiel V , la vitesse de rotation ω et la concentration en cations C de façon dynamique.

L'agencement des différents éléments du dispositif et de l'installation peut différer de celui présenté ci-avant, notamment en vue d'augmenter l'ergonomie de l'installation. Il est également possible de déplacer le substrat 3 à l'aide d'un bras porteur
20 60 mobile par translation suivant les trois directions de l'espace.

Il est aussi envisageable de prévoir une rotation simultanée de la cuve 2, 220, 230 et du cylindre fermé 1, en sens contraires ou dans le même sens. Lorsque la contre-électrode n'est pas le cylindre fermé 1 ou la cuve 2, 220, 230, il est possible de mettre cette contre-électrode 7 en rotation dans le bain d'électrolyse, autour du substrat 3 et
25 autour de son axe.

Le taux de remplissage des cuves peut varier d'un dépôt à l'autre. Il est ainsi possible de ne remplir les cuves que partiellement de solution électrolytique, ou bien de les remplir intégralement.

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de dépôt d'une couche mince sur un substrat souple (3), par électrochimie, comportant les étapes suivantes:
 - prévoir, dans un bain d'électrolyse, un premier cylindre (1), fermé, dans un deuxième cylindre (2), creux,
 - appliquer le substrat souple (3) sur l'une des surfaces parmi la surface extérieure du premier cylindre (1) et la surface intérieure du deuxième cylindre
 - 10 (2), ledit substrat souple (3) formant une première électrode (8),
 - prévoir, dans ledit bain d'électrolyse, au moins une seconde électrode (7, 4), et
 - appliquer une différence de potentiel entre la première électrode (8) et la seconde électrode pour électro-déposer la couche mince sur le substrat souple
 - (3).
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, comportant la mise en rotation du premier cylindre (1) autour de son axe, pendant l'électro-dépôt.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, prévoyant la mise en rotation
- 20 de la seconde électrode (7, 4).
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, prévoyant un premier cylindre (1), fermé, de même axe que le deuxième cylindre (2), creux.
- 25 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'autre des surfaces parmi la surface extérieure du premier cylindre (1) et la surface intérieure du deuxième cylindre (2) est la seconde électrode (7).
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, prévoyant une seconde électrode (7)
- 30 soluble.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le substrat souple (3) est appliqué sur la surface extérieure du premier cylindre (1), et on prévoit un bras porteur (6, 60) mobile relié au premier cylindre.
- 5 8. Procédé selon la revendication 7, comportant le déplacement du premier cylindre (1) depuis le bain d'électrolyse du deuxième cylindre (2) vers au moins une cuve (201, 220, 230) dans un troisième cylindre.
9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, comportant le déplacement du
10 premier cylindre (1) vers une enceinte de recuit (201).
10. Dispositif de dépôt, par électrochimie, d'au moins une couche mince sur un substrat souple (3), comprenant :
- un premier cylindre (1), fermé, agencé à l'intérieur d'un deuxième cylindre (2),
15 creux,
 - un substrat souple (3) formant une première électrode (8) sur l'une des surfaces parmi la surface extérieure du premier cylindre (1) et la surface intérieure du deuxième cylindre (2),
 - une seconde électrode (7, 4).
- 20 11. Dispositif selon la revendication 10, dans lequel l'autre des surfaces parmi la surface extérieure du premier cylindre (1) et la surface intérieure du deuxième cylindre (2) est la seconde électrode (7).
- 25 12. Dispositif selon la revendication 10, dans lequel la seconde électrode (7) est soluble.
13. Dispositif selon l'une des revendications 10 à 12, dans lequel le premier cylindre (1) comporte des moyens de liaison à un bras porteur (6, 60).

14. Installation pour le dépôt, par électrochimie, d'un empilement de couches minces sur un substrat souple (3) comprenant un dispositif selon l'une des revendications 10 à 13.
- 5 15. Installation selon la revendication 14, comprenant en outre,
- un bras porteur (60) mobile, relié au premier cylindre (1) fermé, et
 - au moins une enceinte de recuit (201).
- 10 16. Installation selon l'une des revendications 14 et 15, dans laquelle le bras porteur (60) comporte une collerette (11) destinée à fermer le deuxième cylindre (2).