

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 973 366

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

②1 N° d'enregistrement national :

11 52873

⑤1 Int Cl⁸ : C 03 C 17/44 (2012.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.04.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.10.12 Bulletin 12/40.

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) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : POPOFF ALEXANDRE et NGHIEM
BERNARD.

⑦3 Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤4 SUBSTRAT VERRIER A COUCHE FAIBLEMENT RUGUEUSE.

⑤7 L'invention concerne
- un substrat verrier, caractérisé en ce qu'il est muni
d'une couche constituée de cristallites d'au moins 25 nm,
recouverte directement d'une couche constituée de cristalli-
tes d'au plus 10 nm;
- son procédé de fabrication;
- ses applications dans une électrode de cellule photo-
voltaïque, comme vitrage bas-émissif ou en contrôle solaire.

FR 2 973 366 - A1



SUBSTRAT VERRIER A COUCHE FAIBLEMENT RUGUEUSE

La présente invention a trait au revêtement d'une couche inorganique rugueuse et/ou présentant des irrégularités de surface à angles aigus et/ou en pointes et
5 déposée sur un substrat notamment verrier, par une couche amorphe ou nanocristalline, afin de réduire ou supprimer la rugosité de surface et/ou arrondir ou adoucir les irrégularités de surface.

L'ensemble constitué par le substrat et les couches est notamment transparent, les couches conférant à l'ensemble des propriétés par exemple optiques (flou,
10 diffusion, absorption de lumière, coloration...) et/ou thermiques (bas-émissivité, contrôle solaire -réflexion d'une partie du rayonnement solaire-...) et/ou électriques (conductivité...) et/ou catalytiques (autonettoyant...).

Par exemple, la réalisation de vitrages bas-émissifs pour des applications de type bâtiment ou véhicule de transport (automobile...) nécessite le dépôt d'une couche
15 d'oxyde conductrice transparente (TCO pour Transparent Conductive Oxide en anglais) sur un substrat verrier. Une voie couramment utilisée consiste à déposer de l'oxyde d'étain dopé au fluor par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition en anglais) thermique.

L'inconvénient de la CVD thermique provient de ce que, le verre étant chaud, la
20 couche obtenue est généralement bien cristallisée, c'est-à-dire comporte majoritairement des cristallites relativement grosses, et présente ainsi en surface une rugosité non nulle. La rugosité désigne ici, de manière commune, la hauteur entre les points les plus élevés d'une surface irrégulière (sommets) et les moins élevés (vallées). Cette rugosité de surface se traduit par une valeur de flou élevée que l'on cherche à
25 éviter dans certaines applications, dans lesquelles elle est considérée esthétiquement peu agréable ou visuellement gênante.

De plus la couche bien cristallisée obtenue présente des irrégularités de surface formant des aspérités à angles aigus, susceptibles de gêner, voire empêcher le nettoyage de la surface.

30 Dans des applications de type électrode de cellule photovoltaïque, de telles aspérités à la surface d'une couche de TCO peuvent induire des phénomènes de court-circuit avec la couche active absorbante (silicium amorphe, CdTe...) sur-jacente. Ceci se traduit par une baisse de performance de la cellule photovoltaïque, notamment au travers de la réduction de la tension en circuit ouvert.

Les inventeurs se sont donc donnés pour objectif de diminuer voire supprimer la rugosité de couches telles qu'obtenues sur substrat verrier chaud par CVD thermique, et/ou arrondir ou adoucir leurs irrégularités de surface à angles aigus (formant des pointes), éventuellement avec maintien de la rugosité.

5 Cet objectif est atteint par l'invention, qui a pour objet un substrat verrier, caractérisé en ce qu'il est muni d'une couche constituée de cristallites d'au moins 25 nm, recouverte directement d'une couche constituée de cristallites d'au plus 10 nm. Selon l'invention une couche constituée de cristallites d'au moins 25 nm, ou d'au plus 10 nm, est majoritairement constituée de cristallites dont la plus grande dimension est
10 telle. Une couche constituée de cristallites d'au moins 25 nm résulte d'un dépôt par CVD thermique sur verre habituellement à 600 °C environ.

Les deux couches du substrat verrier de l'invention sont constituées de matériaux identiques ou différents.

La taille des cristallites est ici déterminée à partir des mesures de diffraction X
15 (DRX) réalisées sur les couches cristallisées. L'appareil de diffraction X est utilisé en mode theta-theta sur un plan parallèle à la surface de l'échantillon. Le calcul de la taille des grains utilise la relation de Scherrer ($k=0.9$, largeur instrumentale déterminée à partir des paramètres fondamentaux) et tout l'élargissement du pic est attribué à un effet de taille (profil type Pearson VII utilisé). La taille indiquée est la taille minimale
20 pour 25nm, respectivement. maximale pour 10nm, parmi les tailles obtenues pour chacun des pics de diffraction.

L'épaisseur de la couche constituée de cristallites d'au plus 10 nm peut atteindre des valeurs de 700 nm, voire jusqu'à 2 μ m.

L'épaisseur de la couche de cristallites d'au moins 25 nm n'est pas limitée ; elle
25 est par exemple au plus égale à 2, de préférence 1,5 μ m ; et une épaisseur minimale moyenne de l'ordre de la dimension des cristallites (à partir de 25 nm) est envisageable.

Selon d'autres caractéristiques préférées du substrat verrier de l'invention :

- l'épaisseur de la couche de cristallites d'au plus 10 nm est au plus égale à
30 350, de préférence 250 nm ; les inventeurs se sont aperçus qu'une épaisseur maximale de 350 nm de revêtement constitué de cristallites d'au plus 10 nm procurait un lissage efficace recherché d'une couche fonctionnelle sous-jacente déposée par CVD thermique, en en diminuant voire supprimant la

rugosité de surface et/ou en arrondissant les petites excroissances pointues avec maintien éventuel de la rugosité dans ce cas ; on obtient encore cet effet à des épaisseurs de cette couche de 100 nm, et même jusqu'à des épaisseurs de cette couche de 10, voire 5 nm ;

- 5 - le substrat verrier est recouvert directement d'une couche barrière vis-à-vis de la migration des alcalins du verre ; la couche barrière est donc sous la couche constituée de cristallites d'au moins 25 nm, soit directement soit avec interposition d'une ou plusieurs autres couches ; la couche barrière a pour fonction d'empêcher la contamination des couches supérieures par les ions sodium du verre, quand le verre est dans des conditions particulières,
- 10 notamment à température élevée ; elle peut être constituée de silice ou d'oxycarbure de silicium SiOC ;
- la couche de cristallites d'au moins 25 nm d'une part, d'au plus 10 nm d'autre part, est une couche d'oxyde transparente, électroconductrice ou non ; on peut citer comme exemples d'oxydes conducteurs transparents $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{ZnO}:\text{Ga}$, $\text{InO}:\text{Sn}$, $\text{ZnO}:\text{In}$, et comme exemples d'oxydes transparents non conducteurs SiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , ZnO , InO , SiOC ; l'oxyde transparent constituant ces couches peut être photocatalytique, tel que TiO_2 , c'est-à-dire avoir des propriétés d'amorceur d'oxydation radicalaire sous rayonnement solaire (propriétés de dégradation des hydrocarbures, autonettoyante).
- 15
- 20

L'invention a également pour objet

- un procédé de fabrication d'un substrat verrier défini précédemment, dans lequel les couches constituées de cristallites d'au moins 25 nm,
- 25 respectivement d'au plus 10 nm, sont formées par dépôt par voie chimique en phase vapeur à une température du substrat relativement élevée (notamment au moins égale à 500, de préférence 550 °C), respectivement relativement faible (notamment au moins égale à 300 °C et au plus égale à 550, de préférence 500 °C) ;
- 30 - l'application d'un substrat verrier décrit ci-dessus dans une électrode de cellule photovoltaïque, dans laquelle la couche constituée de cristallites d'au plus 10 nm arrondit et/ou adoucit les irrégularités de surface à angles aigus et/ou en pointes de la couche constituée de cristallites d'au moins 25 nm,

mais sans nécessairement en diminuer la rugosité, et est recouverte de silicium amorphe ou microcristallin en tant qu'absorbant ;

- 5 - l'application d'un substrat verrier décrit ci-dessus dans une électrode de cellule photovoltaïque, dans laquelle la couche constituée de cristallites d'au plus 10 nm présente une surface plane (rugosité nulle), et est recouverte de CdTe en tant qu'absorbant ; la couche relativement conductrice telle que de SnO₂:F constituée de cristallites d'au moins 25 nm est alors recouverte de la couche de cristallites d'au plus 10 nm, nécessairement non conductrice (en anglais « buffer layer »), telle que de SnO₂, qui est avantageusement plane et
10 lisse car CdTe, absorbant de relativement grandes quantités de lumière, ne requiert pas de diffusion lumineuse (light trapping) par les couches sous-jacentes ; et
- 15 - l'application d'un substrat verrier décrit ci-dessus comme vitrage bas-émissif dans le bâtiment ou pour un véhicule de transport, dans l'électroménager comme porte de four ou structure à couche chauffante, ou bien en contrôle solaire sur la face de vitrages en contact avec l'atmosphère extérieure, dont la surface à rugosité diminuée voire nulle, et/ou à aspérités arrondies et/ou adoucies en facilite le nettoyage ; citons comme couche de contrôle solaire SnO₂:Sb.

20 L'invention est maintenant illustrée par l'exemple de réalisation suivant.

EXEMPLE

On effectue successivement deux dépôts par voie chimique en phase vapeur sur un substrat de 1 m de largeur.

25 Le substrat consiste en verre sodocalcique flotté de 4 mm d'épaisseur commercialisé sous la marque enregistrée Planilux® par la société Saint-Gobain Glass France, muni d'une couche SiOC de 25 nm constituant une barrière vis-à-vis de la migration des alcalins du verre.

Le premier dépôt est effectué dans les conditions suivantes :

Température du substrat : 600°C,

30 Vitesse de défilement du substrat (direction perpendiculaire à la largeur) : 12 m/min,

Débit de trichlorure de monobutylétain (MBTCL) : 30 kg/h,

Débit d'eau : 7,5 kg/h,

Débit d'air (80% azote, 20% oxygène en volume) total : 1195 l/min.

On obtient une couche de 400 nm d'épaisseur constituée de cristallites de SnO₂ d'au moins 25-30 nm. Le flou du substrat revêtu est de 17 %.

5 Le second dépôt est effectué dans les conditions suivantes :

Température du substrat : 450°C,

Vitesse de défilement du substrat : 8 m/min,

Autres conditions identiques à celles du premier dépôt.

10 On obtient une seconde couche de 150 nm d'épaisseur constituée de cristallites de SnO₂ d'environ 6 nm. Le flou du substrat revêtu des couches des premier et second dépôts est de 17,1 %.

15 La couche du second dépôt a maintenu les propriétés du substrat avant qu'elle ait été déposée. La seule modification a été le lissage de la surface facilitant son nettoyage ; on constate qu'un moyen de nettoyage de type chiffon n'est plus accroché par les aspérités à angles aigus de la surface, qui ont été plus ou moins recouvertes et/ou arrondies.

REVENDEICATIONS

1. Substrat verrier, caractérisé en ce qu'il est muni d'une couche constituée de cristallites d'au moins 25 nm, recouverte directement d'une couche constituée de cristallites d'au plus 10 nm.
5
2. Substrat verrier selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de cristallites d'au plus 10 nm est au plus égale à 350 nm.
3. Substrat verrier selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de cristallites d'au plus 10 nm est au plus égale à 250 nm.
10
4. Substrat verrier selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est recouvert directement d'une couche barrière vis-à-vis de la migration des alcalins du verre.
5. Substrat verrier selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de cristallites d'au moins 25 nm est une couche d'oxyde transparente.
15
6. Substrat verrier selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de cristallites d'au plus 10 nm est une couche d'oxyde transparente.
- 20 7. Procédé de fabrication d'un substrat verrier selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que lesdites couches constituées de cristallites d'au moins 25 nm, respectivement d'au plus 10 nm, sont formées par dépôt par voie chimique en phase vapeur à une température du substrat relativement élevée, respectivement relativement faible.
- 25 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la température du substrat relativement élevée est au moins égale à 500, de préférence 550 °C.
9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que la température du substrat relativement faible est au moins égale à 300 °C, et au plus égale à 550, de préférence 500 °C.
- 30 10. Application d'un substrat verrier selon l'une des revendications 1 à 6 dans une électrode de cellule photovoltaïque, dans laquelle la couche constituée de

crystallites d'au plus 10 nm arrondit et/ou adoucit les irrégularités de surface à angles aigus et/ou en pointes de la couche constituée de cristallites d'au moins 25 nm, et est recouverte de silicium amorphe ou microcristallin en tant qu'absorbant.

- 5 11. Application d'un substrat verrier selon l'une des revendications 1 à 6 dans une électrode de cellule photovoltaïque, dans laquelle la couche constituée de cristallites d'au plus 10 nm présente une surface plane, et est recouverte de CdTe en tant qu'absorbant.
- 10 12. Application d'un substrat verrier selon l'une des revendications 1 à 6 comme vitrage bas-émissif dans le bâtiment ou pour un véhicule de transport, dans l'électroménager comme porte de four ou structure à couche chauffante, ou bien en contrôle solaire sur la face de vitrages en contact avec l'atmosphère extérieure.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche
voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 749972
FR 1152873

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 03/087005 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; AZZOPARDI MARIE-JOSE [FR]) 23 octobre 2003 (2003-10-23)	1-3,5-12	C03C17/44
Y	* abrégé * * page 3, ligne 9-34 * * page 5, ligne 22-26 * * page 6, ligne 1-24 * * page 7, ligne 12-14 * * page 8, ligne 4-34 * * page 9, ligne 19-32 * * pages 10,11; exemple 1 *	4	
Y	US 6 326 079 B1 (BOIRE PHILIPPE [FR] ET AL) 4 décembre 2001 (2001-12-04) * abrégé * * figure 1; exemple 5 *	4	
Y	US 2003/152781 A1 (RUSSO DAVID A [US] ET AL) 14 août 2003 (2003-08-14) * abrégé * * alinéas [0044], [0045], [0073], [0074] * * revendication 1; figure 4 *	1-12	
Y	WO 2010/112789 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; LE BELLAC DAVID [FR]; NGHIEM BERNARD [FR]; VERMERS) 7 octobre 2010 (2010-10-07) * abrégé * * page 2, ligne 29-32 * * page 3, ligne 4-9 * * page 4, ligne 17-28 * * page 5, ligne 1-16,30-34 * * page 7 * * page 12, ligne 24-30 * * page 13, ligne 5-11 *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C03C C23C
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 novembre 2011		Mertins, Frédéric	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p>			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche
voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 749972
FR 1152873

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	NAKASO K ET AL: "Effect of reaction temperature on CVD-made TiO2 primary particle diameter", CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE, OXFORD, GB, vol. 58, no. 15, 1 août 2003 (2003-08-01), pages 3327-3335, XP004439001, ISSN: 0009-2509, DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00213-6 * le document en entier *	7	
A	US 6 171 646 B1 (GERHARDINGER PETER F [US]) 9 janvier 2001 (2001-01-09) * abrégé * * colonne 2, ligne 28-36 * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		21 novembre 2011	Mertins, Frédéric
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35) 2

RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C

Numéro de la demande

FA 749972
FR 1152873

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

Revendications susceptibles de faire l'objet de recherches complètes:
7-9

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:
1-6, 10-12

Raison pour la limitation de la recherche:

La présente revendication 1 couvre un nombre extrêmement important de produits potentiels. Cependant, il n'est possible de trouver un fondement et un exposé que pour un nombre très limité des produits revendiqués (cf. la description de la présente application, page 3, lignes 13-21 et pages 4 et 5, l'exemple).

En effet, les couches constituées de cristallites de taille données qui sont divulguées dans la revendication 1 se réfèrent à des couches d'oxyde transparentes. Aucun fondement et aucun exposé n'est présent dans la description en ce qui concerne une couche métallique par exemple. La demande n'est donc pas conforme aux dispositions de fond au point qu'une recherche significative n'a pu être effectuée au regard de l'ensemble de l'objet revendiqué. L'étendue de la recherche a par conséquent été limitée.

La recherche portant sur la revendication 1 a été circonscrite aux produits revendiqués qui semblent avoir un fondement, et à une généralisation de leurs formules structurelles, à savoir un substrat verrier, caractérisé, caractérisé en ce qu'il est muni d'une couche d'oxyde transparente constituée de cristallites d'au moins 25 nm, recouverte directement d'une couche d'oxyde transparente constituée de cristallites d'au plus 10 nm.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1152873 FA 749972**

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 21-11-2011

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03087005	A1	23-10-2003	AU 2003262138 A1	27-10-2003
			BR 0309272 A	22-02-2005
			CA 2482112 A1	23-10-2003
			CN 1662467 A	31-08-2005
			EP 1497236 A1	19-01-2005
			FR 2838735 A1	24-10-2003
			JP 2005528313 A	22-09-2005
			MX PA04010165 A	03-02-2005
			US 2005221098 A1	06-10-2005
			WO 03087005 A1	23-10-2003

US 6326079	B1	04-12-2001	AT 210097 T	15-12-2001
			AT 286858 T	15-01-2005
			AU 7087596 A	01-04-1997
			BR 9610604 A	17-02-1999
			CZ 9800784 A3	12-08-1998
			DE 69617705 D1	17-01-2002
			DE 69617705 T2	08-08-2002
			DE 69634178 D1	17-02-2005
			DE 69634178 T2	05-01-2006
			DK 850204 T3	02-04-2002
			EP 0850204 A1	01-07-1998
			ES 2168506 T3	16-06-2002
			ES 2236066 T3	16-07-2005
			FR 2738813 A1	21-03-1997
			JP 4414361 B2	10-02-2010
			JP 4414405 B2	10-02-2010
			JP 4485606 B2	23-06-2010
			JP 4777673 B2	21-09-2011
			JP H11512337 A	26-10-1999
			JP 2005199275 A	28-07-2005
			JP 2005205411 A	04-08-2005
			JP 2005213142 A	11-08-2005
			JP 2005225758 A	25-08-2005
			JP 2006247652 A	21-09-2006
			PL 325527 A1	03-08-1998
			PT 850204 E	31-05-2002
			PT 1132351 E	31-05-2005
TR 9800459 T1	22-06-1998			
US 6103363 A	15-08-2000			
US 6326079 B1	04-12-2001			
US 2008292872 A1	27-11-2008			
WO 9710186 A1	20-03-1997			

US 2003152781	A1	14-08-2003	AUCUN	

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1152873 FA 749972**

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 **21-11-2011**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010112789 A2	07-10-2010	FR 2944148 A1 WO 2010112789 A2	08-10-2010 07-10-2010

US 6171646	B1	09-01-2001	AUCUN
