

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.06.91.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 31.12.92 Bulletin 92/53.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL Société Anonyme — FR.

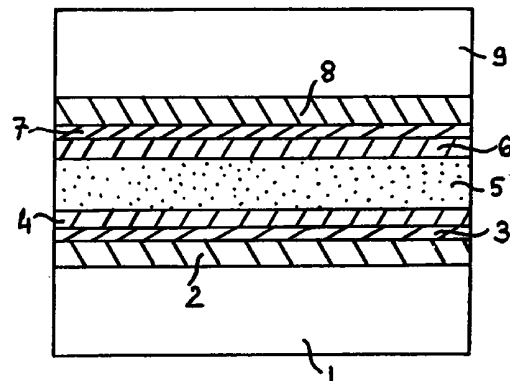
72 Inventeur(s) : Defendini Francis.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : Mènes Catherine Saint-Gobain Recherche.

54 Vitrage électrochrome.

57 L'invention concerne un vitrage électrochrome comportant successivement une feuille de verre (1), une première électrode (2) constituée par une couche électroconductrice transparente dont la résistance carrée est inférieure à 5 Ohms à base d'oxyde d'indium, une couche (4) d'un matériau électrochrome cathodique, un électrolyte (5) conducteur d'ions lithium, une couche (6) d'un matériau électrochrome anodique et une seconde électrode (8) électroconductrice transparente caractérisé par des couches barrières (3, 7) faites dans un matériau autre que l'oxyde d'indium insérées entre lesdites électrodes et lesdites couches de matériaux électrochromes, la résistance carrée de l'ensemble formé par une électrode et sa couche barrière étant inférieure à 5 Ohms.



A

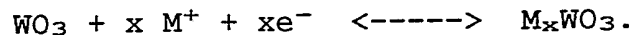
5

VITRAGE ELECTROCHROME

10

La présente invention concerne les vitrages à transmission électrocommandée ou autrement dit les vitrages électrochromes dont l'état de coloration peut être modifié par passage d'un courant électrique. L'invention s'applique plus particulièrement au contrôle de l'apport solaire dans les bâtiments ou les habitacles des véhicules automobiles.

Les vitrages électrochromes faisant l'objet de l'invention sont des vitrages comportant une couche d'un matériau susceptible d'insérer de façon réversible des cations, en général des protons ou des ions lithium, et dont les états d'oxydation correspondant aux deux états inséré ou désinséré présentent des états de coloration différents. Dans le cas du trioxyde de tungstène, on passe ainsi d'un état oxydé incolore à un état réduit de coloration bleu nuit, selon la réaction chimique :



Pour que cette réaction se produise, il est donc nécessaire de disposer à côté de la couche de matériau électrochrome d'une source de cations et d'une source d'électrons, respectivement constituées par une couche d'un électrolyte à conductivité ionique et par une couche électroconductrice servant d'électrode. A ce premier système comportant un matériau électrochrome cathodique vient s'ajouter par symétrie un système avec un matériau électrochrome anodique, tel que l'oxyde de nickel, capable de même d'insérer et de désinsérer des cations d'une manière

réversible, la couche d'oxyde de nickel étant insérée entre la couche d'électrolyte et une seconde couche électroconductrice transparente.

Dans les demandes de brevet européen EP-A-253 713 et
5 EP-A-338 876, il a été montré la relation existant entre la taille d'un système électrochrome et la conductivité électrique requise pour l'électrode. Plus les dimensions du vitrage sont grandes et plus la couche électroconductrice transparente doit présenter une faible résistivité faute de
10 quoi les temps de commutation s'allongent. Pour des vitrages de plus de 200 cm, il est ainsi recommandé une résistance carrée inférieure à 5 Ohms.

Un tel niveau de performance ne peut certes pas être obtenu avec tout type de couches minces, d'autant que
15 l'autre exigence fondamentale est le caractère transparent, une transmission lumineuse aussi élevée que possible étant recherchée pour l'état décoloré ce qui implique avec nombre de matériaux des épaisseurs relativement faibles.

D'autre part, nous avons indiqué plus haut que le niveau de performance exigé pour la couche électroconductrice est particulièrement élevé en termes de conductivité et de
20 transparence. Pour l'application automobile, s'y ajoute de plus l'exigence d'une compatibilité avec un traitement thermique du type bombage de la feuille de verre et/ou
25 trempe thermique. Cette compatibilité peut être obtenue avec une couche dite bombable, c'est-à-dire susceptible de supporter sans dégradation un traitement à 600°C ou avec une couche pouvant être déposée sur un substrat froid, le réchauffage du verre risquant de lui faire perdre sa forme et
30 les effets bénéfiques de la trempe thermique éventuelle. Enfin, la technologie mise en oeuvre doit être adaptée aux dimensions des vitrages et à une production industrielle, notamment en termes de coût et de rendement. En pratique le matériau le plus satisfaisant s'avère être l'oxyde d'indium
35 dopé à l'étain.

Par ailleurs, il est important que cette électrode transparente soit inerte vis-à-vis de l'électrolyte ou plus exactement des cations fournis par celui-ci. Cette condition peut paraître surprenante dans la mesure où la couche

électroconductrice transparente n'est pas directement en contact avec l'électrolyte mais en est séparée par une couche d'un matériau électrochrome. Néanmoins, cette couche intercalaire ne peut entièrement jouer un rôle de protection car elle se doit de proposer un nombre de sites réactifs pour les cations aussi grand que possible, donc avec une répartition sur toute l'épaisseur de la couche de matériau électrochrome ce qui sous entend une couche relativement poreuse dans laquelle vont pénétrer des cations et éventuellement atteindre ainsi la couche électroconductrice transparente.

Dans le cas des systèmes protoniques, le problème majeur est celui d'une corrosion lente de la couche électroconductrice probablement due à des réactions du type acide-base, l'électrolyte étant alors une source de protons très réactifs.

Dans le cas des systèmes basés sur l'insertion réversible d'ions lithium, ce problème n'existe plus, aussi pouvait-on s'attendre à une plus grande longévité des systèmes. Or, on observe un vieillissement des électrodes formées d'oxyde d'indium dopé, ces électrodes se colorant petit à petit en brun. Les travaux de divers auteurs ont montré que cette coloration est probablement due à un phénomène d'électrochromisme cathodique de l'oxyde d'indium, mais à la différence des matériaux électrochromes "vrais", ce phénomène n'est pas totalement réversible.

Il faut bien noter que ce phénomène de corrosion est relativement lent et que le système fonctionne normalement pendant un certain temps. Mais après une longue durée d'utilisation ou une simulation de celle-ci par des tests de vieillissements accélérés à haute température, on constate une dégradation sensible par exemple après 5 heures à 100°C ou plus. Cette corrosion est donc un handicap au développement de ces systèmes notamment dans les applications bâtiments confrontées au problème de la garantie décennale et dans les applications automobiles où les températures d'utilisation sont parfois très élevées.

Les auteurs de la présente invention ont trouvé que cette pénétration des cations lithium dans la couche d'oxyde

d'indium dopé à l'étain peut être évitée grâce à une couche barrière dense faite dans un matériau non à base d'oxyde d'indium insérée entre ladite couche d'oxyde d'indium et la couche en matériau électrochrome cathodique, la résistance carrée de l'ensemble formé par ladite couche d'oxyde d'indium dopé et sa couche barrière étant inférieure à 5 Ohms.

La couche barrière doit présenter un rapport entre son épaisseur et sa porosité est grand. En pratique, il n'est toutefois pas souhaitable de trop augmenter son épaisseur car alors l'absorption optique liée à la couche barrière devient gênante et de plus la tenue mécanique du système est dégradée avec une plus grande propension au délaminage. De ce fait, il est préférable de travailler avec des couches de moins de 600 nanomètres. D'autre part, il est avantageux d'opérer dans des conditions de dépôt qui conduisent à des densités élevées c'est à dire au sens de l'invention relativement proches de la densité théorique du réseau cristallin correspondant.

La seconde caractéristique de la couche barrière selon l'invention est qu'elle doit être réalisée dans un matériau autre que l'oxyde d'indium. En effet, il est apparu qu'une densification de la couche d'oxyde d'indium - dans toute son épaisseur ou seulement en surface - n'est pas une solution au problème posé, car même si une densité élevée semble effectivement limiter la pénétration des ions lithiums dans l'électrode, elle ne permet pas d'éviter une interaction à la surface de l'électrode en contact avec la couche de matériau électrochrome, interaction qui se traduit à nouveau par l'apparition d'une légère coloration brune et d'une diminution du contraste.

Il a été trouvé que le dioxyde d'étain SnO_2 , éventuellement légèrement dopé à l'antimoine, déposé sans précautions particulières convient tout particulièrement bien à la réalisation de telles couches barrières, des épaisseurs de 100 à 500 nanomètres donnant toute satisfaction.

Des résultats très satisfaisants ont également été obtenus avec une couche barrière formée d'oxyde de tungstène dense, présentant une densité supérieure ou égale à 95 % de la densité maximale théorique. A noter qu'une telle couche

d'oxyde de tungstène ne peut pratiquement plus présenter de phénomène d'électrochromisme car les protons ne peuvent atteindre les sites réactifs.

Même si la couche barrière fait partie de l'ensemble formant l'électrode, elle n'a pas besoin d'être très électroconductrice et peut avoir par exemple une résistance carrée supérieure à 20 Ohms. Ce point, qui apparaît au prime abord assez paradoxal vu les qualités exigées pour les électrodes, est dû au fait que la couche barrière est de préférence déposée selon une couche très mince, inférieure par exemple à 600 nanomètres, et que dans l'épaisseur, son caractère isolant sera toujours dans ces conditions insuffisant pour limiter effectivement la conduction électronique, ceci bien sûr sous réserve que la densité électronique à l'arrière de la couche barrière soit aussi homogène que possible ce qui suppose une couche électro-conductrice transparente de base très conductrice.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention sont données ci-après en référence à la planche unique annexée où figure un vitrage électrochrome selon l'invention, vu dans une représentation schématique où, par souci d'un maximum de clarté, on a écarté tout objectif de respect de proportionnalité des différentes couches.

Le système électrochrome est constitué par une feuille de verre 1 revêtue d'une couche électroconductrice transparente 2 formant la première électrode. La feuille de verre 1 fait face à une seconde feuille de verre qui est de même revêtue d'une couche électroconductrice transparente 8. Ces deux électrodes sont reliées à un générateur de tension ici non représenté.

Ces électrodes sont par exemple formées par des couches d'oxyde d'indium dopé à l'étain déposées par pulvérisation cathodique magnétron, selon une épaisseur de 400 nm et ont une résistance carrée de l'ordre de 5 Ohms.

Entre ces électrodes, on trouve l'électrolyte 5 formé par un polymère conducteur au lithium du type enseigné dans le brevet français FR-A-2 642 890.

L'électrolyte 5 est entouré par deux couches de matériaux électrochromes, un matériau cathodique, l'oxyde de

tungstène 4, déposé par pulvérisation cathodique magnétron sur une épaisseur de 260 nm et un matériau anodique, l'oxyde de nickel 6 déposé de même par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible métallique avec un mélange gazeux oxygène-hydrogène dans un rapport 80/20 lors du dépôt conformément aux enseignements de EP-A-373 020), sur une épaisseur de 100 nanomètres.

Après assemblage sous autoclave du système décrit ci-dessous sans couche barrière, après quelques heures à 100°C on commence à observer une baisse des performances du système, notamment due à une dégradation optique des couches. Les couches d'oxyde d'indium dopé à l'étain brunissent et la coloration du système est devenue permanente.

Si maintenant on interpose entre les électrodes 2 et 8 et les couches de matériau électrochromes 4 et 6 deux couches barrières 5 et 7, constituées par de l'oxyde d'étain déposé par pulvérisation cathodique magnétron selon une épaisseur de par exemple 300 nanomètres, on n'observe plus de dégradation de la résistivité des électrodes après 100 heures à 100°C ce qui indique bien que les électrodes d'ITO ont été totalement protégées.

25

30

35

REVENDICATIONS

1. Vitrage électrochrome comportant successivement une feuille de verre (1), une première électrode (2) constituée par une couche électroconductrice transparente dont la résistance carrée est inférieure à 5 Ohms à base d'oxyde d'indium, une couche (4) d'un matériau électrochrome cathodique, un électrolyte (5) conducteur d'ions lithium, une couche (6) d'un matériau électrochrome anodique et une seconde électrode (8) électroconductrice transparente, **caractérisé par** des couches barrières (3,7) faites dans un matériau autre que l'oxyde d'indium, insérées entre lesdites électrodes (2, 3) et lesdites couches de matériaux électrochromes, la résistance carrée de l'ensemble formé par une électrode et sa couche barrière étant inférieure à 5 Ohms.
2. Vitrage électrochrome selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche barrière a une résistance carrée supérieure à 20 Ohms.
3. Vitrage électrochrome selon la revendication 1, ou 2 caractérisé en ce que ladite couche barrière a une épaisseur inférieure à 600 nanomètres.
4. Vitrage électrochrome selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite couche a une densité élevée.
5. Vitrage électrochrome selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite couche barrière est constituée par une couche d'oxyde d'étain.
6. Vitrage électrochrome selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite couche d'étain est dopée à l'antimoine.
7. Vitrage électrochrome selon l'une des revendications 5 ou 6 caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite couche barrière est comprise entre 100 et 500 nanomètres.
8. Vitrage électrochrome selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite couche barrière est constituée par une couche d'oxyde de tungstène dont la densité est supérieure ou égale à 95 % de la densité d'un cristal pur d'oxyde de tungstène.

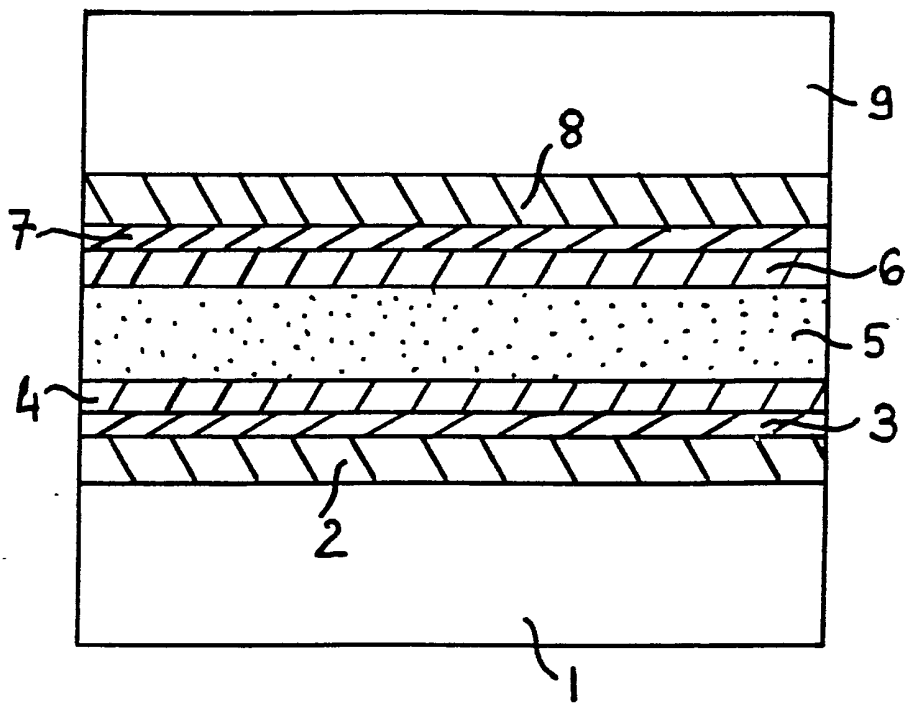


FIGURE 1