

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 mai 2013 (16.05.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/068698 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 3/087 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/052580

(22) Date de dépôt international :
8 novembre 2012 (08.11.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1160194 9 novembre 2011 (09.11.2011) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
[FR/FR]; 18 avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs : CINTORA, Octavio; 26c rue Eugénie, F-95150 Taverny (FR). SACHOT, Dominique; 2 allée des Colibris, F-77330 Ozoir La Ferrière (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39 quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : GLASS SHEET

(54) Titre : FEUILLE DE VERRE

(57) Abstract : The subject of the invention is a glass sheet having a chemical composition comprising the following constituents, in a weight content that varies within the limits defined below: SiO₂: 43-65%; Al₂O₃: 5-25%; SiO₂ + Al₂O₃: at most 75%; MgO: 0-10%; CaO: 15-28%; Na₂O + K₂O: 0-8%; Fe₂O₃: 0-1%; P₂O₅: 0-1%; B₂O₃: 0-2%; and ZrO₂: 0-2%.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une feuille de verre présentant une composition chimique comprenant les constituants suivants, en une teneur pondérale variant dans les limites ci-après définies: SiO₂ 43-65% Al₂O₃ 5-25% SiO₂ + Al₂O₃ au plus 75% MgO 0-10% CaO 15-28% Na₂O + K₂O 0-8% Fe₂O₃ 0-1% P₂O₅ 0-1% B₂O₃ 0-2% ZrO₂ 0-2%.



WO 2013/068698 A1

FEUILLE DE VERRE

L'invention se rapporte au domaine des feuilles de
5 verre. Plus précisément, l'invention concerne des feuilles
de verre présentant une composition chimique
particulièrement avantageuse.

Les feuilles de verre sont utiles dans de nombreuses
applications : vitrages pour le bâtiment ou l'automobile,
10 production d'énergie, notamment systèmes photovoltaïques ou
miroirs pour la concentration d'énergie solaire,
dispositifs de visualisation ou d'éclairage..

Les feuilles de verre sont la plupart du temps
produites à partir d'un verre de type silico-sodo-calcique.
15 Dans ces verres, la teneur en oxydes alcalins, le plus
souvent en oxyde de sodium, est généralement de l'ordre de
13 à 15% en poids. L'oxyde de sodium est utile pour réduire
la viscosité du verre à haute température et faciliter sa
fusion et son affinage. L'emploi de l'oxyde de sodium n'est
20 toutefois pas dépourvu d'inconvénients, tant du point de
vue de la production du verre que de ses propriétés.
L'oxyde de sodium est généralement apporté à la composition
par le carbonate de sodium, de formule Na_2CO_3 si bien que
lors de la fusion, de grandes quantités de CO_2 gazeux sont
25 émises lors de la décomposition de ce carbonate. Cela est
néfaste aussi bien du point de vue de l'environnement que
de celui de la qualité du verre, car une partie de ce gaz
est emprisonnée dans le bain de verre et doit être éliminée
lors de l'étape d'affinage. L'oxyde de sodium diminue en
30 outre la résistance thermomécanique du verre en diminuant
sa température de transition vitreuse et en augmentant son
coefficient de dilatation. Les ions sodium sont enfin très

mobiles dans le verre : de ce fait ils diminuent sa
résistance hydrolytique et peuvent contaminer des couches
déposées sur le verre, notamment les couches conductrices,
obligeant souvent à disposer des couches barrières à la
5 migration des ions alcalins.

L'invention a pour but de proposer des compositions
à faible teneur en Na_2O qui puissent néanmoins être
produites de manière économique. D'autres avantages de
l'invention apparaîtront dans la suite du texte.

10 A cet effet, un objet de l'invention est une feuille
de verre présentant une composition chimique comprenant les
constituants suivants, en une teneur pondérale variant dans
les limites ci-après définies :

	SiO_2	43-65%, de préférence 43-63%
15	Al_2O_3	5-25%
	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	au plus 75%
	MgO	0-10%
	CaO	15-28%, de préférence 18-28% ou >18-28%
20	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0-8%, de préférence 0-3%
	Fe_2O_3	0-1%
	P_2O_5	0-1%, de préférence 0
	B_2O_3	0-2%, de préférence 0
	ZrO_2	0-2%.

25 Dans le présent texte, les teneurs sont toujours des
teneurs pondérales.

La somme des teneurs pondérales en SiO_2 , Al_2O_3 , CaO
et MgO est de préférence d'au moins 90%, voire 95 et même
97%. La somme des teneurs pondérales en SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ,

MgO, Na₂O et K₂O est de préférence d'au moins 95%, voire 97% et même 98%. La teneur en Li₂O, SrO, BaO, ZnO et/ou ZrO₂ est avantageusement nulle (sauf impuretés inévitables) afin de ne pas pénaliser le coût de la feuille de verre.

5 Les autres constituants de la composition peuvent être des impuretés provenant des matières premières (notamment l'oxyde de fer) ou dues à la dégradation des réfractaires du four de fusion, ou des agents d'affinage (notamment SO₃). La composition peut également contenir de l'oxyde de

10 titane (TiO₂), de préférence en une teneur d'au plus 2%, notamment 1% et même 0,5% ou 0,1%. La teneur totale en oxyde de fer (exprimé sous la forme Fe₂O₃, que le fer soit la forme ferreuse ou ferrique), est avantageusement d'au plus 0,5%, notamment 0,2%. Dans certains cas, explicités

15 plus en détail dans la suite du texte, il est avantageux que cette teneur soit encore plus faible, notamment d'au plus 0,05% et même 0,02% ou 0,01%.

La silice (SiO₂) est le principal élément formateur du verre. En de trop faibles teneurs, la résistance

20 hydrolytique du verre, notamment en milieu basique, s'en trouverait trop amoindrie. En revanche, les teneurs au-delà de 65% entraînent une augmentation de la viscosité du verre hautement préjudiciable. La teneur en silice est de préférence supérieure ou égale à 50%, notamment 52% ou 55%

25 et même 60%. Elle est avantageusement inférieure à 63%, notamment inférieure ou égale à 62%.

L'alumine (Al₂O₃) permet d'augmenter la résistance thermomécanique et hydrolytique du verre et de diminuer son indice de réfraction, ce dernier avantage étant

30 particulièrement significatif lorsque le substrat est destiné à constituer le substrat de face avant d'une cellule photovoltaïque. La teneur en Al₂O₃ est de

préférence d'au moins 7%, notamment 10%, voire 11% ou même 12% ou 13%. Elle est de préférence inférieure ou égale à 20%, voire 17% ou même 15%.

La somme des teneurs en silice et alumine
5 (SiO₂+Al₂O₃) est de préférence d'au moins 60%, notamment 65% et même 70%.

L'ajout de chaux (CaO) présente l'avantage de diminuer la viscosité à haute température du verre, et donc de faciliter sa fusion et son affinage, tout en augmentant
10 la température inférieure de recuisson, et donc la stabilité thermique. L'augmentation de la température au liquidus et de l'indice de réfraction attribuables à cet oxyde conduisent toutefois à en limiter la teneur. La teneur en CaO est de préférence supérieure ou égale à 16%,
15 notamment 17% et même 18% (ou encore strictement supérieure à 18%), 19% ou 20%, voire 21% ou 22% et/ou inférieure ou égale à 25%.

La magnésie (MgO) est utile pour améliorer la durabilité chimique du verre et diminuer sa viscosité. De
20 fortes teneurs conduisent toutefois à renforcer les risques de dévitrification. Sa teneur est de préférence d'au plus 8%, notamment 7% et même 6% ou 5% et/ou d'au moins 1%, notamment 2% ou encore 3%.

La somme des teneurs en CaO et MgO (CaO+MgO) est de
25 préférence d'au moins 24%, notamment 25% et même 26%.

Les oxydes alcalins (Na₂, K₂O, mais aussi Li₂O), bien que favorisant la fusion du verre en diminuant sa viscosité, sont néfastes en termes de résistance thermique et hydrolytique et du fait de la migration des ions
30 alcalins au sein de la feuille de verre. La teneur totale en Na₂O et K₂O est donc de préférence d'au plus 7%, notamment 6% ou 5%, et même 4% ou 3%, ou encore 2% et même

1%, voire 0,5%. La teneur en K_2O est de préférence d'au plus 4%, notamment 1% et même 0,5% ou 0,1%. La teneur en Li_2O est de préférence nulle.

La teneur en B_2O_3 ou P_2O_5 est avantageusement d'au plus 0,5%, voire 0,1%, et même nulle. De même, les teneurs en BaO , SrO et ZnO sont de préférence nulles.

Il va de soi que les différentes caractéristiques préférées présentées ci-avant, et notamment les différentes plages de teneurs, peuvent être combinées les unes avec les autres, les différentes combinaisons possibles n'étant pas énumérées dans le texte pour des raisons de concision. A titre d'exemple non limitatif d'une telle combinaison, on peut citer la combinaison suivante :

	B_2O_3	0
15	$Na_2O + K_2O$	au plus 4%, notamment 3%
	CaO	au moins 18%, notamment >18%.

Le verre possède de préférence une composition chimique comprenant les, ou essentiellement constituée des, constituants suivants, en une teneur pondérale variant dans les limites ci-après définies :

	SiO_2	55-65%
	Al_2O_3	10-25%
	$SiO_2 + Al_2O_3$	au plus 75%
	MgO	1-6%
25	CaO	18-25%, notamment >18-25%
	$Na_2O + K_2O$	0-5%, notamment 0-3 et même 0-1%
	Fe_2O_3	0-1%
	P_2O_5	0-1%, de préférence 0

B_2O_3	0-1%, de préférence 0
SO_3	0-1%
ZrO_2	0-1%.

Le verre possède de préférence une composition chimique comprenant les, ou essentiellement constituée des, constituants suivants, en une teneur pondérale variant dans les limites ci-après définies :

	SiO_2	60-63%
	Al_2O_3	12-20%
10	MgO	2-5%
	CaO	20-25%
	$Na_2O + K_2O$	0-1%
	Fe_2O_3	0-0,5%
	P_2O_5	0-0,1%
15	B_2O_3	0-1%, de préférence 0
	SO_3	0-1%
	ZrO_2	0-0,1%.

Ces compositions préférées sont de préférence exemptes d'oxyde de lithium, de baryum, de strontium, de zinc, de zirconium, de phosphore et de bore.

Par « essentiellement constitué », on entend que la composition peut contenir des constituants supplémentaires à de très faibles teneurs, notamment d'au plus 0,2% ou 0,1%, souvent sous forme d'impuretés provenant de la corrosion des réfractaires ou des matières premières, et n'impactant pas de manière significative les propriétés avantageuses de la composition.

La feuille de verre est de préférence obtenue par flottage ou laminage.

Le flottage consiste à déverser le verre fondu sur un bain d'étain en fusion. Le laminage est réalisé entre
5 plusieurs rouleaux, généralement deux rouleaux métalliques ou céramiques. Un au moins des rouleaux lamineurs peut être texturé de manière à former des reliefs sur une au moins des faces de la feuille de verre. Comme expliqué plus en détail dans la suite du texte, certains reliefs permettent
10 de piéger la lumière et d'accroître la quantité d'énergie au niveau des cellules photovoltaïques. D'autres procédés de formage sont possibles, tels que par exemple le procédé d'étirage Fourcault ou un procédé d'étirage vers le bas du type « down-draw » ou « fusion-draw ».

15 Notamment lorsque la feuille de verre est destinée à former le substrat de face avant d'une cellule solaire ou photovoltaïque, ou à être utilisée pour former un miroir pour la concentration d'énergie solaire, comme explicité dans la suite du texte, la feuille de verre selon
20 l'invention est de préférence telle que sa transmission lumineuse au sens de la norme ISO 9050 :2003 est supérieure ou égale à 90%, notamment 90,5%, voire 91%, pour une épaisseur de 3,2 mm. La feuille de verre selon l'invention est même de préférence telle que sa transmission
25 énergétique (T_E) calculée selon la norme ISO 9050:2003 est supérieure ou égale à 90%, notamment 90,5%, voire 91% et même 91,5%, pour une épaisseur de 3,2 mm. Pour obtenir ces transmissions aussi élevées, la composition chimique de la feuille de verre selon l'invention comprend de préférence
30 de l'oxyde de fer, en une teneur pondérale, exprimée en Fe_2O_3 , comprise entre 0,003% et 0,05%, notamment entre 0,007% et 0,02%, ou inférieure ou égale à 0,015%. Toujours

afin d'obtenir des transmissions élevées, le rédox est de préférence inférieur ou égal à 0,2, notamment inférieur ou égal à 0,1, voire nul. Le rédox correspond au rapport entre la teneur pondérale en fer ferreux (exprimée sous la forme FeO) et la teneur totale pondérale en oxyde de fer (exprimée sous la forme Fe_2O_3). Pour maximiser la transmission lumineuse ou énergétique, la feuille de verre selon l'invention ne comprend de préférence aucun agent absorbant les rayonnements visibles ou infrarouges (notamment pour une longueur d'onde comprise entre 380 et 1000 nm) autre que l'oxyde de fer. En particulier, la composition selon l'invention ne contient de préférence pas d'agents choisis parmi les agents suivants, ou aucun des agents suivants : les oxydes d'éléments de transition tels que CoO, CuO, Cr_2O_3 , MnO_2 , les oxydes de terres rares tels que CeO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , ou encore les agents colorants à l'état élémentaire tels que Se, Ag, Cu, Au. Ces agents ont bien souvent un effet colorant indésirable très puissant, se manifestant à de très faibles teneurs, parfois de l'ordre de quelques ppm ou moins (1 ppm = 0,0001%). Leur présence diminue ainsi très fortement la transmission du verre.

Pour d'autres applications, par exemple dans des applications pour le bâtiment ou l'automobile, le verre peut être avantageusement coloré dans la masse, par exemple en vert, bronze, gris ou bleu, afin de conférer des propriétés antisolaires (et réduire l'échauffement des habitations ou de l'habitacle du véhicule) ou pour des raisons esthétiques. Les colorants employés comprennent des oxydes de métaux de transition (fer, cobalt, cuivre, chrome, manganèse), de terres rares (cérium, néodyme, erbium), des agents colorants à l'état élémentaire tels que Se, Ag, Cu, Au.

La feuille de verre selon l'invention est de préférence plane ou bombée. Elle est avantageusement bombée selon une forme cylindro-parabolique lorsqu'elle est destinée à être utilisée pour la fabrication de miroirs paraboliques pour la concentration d'énergie solaire. La
5 feuille de verre selon l'invention peut être de toute dimension, généralement comprise entre 0,5 et 6 mètres. Son épaisseur est généralement comprise entre 1 et 10 mm, notamment entre 2 et 6 mm.

10 La fusion peut être réalisée en fours continus, chauffés à l'aide d'électrodes et/ou à l'aide de brûleurs, aériens et/ou immergés et/ou disposés dans la voûte du four de manière à ce que la flamme vienne impacter les matières premières ou le bain de verre. Les matières premières sont
15 généralement pulvérulentes et comprennent des matières naturelles (sable, feldspaths, calcaire, dolomie, syénite néphélinique...) ou artificielles (anhydride borique, sulfate ou carbonate de sodium...). Les matières premières sont enfournées puis subissent des réactions de fusion au sens
20 physique du terme et diverses réactions chimiques conduisant à l'obtention d'un bain de verre. Le verre en fusion est ensuite acheminé vers une étape de formage pendant laquelle la feuille de verre va prendre sa forme.

La feuille de verre obtenue selon l'invention peut
25 être revêtue sur au moins une de ses faces d'au moins une couche mince ou au moins un empilement de couches minces, apportant au moins une fonctionnalité supplémentaire. La couche mince est de préférence choisie parmi les couches antireflet, les couches réfléchissantes, les couches bas-
30 émissives ou antisolaire, les couches antisalissures ou autonettoyantes, les couches à propriétés électrochromes, les couches électroconductrices. La couche mince peut être

la seule couche mince déposée sur la feuille de verre, ou au contraire être intégrée à un empilement de couches minces.

La couche mince peut par exemple être une couche
5 antireflet ou au contraire une couche réfléchissante. Si la feuille de verre est destinée à être utilisée dans des miroirs, notamment des miroirs pour la concentration d'énergie solaire, la feuille de verre est revêtue d'une couche d'argent, laquelle est protégée contre l'oxydation
10 par au moins une couche de peinture. La couche antireflet peut par exemple être constituée d'un empilement alternant des couches à haut et bas indices de réfraction, ou être une couche en silice poreuse.

La couche mince peut aussi être une couche bas-
15 émissive ou antisolaires (à base par exemple d'argent, généralement protégé par d'autres couches) ou une couche antisalissures ou autonettoyante (à base par exemple d'oxyde de titane, notamment cristallisé sous forme anatase). La couche mince peut également être une couche à
20 propriétés électrochromes. Dans ce cas, la feuille de verre selon l'invention est avantageuse de par son faible coefficient de dilatation, et donc de par sa grande résistance au choc thermique, car les vitrages électrochromes, à l'état coloré, presque opaque, sont
25 susceptibles de s'échauffer fortement sous l'effet du rayonnement solaire.

La couche mince peut également être une couche électroconductrice, servant par exemple d'électrode ou de couche chauffante. Il peut s'agir d'une couche mince
30 transparente et électroconductrice, par exemple à base d'oxyde d'étain (dopé au fluor ou à l'antimoine), d'oxyde de zinc (dopé à l'aluminium ou au gallium), ou encore à

base d'oxyde d'étain et d'indium (ITO). Il peut encore s'agir d'une couche mince métallique, par exemple en molybdène. Dans le cadre d'applications photovoltaïques, les couches transparentes sont généralement employées
5 lorsque la feuille de verre est destinée à former le substrat de face avant de la cellule photovoltaïque. On entend par face avant la face traversée en premier par le rayonnement solaire. L'électrode peut également être constituée d'un empilement de couches minces dont l'une au
10 moins est électroconductrice.

Un autre objet de l'invention est un vitrage comprenant au moins une feuille de verre selon l'invention. Le vitrage peut être employé aussi bien pour les bâtiments (vitrage extérieur ou intérieur, vitrage anti-feu...) que
15 pour des engins de locomotion (automobiles, ferroviaires, aériens, maritimes...). Il peut notamment s'agir d'un vitrage monolithique (par exemple une vitre latérale ou une lunette arrière d'automobile), d'un vitrage multiple (double ou triple vitrage), ou encore d'un vitrage feuilleté (tel
20 qu'un pare-brise automobile), dans lequel au moins une feuille de verre selon l'invention est reliée à une autre feuille de verre par une feuille intercalaire en matière thermoplastique, typiquement en polyvinylbutyral (PVB).

Un objet de l'invention est aussi une cellule
25 photovoltaïque ou solaire comprenant au moins une feuille de verre selon l'invention. De telles cellules comprennent généralement deux substrats de verre entre lesquels sont disposées deux couches d'électrode encadrant une couche d'un matériau photovoltaïque. L'un au moins de ces
30 substrats (ou les deux) est une feuille de verre selon l'invention. Cette dernière peut donc être le substrat de face avant et/ou le substrat de face arrière. Les substrats

de face avant et de face arrière sont réunis, par exemple au moyen d'un intercalaire de feuilletage en matière plastique thermodurcissable, notamment en PVB, PU ou EVA.

Le matériau photovoltaïque, de préférence déposé en
5 couche mince sur la feuille de verre revêtue d'une couche d'électrode, est de préférence choisi parmi le silicium amorphe ou polycristallin, le tellure de cadmium (CdTe), les sulfures et/ou séléniures de cuivre, notamment du type $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ (CIGS ou CIS) et $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Sn})(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTS),
10 ou encore les pigments organiques photosensibles (cellules dites de Grätzel). Par (In,Ga) on entend que le matériau peut comprendre In et/ou Ga, selon toutes combinaisons de teneurs possibles : $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$, x pouvant prendre toute valeur de 0 à 1. Notamment, x peut être nul (matériau de type
15 CIS). Lorsque x et y sont non-nuls, le matériau est de type CIGS. Les expressions (Zn,Sn) et (S,Se) doivent se comprendre de la même manière. Dans ces applications, la feuille de verre selon l'invention est particulièrement avantageuse comme feuille portant une électrode, car
20 l'absence ou la quasi absence d'ions alcalins permet d'éviter tout pollution indésirable de la couche d'électrode.

L'électrode est une couche électroconductrice ou un empilement contenant au moins une telle couche. La couche
25 électroconductrice peut être, en particulier lorsque la feuille de verre sur laquelle elle est déposée est le substrat de face avant de la cellule photovoltaïque, une couche mince transparente et électroconductrice, par exemple à base d'oxyde d'étain (dopé au fluor ou à
30 l'antimoine), d'oxyde de zinc (dopé à l'aluminium ou au gallium), ou encore à base d'oxyde d'étain et d'indium (ITO). La couche électroconductrice peut aussi être, en

particulier lorsque la feuille de verre sur laquelle elle est déposée est le substrat de face arrière de la cellule photovoltaïque, une couche mince métallique, par exemple en molybdène.

5 Le matériau photovoltaïque est déposé sur la feuille de verre, au-dessus de l'électrode, et généralement au contact de celle-ci. Différentes technique de dépôt sont possibles, parmi lesquelles on peut citer à titre d'exemples l'évaporation, la pulvérisation cathodique, le
10 dépôt chimique en phase vapeur (CVD), les dépôts électrolytiques ou encore la sublimation (CSS). A titre d'exemple, on peut citer dans le cas des couches de type CI(G)S les procédés de pulvérisation cathodique ou de dépôt électrolytique (suivis d'une étape de sélénisation) ou la
15 coévaporation.

Notamment lorsque le matériau photovoltaïque est en CdTe, CI(G)S ou CZTS, le dépôt de ces matériaux sur la feuille de verre met en œuvre des températures élevées, typiquement au-delà de 500°C, soit pendant le dépôt, soit
20 lors de traitement postérieurs, comme le traitement de sélénisation. Dans ces applications, la feuille de verre est également avantageuse en ce que sa résistance thermomécanique est très élevée, ce qui permet d'éviter toute déformation de la feuille de verre.

25 Une électrode supplémentaire peut être déposée sur (et notamment en contact avec) la couche de matériau photovoltaïque. Il peut s'agir d'une couche mince transparente et électroconductrice, par exemple à base d'oxyde d'étain (dopé au fluor ou à l'antimoine), d'oxyde
30 de zinc (dopé à l'aluminium ou au gallium), ou à base d'oxyde d'étain et d'indium (ITO). Il peut encore s'agir d'une couche métallique, par exemple en or ou en alliage de

nickel et d'aluminium. Les couches transparentes sont généralement employées lorsque le substrat est destiné à former le substrat de face arrière de la cellule photovoltaïque, comme explicité plus en détail dans la
5 suite du texte. Des couches tampon peuvent aussi être interposées entre la couche de matériau photovoltaïque et l'électrode supplémentaire. Dans le cas des matériaux de type CI(G)S (CIS ou CIGS), il peut par exemple s'agir d'une couche dopée n de CdS, de In_xS_y ou encore de ZnMgO. Enfin,
10 des couches passivantes, typiquement en ZnO intrinsèque ou en ZnMgO intrinsèque peuvent être interposées entre la couche tampon (ou la couche de matériau photovoltaïque) et l'électrode supplémentaire.

Suivant la technologie employée, le matériau
15 photovoltaïque est déposé sur le substrat de face avant (c'est notamment le cas de la technologie CdTe, dans laquelle le matériau photovoltaïque est du tellure de cadmium ou lorsque le matériau photovoltaïque est en silicium amorphe ou polycristallin) ou sur le substrat de
20 face arrière (c'est par exemple le cas des technologies CI(G)S ou CZTS, dans lesquelles le matériau photovoltaïque est un sulfure et/ou séléniure de cuivre).

Selon un premier mode de réalisation, la cellule photovoltaïque selon l'invention comprend comme substrat de
25 face avant une feuille de verre selon l'invention. La composition chimique de la feuille de verre dudit substrat comprend alors de préférence de l'oxyde de fer en une teneur pondérale d'au plus 0,02%, notamment 0,015%. Dans ce cas, il importe en effet que la transmission optique du
30 verre soit la plus élevée possible. La feuille de verre ne comprend alors de préférence aucun agent absorbant les rayonnements visibles ou infrarouges (notamment pour une

longueur d'onde comprise entre 380 et 1000 nm) autre que l'oxyde de fer (dont la présence est inévitable). En particulier, la composition du verre ne contient de préférence pas d'agents choisis parmi les agents suivants, ou aucun des agents suivants : les oxydes d'éléments de transition tels que CoO , CuO , Cr_2O_3 , MnO_2 , les oxydes de terres rares tels que CeO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , ou encore les agents colorants à l'état élémentaire tels que Se, Ag, Cu, Au. Ces agents ont bien souvent un effet colorant indésirable très puissant, se manifestant à de très faibles teneurs, parfois de l'ordre de quelques ppm ou moins (1 ppm = 0,0001%). Toujours afin de maximiser la transmission optique du verre, le rédox (défini comme le rapport entre la teneur en fer ferreux exprimée sous la forme FeO et la teneur totale en fer exprimée sous la forme Fe_2O_3) est de préférence d'au plus 0,2, notamment 0,1. La feuille de verre est de préférence telle que sa transmission énergétique (T_E) calculée selon la norme ISO 9050:2003 est supérieure ou égale à 90%, notamment 90,5%, voire 91% et même 91,5%, pour une épaisseur de 3,2 mm.

Dans le cadre de ce mode de réalisation, on utilise typiquement une feuille de verre selon l'invention revêtue d'une électrode en ITO et/ou en SnO_2 dopé (par exemple au fluor ou à l'antimoine), puis d'un matériau photovoltaïque en CdTe, en silicium amorphe ou polycristallin, puis éventuellement d'une électrode supplémentaire en or ou en alliage de nickel et d'aluminium, dans l'ordre à partir de la feuille de verre. Le substrat de face arrière peut être en verre silico-sodo-calcique standard ou une feuille de verre selon l'invention.

Toujours dans le cadre de ce premier mode de réalisation, la feuille de verre est avantageusement

revêtue sur une de ses faces (généralement la face opposée à celle revêtue de l'électrode) d'un revêtement antireflets. Ce revêtement peut comprendre une couche (par exemple à base de silice poreuse) ou plusieurs couches :

5 dans ce dernier cas un empilement de couches à base de matériau diélectrique alternant des couches à bas et haut indices de réfraction et se terminant par une couche à bas indice de réfraction est préféré. Il peut notamment s'agir d'un empilement décrit dans la demande WO 01/94989 ou

10 WO 2007/077373. Le revêtement antireflet peut également comprendre en dernière couche une couche autonettoyante et antisalissure à base d'oxyde de titane photocatalytique, tel qu'enseigné dans la demande WO 2005/110937. On peut ainsi obtenir une faible réflexion durable dans le temps.

15 Dans des applications dans le domaine du photovoltaïque, le revêtement antireflet est disposé en face externe, c'est-à-dire la face en contact avec l'atmosphère, tandis que l'éventuelle couche transparente électroconductrice est disposée en face interne, du côté du semi-conducteur.

20 Toujours dans le cadre de ce premier mode de réalisation, la surface de la feuille de verre peut être texturée, par exemple présenter des motifs (notamment en pyramide), tel que décrit dans les demandes WO 03/046617, WO 2006/134300, WO 2006/134301 ou encore WO 2007/015017.

25 Ces texturations sont en général obtenues à l'aide d'un formage du verre par laminage.

Selon un second mode de réalisation, la cellule photovoltaïque selon l'invention comprend comme substrat de face arrière une feuille de verre selon l'invention. La

30 composition chimique de la feuille de verre comprend alors de préférence en outre de l'oxyde de fer en une teneur pondérale d'au moins 0,05%, notamment comprise dans une

gamme allant de 0,08 à 1%, notamment de 0,08 à 0,2%. Dans le cadre de ce mode de réalisation, on utilise typiquement une feuille de verre selon l'invention revêtue d'une électrode en molybdène, sur laquelle on dépose un matériau photovoltaïque en CI(G)S ou en CZTS, puis une électrode supplémentaire en ZnO dopé, et optionnellement une couche tampon dopée n en CdS entre ces deux dernières couches. Une couche passivante, par exemple en ZnO intrinsèque ou en ZnMgO intrinsèque peut être interposée entre la couche tampon et l'électrode supplémentaire. De fortes teneurs en oxyde de fer (de 0,5% à 1%) peuvent dans ce cas corriger l'aspect esthétique dû à la présence de molybdène. Le substrat de face avant est de préférence en verre extra-clair, de composition silico-sodo-calcique standard ou une feuille de verre selon l'invention.

Un autre objet de l'invention est un dispositif de visualisation ou d'éclairage comprenant au moins une feuille de verre selon l'invention.

Il peut s'agir à titre d'exemple d'un dispositif à cristaux liquides (LCD), à diodes électroluminescentes (LED), notamment organiques (OLED), à plasma, ou encore à émission de champ (FED). Les procédés de fabrication de ces dispositifs mettent souvent en jeu des températures élevées, auxquelles la feuille de verre est mieux susceptible de résister que les feuilles de verre de composition silico-sodo-calcique. L'absence ou la faible teneur en ions alcalins est également un atout car ces dispositifs utilisent des électrodes ou des composants électroniques (comme des transistors en couches minces) déposés sur le verre et particulièrement sensibles à la contamination en ions alcalins.

Un autre objet de l'invention est un miroir comprenant au moins une feuille de verre selon l'invention. Il peut s'agir par exemple d'un miroir pour l'ameublement, l'automobile ou le bâtiment. De préférence il s'agira d'un
5 miroir pour la concentration d'énergie solaire, car ces miroirs placés en extérieur doivent présenter une résistance hydrolytique élevée. C'est particulièrement le cas des miroirs utilisés pour le dessalement de l'eau de mer, qui sont soumis à une atmosphère extrêmement
10 corrosive. Pour ces applications, la feuille de verre selon l'invention est avantageuse, car sa faible teneur en oxydes alcalins permet d'obtenir des résistances hydrolytiques très élevées. En outre, les faibles coefficients de dilatation de la feuille de verre accroissent sa résistance
15 au choc thermique, ce qui est particulièrement utile dans des applications de miroir solaire, où les miroirs peuvent atteindre des températures très élevées.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée ci-après d'exemples de
20 réalisation non limitatifs.

Les tableaux ci-après illustrent certaines compositions selon l'invention.

Outre la composition chimique pondérale, les tableaux indiquent les propriétés physiques suivantes :

- 25 - la température inférieure de recuit, appelée S et exprimée en °C,
- la température à laquelle le verre présente une viscosité de 100 Poises, appelée T2 et exprimée en °C,
- la température à laquelle le verre présente une
30 viscosité de 3162 Poises, appelée T3,5 et exprimée en °C,

- la marge de formage, appelée ΔT et exprimée en °C, correspondant à la différence entre la température T_{3,5} et la température au liquidus.

5

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	62,2	47,0	45,0	57,5	62,4	53,0
Al ₂ O ₃	11,0	22,0	23,5	14,7	7,9	15,0
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	73,2	69,0	68,5	72,2	70,3	68,0
MgO	3,0	2,0	2,0	4,2	4,4	8,9
CaO	18,5	23,7	22,2	23,3	25,0	22,8
Na ₂ O	5,0	5,0	7,0	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	-	-
SO ₃	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
S (°C)	643	670	656	>700	>700	696
T ₂ (°C)	1457	1248	1279	1442	1459	1271
T _{3,5} (°C)	1186	1147	1141	1330	1280	1149

Tableau 1

	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	60,0	61,1	60,1	61,4	60,5	62,4
Al ₂ O ₃	13,0	12,2	12,8	11,4	12,8	10,4
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	73,0	73,3	72,9	72,8	73,3	72,8
MgO	3,2	3,0	3,3	2,7	3,2	3,5
CaO	22,3	21,5	23,1	22,1	22,2	16,7
Na ₂ O	0,6	0,6	0,3	0,6	0,6	3,3
K ₂ O	0,2	0,3	0,2	0,2	0,17	3,0
SO ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,17	0,01
TiO ₂		0,9		1,2	0,2	
S (°C)	690	>700	>700	>700	>700	>700
T ₂ (°C)	1463	1466	1480	1467	1473	1521
T _{3,5} (°C)	1206	1207	1217	1204	1270	1206
ΔT (°C)	26	17	17	24	80	-24

Tableau 2

REVENDICATIONS

1. Feuille de verre présentant une composition
5 chimique comprenant les constituants suivants, en une
teneur pondérale variant dans les limites ci-après
définies :

	SiO_2	43-65%
	Al_2O_3	5-25%
10	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	au plus 75%
	MgO	0-10%
	CaO	15-28%
	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0-8%
	Fe_2O_3	0-1%
15	P_2O_5	0-1%
	B_2O_3	0-2%
	ZrO_2	0-2%.

2. Feuille de verre selon la revendication 1, telle
que la teneur en CaO est supérieure ou égale à 20%.

20 3. Feuille de verre selon l'une des revendications
précédentes, telle que la teneur totale en Na_2O et K_2O est
d'au plus 1%.

4. Feuille de verre selon l'une des revendications
précédentes, telle que la teneur en Al_2O_3 est d'au moins
25 12%.

5. Feuille de verre selon l'une des revendications
précédentes, présentant une composition chimique comprenant
les, ou essentiellement constituée des, constituants

suivants, en une teneur pondérale variant dans les limites ci-après définies :

	SiO_2	55-65%
	Al_2O_3	10-25%
5	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	au plus 75%
	MgO	1-6%
	CaO	18-25%
	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0-5%
	Fe_2O_3	0-1%
10	P_2O_5	0-1%
	B_2O_3	0-1%
	SO_3	0-1%
	ZrO_2	0-1%.

6. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, présentant une composition chimique comprenant les, ou essentiellement constituée des, constituants suivants, en une teneur pondérale variant dans les limites ci-après définies :

	SiO_2	60-63%
20	Al_2O_3	12-20%
	MgO	2-5%
	CaO	20-25%
	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0-1%
	Fe_2O_3	0-0,5%
25	P_2O_5	0-0,1%
	B_2O_3	0-1%
	SO_3	0-1%

ZrO_2

0-0,1%.

7. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, obtenue par flottage ou laminage.

8. Feuille de verre selon l'une des revendications
5 précédentes, revêtue sur au moins une de ses faces d'au moins une couche mince ou au moins un empilement de couches minces.

9. Feuille de verre selon la revendication
10 précédente, telle que la couche mince est choisie parmi les couches antireflet, les couches réfléchissantes, les couches bas-émissives ou antisolaire, les couches antisalissures ou autonettoyantes, les couches à propriétés électrochromes, les couches électroconductrices.

10. Vitrage comprenant au moins une feuille de verre
15 selon l'une des revendications de feuille de verre précédentes.

11. Cellule photovoltaïque ou cellule solaire comprenant au moins une feuille de verre selon l'une des revendications de feuille de verre précédentes.

20 12. Cellule photovoltaïque ou cellule solaire selon la revendication précédente, comprenant deux substrats de verre entre lesquels sont disposées deux couches d'électrode encadrant une couche d'un matériau photovoltaïque, l'un au moins desdits substrats étant une
25 feuille de verre selon l'une des revendications de feuille de verre précédentes.

13. Cellule photovoltaïque ou cellule solaire selon la revendication précédente, telle que le matériau photovoltaïque est choisi parmi le silicium amorphe ou
30 polycristallin, le tellurure de cadmium (CdTe), les sulfures et/ou séléniures de cuivre, notamment du type

$\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ (CIGS ou CIS) et $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Sn})(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTS),
ou les pigments organiques photosensibles.

14. Dispositif de visualisation ou d'éclairage
comprenant au moins une feuille de verre selon l'une des
5 revendications de feuille de verre précédentes.

15. Miroir comprenant au moins une feuille de verre
selon l'une des revendications de feuille de verre
précédentes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/052580

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C3/087
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001 122637 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 8 May 2001 (2001-05-08) examples 1, 3, 4, 6, 8-10, 12-14, 16-18, 23 abstract	1-15
X	----- WO 2011/010067 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; GIRON JEAN-CHRISTOPHE [BE]; GY RENE [FR]; BERTIN-MO) 27 January 2011 (2011-01-27) abstract example 2; table 1 claim 1	1,10, 12-15
X A	----- US 5 854 153 A (KOHLE JEFFREY T [US]) 29 December 1998 (1998-12-29) abstract column 2, line 54 - line 65 examples 9 ,12 ,13 ,15 -----	1,2,4, 7-9 3,5,6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 2013

Date of mailing of the international search report

02/04/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Picard, Sybille

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/052580

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001122637	A	08-05-2001	NONE

WO 2011010067	A2	27-01-2011	CN 102639455 A 15-08-2012
			EP 2456728 A2 30-05-2012
			FR 2948356 A1 28-01-2011
			JP 2012533776 A 27-12-2012
			KR 20120085242 A 31-07-2012
			US 2012212794 A1 23-08-2012
			WO 2011010067 A2 27-01-2011

US 5854153	A	29-12-1998	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052580

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C03C3/087
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 2001 122637 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 8 mai 2001 (2001-05-08) exemples 1, 3, 4, 6, 8-10, 12-14, 16-18, 23 abrégé	1-15
X	----- WO 2011/010067 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; GIRON JEAN-CHRISTOPHE [BE]; GY RENE [FR]; BERTIN-MO) 27 janvier 2011 (2011-01-27) abrégé exemple 2; tableau 1 revendication 1	1,10, 12-15
X A	----- US 5 854 153 A (KOHLE JEFFREY T [US]) 29 décembre 1998 (1998-12-29) abrégé colonne 2, ligne 54 - ligne 65 exemples 9 ,12 ,13 ,15 -----	1,2,4, 7-9 3,5,6



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 mars 2013

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/04/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Picard, Sybille

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052580

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2001122637	A	08-05-2001	AUCUN
WO 2011010067	A2	27-01-2011	CN 102639455 A 15-08-2012
			EP 2456728 A2 30-05-2012
			FR 2948356 A1 28-01-2011
			JP 2012533776 A 27-12-2012
			KR 20120085242 A 31-07-2012
			US 2012212794 A1 23-08-2012
			WO 2011010067 A2 27-01-2011
US 5854153	A	29-12-1998	AUCUN