

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

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

**3 105 459**

②1 N° d'enregistrement national : **19 15268**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **G 02 F 1/15** (2019.12), **G 02 F 1/163**, **G 02 F 1/155**,  
**C 03 C 17/34**

⑫

**BREVET D'INVENTION**

**B1**

⑤4 TREMPE THERMIQUE D'UNE ELECTRODE TRAVAIL.

②2 Date de dépôt : 20.12.19.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 25.06.21 Bulletin 21/25.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 23.06.23 Bulletin 23/25.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE  
SAS — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *CHEVALLIER Théo, BOUARD Chloé  
et CHEMIN Nicolas.*

⑦3 Titulaire(s) : *SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE SAS.*

⑦4 Mandataire(s) : *SAINT-GOBAIN RECHERCHE.*

**FR 3 105 459 - B1**



## Description

### **Titre de l'invention : TREMPE THERMIQUE D'UNE ELECTRODE TRAVAIL**

- [0001] La présente invention se rapporte au domaine des dispositifs électrochimiques à propriétés optiques et/ou énergétiques électrocommandables, communément nommés « dispositifs électrochromes ». Plus particulièrement, l'invention se rapporte à des systèmes optiques intégrant de tels dispositifs électrochimiques ainsi qu'aux procédés de fabrication associés.
- [0002] Les dispositifs électrochromes présentent certaines caractéristiques pouvant être modifiées sous l'effet d'une alimentation électrique appropriée, entre un état clair et un état teinté, tout particulièrement la transmission, l'absorption, la réflexion dans certaines longueurs d'ondes du rayonnement électromagnétique, notamment dans le visible et/ou dans l'infrarouge, ou encore la diffusion lumineuse. La variation de transmission intervient généralement dans le domaine optique (infrarouge, visible, ultraviolet) et/ou dans d'autres domaines du rayonnement électromagnétique, d'où la dénomination de dispositif à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, le domaine optique n'étant pas nécessairement le seul domaine concerné.
- [0003] Sur le plan thermique, les vitrages dont on peut modifier l'absorption dans au moins une partie du spectre solaire permettent de contrôler l'apport solaire à l'intérieur des pièces ou habitacles/compartiments quand ils sont montés en vitrages extérieurs de bâtiment ou fenêtres de moyens de transport du type voiture, train, avion, et d'éviter un échauffement excessif de ceux-ci en cas de fort ensoleillement.
- [0004] Sur le plan optique, ils permettent un contrôle du degré de vision, ce qui permet d'éviter l'éblouissement quand ils sont montés en vitrages extérieurs en cas de fort ensoleillement. Ils peuvent aussi avoir un effet de volet particulièrement intéressant, aussi bien en tant que vitrages extérieurs que s'ils sont utilisés en vitrages intérieurs, par exemple pour équiper des cloisons intérieures entre des pièces (bureaux dans un bâtiment), ou pour isoler des compartiments dans des trains ou des avions par exemple.
- [0005] D'un point de vue structurel, et de manière connue, un empilement électrochrome comprend deux électrodes intercalées entre deux couches électro-conductrices transparentes. Au moins une de ces électrodes est constituée d'un matériau électrochrome qui, par définition, est adapté pour insérer réversiblement et simultanément des ions et des électrons, les états d'oxydation correspondant aux états insérés et désinsérés étant de coloration distincte, un des états présentant une transmission lumineuse plus élevée que l'autre. La réaction d'insertion ou de désinsertion est commandée au moyen des deux couches conductrices transparentes dont l'alimentation électrique est assurée par

un générateur de courant ou un générateur de tension.

- [0006] Une première électrode, dite électrode de travail, est constituée d'un matériau électrochrome cathodique adapté pour capter des ions lorsqu'une tension est appliquée aux bornes du système électrochrome. L'état teinté de l'électrode de travail correspond à son état le plus réduit.
- [0007] A cette électrode de travail est associée une deuxième électrode, dite contre-électrode, qui est capable elle aussi d'insérer de façon réversible des cations, symétriquement par rapport à l'électrode de travail. En d'autres termes, cette contre-électrode est ainsi adaptée pour céder des ions lorsqu'une tension est appliquée aux bornes du système électrochrome. Cette contre-électrode est constituée d'une couche neutre en coloration, ou du moins peu colorée quand l'électrode de travail est à l'état clair, et présente de manière préférentielle une coloration à l'état oxydé de sorte à augmenter le contraste total de l'empilement électrochrome, entre son état teinté et son état clair.
- [0008] L'électrode de travail et la contre-électrode sont séparées par une région interfaciale communément appelée « électrolyte » (en langue anglaise : Ion-Conductor (IC)) ayant une double fonction de conducteur ionique et d'isolant électrique. La couche à conduction ionique empêche donc tout court-circuit entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Elle permet de plus aux deux électrodes de retenir une charge et de maintenir ainsi leurs états clair et teinté.
- [0009] Selon un mode de réalisation particulier, un tel électrolyte est formé par dépôt entre l'électrode de travail et la contre-électrode d'une couche intermédiaire distincte. Les limites entre ces trois couches sont définies par des changements brusques de composition et/ou de microstructure. De tels empilements électrochromiques ont donc au moins trois couches distinctes séparées par deux interfaces abruptes distinctes.
- [0010] De manière alternative, l'électrodes de travail et la contre-électrodes sont déposées l'une au-dessus de l'autre et généralement en contact l'une avec l'autre, et une région de transition ayant fonction d'électrolyte n'est formée qu'ultérieurement, par migration de composants au sein des électrodes au cours du processus de fabrication et en particulier au cours des phases de chauffe de l'empilement.
- [0011] A noter que dans l'ensemble du texte, le dépôt d'une couche au-dessus, ou en dessous d'une autre ne signifie pas nécessairement que ces deux couches sont en contacts directs l'une avec l'autre. Les termes « au-dessus » et « en-dessous » se réfèrent ici à l'ordre d'agencement de ces différents éléments, choisi de manière arbitraire par rapport au substrat à fonction verrière. De manière alternative, un tel ordre d'agencement peut donc être inversé, par rapport à ce même substrat. De plus, deux couches déposées l'une au-dessus de l'autre peuvent par exemple être physiquement séparés par une ou plusieurs couches intermédiaires. Dans le même esprit, le terme «

entre » ne signifie pas nécessairement que trois éléments désignés sont en contact directs les uns avec les autres.

- [0012] Afin d'améliorer la résistance mécanique d'un substrat à fonction verrière, il est connu de tremper ce dernier. Au cours de la trempe thermique, le verre est soumis à une chaleur élevée jusqu'à ce que son point de ramollissement soit atteint, typiquement à une température supérieure à 600°C, par exemple 650°C, pendant 5 minutes, puis le verre est refroidi brutalement, par exemple par jets d'air et/ou de gaz inerte. Il y a alors création d'une zone de tension à l'intérieur du verre, qui est englobée d'une zone de compression. Cette zone de tension contribue à la génération de contraintes élevées au sein du verre trempé, et permettent ainsi d'en accroître la dureté.
- [0013] Un tel procédé de trempe thermique a néanmoins pour inconvénient majeur de contraindre le verrier à couper le verre à la géométrie souhaitée avant l'étape de trempe. En effet, une fois trempé, le verre ne peut plus être coupé, ou il subira une rupture catastrophique en petits morceaux, en raison des contraintes internes générées lors de la trempe. La trempe thermique a pour inconvénient additionnel de détruire les fonctionnalités des empilements électrochromes connus, rendant ainsi inopérant les dispositifs associés.
- [0014] Au regard de ces contraintes techniques et du contexte industriel spécifique au vitrages électrochromes, deux solutions techniques alternatives s'offrent aux verriers.
- [0015] La première alternative est de tailler d'abord le verre aux dimensions souhaitées, puis de le tremper, et enfin de le revêtir de l'empilement électrochrome. La production de dispositifs électrochromes se doit donc d'être effectuée « sur mesure » à compter des toutes premières étapes de dépôt de l'empilement électrochrome. Cette absence de standardisation dimensionnelle des substrats revêtus complexifie significativement le processus général de fabrication des vitrages électrochromes, et réduit en particulier sa productivité.
- [0016] La deuxième alternative est de déposer l'empilement électrochrome sur un substrat non trempé, puis de feuilletter ce dernier avec un contre-substrat, le substrat et le contre-substrat étant séparés l'un de l'autre par un intercalaire constitué par exemple de poly(butyril vinylique) (PVB). Cette deuxième alternative implique donc nécessairement une étape de feuilletter, ce qui complexifie le procédé de fabrication du vitrage et accroît le poids total de ce dernier, ainsi que son coût de revient.
- [0017] Pour pallier ces inconvénients, la technique proposée, dans au moins un mode de réalisation particulier, se rapporte à un sous-ensemble cathodique pour système électrochrome, ledit sous-ensemble cathodique étant adapté pour être déposée au-dessus d'un substrat à fonction verrière, et comprenant au moins :
- une première couche conductrice transparent,
  - une électrode de travail, agencée au-dessus de ladite première couche conductrice

transparent,

ledit sous-ensemble cathodique étant caractérisé en ce que ladite électrode de travail est adaptée de par sa composition chimique pour être fonctionnelle après trempe thermique.

- [0018] Dans l'ensemble du texte, l'expression « de par sa composition chimique » se rapporte exclusivement à la proportion des corps purs composant initialement et intrinsèquement chacune des électrodes. Cette notion exclue donc les ions mobiles pouvant par la suite être introduits dans l'empilement afin de provoquer sa coloration/décoloration en fonction de la tension appliquée aux bornes de l'empilement.
- [0019] Par ailleurs, une électrode est dite « fonctionnelle » lorsque qu'elle présente une capacité supérieure ou égale à 5 mC/cm<sup>2</sup>, indépendamment de son épaisseur. De manière préférentielle, une telle électrode présente un fonctionnement « optimal » lorsque sa capacité est supérieure à 15 mC/cm<sup>2</sup>, préférentiellement supérieure à 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 mC/cm<sup>2</sup>. La mesure de la capacité d'une telle électrode peut être réalisée via tout procédé connu, et en particulier via un test à trois électrodes tel que celui décrit dans la suite du texte.
- [0020] Un système électrochrome est dit « fonctionnel » lorsqu'il présente un contraste, entre l'état clair et l'état foncé, supérieur à 2. De manière préférentielle, un tel système électrochrome présente un fonctionnement « optimal » lorsque son contraste est supérieur à 5, préférentiellement supérieure à 20, préférentiellement supérieure à 100, 200, 300, 400, 500, 650, 800, 1000. La mesure du contraste peut être réalisée via tout procédé connu, et en particulier au moyen de deux électrodes couplées avec un appareil de mesure de la Transmission Lumineuse (TL), tel que décrit dans la suite du texte.
- [0021] Un sous-ensemble cathodique selon l'invention présente l'avantage d'être résistant à la trempe ou en d'autres termes, à être fonctionnelle, ou de préférence à présenter un fonctionnement optimal après une telle étape de trempe thermique, et ceci du fait de sa composition chimique. Un tel sous-ensemble cathodique peut donc être réalisé sur un substrat de dimension standard, pour être ultérieurement découpé et trempé au regard d'une application spécifique envisagée.
- [0022] Selon un mode de réalisation préférentiel, l'électrode de travail est déposée par magnétron. De manière alternative, le dépôt est réalisé par voie liquide.
- [0023] Selon un mode de réalisation particulier, ladite électrode de travail est au moins composée d'un oxyde de Tungstène (WO<sub>x</sub>) dopé avec au moins un élément métallique de transition Y choisi parmi le groupe comprenant le Niobium (Nb), le Molybdène (Mo), le Vanadium (Va), le Tantale (Ta), le Titane (Ti), le Nickel (Ni), le Zinc (Zn), le Zirconium (Zr).
- [0024] Un tel sous-ensemble cathodique présente une résistance encore améliorée à la

trempe thermique. De manière générale, il a ainsi été observé que le dopage de l'oxyde de Tungstène ( $WO_x$ ) avec un élément métallique Y permet de limiter la cristallisation de l'oxyde de tungstène lors de la trempe. Cette électrode conserve alors une capacité satisfaisante pour être fonctionnelle, d'autant plus que la proportion molaire d'élément dopant se rapproche des plages préférentielles citées ci-dessus.

- [0025] Selon un mode de réalisation particulier, ledit au moins un élément métallique de transition Y est présent selon un ratio  $Y/(Y+W)$  supérieur ou égal à 2% atomique, préférentiellement supérieur ou égal à 5% atomique, préférentiellement supérieur ou égal à 7% atomique, préférentiellement supérieur ou égal à 8% atomique, préférentiellement supérieur ou égal à 9% atomique, et/ou inférieur ou égal à 30% atomique, préférentiellement inférieur ou égal à 20% atomique, préférentiellement inférieur ou égal à 15% atomique, préférentiellement inférieur ou égal à 13% atomique, préférentiellement inférieur ou égal à 11% atomique.
- [0026] Il a été observé qu'un dopage excessif de l'électrode de travail, par exemple au-dessus d'une valeur de 30% atomique, tend à réduire sa résistance à la trempe.
- [0027] L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un tel sous-ensemble cathodique sur un substrat à fonction verrière, ledit procédé mettant préférentiellement en œuvre au moins une station de dépôt équipée d'une ou plusieurs cibles adaptées pour le dépôt par magnétron de ladite électrode de travail (3) au-dessus de la première couche conductrice transparente (2A).
- [0028] Selon un mode de réalisation particulier, l'électrode de travail est déposée par magnétron à une température inférieure à 180°C, préférentiellement inférieure à 160°C, préférentiellement inférieure à 140°C.
- [0029] Le dépôt par magnétron à une température inférieure à 180°C, dit à froid, présente l'avantage de ne pas nécessiter la mise en œuvre d'un dispositif de chauffage annexe dans la zone de dépôt.
- [0030] Selon un mode de réalisation particulier, les bords dudit substrat sont meulés avant et/ou après le dépôt de ladite électrode de travail.
- [0031] En l'absence d'une telle étape de meulage, des défauts présents sur les bords du substrat peuvent au moment de la trempe thermique, et sous l'effet des contraintes mécaniques associées, se propager au sein du substrat sous forme de fissures, et ainsi provoquer sa casse. Une telle opération de meulage permet donc de préparer le sous-ensemble cathodique à une étape ultérieure de trempe thermique.
- [0032] L'invention concerne aussi un système électrochrome adapté pour être déposée au-dessus d'un substrat à fonction verrière, et comprenant :
- un sous-ensemble cathodique tel que décrit ci-dessus,
  - une contre-électrode agencée au-dessus dudit sous-ensemble cathodique,
  - une seconde couche conductrice transparente agencée au-dessus de ladite contre-

électrode,

- des ions Lithium (Li) introduits au sein dudit système électrochrome,
- et préférentiellement une couche distincte d'un conducteur ionique intercalée entre l'électrode et la contre-électrode.

[0033] L'invention concerne aussi un système électrochrome adapté pour être déposée au-dessus d'un substrat à fonction verrière, et comprenant :

- une seconde couche conductrice transparente agencée au-dessus dudit substrat,
- une contre-électrode agencée au-dessus de ladite deuxième couche conductrice transparente,
- un sous-ensemble cathodique tel que celui décrit ci-dessus, agencé au-dessus de ladite contre-électrode,
- des ions Lithium (Li) introduits au sein dudit système électrochrome,
- et préférentiellement une couche distincte d'un conducteur ionique intercalée entre l'électrode et la contre-électrode.

[0034] Lors de la fabrication du système électrochrome, il est ainsi possible d'inverser l'ordre de dépôt de l'empilement sur le substrat, et ainsi de déposer alternativement la contre-électrode au-dessus de l'électrode de travail, ou l'électrode de travail au-dessus de la contre-électrode.

[0035] Dans l'ensemble du texte, l'étape d'introduction d'ions Lithium (Li) au sein dudit système électrochrome peut être réalisée de différentes manières. De manière préférentielle, une ou plusieurs couches distinctes de lithium sont intercalées au sein du système électrochrome. Les ions Lithium sont par la suite amenés à diffuser au sein de l'empilement électrochrome, de manière spontanée et/ou sous l'effet d'une montée en température.

[0036] Selon un mode de réalisation particulier, ladite contre-électrode est au moins composée d'un oxyde de Tungstène-Nickel ( $\text{NiW}_x\text{O}_z$ ), préférentiellement dopé avec au moins un élément métallique de transition.

[0037] Selon un mode de réalisation particulier,

- l'épaisseur de l'électrode de travail (3) est comprise entre 100 et 1500 nm, préférentiellement entre 150 et 1000 nm, préférentiellement entre 200 et 700 nm, préférentiellement entre 300 et 500 nm, préférentiellement entre 350 et 450 nm, et/ou
- l'épaisseur de la contre-électrode (5) est comprise entre 100 et 1500 nm, préférentiellement entre 150 et 500 nm, préférentiellement entre 200 et 350 nm, préférentiellement entre 225 et 300 nm, préférentiellement entre 260 et 280 nm.

[0038] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel système électrochrome sur un substrat à fonction verrière.

[0039] L'invention concerne également la trempe thermique d'un tel sous-ensemble cathodique, agencé au-dessus d'un substrat à fonction verrière, et préférentiellement

intégré dans un tel système électrochrome.

- [0040] A l'évidence, lorsque le sous-ensemble cathodique est intégré dans un empilement électrochrome, l'étape de trempe thermique est mise en œuvre sur la totalité de l'empilement électrochrome, et donc également sur le sous-ensemble électrochrome qui le compose.
- [0041] Selon un mode de réalisation particulier, ladite trempe thermique est réalisée sur un sous-ensemble cathodique et un substrat n'ayant pas été préalablement recuits.
- [0042] Dans l'ensemble du texte, une étape de recuit se rapporte à un cycle de chauffage d'un matériau comprenant une montée graduelle en température, à une température inférieure à 600°C, suivie d'un refroidissement graduel et contrôlé. Cette action est particulièrement employée pour faciliter la relaxation des contraintes pouvant s'accumuler au cœur de la matière. Une telle étape de recuit se distingue donc de la trempe de par ses plages de températures de mise en œuvre, inférieures à celles de la trempe thermique, et surtout de par le caractère graduel du refroidissement subséquent. Le recuit vise ainsi à un effet opposé à celui de la trempe, cette dernière ayant pour objectif de générer des contraintes internes au sein de la matière, alors que le recuit vise au contraire à relaxer le matériau, en libérant ces contraintes internes.
- [0043] Il a été observé qu'un recuit tend à initier la cristallisation de l'électrode, aggravant par la suite les effets négatifs de la trempe. A composition identique, la trempe thermique d'un sous-ensemble cathodique n'ayant pas été préalablement recuit permet l'obtention de meilleures performances en terme de capacité et de contraste.
- [0044] L'invention concerne de plus un système électrochrome trempé obtenu après une telle trempe thermique.
- [0045] L'électrode de travail d'un tel sous-ensemble présente l'avantage d'être fonctionnelle après trempe thermique.
- [0046] En terme de composition chimique, une telle aptitude de l'électrode de travail à être fonctionnelle se traduit par la présence et/ou l'absence en son sein de composés tendant à favoriser ou au contraire à nuire à son aptitude à capter et céder des ions mobiles.
- [0047] A titre d'exemple non limitatif, dans le contexte des électrodes de travail en oxyde de Tungstène dopées respectivement au Niobium (Nb), Molybdène (Mo) ou Vanadium (V), les électrodes fonctionnelles après trempe se distinguent des électrodes connues, non fonctionnelles après trempe, par l'absence ou la quasi-absence de  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  et/ou de  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  cristallisés, qui nuisent significativement à son fonctionnement, et par la présence de  $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$ .
- [0048] Il est à noter que les différentes étapes de fabrication du sous-ensemble cathodique, du sous ensemble anodique, ou de trempe, ne doivent pas nécessairement être reproduites en un unique lieu pour reproduire l'invention. A titre d'exemple non

limitatif, la trempe thermique peut être reproduite sur un sous-ensemble cathodique produit localement ou acheminé depuis un site distant de fabrication.

- [0049] L'invention couvre également l'obtention d'un dispositif électrochrome par assemblage d'un sous-ensemble cathodique trempé d'une part, et d'un sous-ensemble anodique d'autre part. Un tel sous-ensemble anodique comprend au moins un contre-substrat au-dessus duquel sont déposés une seconde couche conductrice transparente et une contre-électrode. De manière préférentielle, ledit sous-ensemble anodique est trempé thermiquement.
- [0050] L'invention concerne de plus un vitrage intégrant un tel système électrochrome trempé, ledit vitrage étant adapté pour une utilisation en tant que vitrage bâtiment, notamment vitrage extérieur de cloison interne ou de porte vitrée, ou en tant que vitrage équipant les cloisons internes ou les fenêtres de moyens de transport du type train, avion, voiture, bateau.
- [0051] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante de modes de réalisation particuliers, donnés à titre de simples exemples illustratifs et non limitatifs, et de des figures annexées, parmi lesquelles :
- [0052] [fig.1] La [fig.1] est une représentation schématique d'un système électrochrome selon un mode de réalisation particulier de l'invention,
- [0053] [fig.2] La [fig.2] est un diagramme de flux illustrant les étapes successives d'un procédé de trempe thermique selon l'invention.
- [0054] Sur les différentes figures, sauf indication contraire, les numéros de référence qui sont identiques représentent des éléments similaires ou identiques.
- [0055] Les différents éléments illustrés par les figures ne sont pas nécessairement représentés à l'échelle réelle, l'accent étant davantage porté sur la représentation du fonctionnement général de l'invention.
- [0056] Plusieurs modes de réalisation particuliers de l'invention sont présentés par la suite. Il est entendu que la présente invention n'est nullement limitée par ces modes de réalisation particuliers et que d'autres modes de réalisation peuvent parfaitement être mis en œuvre.
- [0057] Selon un mode de réalisation particulier, et tel qu'illustré par la [fig.1], l'invention se rapporte à un système électrochrome (8) déposé sur un substrat (1) à fonction verrière et comprenant, dans leur ordre de dépôt : une première couche conductrice transparente (2A) en oxyde d'indium-étain (ITO), une électrode de travail (3) en oxyde de tungstène dopé (WO<sub>x</sub>), un électrolyte (4) de silice (SiO<sub>2</sub>), une contre-électrode (5) en oxyde de nickel-tungstène (NiWO), et une deuxième couche conductrice transparente (2B) en oxyde d'indium-étain (ITO).
- [0058] A noter que des ions Lithium (Li) ont à ce stade déjà été introduits au sein dudit système électrochrome par dépôt de deux couches distinctes de Lithium, la première

entre l'électrode de travail et l'électrolyte, la deuxième entre la contre-électrode et la deuxième couche conductrice transparente, chaque dépôt étant suivi d'une étape de chauffe afin de provoquer la diffusion des ions Lithium dans l'empilement électrochrome.

- [0059] Selon un mode de réalisation particulier, au moins une partie et préférentiellement l'ensemble des couches formant l'empilement électrochrome sont déposées par magnétron. Selon un mode de réalisation alternatif, au moins une partie de ces couches est déposée selon un procédé alternatif, par exemple via un dépôt par voie liquide.
- [0060] Selon un mode de réalisation alternatif non illustré, l'ordre de dépôt de l'empilement électrochrome sur le substrat est inversé, de sorte qu'il se présente dans l'ordre de dépôt suivant : une première couche conductrice transparente (2A) en oxyde d'indium-étain (ITO), une contre-électrode (5) en oxyde de nickel-tungstène (NiWO), un électrolyte (4) de silice (SiO<sub>2</sub>), une électrode de travail (3) en oxyde de tungstène dopé (WO<sub>x</sub>), et une deuxième couche conductrice transparente (2B) également en oxyde d'indium-étain (ITO). L'électrode de travail est alors déposée au-dessus de la contre-électrode.
- [0061] Selon ces deux modes de réalisation alternatifs, la première couche conductrice transparente et l'électrode de travail forment un sous-ensemble cathodique (6), tandis que la contre-électrode et la deuxième couche conductrice transparente forment un sous-ensemble anodique (7).
- [0062] Une fois le système électrochrome 8 déposé sur le substrat 1, l'ensemble est trempé thermiquement, tel qu'illustré par la [fig.2], par chauffage à une chaleur élevée jusqu'au point de ramollissement du verre, typiquement à une température supérieure à 600°C, pendant 5 minutes, puis par refroidissement brutal de l'ensemble, par exemple par jets d'air et/ou de gaz inerte. Le système électrochrome trempé 8\* obtenu présente alors une dureté accrue.
- [0063] Le protocole expérimental décrit ci-après permet de mettre en lumière certains des avantages techniques conférés par un sous-ensemble cathodique (6) selon l'invention, sans toutefois limiter la portée des revendications.
- [0064] L'objectif des tests est d'évaluer les performances de résistance à la trempe thermique de différents sous-ensemble cathodiques, en fonction de leur composition chimique.
- [0065] Pour ce faire, on prépare quatre échantillons, dont un premier échantillon qui présente une composition connue de l'état de la technique et sert de référence comparative, et trois échantillons qui se rapportent à trois modes de réalisation particuliers de l'invention mettant en œuvre des électrodes de travail en oxyde de Tungstène (WO<sub>x</sub>), respectivement dopées avec 10% masse atomique au Niobium (Nb) (échantillon no.2), au Molybdène (Mo) (échantillon no.3) et au Vanadium (V)

(échantillon no.4).Chacun des quatre échantillons est préparé selon le même protocole. Le substrat est un verre de 2 mm d'épaisseur. Il est d'abord nettoyé afin de le débarrasser des éventuelles poussières qui pourraient compromettre le bon fonctionnement de l'empilement électrochrome. Le substrat est alors placé sur un transporteur (« carrier » en langue anglaise) qui traversera une ligne de dépôt. Tous les matériaux sont déposés par pulvérisation cathodique magnétron. Au sein de la ligne de dépôt, 400 nm d'ITO 2A suivi de 380 nm d'oxyde de tungstène (dopé ou non) 3 sont déposés sur le substrat 2 chauffé à une température de 240 °C. Les électrodes de travail dopées sont déposées à partir d'une cible dopée. La quantité de dopage est donnée par le fournisseur, et est par la suite vérifiée par micro-analyse sur l'échantillon. Du lithium est ensuite déposé sous sa forme métallique sur le sous-ensemble cathodique 6 ainsi formé, jusqu'à ce que la transmission lumineuse de l'échantillon à 800 nm, mesurée à l'aide d'un spectromètre intégré au sein de la ligne, soit comprise entre 5% à 50%. Enfin, l'échantillon est trempé de façon classique en le soumettant à un chauffage à ~650°C pendant 5 min avant d'être refroidi à l'air ambiant.

[0066] Mesure du domaine de réversibilité :

[0067] Avant de débiter les mesures de capacité ou de contraste, il est nécessaire de déterminer la plage de mesure adaptée à l'échantillon testé. Pour ce faire, deux séries de cyclovoltamétries sont réalisées afin de déterminer la plage de tension au-delà de laquelle l'échantillon n'est plus réversible. Une cyclovoltamétrie (CV) consiste à appliquer une rampe de tension avec une vitesse définie (ici 2 mV/s) entre deux valeurs de tension, et à mesurer le courant ainsi créé.

[0068] La première série consiste à faire 10 (dix) cycles entre la tension  $V_0$  relevée au temps 0, lorsque l'échantillon est branché et le circuit ouvert (tension à l'abandon), et une première tension  $V_1$  supérieure à  $V_0$  puis à répéter l'opération avec des valeurs croissantes de tension  $V_1$ , suivant un pas incrémental de 0.1 V.

[0069] La seconde série consiste à réaliser la même opération entre  $V_0$  et  $V_2$  avec  $V_2$  inférieure à  $V_0$  et  $V_2$  allant vers des tensions de plus en plus basses. Pour chaque série de 10 (dix) cycles, on considère que la réaction est réversible tant que la différence de charge totale échangée entre le 5ème et le 10ème cycle diffère de moins de 15%. En continuant à augmenter la valeur de  $V_1$  (respectivement diminuer la valeur de  $V_2$ ), on finit par trouver le seuil de tension  $V_{1m}$  (respectivement  $V_{2m}$ ) au-delà duquel l'échantillon n'est plus réversible. [ $V_{2m} : V_{1m}$ ] est alors la plage de mesure pour cet échantillon.

[0070] Mesures de capacité

[0071] Afin de mesurer la capacité des sous-ensembles cathodiques testés, des mesures d'électrochimie en montage trois électrodes sont réalisées. Les électrodes baignent dans un électrolyte liquide consistant en une solution à 1 mole de perchlorate de

lithium diluée dans du carbonate de propylène anhydre. Le sous-ensemble cathodique étudié est connecté électriquement grâce à une soudure à l'ultra-sons avant d'être plongé dans l'électrolyte. Ce sous-ensemble cathodique échantillon joue alors le rôle d'électrode de travail du système de mesure à trois électrodes, tandis que des morceaux de lithium métallique propres jouent les rôles d'électrode de travail et de contre-électrode. La tension mesurée est la différence de potentiel entre l'échantillon testé et l'électrode de référence (ici du Li métallique), tandis que la tension ou le courant est appliqué pendant l'expérience entre l'échantillon testé et la contre-électrode (ici un autre morceau de Li métallique).

[0072] Pour mesurer la capacité électrochimique d'un échantillon, des chronopotentiométries sont réalisées. Une chronopotentiométrie (CP) consiste à appliquer un courant constant (ici 13.4 mA/cm<sup>2</sup>) et à mesurer la tension aux bornes de l'échantillon et de la contre-électrode. Lorsque V<sub>1m</sub> ou V<sub>2m</sub> est atteinte, on réitère l'opération avec un courant de signe opposé. Un tel cycle est reproduit 20 (vingt) fois. Du 20<sup>ème</sup> cycle, en intégrant le courant appliqué par rapport au temps d'un demi-cycle, on obtient alors la capacité de charge.

[0073] Mesures de contraste

[0074] Le contraste est mesuré sur un empilement complet. Dans ce cas, la mesure se fait en montage deux électrodes : La couche d'ITO directement en contact avec l'électrode de travail constitue le sous-ensemble cathodique tandis que la couche d'ITO directement en contact avec la contre-électrode constitue le sous-ensemble anodique, qui joue à la fois le rôle d'électrode de référence et de contre-électrode du système électrochimique étudié. Le protocole permettant la détermination de la zone de stabilité du système peut être appliqué de la même manière que décrit précédemment.

[0075] Afin de mesurer le contraste d'un empilement complet, 20 (vingt) chronoampérométries sont réalisées avec une mesure simultanée de la transmission lumineuse totale. Celle-ci peut être faite en couplant la mesure d'électrochimie à un spectromètre. Une chronoampérométrie (CA) consiste à appliquer une tension constante et à mesurer le courant ainsi créé. Ici, nous réalisons 20 (vingt) CA entre V<sub>1m</sub> et V<sub>2m</sub>. La durée d'application de la tension est choisie de telle sorte que le courant mesuré à la fin de chaque étape évolue de moins de 0.2 µA/cm<sup>2</sup>/min. Au cours du 20<sup>ème</sup> cycle le minimum de transmission lumineuse TL<sub>min</sub> et le maximum de transmission lumineuse TL<sub>max</sub> sont enregistrés. Le contraste est alors défini comme le rapport TL<sub>max</sub>/TL<sub>min</sub>.

[0076] Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 1 suivant :

[0077]

[Tableaux1]

Composition de l'échantillon.	Capacité (mC/cm <sup>2</sup> )
Echantillon no. 1	60
Echantillon no. 1 <b>après trempe</b>	5
Echantillon no. 2	40
Echantillon no. 2 <b>après trempe</b>	35
Echantillon no. 3	75
Echantillon no. 3 <b>après trempe</b>	33
Echantillon no. 4	64,6
Echantillon no. 4 <b>après trempe</b>	20,6

- [0078] Les résultats obtenus et présentés dans le Tableau 1 permettent d'abord de mettre en évidence l'amélioration de la valeur de capacité mesurée après trempe pour les échantillons 2 à 4, en comparaison avec la valeur mesurée pour l'échantillon 1.
- [0079] La capacité la plus importante pour un échantillon trempé est celle obtenue avec l'échantillon no.2, dopé avec 10% masse atomique de Niobium (Nb). L'échantillon no.2 présente donc la composition la plus avantageuse pour résister à une trempe thermique.
- [0080] Des analyses complémentaires conduites par spectroscopie rayons X révèlent en particulier que dans le contexte des électrodes de travail en oxyde de Tungstène dopées respectivement au Niobium (Nb), Molybdène (Mo) ou Vanadium (V), les électrodes fonctionnelles après trempe se distinguent des électrodes connues, non fonctionnelles après trempe, d'une part par l'absence ou la quasi-absence de Li<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et/ou de Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> cristallisés, qui nuisent significativement à son fonctionnement, et d'autre part par la présence de Li<sub>2</sub>W<sub>5</sub>O<sub>16</sub>.
- [0081] Bien que des modes de réalisation particuliers de la présente invention aient été illustrés et décrits, il est évident que divers autres changements et modifications peuvent être réalisés dans l'esprit et la portée de l'invention. Le présent texte est donc destiné à couvrir dans les revendications annexées toutes les modifications entrant dans le cadre de la présente invention.

## Revendications

- [Revendication 1] 1. Sous-ensemble cathodique (6) pour système électrochrome (8), ledit sous-ensemble cathodique (6) étant adapté pour être déposée au-dessus d'un substrat (1) à fonction verrière, et comprenant au moins :
- une première couche conductrice transparente (2A),
  - une électrode de travail (3), agencée au-dessus de ladite première couche conductrice transparente (2A),
- ledit sous-ensemble cathodique (6) étant caractérisé en ce que ladite électrode de travail (3) est adaptée de par sa composition chimique pour être fonctionnelle après trempe thermique, et en ce que ladite électrode de travail (3) est au moins composée d'un oxyde de Tungstène (WO<sub>x</sub>) dopé avec au moins un élément métallique de transition Y choisi parmi le groupe comprenant le Niobium (Nb), le Molybdène (Mo), le Vanadium (Va), le Tantale (Ta), le Titane (Ti), le Nickel (Ni), le Zinc (Zn), le Zirconium (Zr).
- [Revendication 2] 2. Sous-ensemble cathodique (6) selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit au moins un élément métallique de transition Y est présent selon un ratio  $Y/(Y+W)$ , par rapport à l'élément Tungstène (W), supérieur ou égal à 2% atomique, et/ou inférieur ou égal à 30% atomique.
- [Revendication 3] 3. Procédé de fabrication d'un sous-ensemble cathodique (6) selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 sur un substrat (1) à fonction verrière, ledit procédé mettant préférentiellement en œuvre au moins une station de dépôt équipée d'une ou plusieurs cibles adaptées pour le dépôt par magnétron de ladite électrode de travail (3) au-dessus de la première couche conductrice transparente (2A).
- [Revendication 4] 4. Procédé de fabrication selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'électrode de travail (3) est déposée par magnétron à une température inférieure à 180°C, préférentiellement inférieure à 160°C, préférentiellement inférieure à 140°C.
- [Revendication 5] 5. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que les bords dudit substrat (1) sont meulés avant et/ou après le dépôt de ladite électrode de travail (3).
- [Revendication 6] 6. Système électrochrome (8) adapté pour être déposée au-dessus d'un substrat (1) à fonction verrière, et comprenant :
- un sous-ensemble cathodique (6) selon l'une des revendications 1 et 2,
  - une contre-électrode (5) agencée au-dessus dudit sous-ensemble ca-

thodique (6),

- une seconde couche conductrice transparente (2B) agencée au-dessus de ladite contre-électrode (5),

- des ions Lithium (Li) introduits au sein dudit système électrochrome (8),

- et préférentiellement une couche distincte d'un conducteur ionique intercalée entre l'électrode et la contre-électrode.

[Revendication 7]

7. Système électrochrome (8) adapté pour être déposée au-dessus d'un substrat (1) à fonction verrière, et comprenant :

- une seconde couche conductrice transparente (2B) agencée au-dessus dudit substrat (1),

- une contre-électrode (5) agencée au-dessus de ladite deuxième couche conductrice transparente (2B),

- un sous-ensemble cathodique (6) selon l'une des revendications 1 et 2, agencé au-dessus de ladite contre-électrode (5),

- des ions Lithium (Li) introduits au sein dudit système électrochrome (8),

- et préférentiellement une couche distincte d'un conducteur ionique intercalée entre l'électrode et la contre-électrode.

[Revendication 8]

8. Système électrochrome (8) selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que ladite contre-électrode est au moins composée d'un oxyde de Tungstène-Nickel ( $\text{NiW}_x\text{O}_z$ ), préférentiellement dopé avec au moins un élément métallique de transition.

[Revendication 9]

9. Système électrochrome (8) selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que :

- l'épaisseur de l'électrode de travail (3) est comprise entre 100 et 1500 nm, et/ou

- l'épaisseur de la contre-électrode (5) est comprise entre 100 et 1500 nm.

[Revendication 10]

10. Procédé de fabrication d'un système électrochrome (8) selon l'une des revendications 6 à 9 sur un substrat (1) à fonction verrière.

[Revendication 11]

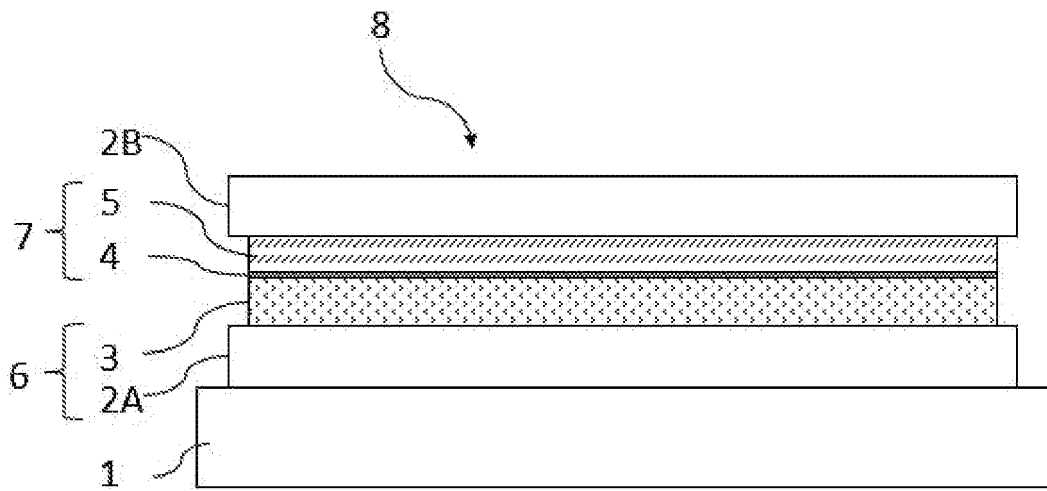
11. Trempe thermique d'un sous-ensemble cathodique (6) selon l'une des revendications 1 et 2, agencé au-dessus d'un substrat (1) à fonction verrière, et préférentiellement intégré dans un système électrochrome selon l'une des revendications 6 à 9.

[Revendication 12]

12. Trempe thermique selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle est réalisée sur un sous-ensemble cathodique (6) et un substrat (1) n'ayant pas été préalablement recuits.

- [Revendication 13] 13. Système électrochrome trempé (8\*) obtenu après une trempe thermique selon l'une des revendications 11 et 12.
- [Revendication 14] 14. Vitrage intégrant un système électrochrome trempé (8\*) selon la revendication 13, ledit vitrage étant adapté pour une utilisation en tant que vitrage bâtiment, notamment vitrage extérieur de cloison interne ou de porte vitrée, ou en tant que vitrage équipant les cloisons internes ou les fenêtres de moyens de transport du type train, avion, voiture, bateau.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 2018/164650 A1 (GARCIA GUILLERMO [US]  
ET AL) 14 juin 2018 (2018-06-14)

US 5 240 646 A (GILLET PIERRE-ALAIN [FR]  
ET AL) 31 août 1993 (1993-08-31)

US 2018/004058 A1 (DUBRENAT SAMUEL [FR] ET  
AL) 4 janvier 2018 (2018-01-04)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT