

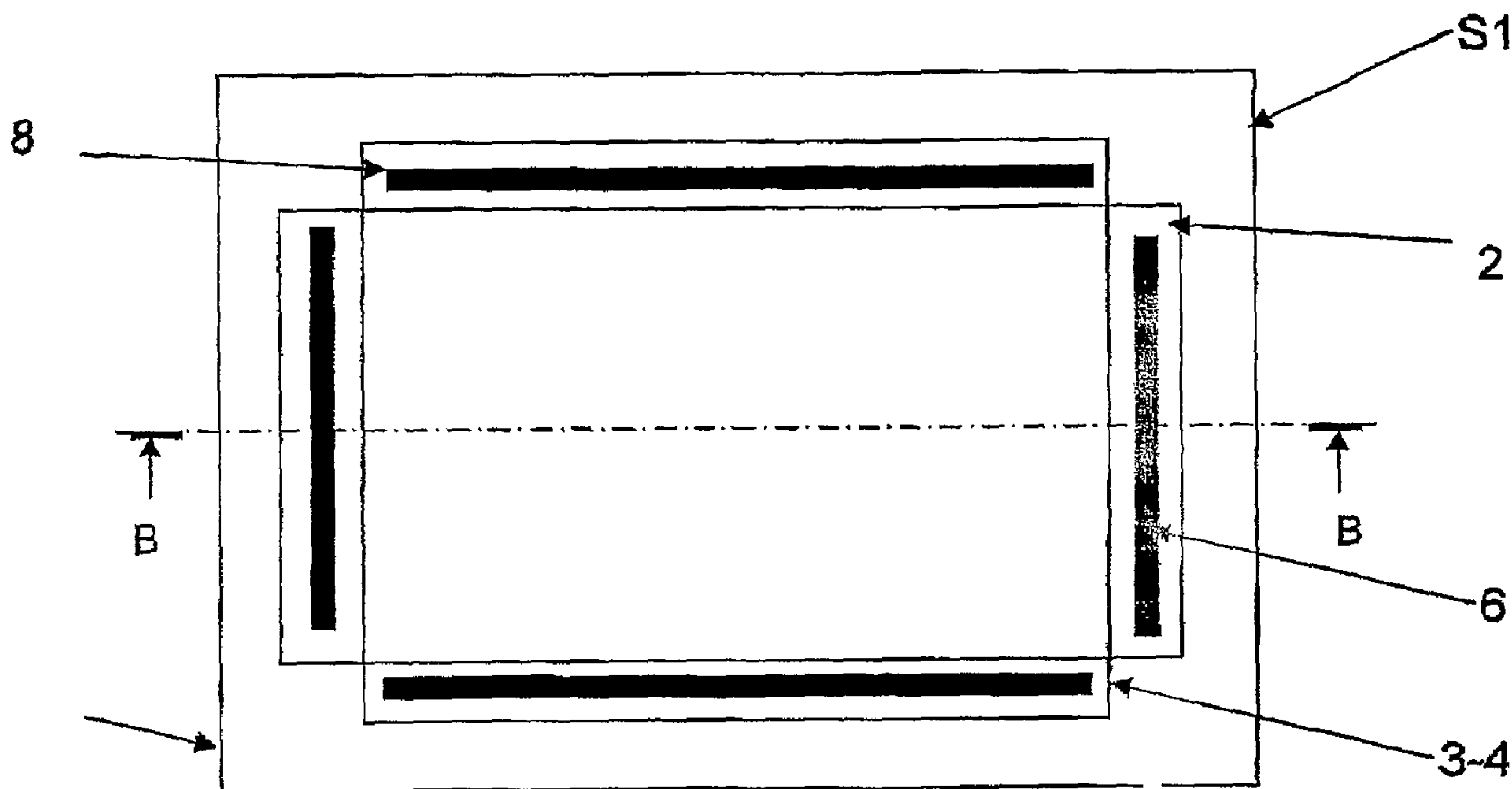


(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2007/07/26
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2008/02/14
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2009/01/30
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2007/051729
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2008/017777
(30) Priorité/Priority: 2006/08/04 (FR0653294)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *G02F 1/15* (2006.01)
(71) Demandeur/Applicant:
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE, FR
(72) Inventeurs/Inventors:
VALENTIN, EMMANUEL, FR;
DUBRENAT, SAMUEL, FR
(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE, ET/OU ELECTROCOMMANDABLE DU TYPE VITRAGE ET A PROPRIETES OPTIQUES ET/OU ENERGETIQUES VARIABLES

(54) Title: ELECTROCHEMICAL AND/OR ELECTROCONTROLABLE DEVICE, OF THE GLAZING TYPE, HAVING VARIABLE OPTICAL AND/OR ENERGETIC PROPERTIES



(57) Abrégé/Abstract:

Dispositif électrochimique/ électrocommandable, à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, comportant au moins un substrat porteur muni d'une première couche électroconductrice, une première couche électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible des ions comme des cations tels que H⁺, Li⁺ ou des anions tels que OH⁻, notamment en un matériau électrochrome anodique (ou respectivement cathodique), une couche d'électrolyte, une seconde couche électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible lesdits ions, notamment en un matériau électrochrome cathodique (ou respectivement anodique), une seconde couche électroconductrice, caractérisé en ce que l'une au moins des couches électrochimiquement actives susceptibles d'insérer de manière réversible lesdits ions, notamment en un matériau électrochrome anodique ou cathodique comporte une épaisseur suffisante de manière à permettre une insertion de tous les ions sans dysfonctionnement électrochimique desdites couches actives.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
14 février 2008 (14.02.2008)(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/017777 A3(51) Classification internationale des brevets :
G02F 1/15 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051729

(22) Date de dépôt international : 26 juillet 2007 (26.07.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0653294 4 août 2006 (04.08.2006) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18 avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
VALENTIN, Emmanuel [FR/FR]; 53 Avenue Général Leclerc, F-94420 Le Plessis Trevisé (FR). **DUBRENAT,****Samuel** [FR/FR]; 174 Boulevard Berthier, F-75017 Paris (FR).(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

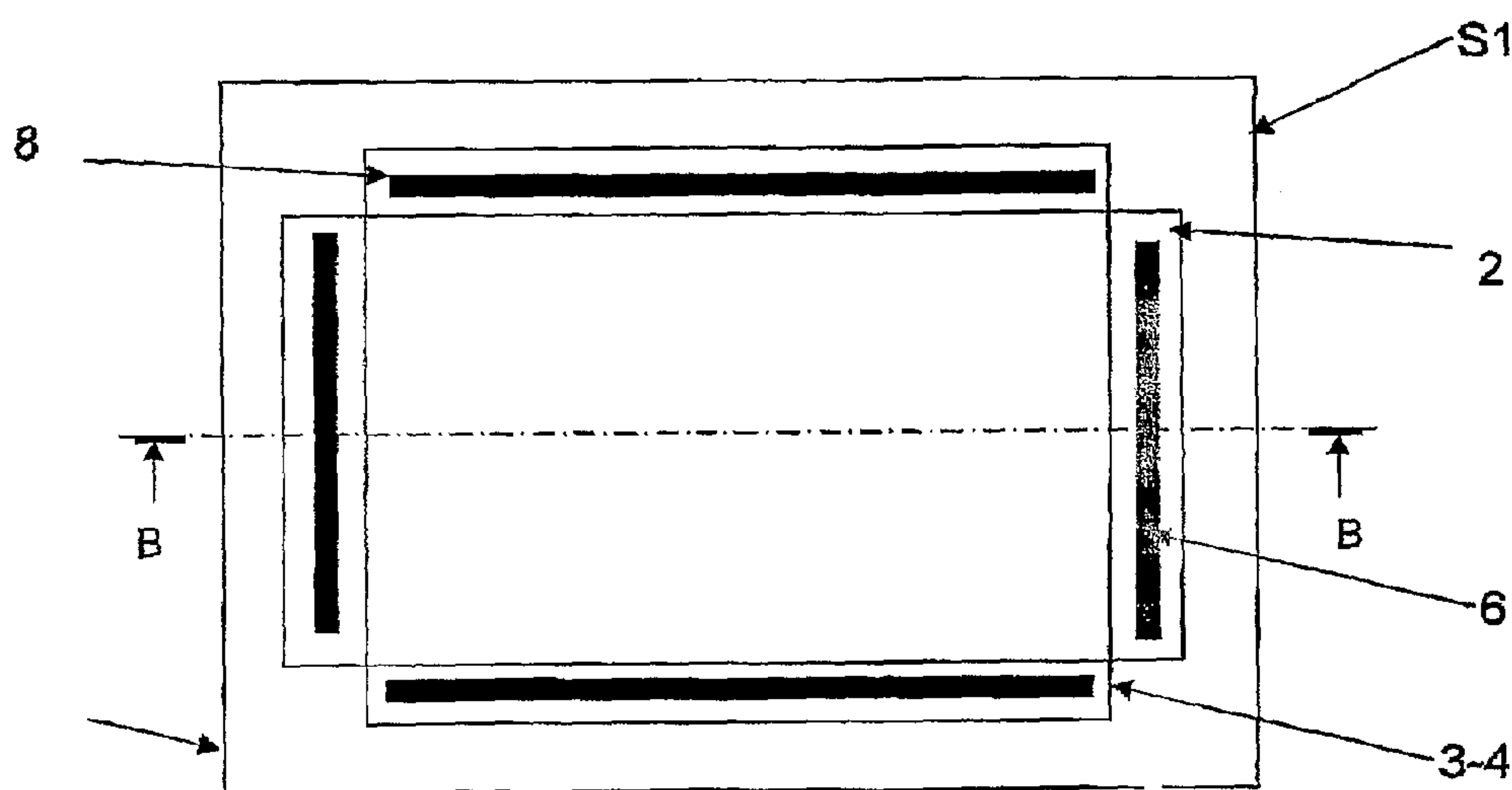
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ELECTROCHEMICAL AND/OR ELECTROCONTROLABLE DEVICE, OF THE GLAZING TYPE, HAVING VARIABLE OPTICAL AND/OR ENERGETIC PROPERTIES

(54) Titre : DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE, ET/OU ELECTROCOMMANDABLE DU TYPE VITRAGE ET A PROPRIETES OPTIQUES ET/OU ENERGETIQUES VARIABLES

(57) Abstract: Electrochemical/ electrocontrolable device having variable optical and/or energetic properties, comprising at least one carrier substrate with a first electroconducting layer, a first electrochemically active layer than can reversibly insert ions such as cations such as H⁺, Li⁺ or anions such as OH⁻, in particular in an anodic (or cathodic, respectively) electrochrome material, a layer of electrolyte, a second electrochemically active layer than can reversibly insert said ions, in particular in a cathodic (or respectively anodic) electrochrome material, a second electroconducting layer, characterized in that at least one of the electrochemically active layers that can reversibly insert said ions, in particular in an anodic or cathodic electrochrome, comprises sufficient thickness to allow insertion of all the ions without electrochemical dysfunction of said active layers.

[Suite sur la page suivante]

WO 2008/017777 A3

WO 2008/017777 A3

européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

27 mars 2008

(57) Abrégé : Dispositif électrochimique/ électrocommandable, à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, comportant au moins un substrat porteur muni d'une première couche électroconductrice, une première couche électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible des ions comme des cations tels que H⁺, Li⁺ ou des anions tels que OH⁻, notamment en un matériau électrochrome anodique (ou respectivement cathodique), une couche d'électrolyte, une seconde couche électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible lesdits ions, notamment en un matériau électrochrome cathodique (ou respectivement anodique), une seconde couche électroconductrice, caractérisé en ce que l'une au moins des couches électrochimiquement actives susceptibles d'insérer de manière réversible lesdits ions, notamment en un matériau électrochrome anodique ou cathodique comporte une épaisseur suffisante de manière à permettre une insertion de tous les ions sans dysfonctionnement électrochimique desdites couches actives.

« Dispositif électrochimique, et/ou électrocommandable du type vitrage et à propriétés optiques et/ou énergétiques variables »

5 La présente invention a pour objet un dispositif électrochimique, et/ou électrocommandable du type vitrage et à propriétés optiques et/ou énergétiques variables.

Il y a en effet actuellement une demande accrue pour des vitrages dits " intelligents " aptes à s'adapter aux besoins des utilisateurs.

10 En ce qui concerne les vitrages " intelligents ", il peut s'agir du contrôle de l'apport solaire à travers des vitrages montés en extérieur dans des bâtiments ou des véhicules du type automobile, train ou avion (hublot par exemple). Le but est de pouvoir limiter un échauffement excessif à l'intérieur des habitacles/locaux, mais uniquement en cas de fort
15 ensoleillement.

Il peut aussi s'agir du contrôle du degré de vision à travers des vitrages, notamment afin de les obscurcir, de les rendre diffusant voire d'empêcher toute vision quand cela est souhaitable. Cela peut concerner les vitrages montés en cloisons intérieures dans les locaux, les trains, les
20 avions ou montés en vitres latérales d'automobile. Cela concerne aussi les miroirs utilisés comme rétroviseurs, pour éviter ponctuellement au conducteur d'être ébloui, ou les panneaux de signalisation, pour que des messages apparaissent quand cela est nécessaire, ou par intermittence pour mieux attirer l'attention. Des vitrages que l'on peut rendre à volonté
25 diffusants peuvent être utilisés quand on le souhaite comme écrans de projection.

En variante, il peut s'agir de la génération de lumière par le vitrage afin de contrôler le niveau de luminosité ou la couleur générée.

Il existe différents systèmes électrocommandables permettant ce genre de
30 modifications d'aspect/de propriétés thermiques.

Pour moduler la transmission lumineuse ou l'absorption lumineuse des vitrages, il y a les systèmes dits viologènes, comme ceux décrits dans les

brevets US-5 239 406 et EP-612 826.

Pour moduler la transmission lumineuse et/ou la transmission thermique des vitrages, il y a aussi les systèmes dits électrochromes. Ceux-ci, de manière connue, comportent généralement deux couches de matériau électrochrome séparées par une couche d'électrolyte et encadrées par deux couches électroconductrices, ces dernières étant associées à des amenées de courant connectées à une alimentation électrique.

Chacune des couches de matériau électrochrome peut insérer réversiblement des cations et des électrons, la modification de leur degré d'oxydation suite à ces insertions/désinsertions conduisant à une modification dans ses propriétés optiques et/ou thermiques. On peut notamment moduler leur absorption et/ou leur réflexion dans les longueurs d'onde du visible et/ou de l'infra-rouge.

Il est d'usage de ranger les systèmes électrochromes en trois catégories :

- celle où l'électrolyte est sous forme d'un polymère ou d'un gel ; par exemple un polymère à conduction protonique comme ceux décrits dans les brevets EP-253 713 ou EP-670 346, ou un polymère à conduction d'ions lithium comme ceux décrits dans les brevets EP-382 623, EP-518 754 et EP-532 408 ; les autres couches du système étant généralement de nature minérale,
- celle où l'électrolyte et les autres couches de l'empilement sont de nature minérale. On désigne souvent cette catégorie sous le terme de système " tout solide ", on pourra en trouver des exemples dans les brevets EP-867 752, EP-831 360, les brevets WO00-57243 et WO00-71777,
- celle où l'ensemble des couches est à base de polymères, catégorie que l'on désigne souvent sous le terme de système " tout polymère ".

La présente invention s'intéresse aux électrochromes « tout solide »

Tous ces systèmes ont en commun la nécessité d'être équipés en amenées de courant venant alimenter des couches électroconductrices de par et d'autre de la couche ou des différentes couches active(s) du

système.

Ces amenées de courant permettent l'application d'une tension et le passage d'un courant au travers de l'empilement, le passage du courant devant assurer la commutation d'un état coloré à un état décoloré et
5 réciproquement.

On comprend que le passage d'un état à un autre se traduit soit par un obscurcissement, soit par un éclaircissement du vitrage ainsi piloté. La tendance actuelle est d'avoir des systèmes, sous l'effet d'une alimentation, qui produisent des effets rapides, homogènes et dont le contraste entre les
10 2 états (décoloré/coloré) est le plus élevé possible, de manière à atteindre un système quasiment opaque à l'état coloré, le contraste étant défini comme le rapport entre la valeur de la transmission lumineuse (TL) à l'état décoloré à la valeur de la transmission lumineuse à l'état coloré.

Pour ce faire, plusieurs solutions de l'art antérieur sont connues :

- 15 - augmenter la quantité de charge ou le niveau de tension aux bornes des amenées de courant, l'inconvénient majeur de cette solution réside dans le fait que généralement elle conduit à une moindre robustesse du système,
- utiliser des couches optiquement plus actives élargissant les gammes de transmission lumineuse atteignables. Le développement de telles couches
20 peut demander un travail de recherche considérable avec une modification ou un remplacement des matériaux existants,
- juxtaposer au moins 2 systèmes complets montés en configuration de vitrage multiple (On pourra se reporter au brevet US-5 076 673). Cette solution minimise les chances qu'un défaut présent sur l'un des systèmes
25 se trouve en regard d'un défaut présent sur l'autre système. L'inconvénient majeur de cette solution réside dans le fait qu'il faut une alimentation pour chacun des systèmes ce qui grève le coût de revient ; de plus, la juxtaposition des systèmes se traduit par un alourdissement de la structure globale, compte tenu qu'au moins 4 substrats sont nécessaires
30 au montage. Ce montage en vitrage multiple, notamment en double vitrage, augmente nécessairement le nombre d'interfaces optiques et donc va conduire à un abaissement de la transmission lumineuse à l'état

décoloré. Ce montage en double vitrage de type « bâtiment » n'est pas transposable dans le domaine de l'automobile. On peut noter que le montage en feuilleté, courant dans le domaine de l'automobile, n'est possible qu'avec des substrats sensiblement plans et avec un nombre
5 limité de substrats (2 ou 3). Il est quasiment impossible avec des substrats fortement bombés, surtout quand leur nombre est supérieur à 2, voire 3 et conduit généralement à des risques de distorsion optique.

La présente invention vise donc à pallier les solutions de l'art antérieur en proposant un système pilotable par une seule alimentation et
10 dont les performances de fonctionnement sont au moins identiques à celles de 2 systèmes juxtaposés.

L'invention a pour objet un dispositif électrochimique/électrocommandable, à propriétés optiques et/ou énergétiques variables de type électrochrome « tout solide » de structure TC1/EC1/EL/EC2/TC2, comportant au moins un substrat porteur muni d'une première couche
15 électroconductrice, une première couche électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible des ions comme des cations tels que H^+ , Li^+ ou des anions tels que OH^- , notamment en un matériau électrochrome anodique (ou respectivement cathodique), une couche
20 d'électrolyte, une seconde couche électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible lesdits ions, notamment en un matériau électrochrome cathodique (ou respectivement anodique), une seconde couche électroconductrice, caractérisé en ce que l'une au moins des couches électrochimiquement actives susceptibles d'insérer de manière
25 réversible lesdits ions, notamment en un matériau électrochrome anodique ou cathodique comporte une épaisseur suffisante de manière à permettre une insertion de tous les ions sans dysfonctionnement électrochimique desdites couches actives, et en ce que la couche à fonction électrolyte EL comporte au moins une couche à base d'un
30 matériau choisi parmi les oxydes, de tantale, de tungstène, de molybdène, d'antimoine, de niobium, de chrome, de cobalt, de titane, d'étain, de nickel, de zinc éventuellement allié avec de l'aluminium, de zirconium,

d'aluminium, de silicium, éventuellement allié avec de l'aluminium, du nitrure de silicium éventuellement allié avec de l'aluminium ou du bore, nitrure de bore, nitrure d'aluminium, l'oxyde de vanadium éventuellement allié avec de l'aluminium, oxyde d'étain et de zinc, au moins un de ces oxydes étant éventuellement hydrogéné, ou nitruré et en ce que chaque couche électroactive EC1 ou EC2 comporte au moins un des composés suivants : oxydes de tungstène W, de niobium Nb, d'étain Sn, de bismuth Bi, de vanadium V, de nickel Ni, d'iridium Ir, d'antimoine Sb, de tantale Ta, seul ou en mélange, et comprenant éventuellement un métal additionnel tel que le titane, le rhénium ou le cobalt et en ce que l'épaisseur de la couche EC1 est comprise entre 70 et 250 nm et de préférence entre 150 nm et 220 nm

Grâce à la présence d'une épaisseur suffisante de matériau électrochrome, il est possible d'obtenir, à moindre coût, un système possédant un degré d'obscurcissement élevé.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- L'épaisseur de la couche EC2 est comprise entre 400 et 1500 nm et de préférence entre 700 nm et 1300 nm, et de manière encore plus préférentielle entre 800 et 1200 nm,
- la quantité de charges échangées au cours d'un cycle de fonctionnement dudit dispositif est comprise entre 25 mC/cm² et 80mC/cm²
- la couche électroconductrice TC1 ou TC2 est de type métallique ou du type TCO (Transparent Conductive Oxide) en In₂O₃:Sn (ITO), SnO₂:F, ZnO :Al, ou être un multi-couche du type TCO/métal/TCO, ce métal étant choisi notamment parmi l'argent, l'or, le platine, le cuivre, ou un multi-couche de type NiCr/métal/NiCr, le métal étant choisi également notamment parmi l'argent, l'or, le platine, le cuivre,

- les valeurs contrastes obtenues sont comprises entre 9 à 10000 et préférentiellement entre 15 à 4000.

Selon un autre aspect de l'invention, elle vise un vitrage électrochrome, qui se caractérise en ce qu'il comporte le dispositif électrochimique selon l'une
5 des revendications précédentes, présentant notamment une transmission et/ou réflexion lumineuse et/ou énergétique variable, avec le substrat ou au moins une partie des substrats transparent(s) ou partiellement transparent(s), en matériau plastique, de préférence monté en vitrage multiple et/ou feuilleté, ou en double vitrage.

10 Selon encore un autre aspect de l'invention, elle vise un procédé de fabrication du dispositif électrochimique, tel que précédemment décrit dans lequel on dépose au moins l'une des couches du dispositif électrochimique par une technique utilisant le vide, du type pulvérisation cathodique, éventuellement assistée par champ magnétique, par
15 évaporation thermique ou assistée par un flux d'électrons, par ablation laser, par CVD, éventuellement assistée par plasma ou par micro-ondes, ou par une technique à pression atmosphérique, notamment par dépôt de couches par synthèse sol-gel, notamment de type trempé, spray-coating ou enduction laminaire.

20 Enfin, selon encore un autre aspect de l'invention, elle vise l'utilisation du vitrage mentionné précédemment en tant que vitrage pour le bâtiment, vitrage pour l'automobile, vitrage de véhicules industriels ou de transport collectif, ferroviaire, maritime, aérien, en particulier hublot, rétroviseurs, miroirs, Display et affichage, obturateur pour dispositifs
25 d'acquisition d'images.

On entend au sens de l'invention par électrode "inférieure", l'électrode qui se trouve la plus proche du substrat porteur pris en référence, sur laquelle une partie au moins des couches actives (par exemple l'ensemble des couches actives dans un système électrochrome
30 "tout solide") est déposée. L'électrode "supérieure" est celle déposée de l'autre.

Dans ces gammes d'épaisseurs, l'électrode demeure transparente,

c'est-à-dire qu'elle présente une faible absorption lumineuse dans le visible. Il n'est cependant pas exclu d'avoir des couches nettement plus épaisses (notamment dans le cas où le système électroactif du type électrochrome fonctionne en réflexion plutôt qu'en transmission), ou des
5 couches plus fines (notamment quand elles sont associées dans l'électrode à un autre type de couche conductrice, métallique par exemple). Comme mentionné plus haut, l'invention peut s'appliquer à différents types de systèmes électrochimiques ou électrocommandables.

Elle s'intéresse plus particulièrement aux systèmes électrochromes,
10 notamment les " tout solide "

Les systèmes, ou vitrages, électrochromes auxquels peut s'appliquer l'invention, sont décrits dans le brevets précités. Ils peuvent comporter au moins deux substrats porteurs entre lesquels sont compris des empilements de couches fonctionnelles comprenant chacun au moins
15 successivement une première couche électroconductrice, une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement des ions tels que H^+ , Li^+ , OH^- du type matériau électrochrome anodique ou respectivement cathodique, une couche d'électrolyte, une seconde couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement des ions
20 tels que H^+ , Li^+ , OH^- du type matériau électrochrome cathodique ou respectivement anodique, et une seconde couche électroconductrice, (le terme de " couche " est à comprendre comme une couche unique ou une superposition de plusieurs couches, continues ou discontinues.

L'invention concerne également l'incorporation des dispositifs
25 électrochimiques décrits dans le préambule de la présente demande dans des vitrages, fonctionnant en réflexion (miroir) ou en transmission. Le terme " vitrage " est à comprendre au sens large et englobe tout matériau essentiellement transparent, en verre et/ou en matériau polymère (comme du polycarbonate PC ou du polymétacrylate de méthyle PMMA). Les
30 substrats porteurs et/ou contre-substrats, c'est-à-dire les substrats encadrant le système actif, peuvent être rigides, flexibles ou semi-flexibles.

Ce vitrage peut être utilisé en tant que vitrage pour le bâtiment, vitrage pour l'automobile, vitrage de véhicules industriels ou de transport collectif, ferroviaire, maritime, aérien, en particulier hublot, rétroviseurs, miroirs. Ce vitrage présentant notamment une transmission et/ou
5 réflexion lumineuse et/ou énergétique variable, avec le substrat ou au moins une partie des substrats transparent(s) ou partiellement transparent(s), en matériau plastique, ou en verre, est de préférence monté en vitrage multiple et/ou feuilleté, ou en double vitrage.

L'invention concerne également les diverses applications que l'on
10 peut trouver à ces dispositifs, vitrages ou miroirs : il peut s'agir de faire des vitrages pour bâtiment, notamment des vitrages extérieurs, des cloisons internes ou des portes vitrées). Il peut aussi s'agir de fenêtres, toits ou cloisons internes de moyens de transport comme des trains, avions, voitures, bateaux. Il peut aussi s'agir d'écrans de visualisation ou
15 d'affichage, comme des écrans de projection, des écrans de télévision ou d'ordinateur, des écrans tactiles, communément appelés en anglais « Display ». On peut aussi les utiliser pour faire des lunettes ou des objectifs d'appareil photo, ou encore pour protéger des panneaux solaires.

L'invention sera maintenant décrite plus en détails à l'aide
20 d'exemples non limitatifs et de figures :

- La figure 1 : une vue schématique d'une cellule électrochrome conforme à l'invention,
- la figure 2 illustre est une vue schématique en coupe de la figure 1.

25 La figure 2 est volontairement très schématique et n'est pas nécessairement à l'échelle pour en faciliter la lecture : elle représente en coupe un dispositif électrochrome " tout solide " selon les enseignements de l'invention comprenant successivement :

- un substrat de verre silico-sodo-calcique S1 clair de 2,1 mm
30 d'épaisseur,
- une couche électroconductrice inférieure 2 comportant un empilement de couches du type ITO/ZnO :Al/Ag/ZnO :Al/ITO

d'épaisseurs respectives 15 à 20 nm pour l'ITO/60 à 80 nm pour le ZnO:Al/3 à 15 nm pour l'argent/60 à 80 nm pour le ZnO:Al/15 à 20 nm pour l'ITO, ou est à base d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) de 500 nm, déposé à chaud

- 5 - un premier système électrochrome 3 dont la structure sera décrite ci après
- une couche électroconductrice supérieure 4 à base d'ITO ou de SnO₂:F ou encore en variante une couche électroconductrice supérieure comportant d'autres éléments conducteurs: il peut
- 10 s'agir plus particulièrement d'associer la couche électroconductrice à une couche plus conductrice qu'elle, et/ou à une pluralité de bandes ou de fils conducteurs. On se reportera pour plus de détails au brevet WO-00/57243 pour la mise en œuvre de telles couches électroconductrices multi-composantes.
- 15 Un mode de réalisation préféré de ce type de couche électroconductrice consiste à appliquer sur la couche d'ITO (éventuellement surmontée d'une ou plusieurs autres couches conductrices) une pluralité de bandes conductrices, ou un réseau de fils conducteurs 6 incrustés à la surface d'une feuille de
- 20 polymère 7 faisant office d'intercalaire de feuilletage et permettant d'alimenter électriquement la couche électroconductrice supérieure associée à l'empilement électrochrome.
- un substrat de verre silico-sodo-calcique S2 clair de 2,1 mm d'épaisseur.

25 Le système électrochrome 3 comprend :

- une première couche de matériau électrochrome anodique EC1 en oxyde d'iridium (hydraté) de 70 nm à 250 nm ou d'oxyde de nickel hydraté de 200 à 400 nm, alliée ou non à d'autres métaux, (en variante, cette couche peut être remplacée par une
- 30 couche de matériau électrochrome anodique en oxyde de nickel de 200 à 400 nm, alliée ou non à d'autres métaux)
- une couche en oxyde de tungstène de 100 nm,

- une seconde couche en oxyde de tantale hydraté ou d'oxyde de silice hydraté ou d'oxyde de zirconium hydraté de 100 nm, ces deux dernières couches formant une couche à fonction électrolyte EL

5 - une seconde couche de matériau électrochrome EC2 cathodique à base d'oxyde de tungstène WO_3 de 400 à 1200 nm,

L'ensemble des couches a été déposé par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique. En variante, il pourrait être obtenu, par évaporation thermique ou assistée par un flux d'électrons, par
10 ablation laser, par CVD, éventuellement assistée par plasma ou par micro-ondes, ou par une technique à pression atmosphérique, notamment par dépôt de couches par synthèse sol-gel, notamment de type trempé, spray-coating ou enduction laminaire.

L'empilement actif 3 peut être incisé sur tout ou partie de sa
15 périphéries de gorges réalisées par des moyens mécaniques ou par attaque par rayonnement laser, éventuellement pulsé, et ce afin de limiter les fuites électriques périphériques comme cela est décrit dans la demande française FR-2 781 084.

Par ailleurs, le vitrage représenté en figures 1, 2 incorpore (non
20 représenté sur les figures) un premier joint périphérique en contact avec les faces 2 et 3 (2 et 3 étant d'une manière conventionnelle la numérotation des faces internes des substrats S1 et S2), ce premier joint étant adapté pour réaliser une barrière aux agressions chimiques extérieures.

25 Un deuxième joint périphérique est en contact avec le chant de S1, le chant de S2 et des faces 1 et 4 (1 et 4 étant d'une manière conventionnelle la numérotation des faces externes des substrats S1 et S2), de manière à réaliser : une barrière, un moyen de montage avec le moyen de transport, une étanchéité entre l'intérieur et l'extérieur, une
30 fonction esthétique, un moyen d'incorporation d'éléments de renfort.

Le dispositif électrochrome décrit précédemment constitue l'exemple 1.

Le dispositif électrochrome de cet exemple 1 a été connecté à une

source d'énergie de manière à permettre sa commutation entre un état coloré à un état décoloré et réciproquement.

On donne ci-après pour diverses configurations d'empilement les valeurs de contraste atteint.

5 Dans un premier exemple de configuration qui constitue un exemple selon l'art antérieur auquel il sera possible que comparer les suivants,

L'association, sur un substrat silico-sodo-calcique recouvert d'ITO d'épaisseur globale de 2.1 mm, d'un système électrochrome comprenant :

- une première couche de matériau électrochrome anodique EC1 en oxyde d'iridium (hydraté) de 60 à 90 nm préférentiellement 85 nm
- une couche en oxyde de tungstène de 100 nm,
- une seconde couche en oxyde de tantale hydraté, cette couche ayant une fonction électrolyte EL
- une seconde couche de matériau électrochrome EC2 cathodique à base d'oxyde de tungstène WO_3 de 350 à 390 nm préférentiellement 380 nm,

permet une commutation du vitrage entre un état décoloré caractérisé par une Transmission Lumineuse (TL) de 55 % et un état coloré caractérisé par une TL de 2.5 %. Le contraste associé à ce vitrage est de 22 pour une quantité de charges échangées de 25 à 30 mC/cm².

Au sens de l'invention, la mesure de la quantité de charges circulant lors des cycles de décoloration/décoloration entre les couches électroactives correspond à un nombre de charge par unité de surface d'empilement, normalisée à une épaisseur de couche active donnée et augmentant linéairement avec l'épaisseur de ladite couche.

Dans un deuxième exemple de configuration,

L'association, sur un substrat silico-sodo-calcique recouvert d'ITO d'une épaisseur globale de 2.1 mm, d'un système électrochrome comprenant :

- une première couche de matériau électrochrome anodique EC1 en oxyde d'iridium (hydraté) de 80 à 120 nm préférentiellement

105 nm

- une couche en oxyde de tungstène de 100 nm,
- une seconde couche en oxyde de tantale hydraté, cette couche ayant une fonction électrolyte EL
- 5 - une seconde couche de matériau électrochrome EC2 cathodique à base d'oxyde de tungstène WO_3 de 400 à 600 nm préférentiellement 500 nm,

permet une commutation du vitrage entre un état décoloré caractérisé par une Transmission Lumineuse (TL) de 50 % et un état coloré caractérisé
10 par une TL de 1 %. Le contraste associé à ce vitrage est de 50 pour une quantité de charges échangées de 33 à 40 mC/cm².

Dans un troisième exemple de configuration,

L'association, sur un substrat silico-sodo-calciq ue recouvert d'ITO
15 d'une épaisseur globale de 2.1 mm, d'un système électrochrome comprenant :

- une première couche de matériau électrochrome anodique EC1 en oxyde d'iridium (hydraté) de 150 à 300 nm préférentiellement 210 nm
- 20 - une couche en oxyde de tungstène de 100 nm,
- une seconde couche en oxyde de tantale hydraté, cette couche ayant une fonction électrolyte EL
- une seconde couche de matériau électrochrome EC2 cathodique à base d'oxyde de tungstène WO_3 de 800 à 1500 nm
25 préférentiellement 1000 nm,

permet une commutation du vitrage entre un état décoloré caractérisé par une Transmission Lumineuse (TL) de 40 % et un état coloré caractérisé par une TL de 0.01 %. Le contraste associé à ce vitrage est de 4000 pour une quantité de charges échangées de 66 à 80 mC/cm².

30 Si on compare les exemples 2 et 3 à l'exemple 1, on peut remarquer que dès que l'on augmente significativement l'épaisseur de la couche EC2, il est possible d'obtenir des valeurs de contrastes élevées, tout en

conservant une quantité de charges échangées sensiblement dans un même ordre de grandeur.

REVENDICATIONS

1. Dispositif électrochimique/ électrocommandable, à propriétés optiques et/ou énergétiques variables de type électrochrome
5 « tout solide » de structure TC1/EC1/EL/EC2/TC2, comportant au moins un substrat porteur muni d'une première couche électroconductrice, une première couche électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible des ions comme des cations tels que H^+ , Li^+ ou des anions tels que OH^- , notamment en un matériau électrochrome anodique
10 (ou respectivement cathodique), une couche d'électrolyte, une seconde couche électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible lesdits ions, notamment en un matériau électrochrome cathodique (ou respectivement anodique), une seconde couche électroconductrice, caractérisé en ce que l'une au moins des couches
15 électrochimiquement actives susceptibles d'insérer de manière réversible lesdits ions, notamment en un matériau électrochrome anodique ou cathodique comporte une épaisseur suffisante de manière à permettre une insertion de tous les ions sans dysfonctionnement électrochimique desdites couches actives, et en ce que la couche à fonction électrolyte EL
20 comporte au moins une couche à base d'un matériau choisi parmi les oxydes, de tantale, de tungstène, de molybdène, d'antimoine, de niobium, de chrome, de cobalt, de titane, d'étain, de nickel, de zinc éventuellement allié avec de l'aluminium, de zirconium, d'aluminium, de silicium, éventuellement allié avec de l'aluminium, du nitrure de silicium
25 éventuellement allié avec de l'aluminium ou du bore, nitrure de bore, nitrure d'aluminium, l'oxyde de vanadium éventuellement allié avec de l'aluminium, oxyde d'étain et de zinc, au moins un de ces oxydes étant éventuellement hydrogéné, ou nitruré et en ce que chaque couche électroactive EC1 ou EC2 comporte au moins un des composés suivants :
30 oxydes de tungstène W, de niobium Nb, d'étain Sn, de bismuth Bi, de vanadium V, de nickel Ni, d'iridium Ir, d'antimoine Sb, de tantale Ta, seul ou en mélange, et comprenant éventuellement un métal additionnel tel

que le titane, le rhénium ou le cobalt et en ce que ce que l'épaisseur de la couche EC1 est comprise entre 70 et 250 nm et de préférence entre 150 nm et 220 nm

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur
5 de la couche EC2 est comprise entre 400 et 1500 nm et de préférence entre 700 nm et 1300 nm, et de manière encore plus préférentielle entre 800 et 1200 nm.

3. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de charges échangées au cours d'un
10 cycle de fonctionnement dudit dispositif est comprise entre 25 mC/cm² et 80mC/cm²

4. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche électroconductrice TC1 ou TC2 est de type métallique ou du type TCO (Transparent Conductive Oxide) en In₂O₃:Sn (ITO), SnO₂:F, ZnO:Al, ou être
15 un multi-couche du type TCO/métal/TCO, ce métal étant choisi notamment parmi l'argent, l'or, le platine, le cuivre, ou un multi-couche de type NiCr/métal/NiCr, le métal étant choisi également notamment parmi l'argent, l'or, le platine, le cuivre.

5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications
20 précédentes, caractérisé en ce que les valeurs contrastes obtenues sont comprises entre 9 à 10000 et préférentiellement entre 15 à 4000.

6. Vitrage électrochrome, caractérisé en ce qu'il comporte le dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes, présentant notamment une transmission et/ou réflexion lumineuse et/ou
25 énergétique variable, avec le substrat ou au moins une partie des substrats transparent(s) ou partiellement transparent(s), en matériau plastique, de préférence monté en vitrage multiple et/ou feuilleté, ou en double vitrage.

7. Procédé de fabrication du dispositif électrochimique selon l'une
30 des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on dépose au moins l'une des couches du dispositif électrochimique par une technique utilisant le vide, du type pulvérisation cathodique, éventuellement assistée par champ

magnétique, par évaporation thermique ou assistée par un flux d'électrons, par ablation laser, par CVD, éventuellement assistée par plasma ou par micro-ondes, ou par une technique à pression atmosphérique, notamment par dépôt de couches par synthèse sol-gel, 5 notamment de type trempé, spray-coating ou enduction laminaire.

8. Utilisation du vitrage selon la revendication 6 en tant que vitrage pour le bâtiment, vitrage pour l'automobile, vitrage de véhicules industriels ou de transport collectif, ferroviaire, maritime, aérien, en particulier hublot, rétroviseurs, miroirs, Display et affichage, obturateur 10 pour dispositifs d'acquisition d'images.

1/1

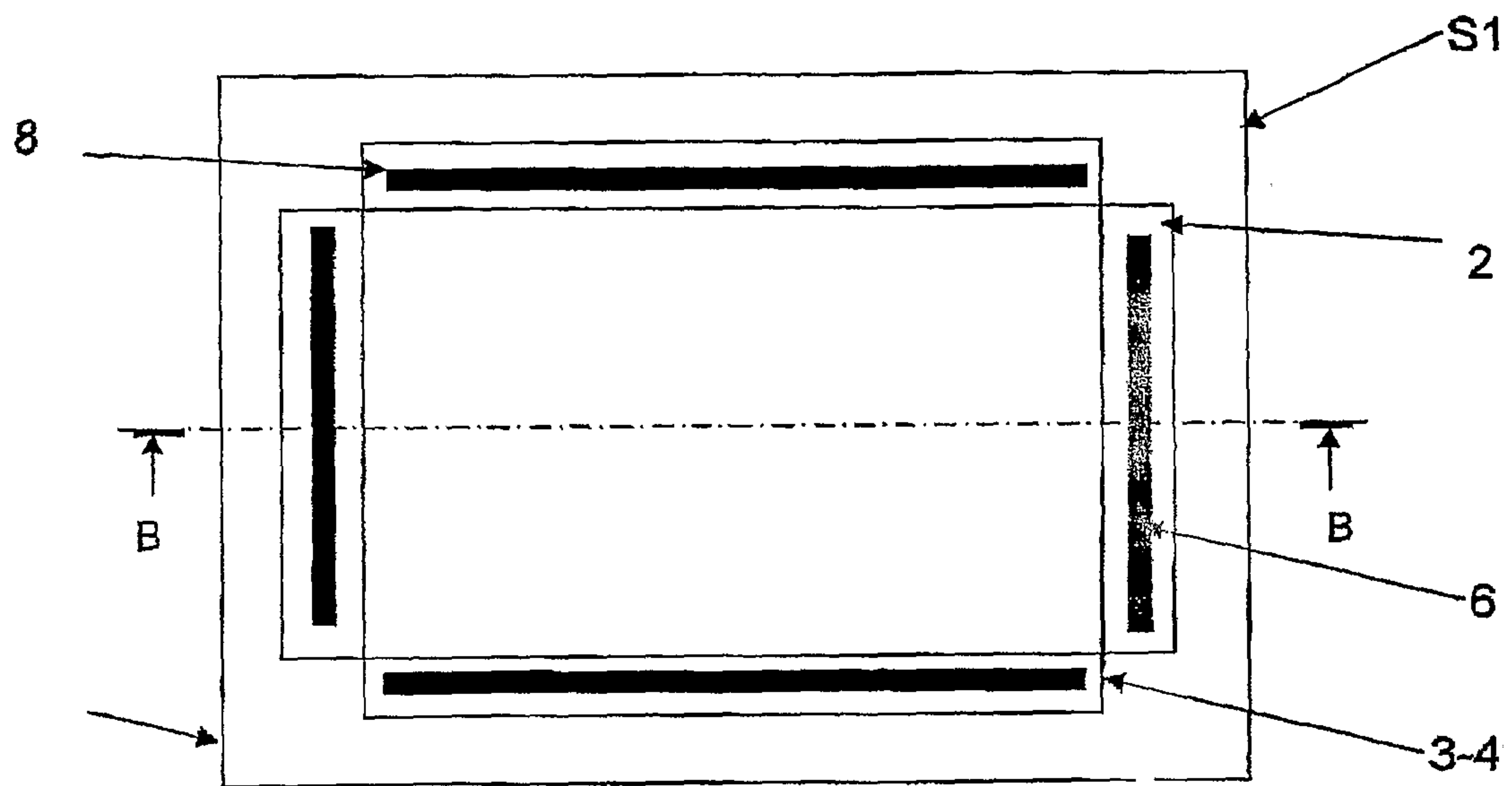


Fig. 1

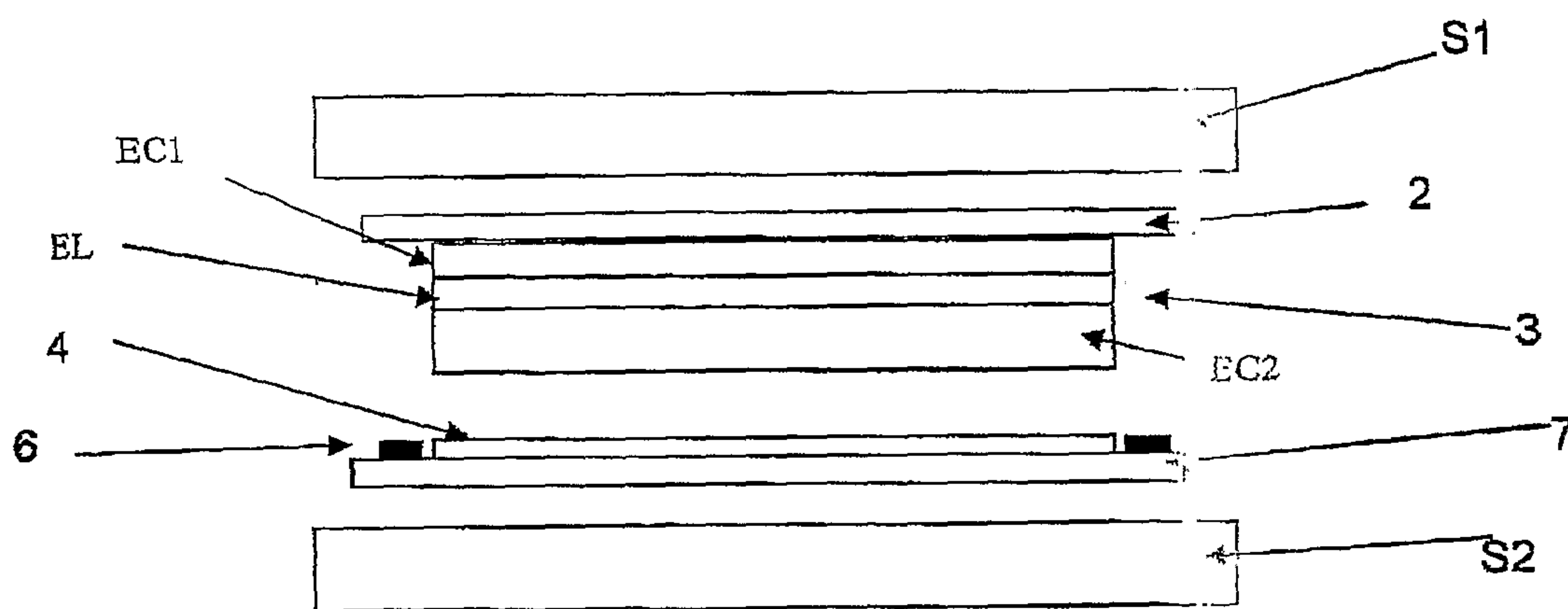


Fig. 2

