

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 22.02.10.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.08.11 Bulletin 11/34.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : AUVRAY STEPHANE, BRIQUET CLE-
MENT et KUHN BERTRAND.

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

⑦④ Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤④ SUBSTRAT VERRIER REVETU DE COUCHES A TENUE MECANIQUE AMELIOREE.

⑤⑦ La présente invention a pour objet:

- un substrat transparent verrier, associé à une couche
électroconductrice transparente apte à constituer une élec-
trode de module photovoltaïque, et composée d'un oxyde
dopé, caractérisé par l'interposition, entre le substrat verrier
et la couche électroconductrice transparente, d'une couche
d'un ou plusieurs premier(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou
oxyde(s) ou oxycarbure(s) ayant de bonnes propriétés d'ad-
hésion avec le verre, puis d'une couche mixte d'un ou plu-
sieurs second(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou
oxycarbure(s) ayant de bonnes propriétés d'adhésion avec
le verre, et d'un ou plusieurs troisième(s) nitrure(s) ou oxy-
nitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) susceptible(s) de
constituer, éventuellement à l'état dopé, une couche élec-
troconductrice transparente;

- le procédé de fabrication d'un tel substrat;

- un module photovoltaïque, un verre chauffant mis en
forme, un écran plasma, une électrode de lampe plane et un
verre bas-émissif comprenant un tel substrat.



SUBSTRAT VERRIER REVÊTU DE COUCHES A TENUE MECANIQUE AMELIOREE

L'invention se rapporte à un substrat de face avant de module
5 photovoltaïque, notamment un substrat verrier transparent, ainsi qu'à un module photovoltaïque incorporant un tel substrat.

Dans un module photovoltaïque, un système photovoltaïque à matériau photovoltaïque qui produit de l'énergie électrique sous l'effet d'un rayonnement incident est positionné entre un substrat de face arrière et un
10 substrat de face avant, ce substrat de face avant étant le premier substrat qui est traversé par le rayonnement incident avant qu'il n'atteigne le matériau photovoltaïque.

On entend par matériaux photovoltaïques des agents absorbeurs pouvant être composés par exemple de tellure de cadmium, le silicium
15 amorphe, le silicium microcristallin ou de ternaires chalcopyrites qui contiennent généralement du cuivre, de l'indium et du sélénium. Il s'agit là de ce que l'on appelle des couches d'agent absorbeur CISE_2 . On peut aussi ajouter à la couche d'agent absorbeur du gallium (ex : Cu(In,Ga)Se_2 ou CuGaSe_2), de l'aluminium (ex : Cu(In,Al)Se_2), ou du soufre (ex : CuIn(Se,S)).
20 On les désigne en général par le terme de couches d'agent absorbeur à chalcopyrite.

Dans la cellule photovoltaïque, le substrat de face avant comporte d'une manière habituelle en dessous d'une surface principale tournée vers le matériau photovoltaïque un revêtement électrode transparent en contact
25 électrique avec le matériau photovoltaïque disposé dessous lorsque l'on considère que la direction principale d'arrivée du rayonnement incident est par le dessus.

Au sens de la présente invention, il faut comprendre par « cellule photovoltaïque » tout ensemble de constituants générant la production d'un
30 courant électrique entre ses électrodes par conversion de rayonnement solaire, quelles que soient les dimensions de cet ensemble et quelles que soient la tension et l'intensité du courant produit et en particulier que cet ensemble de constituants présente, ou non, un ou plusieurs raccordement(s)

électrique(s) interne(s) (en série et/ou en parallèle). La notion de « cellule photovoltaïque » au sens de la présente invention est donc ici équivalente à celle de « module photovoltaïque » ou encore de « panneau photovoltaïque ».

La présente invention a trait aux couches conductrices transparentes,
5 notamment à base d'oxydes, d'un grand intérêt sur substrat verrier.

Des exemples en sont des couches ITO (indium tin oxide) d'oxyde d'indium dopé à l'étain, des couches $\text{SnO}_2\text{:F}$ d'oxyde d'étain dopé au fluor. De telles couches constituent des électrodes dans certaines applications : lampes planes, vitrage électroluminescent, vitrage électrochrome, écran d'affichage à
10 cristaux liquides, écran plasma, panneau ou module photovoltaïque, verres chauffants. Dans d'autres applications pour des vitrages bas-émissifs, par exemple, ces couches conductrices transparentes n'ont pas à être mises sous tension électrique.

Dans l'art antérieur, ces couches transparentes conductrices sont en
15 général associées à une sous-couche pour améliorer les propriétés optiques d'une couche ou d'un empilement de couches transparentes conductrices sur un substrat verrier. Sans être exhaustifs, on peut notamment citer EP 611 733 de PPG qui propose une couche mixte à gradient d'oxyde de silicium et d'oxyde d'étain pour éviter les effets d'irisation induits par la couche
20 transparente conductrice d'oxyde d'étain dopée au fluor. Le brevet de Gordon Roy FR 2 419 335 propose également une variante de cette sous-couche pour améliorer les propriétés de couleur d'une couche transparente conductrice d'oxyde d'étain dopée au fluor. Les précurseurs cités dans ce brevet sont en revanche inutilisables à l'échelle industrielle. On peut aussi mentionner le
25 brevet EP 0275662B1 de Pilkington qui propose une sous couche composée d'oxycarbure de silicium en dessous d'une couche électroconductrice à base d'oxyde d'étain dopé au fluor, la dite sous couche apportant la double fonction de couche barrière contre la diffusion des alcalins du verre ainsi que de couche anti-iridescence pour neutraliser la couleur en réflexion. SAINT-GOBAIN
30 possède également un savoir-faire dans ce domaine : le brevet FR 2 736 632 propose ainsi une sous-couche mixte à gradient d'indice inverse d'oxyde de silicium et d'oxyde d'étain comme sous-couche anti-couleur d'une couche transparente conductrice d'oxyde d'étain dopée au fluor.

En revanche, on a constaté une tendance des couches d'oxydes conducteurs transparents sur verre à délaminer dans les modules photovoltaïques ou toutes les applications actives citées précédemment. On entend par délamination de la couche sa perte d'adhésion sur le verre. Celle-ci se manifeste par la formation de fissures facilement décelable par l'homme du métier. La propagation des fissures peut entraîner un décollement de la couche supprimant ainsi la fonctionnalité de l'application.

Un test de vieillissement a été développé pour accélérer la mise en évidence de ce phénomène. Il consiste à soumettre le verre et son électrode pendant des durées variables à l'action de champs électriques. Ce test a pour objectif de forcer la diffusion des alcalins du verre vers la couche, ces derniers étant une des causes responsables de l'apparition de la délamination. La réalisation du test de délamination s'effectue de la manière suivante. Dans un premier temps, une contre électrode par exemple à base d'argent est déposée sur le verre, face opposée au côté muni de l'électrode électroconductrice. Dans un second temps, l'ensemble ainsi constitué est porté à 200°C soit par contact direct de la face argentée sur une plaque chauffante ou par l'intermédiaire d'un recuit dans un four. Une fois l'équilibre thermique obtenu, un potentiel d'environ -200V est appliqué sur l'électrode électro conductrice, la contre électrode à base d'argent étant reliée à la masse. Il en résulte la formation d'un champ électrique qui induit la migration des alcalins du verre vers la couche électroconductrice. Ce test est effectué pendant des temps variable allant de la minute à la vingtaine de minutes de manière à conduire à un déplacement de charge de 0,1 à 40 mC/cm² ou plus, par exemple, d'après les valeurs de résistivité électrique du verre dans les conditions standard de température et de pression. On observe une valeur plancher de ces charges électriques déplacées à partir de laquelle se produit une délamination. Cette délamination est également observée avec les sous-couches mentionnées dans l'art antérieur.

Afin de résoudre les problèmes de délamination des couches d'oxydes transparents conducteurs déposés sur un substrat verrier, les inventeurs ont élaboré un empilement de sous-couches reliant un substrat verrier à une couche d'oxyde conducteur transparent améliorant considérablement l'adhésion de cette dernière, notamment dans des conditions de mise sous

champ électrique de l'ensemble et de températures relativement élevées, supérieures à 100, voire 200°C.

L'invention a donc pour objet un substrat transparent verrier, associé à une couche électroconductrice transparente apte à constituer une électrode de module photovoltaïque et composée d'un oxyde dopé, caractérisé par
5 l'interposition, entre le substrat verrier et la couche électroconductrice transparente, d'une couche d'un ou plusieurs premier(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) ayant de bonnes propriétés d'adhésion avec le verre, puis d'une couche mixte d'un ou plusieurs second(s)
10 nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) ayant de bonnes propriétés d'adhésion avec le verre, et d'un ou plusieurs troisième(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) susceptible(s) de constituer, éventuellement à l'état dopé, une couche électroconductrice transparente.

15 Ainsi l'invention permet-elle d'obtenir des empilements de couches adaptés à plusieurs titres pour des modules photovoltaïques.

La tenue mécanique sur substrat verrier n'est pas affectée en présence d'un champ électrique dont l'origine peut être interne ou externe lié à la mise sous tension du module photovoltaïque ou à la présence d'un cadre métallique
20 autour du module dont le potentiel peut être fluctuant, pour une utilisation dans des conditions réelles d'exposition solaire en extérieur. Le spectre solaire auquel il est fait référence ici est le spectre solaire AM 1.5 tel que défini par la norme ASTM. Cette amélioration considérable peut être obtenue pour de grandes surfaces de verre (PLF – pleine largeur float), car des procédés de
25 dépôt compatibles avec de telles dimensions sont disponibles pour les couches concernées.

De plus, les défauts esthétiques tels qu'une variation locale de la transmission diffuse et du flou, mesurés au moyen d'un « haze meter », peuvent être résolus, de sorte que l'invention est tout particulièrement bien
30 adaptée à la fabrication de modules photovoltaïques.

Avantageusement, la tenue mécanique du substrat de l'invention n'est pas affectée dans les 24 heures suivant un traitement par un champ électrique d'au moins 100 V, de préférence 200 V de part et d'autre du substrat, et une

température d'au moins 200°C, induisant un déplacement de charges électriques d'au moins 2 mC/cm², de préférence 4 mC/cm² d'après les valeurs de résistivité électrique du substrat verrier à la température du test. Par tenue mécanique, on entend que l'empilement ou une partie de l'empilement ne délamine pas.

De préférence,

- le ou lesdits premier(s) et second(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) sont choisis parmi les nitrures ou oxynitrures, ou oxydes ou oxycarbures de Si, Al et Ti, notamment SiOC, SiO₂, SiON, TiO₂, TiN et Al₂O₃ ;
- le ou lesdits troisième(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) sont choisis parmi les nitrures ou oxynitrures, ou oxydes ou oxycarbures de Sn, Zn et In, notamment SnO₂, ZnO et InO ;
- ladite couche électroconductrice transparente est composée d'un oxyde dopé de Sn, Zn ou In, tel que SnO₂:F, SnO₂:Sb, ZnO:Al, ZnO:Ga, ZnO:B, InO:Sn ou ZnO:In.

Conformément à des modes de réalisation procurant une combinaison optimale de la tenue mécanique et des propriétés optiques recherchées du substrat,

- ladite couche d'un ou plusieurs premier(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) est une couche d'oxycarbure de silicium SiOC ;
- ladite couche mixte est une couche d'oxyde de silicium et d'étain ;
- le rapport molaire [Si]/[Sn] dans ladite couche mixte est au moins égal à 1 de préférence à 2; les inventeurs se sont aperçus que cette caractéristique a un effet positif tout particulier sur la tenue mécanique telle que définie ci-dessus, dans le cadre d'une utilisation comme module photovoltaïque notamment ;
- l'épaisseur de ladite couche d'un ou plusieurs premier(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) est au moins égale à 5 nm ;

- l'épaisseur de ladite couche d'un ou plusieurs premier(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) est au plus égale à 80 nm ; en effet des épaisseurs plus importantes n'apportent pas d'avantage supplémentaire sur le plan de la tenue mécanique par exemple ;
 - l'épaisseur de ladite couche mixte est au moins égale à 3 nm ;
 - l'épaisseur de ladite couche mixte est au plus égale à 65 nm, de préférence 40 nm ; pour des épaisseurs plus importantes peuvent apparaître des variations locales du flou affectant plus ou moins l'aspect esthétique des produits finaux, notamment des modules photovoltaïques ;
 - ladite couche électroconductrice transparente composée d'un oxyde dopé est reliée à ladite couche mixte avec interposition d'une couche du même oxyde non dopé, l'épaisseur cumulée des deux couches de l'oxyde non dopé et de l'oxyde dopé étant en particulier comprise entre 300 et 1600 nm, de préférence au plus égale à 1100 nm et de manière particulièrement préférée à 900 nm, et le rapport des épaisseurs des deux couches étant alors compris entre 1 :4 et 4 :1.
- L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un substrat comme décrit ci-dessus, dont ladite couche d'un ou plusieurs premier(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s), ladite couche mixte puis ladite couche électroconductrice transparente sont obtenues par dépôts successifs par voie chimique en phase vapeur.
- Le dépôt par voie chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapour Deposition) peut être facilement mis en œuvre à l'échelle industrielle sur de grandes surfaces de verre, en particulier sur Pleine Largeur Float (PLF). Il ne nécessite aucune installation sous vide.
- Citons,
- comme précurseur de SiO_2 (SiOC – SiOSn) : tétraéthoxysilane (TEOS), hexaméthylidisiloxane (HMDSO), silane (SiH_4) ;
 - comme précurseur de SnO_2 (SiOSn , SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{:F}$) : trichlorure de monobutylétain (MBTCl), diacétate de dibutylétain (DBTA), tétrachlorure d'étain (SnCl_4) ; dichlorure de dibutylétain (DBTCl) ;

- comme autre précurseur carboné (SiOC) : éthylène, dioxyde de carbone ;
- comme autre précurseur oxygéné (SiOC, SiOSn, SnO₂, SnO₂:F) : dioxyde de carbone, oxygène, eau ;
- 5 - comme précurseur fluoré (SnO₂:F) : tétrafluorométhane (CF₄), octafluoropropane (C₃F₈), hexafluoroéthane (C₂F₆), fluorure d'hydrogène (HF), difluoro-chloro-méthane (CHClF₂), difluoro-chloro-éthane (CH₃CClF₂), trifluorométhane (CHF₃), dichloro-difluorométhane (CF₂Cl₂), trifluoro-chlorométhane (CF₃Cl), trifluoro-bromométhane (CF₃Br), acide trifluoroacétique (TFA, CF₃COOH),
10 trifluorure d'azote (NF₃).

Lesdits dépôts successifs sont avantageusement effectués à une température du substrat au moins égale à 500°C, pouvant atteindre des valeurs de 650°C ou plus.

- 15 Par exemple, la couche SiOC peut déposée sur la ligne de production du substrat verrier et la couche SiOSn en dehors de cette ligne de production, ou bien ces deux couches peuvent être déposées en dehors de cette ligne de production.

- 20 Cependant, selon une réalisation préférée du procédé, lesdits dépôts successifs par voie chimique en phase vapeur sont effectués sur la ligne de production du substrat verrier, par exemple sur ruban continu dans la partie comprenant le float, l'exit et le début de l'étenderie.

L'invention a d'autre part pour objets :

- un module photovoltaïque comprenant un substrat décrit ci-dessus ;
- 25 - un verre chauffant mis en forme, comprenant un substrat tel que décrit précédemment ;
- un écran plasma (PDP pour Plasma Display Panel) comprenant un substrat selon l'invention ;
- une électrode de lampe plane comprenant un tel substrat.
- 30 - un verre bas émissif (low-e) comprenant un tel substrat.

L'invention est illustrée par les exemples suivants.

Exemple 1 comparatif

Dans tous les exemples qui suivent, on soumet des échantillons de verre sodocalcique flotté de 5 cm X 5 cm X 3,2 mm à des dépôts de couches par voie chimique en phase vapeur. Les échantillons sont chauffés à 600°C.

5 Les proportions indiquées dans la suite des exemples sont des pourcentages molaires.

On dépose ici une couche de 25 nm de SiOC à partir de

7,8 % de SiH₄

26,6 % de C₂H₄

10 47,8 % de N₂ et

17,7 % de CO₂.

On dépose ensuite une couche de 1 µm de SnO₂:F à partir de

3,63 % de trichlorure de mono-n-butylétain (MBTCl)

0,45 % d'acide trifluoroacétique (TFA)

15 20 % d'eau

57 % de N₂ et

19 % de O₂.

Dans tous les exemples, on soumet l'échantillon à une tension électrique de 200 V de part et d'autre de l'échantillon ainsi qu'à une température de 200 °C pendant des durées variables. On constate, 24 h après cette opération, la valeur plancher de charges électriques déplacées pour laquelle il y a délamination (voir ci-dessus description détaillée de ce test de vieillissement).

Cette valeur plancher est ici inférieure à 0,5 m C/cm², ce qui est considéré correspondre à une tenue mécanique relativement faible, insuffisante pour de nombreuses applications, notamment comme module photovoltaïque.

Par ailleurs, on n'a pas observé de variation locale sensible du flou.

Exemple 2 comparatif

On dépose une couche de 40 nm de SiOSn à partir de

30 0,08 % de MBTCl

0,04 % de tétraéthoxysilane (TEOS)

0,17 % d'eau

93,1 % de N₂ et

6,6 % de O₂.

5 Le rapport molaire Si/Sn dans cette couche est de 0,5.

On dépose ensuite une couche de 1 µm de SnO₂:F comme à l'exemple 1.

On observe une délamination à partir d'une valeur de charges électriques déplacées inférieure à 0,5 m C/cm², insuffisante.

10 Cet échantillon présentait d'autre part des variations locales du flou affectant l'aspect esthétique du produit.

Exemple 3

On dépose

- une couche de 25 nm de SiOC comme à l'exemple 1
- 15 - une couche de 40 nm de SiOSn comme à l'exemple 2 (rapport molaire Si/Sn de 0,5) et
- une couche de 1 µm de SnO₂:F comme aux exemples précédents.

On observe une délamination à partir d'une valeur de charges électriques déplacées inférieure à 1 m C/cm², sensiblement améliorée par rapport à celles des exemples précédents, mais pouvant être encore

20 insuffisante dans certaines applications visées.

On n'a pas observé de variation locale du flou.

Exemple 4

On dépose

- 25 - une couche de 25 nm de SiOC comme à l'exemple 3
- une couche de 40 nm de SiOSn de rapport molaire Si/Sn de 1,4 à partir de
- 0,08 % de MBTCl
- 0,11 % de TEOS

10

0,17 % d'eau

93 % de N₂ et

6,6 % de O₂, et

- une couche de SnO₂:F comme à l'exemple 3.

5 Une délamination se produit à partir d'une valeur de charges électriques déplacées de 4-5 m C/cm², correcte pour de nombreuses applications visées.

On n'a pas observé de variation locale du flou.

Exemple 5

10 On reproduit l'exemple 4 en ne modifiant que la couche SiOSn, présentant ici un rapport molaire Si/Sn de 2,7, et obtenue à partir de

0,08 % de MBTCl

0,23 % de TEOS

0,17 % d'eau

92,9 % de N₂ et

15 6,6 % de O₂.

Une délamination se produit à partir d'une valeur plancher de charges électriques déplacées de 10 m C/cm², très bonne.

On n'a pas observé de variation locale du flou.

Exemple 6

20 On reproduit les exemples 3 à 5 en en modifiant la couche de SiOSn, d'une épaisseur de 80 nm et présentant un rapport molaire Si/Sn de 2,7, couche obtenue à partir de

0,14 % de MBTCl

0,37 % de TEOS

25 0,26 % d'eau

86,8 % de N₂ et

12,4 % de O₂.

Une délamination se produit à partir d'une valeur de charges déplacées de 15 m C/cm², très bonne.

Cependant on a observé des variations locales du flou.

Exemple 7

On reproduit l'exemple 6 mais avec une valeur de 0,5 du rapport molaire Si/Sn de la couche SiOSn, obtenue à partir de

- 5 0,14 % de MBTCl
 0,07 % de TEOS
 0,26 % d'eau
 87,1 % de N₂ et
 12,4 % de O₂.
- 10 Une délamination se produit à partir d'une valeur de charges déplacées inférieure à 1 m C/cm², pouvant convenir ou pas selon les applications, mais relativement faible.

Des variations locales du flou sont observées. Une interprétation pourrait en rendre responsable l'épaisseur relativement importante de la
 15 couche de SiOSn (80 nm) comme dans l'exemple 6.

Exemple 8

On dépose

- une couche de 50 nm de SiOC à partir de
 - 10,2 % de SiH₄
 - 20 35 % de C₂H₄
 - 31,5 % de N₂ et
 - 23,3 % de CO₂ ;
- une couche de 20 nm de SiOSn de rapport molaire Si/Sn 0,6, obtenue à partir de
 - 25 0,04 % de MBTCl
 - 0,02 % de TEOS
 - 0,11 % d'eau
 - 96,2 % de N₂ et
 - 3,6 % de O₂ ; et

- la même couche de $\text{SnO}_2:\text{F}$ qu'aux exemples précédents.

Une délamination se produit à partir d'une valeur de charges électriques déplacées inférieure à 2 m C/cm^2 , pouvant suffire dans certaines applications, néanmoins perfectible.

- 5 Aucune variation locale du flou n'a été observée.

Exemple 9

On reproduit l'exemple 8 en ne modifiant que la couche SiOSn , cette fois de 50 nm d'épaisseur et rapport molaire Si/Sn 2,7, obtenue à partir de

0,10 % de MBTCl

- 10 0,27 % de TEOS

0,22 % d'eau

91,3 % de N_2 et

8,1 % de O_2 .

- 15 La valeur plancher de charges déplacées à laquelle on déplore une délamination est ici élevée, de 12 m C/cm^2 .

On n'a pas observé de variation locale du flou.

Exemple 10

- 20 On reproduit les exemples 8 et 9 en n'en modifiant que la couche SiOSn , ici de 70 nm d'épaisseur et de rapport molaire Si/Sn 2,7, couche obtenue à partir de

0,13 % de MBTCl

0,37 % de TEOS

0,31 % d'eau

88,1 % de N_2 et

- 25 11,1 % de O_2 .

La valeur plancher de charges déplacées à partir de laquelle on constate une délamination est ici la plus élevée : 20 m C/cm^2 .

- 30 Cependant l'aspect esthétique a été légèrement affecté par des variations locales du flou attribuées à l'épaisseur relativement importante de la couche de SiOSn .

Ainsi l'invention a-t-elle mis à disposition un empilement de couches procurant une tenue mécanique et des propriétés optiques réglables élevées, parfaitement adaptées à des applications exigeantes, notamment pour des modules photovoltaïques. Cet empilement est bien entendu compatible avec

5 l'obtention de la fonctionnalité d'un module photovoltaïque au degré le plus élevé attendu à l'heure actuelle.

REVENDEICATION

1. Substrat transparent verrier, associé à une couche électroconductrice transparente apte à constituer une électrode de module photovoltaïque,
5 et composée d'un oxyde dopé, caractérisé par l'interposition, entre le substrat verrier et la couche électroconductrice transparente, d'une couche d'un ou plusieurs premier(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) ayant de bonnes propriétés d'adhésion avec le verre, puis d'une couche mixte d'un ou plusieurs second(s) nitrure(s) ou
10 oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) ayant de bonnes propriétés d'adhésion avec le verre, et d'un ou plusieurs troisième(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) susceptible(s) de constituer, éventuellement à l'état dopé, une couche électroconductrice transparente.
- 15 2. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou lesdits premier(s) et second(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) sont choisis parmi les nitrures ou oxynitrures, ou oxydes ou oxycarbures de Si, Al et Ti, notamment SiOC, SiO₂, SiON, TiO₂, TiN et Al₂O₃.
- 20 3. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou lesdits troisième(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) sont choisis parmi les nitrures ou oxynitrures, ou oxydes ou oxycarbures de Sn, Zn et In, notamment SnO₂, ZnO et InO.
- 25 4. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche électroconductrice transparente est composée d'un oxyde dopé de Sn, Zn ou In, tel que SnO₂:F, SnO₂:Sb, ZnO:Al, ZnO:Ga, InO:Sn, ZnO:B ou ZnO:In.
- 30 5. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche d'un ou plusieurs premier(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) est une couche d'oxycarbure de silicium SiOC.
6. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche mixte est une couche d'oxyde de
35 silicium et d'étain.

7. Substrat selon la revendication 6, caractérisé en ce que le rapport molaire $[Si]/[Sn]$ dans ladite couche mixte est au moins égal à 1, de préférence à 2.
- 5 8. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite couche d'un ou plusieurs premier(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) est au moins égale à 5 nm.
- 10 9. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite couche d'un ou plusieurs premier(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s) est au plus égale à 80 nm.
- 15 10. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite couche mixte est au moins égale à 3 nm.
- 20 11. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite couche mixte est au plus égale à 65 nm, de préférence 40 nm.
- 25 12. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche électroconductrice transparente composée d'un oxyde dopé est reliée à ladite couche mixte avec interposition d'une couche du même oxyde non dopé.
- 30 13. Substrat selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'épaisseur cumulée des deux couches de l'oxyde non dopé et de l'oxyde dopé est comprise entre 300 et 1600 nm, de préférence au plus égale à 1100 nm et de manière particulièrement préférée à 900 nm, et le rapport des épaisseurs des deux couches est compris entre 1 :4 et 4 :1.
- 35 14. Procédé de fabrication d'un substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche d'un ou plusieurs premier(s) nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s), ladite couche mixte puis ladite couche électroconductrice transparente sont obtenues par dépôts successifs par voie chimique en phase vapeur.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que lesdits dépôts sont effectués sur la ligne de production du substrat verrier.
16. Module photovoltaïque comprenant un substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

17. Verre chauffant mis en forme, comprenant un substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.
18. Ecran plasma comprenant un substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.
- 5 19. Electrode de lampe plane comprenant un substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.
20. Verre bas-émissif comprenant un substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 733571
FR 1051244

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 927 706 A2 (ATOCHEM NORTH AMERICA ELF [US] ATOFINA CHEM INC [US]) 7 juillet 1999 (1999-07-07) * abrégé * * alinéa [0001] * * pages 7,8; exemples 1-4 * * revendications 1-9 *	1-20	C03C17/34 C03C17/245
X	FR 2 891 269 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 30 mars 2007 (2007-03-30) * abrégé * * page 3, ligne 14-20 * * revendications 1-16 *	1-5,8,9, 13,16-20	
X	US 5 756 192 A (CRAWLEY RICHARD LEE [US] ET AL) 26 mai 1998 (1998-05-26) * abrégé * * colonne 3, ligne 50-60 * * colonne 4, ligne 20-25 * * revendications 1-5 *	1-4,6-20	
Y		5	
X	FR 2 913 973 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 26 septembre 2008 (2008-09-26) * abrégé * * page 6, ligne 26-30 * * page 7, ligne 6-10 * * page 8, ligne 11-14 * * exemples 2,4 *	1-4,6-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C03C H01L
Y		5	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 octobre 2010		Mertins, Frédéric	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1051244 FA 733571**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **06-10-2010**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0927706	A2	07-07-1999	AUCUN	

FR 2891269	A1	30-03-2007	CN 101268025 A	17-09-2008
			EP 1928799 A1	11-06-2008
			WO 2007034110 A1	29-03-2007
			JP 2009509350 T	05-03-2009
			KR 20080046671 A	27-05-2008
			US 2008314442 A1	25-12-2008

US 5756192	A	26-05-1998	AUCUN	

FR 2913973	A1	26-09-2008	AUCUN	

RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C

Numéro de la demande

FA 733571
FR 1051244

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

Revendications susceptibles de faire l'objet de recherches complètes:

-

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:

1-20

Raison pour la limitation de la recherche:

La présente revendication 1 couvre un nombre extrêmement important de produits potentiels. Cependant, il n'est possible de trouver un fondement et un exposé que pour un nombre très limité des produits revendiqués (cf. la description de la présente application, pages 8-12, exemples comparatifs 1 et 2 et exemples 3-10).

La demande n'est pas conforme aux dispositions de fond au point qu'une recherche significative n'a pu être effectuée au regard de l'ensemble de l'objet revendiqué. L'étendue de la recherche a par conséquent été limitée.

La recherche portant sur la revendication 1 a été circonscrite aux produits revendiqués qui semblent avoir un fondement, et à une généralisation de leurs formules structurales, à savoir un substrat transparent verrier, associé à une couche électroconductrice transparente apte à constituer une électrode de module photovoltaïque, et composée d'un oxyde dopé, caractérisé par l'interposition, entre le substrat verrier et la couche électroconductrice transparente, de deux couches d'un ou plusieurs nitrure(s) ou oxynitrure(s), ou oxyde(s) ou oxycarbure(s), la première ayant de bonnes propriétés d'adhésion avec le verre.