

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 mars 2013 (21.03.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/038104 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C03C 17/245 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) C23C 16/453 (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01) C23C 16/46 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2012/052035

(22) Date de dépôt international :

12 septembre 2012 (12.09.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1158120 13 septembre 2011 (13.09.2011) 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) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : AGUIAR, Rosiana [FR/FR]; 33 rue Juge, F-75015 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : PHOTOCATALYTIC MATERIAL AND GLAZING OR PHOTOVOLTAIC CELL COMPRISING SAID MATERIAL

(54) Titre : MATERIAU PHOTOCATALYTIQUE ET VITRAGE OU CELLULE PHOTOVOLTAIQUE COMPRENANT CE MATERIAU

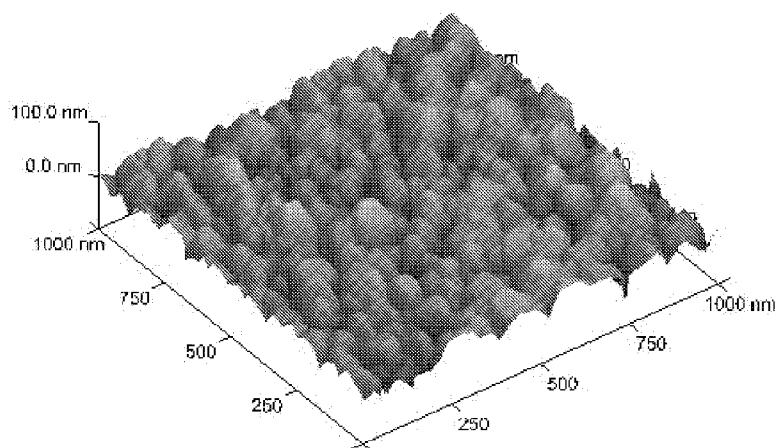


Fig. 1

(57) Abstract : The subject matter of the invention is a material comprising a glass or vitroceraamic sheet, of which at least part of one of the faces is furnished with a photocatalytic coating with titanium oxide base deposited on a silica-based substrate that is deposited by combustion chemical vapour deposition, having roughness Ra of between 4 and 30 nm including the limits thereof.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un matériau comprenant une feuille de verre ou de vitrocéramique munie sur au moins une partie d'une de ses faces d'un revêtement photocatalytique à base d'oxyde de titane déposé sur une sous-couche à base de silice déposée par dépôt chimique en phase vapeur par combustion dont la rugosité Ra est comprise entre 4 et 30 nm, bornes comprises.



WO 2013/038104 A1

**MATERIAU PHOTOCATALYTIQUE ET VITRAGE OU CELLULE
PHOTOVOLTAÏQUE COMPRENANT CE MATERIAU**

5 L'invention se rapporte au domaine des matériaux comprenant un substrat en verre muni d'un revêtement photocatalytique.

10 Les revêtements photocatalytiques, notamment ceux à base de dioxyde de titane, sont connus pour conférer des propriétés autonettoyantes et antisalissure aux substrats qui en sont munis. Deux propriétés sont à l'origine de ces caractéristiques avantageuses. L'oxyde de titane est tout d'abord photocatalytique, c'est-à-dire qu'il est capable sous un rayonnement adéquat, généralement un rayonnement
15 ultraviolet, de catalyser les réactions de dégradation de composés organiques. Cette activité photocatalytique est initiée au sein de la couche par la création d'une paire électron-trou. En outre, le dioxyde de titane présente une hydrophilie extrêmement prononcée lorsqu'il est irradié par
20 ce même type de rayonnement. Cette forte hydrophilie, parfois qualifiée de « super-hydrophilie », permet l'évacuation des salissures minérales sous ruissellement d'eau, par exemple d'eau de pluie. De tels matériaux, en particulier vitrages, sont décrits par exemple dans la
25 demande EP-A-0 850 204.

30 Le dioxyde de titane possède un fort indice de réfraction, qui entraîne des facteurs de réflexion lumineuse importants pour les substrats munis de revêtements photocatalytiques. Cela constitue un inconvénient dans le domaine des vitrages pour le bâtiment, et plus encore dans le domaine des cellules photovoltaïques, pour lesquelles il est nécessaire de

maximiser la transmission vers le matériau photovoltaïque, et donc de minimiser toute absorption et réflexion du rayonnement solaire. Il existe pourtant un besoin de munir les cellules photovoltaïques d'un revêtement photocatalytique, car le dépôt de salissures est capable de
5 réduire l'efficacité des cellules photovoltaïques d'environ 6% par mois. Ce chiffre est bien évidemment dépendant de la localisation géographique des cellules.

Pour diminuer le facteur de réflexion lumineuse, il
10 est possible de réduire l'épaisseur des revêtements photocatalytiques, mais cela se fait au détriment de leur activité photocatalytique.

L'invention a pour but de proposer des matériaux photocatalytiques à base d'oxyde de titane alliant à la
15 fois une forte activité photocatalytique et de faibles facteurs de réflexion lumineuse.

A cet effet, l'invention a pour objet un matériau comprenant une feuille de verre ou de vitrocéramique munie sur au moins une partie d'une de ses faces d'un revêtement
20 photocatalytique à base d'oxyde de titane déposé sur une sous-couche à base de silice déposée par dépôt chimique en phase vapeur par combustion dont la rugosité Ra est comprise entre 4 et 30 nm, bornes comprises.

L'invention a également pour objet un procédé
25 d'obtention d'un matériau selon l'invention. Ce procédé préféré comprend les étapes suivantes :

- l'on dépose sur une feuille de verre ou de vitrocéramique une sous-couche à base de silice à l'aide d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur par
30 combustion, puis,
- l'on dépose sur ladite sous-couche à base de silice un revêtement photocatalytique à base d'oxyde de titane,

ladite sous-couche étant soumise à une température d'au moins 300°C préalablement au dépôt dudit revêtement photocatalytique et/ou pendant le dépôt dudit revêtement photocatalytique.

5 Il s'est avéré que l'utilisation de sous-couches à base de silice particulièrement rugueuses obtenues par dépôt chimique en phase vapeur par combustion était à même de diminuer de manière importante le facteur de réflexion lumineuse du matériau.

10 La rugosité Ra correspond à l'écart moyen arithmétique du profil de rugosité. Cette valeur est mesurée par microscopie à force atomique sur un carré de 1000 nm de côté, en mode non-contact et en utilisant une pointe en silicium dont le rayon de courbure est de 15 nm.

15 Le substrat est une feuille de verre ou de vitrocéramique. La feuille peut être plane ou bombée, et présenter tout type de dimensions, notamment supérieures à 1 mètre. Le verre est de préférence de type silico-sodo-calci-
20 borosilicatés ou les aluminosilicates peuvent aussi être utilisés. Le verre peut être clair ou extra-clair, ou encore teinté, par exemple en bleu, vert, ambre, bronze ou gris. L'épaisseur de la feuille de verre est typiquement comprise entre 0,5 et 19 mm, notamment entre 2 et 12 mm,
25 voire entre 4 et 8 mm. Dans le domaine des cellules photovoltaïques, le verre est de préférence extra-clair ; il comprend de préférence une teneur pondérale totale en oxyde de fer d'au plus 150 ppm, voire 100 ppm et même 90 ppm, voire un rédox d'au plus 0,2, notamment 0,1 et même
30 un rédox nul. On entend par « rédox » le rapport entre la teneur pondérale en oxyde de fer ferreux (exprimé sous la forme FeO) et la teneur pondérale totale en oxyde de fer (exprimé sous la forme Fe₂O₃).

Le revêtement photocatalytique à base d'oxyde de titane est de préférence constitué d'oxyde de titane, notamment cristallisé sous forme anatase, qui est la forme la plus active. Un mélange de phases anatase et rutile est également concevable. L'oxyde de titane peut être pur ou
5 dopé, par exemple par des métaux de transition (notamment W, Mo, V, Nb), des ions lanthanides ou des métaux nobles (tels que par exemple platine, palladium), ou encore par des atomes d'azote, de carbone ou de fluor. Ces différentes
10 formes de dopage permettent soit d'augmenter l'activité photocatalytique du matériau, soit de décaler le gap de l'oxyde de titane vers des longueurs d'onde proches du domaine du visible ou comprises dans ce domaine.

Le revêtement photocatalytique est normalement la
15 dernière couche de l'empilement déposé sur le substrat, autrement dit la couche de l'empilement la plus éloignée du substrat. Il importe en effet que le revêtement photocatalytique soit en contact avec l'atmosphère et ses polluants. Il est toutefois possible de déposer sur la
20 couche photocatalytique une très fine couche, généralement discontinue ou poreuse. Il peut par exemple s'agir d'une couche à base de métaux nobles destinée à accroître l'activité photocatalytique du matériau

L'épaisseur du revêtement photocatalytique est de
25 préférence comprise entre 1 et 20 nanomètres, notamment entre 2 et 15 nm, voire entre 3 et 10 nm, bornes comprises. Une épaisseur élevée permet d'accroître l'activité photocatalytique de la couche mais au détriment de la réflexion lumineuse. Dans l'ensemble du présent texte, les
30 épaisseurs sont des épaisseurs physiques.

La sous-couche à base de silice est de préférence en silice, c'est-à-dire constituée de silice. Il est entendu que la silice peut être pure ou dopée, ou ne pas être

stœchiométrique. La silice peut par exemple être dopée par des atomes de bore ou de phosphore, ou encore par des atomes de carbone ou d'azote.

La sous-couche à base de silice est de préférence
5 déposée en contact avec le substrat.

La rugosité Ra de la sous-couche à base de silice est avantageusement comprise entre 5 et 25 nm, bornes comprises, notamment entre 8 et 20 nm ou entre 10 et 15 nm.

L'épaisseur de la sous-couche à base de silice est
10 de préférence comprise entre 10 et 100 nm, bornes comprises, notamment entre 10 et 80 nm, voire entre 15 et 50 nm, et même entre 20 et 30 nm. Une épaisseur suffisante permet à la sous-couche de jouer un rôle de couche barrière à la migration des ions alcalins provenant du substrat
15 lorsque ce dernier en contient (par exemple s'il s'agit d'un substrat en verre silico-sodo-calcique).

La sous-couche à base de silice est de préférence non-poreuse, notamment au sens où l'on n'observe pas de pores par des techniques microscopiques, telles que la
20 microscopie électronique en transmission (MET). La soumission de la sous-couche à une température d'au moins 300°C utilisée dans le procédé préféré selon l'invention, préalablement au dépôt et/ou pendant le dépôt du revêtement photocatalytique, a pour effet de densifier la sous-couche.

25 Le matériau selon l'invention présente de préférence un facteur de transmission lumineuse (au sens de la norme ISO 9050 :2003) d'au moins 85%, voire 88% et même 90% ou 91% et/ou un facteur de réflexion lumineuse (au sens de la norme ISO 9050 :2003) d'au plus 10%, notamment 9% ou 8%.

30 La sous-couche à base de silice est déposée par dépôt chimique en phase vapeur par combustion. Cette technique, également connue sous son acronyme anglais CCVD

(pour « Combustion CVD »), consiste à faire réagir ou décomposer au moins un précurseur de la couche à déposer (généralement un composé organométallique, un sel métallique ou un halogénure) au sein d'une flamme placée à proximité du substrat. Le procédé est normalement mis en œuvre à la pression atmosphérique. Le précurseur, pur ou dissous dans un solvant, se décompose sous l'effet de la chaleur et vient se déposer sur le substrat. Dans un procédé continu, la flamme est typiquement issue d'un brûleur linéaire fixe s'étendant sur toute la largeur du substrat, ce dernier venant défiler en regard du brûleur. La flamme résulte de la réaction entre un combustible (typiquement le propane ou le butane, et dans ce cas le solvant est préférentiellement non combustible, ou encore le solvant lorsqu'il est combustible) et un comburant (typiquement l'air, l'air enrichi en oxygène ou l'oxygène). Le précurseur de silice est typiquement un composé organométallique du silicium ou un sel organique, tel qu'un silane ou un siloxane. L'hexamethyldisiloxane (HDMSO) et le tétraéthylorthosilicate (TEOS) sont particulièrement adaptés. Le précurseur de silice peut également être un composé halogéné, tel que par exemple SiCl_4 . Le solvant peut être combustible, comme un solvant organique, ou de préférence non combustible, typiquement de l'eau.

Le substrat peut être chauffé préalablement au dépôt et/ou pendant le dépôt, par exemple à une température comprise entre 300 et 600°C, notamment entre 400 et 550°C.

Il s'est avéré qu'un tel procédé permettait, dans certaines conditions qui sont exposées ci-après, d'obtenir des couches de silice particulièrement rugueuses, notamment en comparaison avec d'autres techniques, telles que la CVD. Sans vouloir être liés par une quelconque théorie scientifique, il semblerait que dans certaines conditions

qui sont précisées dans la suite du texte la décomposition du précurseur au sein de la flamme forme des nanoparticules de silice qui se déposent ensuite sur la couche en formant des amas, conférant de ce fait une rugosité importante. Le

5 chauffage ultérieur de la sous-couche permet de la densifier et de la fixer au substrat, mais étonnamment sans amoindrir notablement sa rugosité. Une rugosité élevée de la couche à base de silice peut être obtenue en augmentant la taille des nanoparticules. Pour ce faire, il est

10 possible de procéder à l'un au moins des réglages suivants : augmentation du temps de résidence des particules dans la flamme, diminution du débit de combustible et de comburant, augmentation de la distance entre le brûleur et le substrat, augmentation de la

15 concentration de précurseur dans le solvant, augmentation du débit de précurseur. Les valeurs précises à donner à ces paramètres sont bien entendu fortement dépendantes du dispositif de dépôt utilisé, de sorte qu'elles ne peuvent être précisées ici dans l'absolu. Les exemples de

20 réalisation détaillés dans la suite du texte précisent certaines valeurs.

La sous-couche à base de silice est de préférence soumise à une température d'au moins 400°C, voire 500°C préalablement au dépôt dudit revêtement photocatalytique

25 et/ou pendant le dépôt dudit revêtement photocatalytique.

Le dépôt du revêtement photocatalytique est de préférence réalisé par dépôt chimique en phase vapeur. Il peut aussi être réalisé par d'autres techniques de dépôt, comme par exemple le dépôt chimique en phase vapeur par

30 combustion.

Le dépôt chimique en phase vapeur, généralement désigné sous son acronyme anglais CVD, est un procédé de pyrolyse utilisant des précurseurs gazeux qui se

décomposent sous l'effet de la chaleur du substrat. Dans le cas de l'oxyde de titane, les précurseurs peuvent être à titre d'exemple du tétrachlorure de titane, du tétraisopropoxyde de titane ou du tétraorthobutoxyde de titane.

De préférence, le dépôt de la sous-couche et le dépôt du revêtement photocatalytique sont réalisés successivement, sur la ligne de production du verre par le procédé de flottage (aussi appelée procédé « float »). Dans ce procédé continu, un ruban de verre est obtenu en coulant le verre à environ 1100°C sur un bain d'étain en fusion au sein d'une enceinte appelée enceinte de flottage. A la sortie de cette enceinte, la température du verre est de l'ordre de 500 à 600°C, et le ruban de verre passe ensuite dans une enceinte appelée étenderie, où le verre est refroidi de manière contrôlée afin d'éliminer toutes contraintes mécaniques résiduelles en son sein. De préférence, le dépôt de la sous-couche et le dépôt du revêtement photocatalytique sont mis en œuvre successivement, entre la sortie de l'enceinte de flottage et l'entrée de l'étenderie. Le brûleur utilisé pour le dépôt chimique en phase vapeur par combustion et la buse de dépôt chimique en phase vapeur sont donc de préférence installés entre la sortie de l'enceinte de flottage et l'entrée de l'étenderie. Typiquement, la température du verre lors de la mise en œuvre du dépôt de la sous-couche à base de silice est comprise entre 480 et 600°C, notamment entre 500 et 550°C, et la température du verre lors de la mise en œuvre du dépôt du revêtement photocatalytique est comprise entre 430 et 550°C, notamment entre 450 et 500°C. De la sorte, la sous-couche à base de silice est naturellement soumise à une température d'au moins 300°C préalablement au dépôt et pendant le dépôt du revêtement

photocatalytique, et donc densifiée et fixée au substrat, sans avoir à apporter d'énergie supplémentaire, par exemple en plaçant le substrat dans un four.

L'invention a également pour objet un vitrage ou une
5 cellule photovoltaïque comprenant au moins un matériau selon l'invention.

Le vitrage peut être simple ou multiple (notamment double ou triple), au sens où il peut comprendre plusieurs feuilles de verre ménageant un espace rempli de gaz. Le
10 vitrage peut également être feuilleté et/ou trempé et/ou durci et/ou bombé.

L'autre face du matériau selon l'invention, ou le cas échéant une face d'un autre substrat du vitrage multiple, peut être revêtue d'une autre couche
15 fonctionnelle ou d'un empilement de couches fonctionnelles. Il peut notamment s'agir d'une autre couche photocatalytique. Il peut aussi s'agir de couches ou d'empilements à fonction thermique, notamment antisolaires ou bas-émissifs, par exemple des empilements comprenant une
20 couche d'argent protégée par des couches diélectriques. Il peut encore s'agir d'une couche miroir, notamment à base d'argent. Il peut enfin s'agir d'une laque ou d'un émail destinée à opacifier le vitrage pour en faire un panneau de parement de façade appelé allège. L'allège est disposée sur
25 la façade aux côtés des vitrages non opacifiés et permet d'obtenir des façades entièrement vitrées et homogènes du point de vue esthétique.

Dans la cellule photovoltaïque selon l'invention, le matériau selon l'invention est de préférence le substrat de
30 face avant de la cellule, c'est-à-dire celui qui est le premier traversé par le rayonnement solaire. Le revêtement photocatalytique est alors positionné vers l'extérieur,

afin que l'effet autonettoyant puisse se manifester utilement.

Pour les applications en tant que cellules photovoltaïques, et afin de maximiser le rendement
5 énergétique de la cellule, plusieurs améliorations peuvent être apportées, cumulativement ou alternativement :

- La feuille de verre peut avantageusement être revêtue, sur la face opposée à la face munie du revêtement selon l'invention, d'au moins une couche
10 mince transparente et électroconductrice, par exemple à base de $\text{SnO}_2\text{:F}$, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, ZnO:Al , ZnO:Ga . Ces couches peuvent être déposées sur le substrat par différents procédés de dépôt, tels que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou le dépôt par
15 pulvérisation cathodique, notamment assisté par champ magnétique (procédé magnétron). Dans le procédé CVD, des précurseurs halogénures ou organométalliques sont vaporisés et transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du verre chaud, où
20 ils se décomposent sous l'effet de la chaleur pour former la couche mince. L'avantage du procédé CVD est qu'il est possible de le mettre en œuvre au sein du procédé de formage de la feuille de verre, notamment lorsqu'il s'agit d'un procédé de flottage.
25 Il est ainsi possible de déposer la couche au moment où la feuille de verre est sur le bain d'étain, à la sortie du bain d'étain, ou encore dans l'étenderie, c'est-à-dire au moment où la feuille de verre est recuite afin d'éliminer les contraintes mécaniques.
- La feuille de verre revêtue d'une couche
30 transparente et électroconductrice peut être à son tour revêtue d'un semi-conducteur à base de silicium amorphe ou polycristallin, de chalcopyrites

(notamment du type CIS - CuInSe_2 ou CIGS - CuInGaSe_2) ou de CdTe pour former une cellule photovoltaïque. Dans ce cas, un autre avantage du procédé CVD réside en l'obtention d'une rugosité plus forte, qui génère un phénomène de piégeage de la lumière, lequel augmente la quantité de photons absorbée par le semi-conducteur. La présence selon l'invention d'une sous-couche à base de silice rugueuse aide également à amplifier ce phénomène de piégeage de la lumière.

- 10 - la surface de la feuille de verre peut être texturée, par exemple présenter des motifs (notamment en pyramide), tel que décrit dans les demandes WO 03/046617, WO 2006/134300, WO 2006/134301 ou encore WO 2007/015017. Ces texturations sont en général obtenues à l'aide d'un formage du verre par laminage.

L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples non limitatifs qui suivent, illustrés par les Figures 1 et 2.

20

PREMIERE SERIE D'EXEMPLES

Exemple 1

- 25 Sur un substrat de verre on dépose une sous-couche de silice de 30 nm d'épaisseur par dépôt chimique en phase vapeur par combustion (CCVD). Pour ce faire, une flamme obtenue par combustion de propane (débit de 6 L/min) avec de l'air (débit de 150 L/min) est disposée à 15 mm de la surface à revêtir. Le substrat défile à une vitesse de 30 2 m/min sous la flamme, tandis qu'un précurseur HDMSO

(hexamethyldisiloxane) est introduit dans la flamme avec un débit de 0,5 L/min.

Après dépôt de la sous-couche, un revêtement photocatalytique d'oxyde de titane d'environ 10 nm d'épaisseur est déposé sur la sous-couche par une technique CVD. Pour ce faire, le substrat muni de la sous-couche est chauffé à environ 530°C, et un précurseur d'oxyde de titane, le tétraisopropoxyde de titane, dissous dans un gaz porteur (azote) est amené en contact avec la surface du substrat.

Exemple 2

Cet exemple est réalisé de la même manière que l'exemple 1, la seule différence tenant en ce que la sous-couche en silice est plus épaisse (60 nm), grâce à un deuxième passage. Lors du deuxième passage, le débit de propane est de 10 L/min, le débit d'air de 250 L/min, et le débit de précurseur est de 1 L/min. La distance entre la flamme et le substrat est de 30 mm.

Exemples comparatifs

Dans l'exemple comparatif 1, le revêtement photocatalytique est obtenu de la même manière que dans le cas de l'exemple 1 selon l'invention. En revanche, la sous-couche est une couche d'oxycarbure de silicium déposée par CVD (et non par CCVD), par conséquent beaucoup moins rugueuse.

Dans l'exemple comparatif 2, la sous-couche est une couche de silice déposée par pulvérisation cathodique

magnétron, également beaucoup moins rugueuse. Le revêtement photocatalytique est le même que dans le cas de l'exemple comparatif 1.

La Figure 1 est un cliché obtenu en microscopie à force atomique (AFM) de la surface de l'exemple 1, permettant d'observer la forte rugosité impartie par la sous-couche de silice.

La Figure 2 regroupe les spectres en transmission des quatre exemples.

Le tableau 1 ci-après récapitule les résultats des essais. Il indique pour chaque exemple les grandeurs suivantes :

- la rugosité R_a , exprimée en nm,
- l'activité photocatalytique K_b , exprimée en $\mu\text{g.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$,
- le facteur de réflexion lumineuse RL , le facteur de transmission lumineuse TL et le facteur de transmission énergétique TE , au sens de la norme ISO 9050 :2003,
- le facteur de transmission « TSQE », correspondant au produit de convolution du spectre de transmission du matériau et de la courbe d'efficacité quantique du silicium amorphe. Ce facteur permet d'évaluer la transmission du matériau dans les longueurs d'onde pertinentes pour les cellules photovoltaïques utilisant du silicium amorphe.

La rugosité R_a est mesurée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) Nanoscope IIIa sur un carré de 1000 nm de côté, en mode non-contact et en utilisant une pointe en silicium dont le rayon de courbure est de 15 nm.

L'activité photocatalytique est évaluée grâce à une mesure de vitesse de dégradation de bleu de méthylène en présence de rayonnement ultraviolet. Une solution aqueuse

de bleu de méthylène est placée en contact dans une cellule étanche avec le substrat revêtu (ce dernier formant le fond de la cellule). Après exposition à un rayonnement ultraviolet pendant 30 minutes, la concentration de bleu de méthylène est évaluée par une mesure de transmission lumineuse. La valeur d'activité photocatalytique (notée Kb et exprimée en $\mu\text{g.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$), correspond à la diminution de la concentration en bleu de méthylène par unité de temps d'exposition.

10

Exemple	Ra (nm)	Kb ($\mu\text{g.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	RL (%)	TL (%)	TE (%)	TSQE (%)
1	10,4	41	9	89	84	88
2	12,0	42	8	90	85	89
Comparatif 1	1,5	40	12	86	81	85
Comparatif 2	0,6	38	12	86	81	84

Tableau 1

DEUXIEME SERIE D'EXEMPLES

15

Exemple 3

On dépose sur une feuille de verre clair de 2 mm d'épaisseur une sous-couche de silice de 20 nm d'épaisseur par CCVD. Pour ce faire, on réalise 6 passages sous une flamme air-propane, en utilisant une solution d'un précurseur HDMSO dans l'éthanol. Les débits de propane et

20

d'air sont respectivement de 8 et 160 L/min. La concentration de précurseur dans l'éthanol est de 0,1 mol/L, et le débit d'introduction de la solution de précurseur dans la flamme de 2 μ L/min. La distance entre le brûleur et le substrat est de 7 mm, et la vitesse de défilement du substrat de 6 m/h. Le substrat est chauffé à une température de 520°C préalablement au dépôt.

Le revêtement photocatalytique est similaire à celui des exemples précédents.

10

Exemple comparatif 3

Les conditions de dépôt de la sous-couche de silice diffèrent de celles de l'exemple 3 en ce que la distance entre le substrat et le brûleur est de 5 mm, et le débit d'introduction de la solution de précurseur est de 1 μ L/min.

15

Exemple	Ra (nm)	RL (%)	TL (%)
3	21,7	8	90
Comparatif 3	1,2	11	87

20

Tableau 2

Les conditions de dépôt de l'exemple comparatif 3 induisent une très faible rugosité, comparées à celles de l'exemple 3 selon l'invention.

Ces résultats démontrent que l'utilisation d'une sous-couche rugueuse obtenue par CCVD permet de réduire de manière importante la réflexion du matériau, jusqu'à atteindre des réflexions de l'ordre de celle du verre nu, voire inférieures. Il en résulte des transmissions lumineuses et énergétiques bien plus élevées, de 3 à 4 points, sans pour autant dégrader l'activité photocatalytique.

Une analyse par spectrométrie Raman montre la présence d'anatase pour tous les échantillons.

L'observation des matériaux par microscopie électronique en transmission réalisée sur la tranche montre que la couche de silice est dense, exempte de toute porosité.

REVENDEICATIONS

5 1. Matériau comprenant une feuille de verre ou de vitrocéramique munie sur au moins une partie d'une de ses faces d'un revêtement photocatalytique à base d'oxyde de titane déposé sur une sous-couche à base de silice déposée par dépôt chimique en phase vapeur par combustion dont la
10 rugosité R_a est comprise entre 4 et 30 nm, bornes comprises.

 2. Matériau selon l'une des revendications précédentes, tel que le revêtement photocatalytique est en oxyde de titane, notamment cristallisé sous la forme
15 anatase.

 3. Matériau selon l'une des revendications précédentes, tel que la sous-couche à base de silice est en silice.

 4. Matériau selon l'une des revendications
20 précédentes, tel que la sous-couche est déposée en contact avec le substrat.

 5. Matériau selon l'une des revendications précédentes, tel que la rugosité R_a de la sous-couche est comprise entre 5 et 25 nm, bornes comprises.

25 6. Matériau selon l'une des revendications précédentes, tel que l'épaisseur de la sous-couche à base de silice est comprise entre 10 et 100 nm, notamment entre 10 et 80 nm, bornes comprises.

 7. Matériau selon l'une des revendications
30 précédentes, tel que le revêtement photocatalytique est la

dernière couche de l'empilement déposé sur la feuille de verre ou de vitrocéramique.

8. Matériau selon l'une des revendications précédentes, tel que l'épaisseur du revêtement photocatalytique est comprise entre 1 et 20 nm, bornes comprises.

9. Matériau selon l'une des revendications précédentes, présentant un facteur de transmission lumineuse au sens de la norme ISO 9050 :2003 d'au moins 80%, notamment 90% et un facteur de réflexion lumineuse au sens de la norme ISO 9050 :2003 d'au plus 10%, notamment 9%.

10. Vitrage ou cellule photovoltaïque comprenant au moins un matériau selon l'une des revendications précédentes.

11. Procédé d'obtention d'un matériau selon l'une des revendications 1 à 9, comprenant les étapes suivantes :

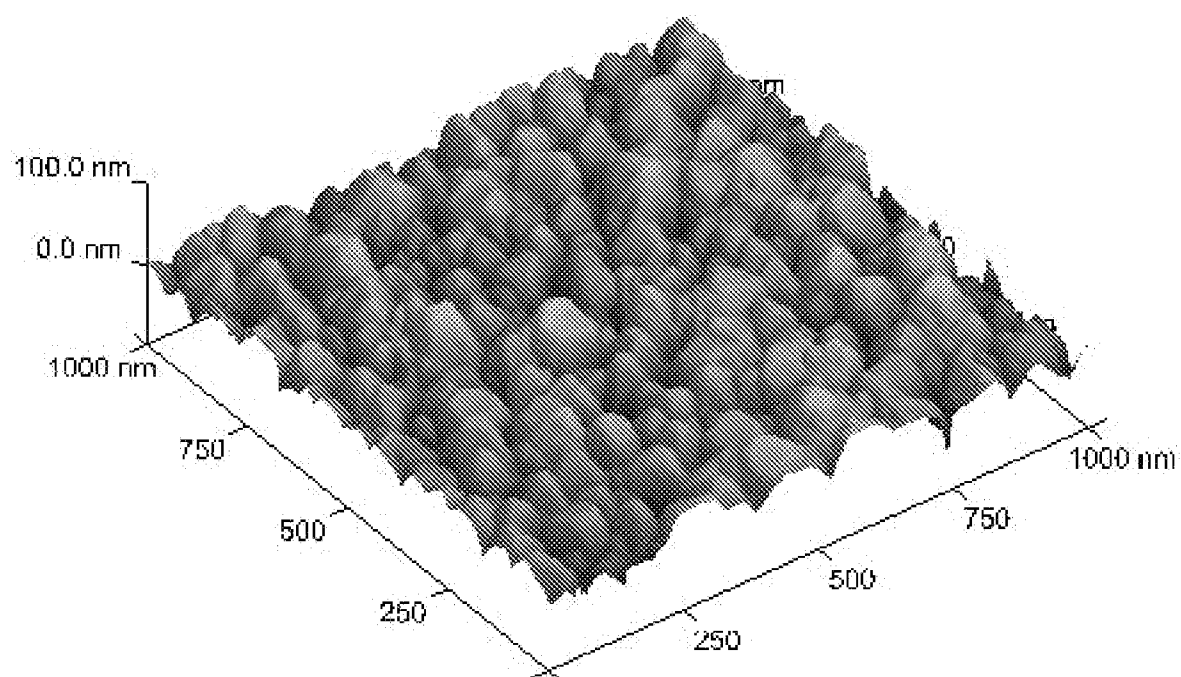
- l'on dépose sur une feuille de verre ou de vitrocéramique une sous-couche à base de silice à l'aide d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur par combustion, puis,
- l'on dépose sur ladite sous-couche à base de silice un revêtement photocatalytique à base d'oxyde de titane, ladite sous-couche étant soumise à une température d'au moins 300°C préalablement au dépôt dudit revêtement photocatalytique et/ou pendant le dépôt dudit revêtement photocatalytique.

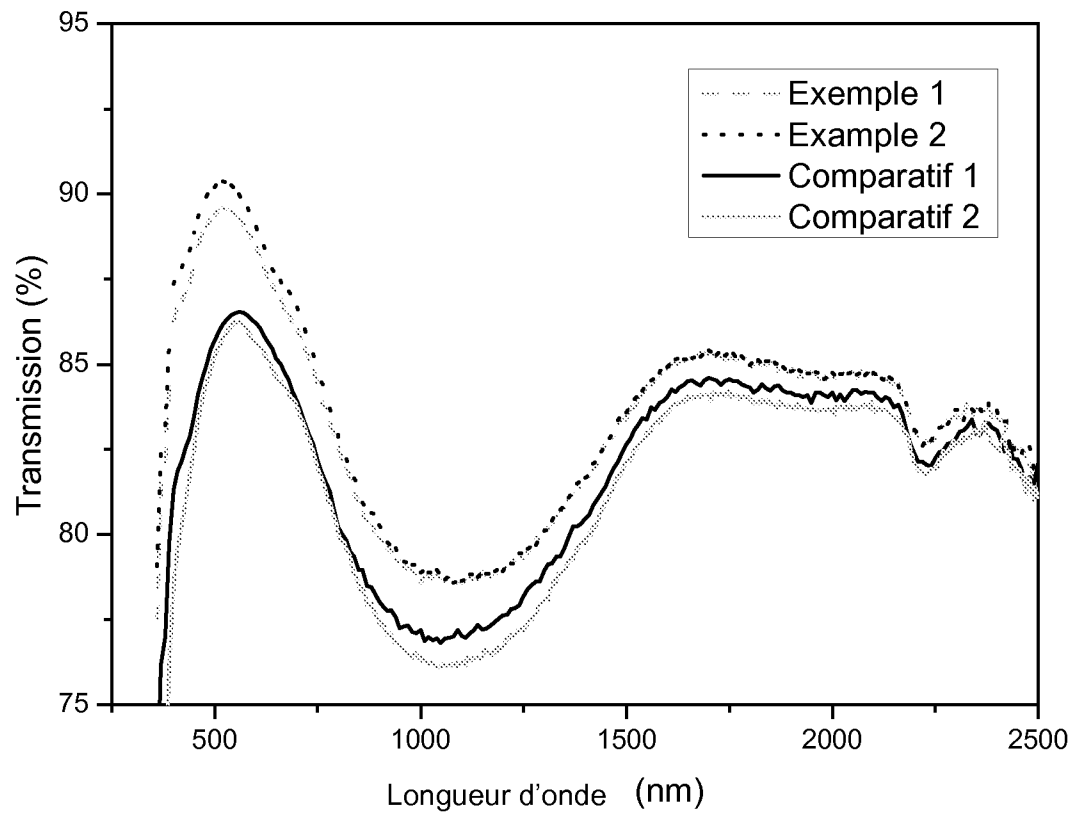
12. Procédé selon la revendication précédente, tel que le dépôt du revêtement photocatalytique est réalisé par dépôt chimique en phase vapeur.

13. Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12, tel que le revêtement photocatalytique est la dernière couche de l'empilement déposé sur la feuille de verre ou de vitrocéramique.

5 14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, tel que le dépôt de la sous-couche et le dépôt du revêtement photocatalytique sont réalisés successivement, sur une ligne de production du verre par le procédé de flottage.

10 15. Procédé selon la revendication précédente, tel que le dépôt de la sous-couche et le dépôt du revêtement photocatalytique sont mis en œuvre successivement, entre la sortie de l'enceinte de flottage et l'entrée de l'étenderie.

1/2**Fig. 1**

2/2**Fig. 2**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/052035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C03C17/245 C03C17/34 B01J37/02 B01J37/34 B01J21/06 C23C16/40 C23C16/453 C23C16/46 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C B01J C23C H01L E06B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2009/117273 A1 (REMINGTON MICHAEL P [US]) 7 May 2009 (2009-05-07) paragraphs [0018], [0028], [0039]; claims 1, 2, 17 -----</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2004/043260 A1 (NADAUD NICOLAS [FR] ET AL) 4 March 2004 (2004-03-04) paragraph [0035] -----</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2005/221098 A1 (AZZOPARDI MARIE-JOSE [FR] ET AL) 6 October 2005 (2005-10-06) paragraphs [0014] - [0018], [0022], [0023], [0028] -----</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2005/175852 A1 (OKUDERA HIROKI [JP] ET AL) 11 August 2005 (2005-08-11) paragraphs [0014], [0038]; example 3 -----</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2009/117273 A1 (REMINGTON MICHAEL P [US]) 7 May 2009 (2009-05-07) paragraphs [0018], [0028], [0039]; claims 1, 2, 17 -----	1-15	X	US 2004/043260 A1 (NADAUD NICOLAS [FR] ET AL) 4 March 2004 (2004-03-04) paragraph [0035] -----	1-15	X	US 2005/221098 A1 (AZZOPARDI MARIE-JOSE [FR] ET AL) 6 October 2005 (2005-10-06) paragraphs [0014] - [0018], [0022], [0023], [0028] -----	1-15	X	US 2005/175852 A1 (OKUDERA HIROKI [JP] ET AL) 11 August 2005 (2005-08-11) paragraphs [0014], [0038]; example 3 -----	1-15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	US 2009/117273 A1 (REMINGTON MICHAEL P [US]) 7 May 2009 (2009-05-07) paragraphs [0018], [0028], [0039]; claims 1, 2, 17 -----	1-15															
X	US 2004/043260 A1 (NADAUD NICOLAS [FR] ET AL) 4 March 2004 (2004-03-04) paragraph [0035] -----	1-15															
X	US 2005/221098 A1 (AZZOPARDI MARIE-JOSE [FR] ET AL) 6 October 2005 (2005-10-06) paragraphs [0014] - [0018], [0022], [0023], [0028] -----	1-15															
X	US 2005/175852 A1 (OKUDERA HIROKI [JP] ET AL) 11 August 2005 (2005-08-11) paragraphs [0014], [0038]; example 3 -----	1-15															
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search 26 November 2012		Date of mailing of the international search report 03/12/2012															
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Flügel, Alexander															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/052035

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009117273 A1	07-05-2009	EP 2103574 A2 ES 2373129 T3 PL 2103574 T3 US 2009117273 A1	23-09-2009 31-01-2012 31-01-2012 07-05-2009
US 2004043260 A1	04-03-2004	AT 331052 T AU 9195301 A AU 2001291953 B2 BR 0113962 A CA 2422783 A1 CA 2676574 A1 CN 1474881 A CN 1749192 A CN 1754854 A CN 1754855 A CZ 20030820 A3 DE 60121007 T2 DK 1319092 T3 EP 1319092 A1 EP 1679389 A2 ES 2266264 T3 FR 2814094 A1 JP 2004510051 A KR 20070122246 A KR 20070122247 A MX PA03002512 A PL 360573 A1 PT 1319092 E US 2004043260 A1 WO 0224971 A1 ZA 200301893 A	15-07-2006 02-04-2002 05-10-2006 10-02-2004 28-03-2002 28-03-2002 11-02-2004 22-03-2006 05-04-2006 05-04-2006 15-10-2003 11-01-2007 23-10-2006 18-06-2003 12-07-2006 01-03-2007 22-03-2002 02-04-2004 28-12-2007 28-12-2007 19-06-2003 06-09-2004 30-11-2006 04-03-2004 28-03-2002 17-02-2004
US 2005221098 A1	06-10-2005	AU 2003262138 A1 BR 0309272 A CA 2482112 A1 CN 1662467 A EP 1497236 A1 FR 2838735 A1 JP 2005528313 A MX PA04010165 A US 2005221098 A1 WO 03087005 A1	27-10-2003 22-02-2005 23-10-2003 31-08-2005 19-01-2005 24-10-2003 22-09-2005 03-02-2005 06-10-2005 23-10-2003
US 2005175852 A1	11-08-2005	AU 2003227187 A1 DE 10392399 T5 US 2005175852 A1 WO 03078320 A1	29-09-2003 16-06-2005 11-08-2005 25-09-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052035

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C17/245 C03C17/34 B01J37/02 B01J37/34 B01J21/06 C23C16/40 C23C16/453 C23C16/46 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03C B01J C23C H01L E06B Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2009/117273 A1 (REMINGTON MICHAEL P [US]) 7 mai 2009 (2009-05-07) alinéas [0018], [0028], [0039]; revendications 1, 2, 17 -----	1-15
X	US 2004/043260 A1 (NADAUD NICOLAS [FR] ET AL) 4 mars 2004 (2004-03-04) alinéa [0035] -----	1-15
X	US 2005/221098 A1 (AZZOPARDI MARIE-JOSE [FR] ET AL) 6 octobre 2005 (2005-10-06) alinéas [0014] - [0018], [0022], [0023], [0028] -----	1-15
X	US 2005/175852 A1 (OKUDERA HIROKI [JP] ET AL) 11 août 2005 (2005-08-11) alinéas [0014], [0038]; exemple 3 -----	1-15
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 26 novembre 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/12/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Flügel, Alexander

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052035

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009117273	A1	07-05-2009	EP 2103574 A2	23-09-2009
			ES 2373129 T3	31-01-2012
			PL 2103574 T3	31-01-2012
			US 2009117273 A1	07-05-2009

US 2004043260	A1	04-03-2004	AT 331052 T	15-07-2006
			AU 9195301 A	02-04-2002
			AU 2001291953 B2	05-10-2006
			BR 0113962 A	10-02-2004
			CA 2422783 A1	28-03-2002
			CA 2676574 A1	28-03-2002
			CN 1474881 A	11-02-2004
			CN 1749192 A	22-03-2006
			CN 1754854 A	05-04-2006
			CN 1754855 A	05-04-2006
			CZ 20030820 A3	15-10-2003
			DE 60121007 T2	11-01-2007
			DK 1319092 T3	23-10-2006
			EP 1319092 A1	18-06-2003
			EP 1679389 A2	12-07-2006
			ES 2266264 T3	01-03-2007
			FR 2814094 A1	22-03-2002
			JP 2004510051 A	02-04-2004
			KR 20070122246 A	28-12-2007
			KR 20070122247 A	28-12-2007
			MX PA03002512 A	19-06-2003
			PL 360573 A1	06-09-2004
			PT 1319092 E	30-11-2006
			US 2004043260 A1	04-03-2004
			WO 0224971 A1	28-03-2002
			ZA 200301893 A	17-02-2004

US 2005221098	A1	06-10-2005	AU 2003262138 A1	27-10-2003
			BR 0309272 A	22-02-2005
			CA 2482112 A1	23-10-2003
			CN 1662467 A	31-08-2005
			EP 1497236 A1	19-01-2005
			FR 2838735 A1	24-10-2003
			JP 2005528313 A	22-09-2005
			MX PA04010165 A	03-02-2005
			US 2005221098 A1	06-10-2005
			WO 03087005 A1	23-10-2003

US 2005175852	A1	11-08-2005	AU 2003227187 A1	29-09-2003
			DE 10392399 T5	16-06-2005
			US 2005175852 A1	11-08-2005
			WO 03078320 A1	25-09-2003
