

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 902 112**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **06 05227**

⑤1 Int Cl⁸ : C 23 C 14/32 (2006.01), F 24 J 2/05, C 23 C 14/18

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13.06.06.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 14.12.07 Bulletin 07/50.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : TANTOLIN CHRISTIAN — FR et
GODET CLAUDE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : TANTOLIN CHRISTIAN et GODET
CLAUDE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 COUCHE SELECTIVE ET SON PROCÉDE DE REALISATION POUR CAPTEUR SOLAIRE A TUBES SOUS VIDE.

⑤7 La présente invention propose une couche sélective et son procédé de réalisation pour un capteur solaire à tubes sous vide. La couche sélective permet d'absorber le rayon solaire visible ainsi que le proche infrarouge (compris entre 0,2 et 2 microns) tout en ayant des caractéristiques d'émission faibles dans l'infrarouge compris entre 2 et 20 microns. Cette couche peut être obtenue par la superposition d'une couche de cuivre (Cu) et d'oxyde de cuivre (CuO). Ces couches peuvent être obtenues par un procédé de pulvérisation d'une cible grâce à un procédé de décharge capacitive associée à des moyens annexes permettant de créer un plasma à résonance cyclotronique électronique alimenté par une source d'énergie micro-onde. Ce procédé peut avantageusement être utilisé dans le cas de tubes présentant un faible rapport diamètre/longueur. Cette géométrie de tube est usuellement rencontrée dans les capteurs à tubes sous vide.

FR 2 902 112 - A1



Couche sélective et son procédé de réalisation pour capteur solaire à tubes sous vide

Domaine de l'invention

- 5 La présente invention concerne une couche sélective et son procédé de réalisation pour un capteur solaire à tubes sous vide.

10 Exposé de l'art antérieur

Un capteur solaire sous vide est généralement composé d'un tube en verre transparent à l'intérieur duquel on dispose un absorbeur permettant de capter le rayonnement solaire ce qui provoque son échauffement. La chaleur produite est
15 évacuée vers l'extérieur du tube par un moyen de transfert thermique et permet par exemple le chauffage de l'eau chaude pour une utilisation domestique.

L'intérieur du tube en verre est généralement mis sous vide afin de réduire les échanges thermiques par convection entre l'absorbeur et le tube en verre qui nuisent au rendement et à l'efficacité de l'installation solaire. Ainsi, à surface
20 d'absorbeur égale, les installations solaires à tubes sous vide présentent un

rendement supérieur à celui des installations solaires à capteur plan notamment lorsque la température du fluide est supérieure à 60 °C. Ce point est particulièrement avantageux dans le cas d'une application pour la climatisation solaire où il est nécessaire d'avoir une source chaude avec des températures de
5 l'ordre de 120 à 150 °C.

Les capteurs solaires à tubes sous vide peuvent présenter différents aspects :

- soit l'absorbeur est constitué d'une ailette métallique placée à l'intérieur du tube sous vide, un moyen de transfert thermique (par exemple un caloduc) permet alors de transférer l'énergie vers l'extérieur du tube sous vide,
- 10 - soit le capteur est constitué de deux tubes en verre concentriques, l'absorbeur étant réalisé à l'extérieur du tube interne. La chaleur est alors dégagée au niveau du tube en verre interne.

L'absorbeur est généralement réalisé à partir d'une couche optiquement sélective. Cette couche présente l'intérêt d'absorber le rayonnement solaire incident tout en limitant
15 les pertes par rayonnement infrarouge. Pour cela, la couche sélective ne doit pas émettre dans le domaine des infrarouges. A titre d'exemple, la surface sélective doit présenter un maximum d'absorption solaire (coefficient d'absorption) pour les longueurs d'onde comprises entre 0,2 et 2 microns, et un minimum d'émission (coefficient d'émission) pour les longueurs d'onde comprises entre 2 et 20 microns.

20

Cette couche sélective peut être appliquée par différents procédés en fonction de la nature de substrat. Dans le cas où le substrat est en cuivre, la bande de cuivre peut être passée dans des bains contenant des solvants ou des agents de nettoyage. Puis du nickel ou du chrome peuvent être déposés par électrolyse
25 (nickel noir). Il est également possible d'appliquer le dépôt par voie chimique en faisant passer la bande de cuivre dans des bains de décapant puis d'oxydant.

Dans le cas où le substrat est en verre, il est possible d'obtenir le dépôt par PVD (Physical Vapour Deposition) : dans une enceinte à vide où se trouve la surface à recouvrir, un faisceau d'électrons est dirigé sur un creuset contenant le matériau
30 de revêtement. Le matériau se vaporise et se dépose sur le substrat pendant que l'oxygène ou l'azote sont introduits à basse pression dans l'enceinte. Cette

technologie est par exemple utilisée dans le cas des marques "Tinox" ou "Ecoselect".

5 Résumé de l'invention

La présente invention vise un procédé de dépôt permettant d'obtenir une surface noire sélective permettant la réalisation d'un capteur solaire à double tubes sous vide.

10

Selon l'invention, ce procédé de dépôt permet de pulvériser une cible grâce à un procédé de décharge capacitive associé à des moyens annexes permettant de créer un plasma à résonance cyclotronique électronique alimenté par une source d'énergie micro-onde.

15

Selon l'invention, ce procédé de dépôt peut être appliqué au cas d'un tube cylindrique de grande longueur devant son diamètre.

20

Selon l'invention, le tube doit être mis en rotation pendant le procédé de dépôt afin de favoriser l'uniformité des caractéristiques physiques de la couche.

25

Selon un autre objet de l'invention, il est possible d'obtenir des vitesses de dépôt très élevée afin d'obtenir des temps de fabrication extrêmement court et ainsi d'induire des coûts de revient compatibles avec une technologie solaire grand public.

30

Selon l'invention, ce procédé permet le dépôt d'une couche de cuivre associée à une couche d'oxyde de cuivre afin d'obtenir une couche sélective présentant des performances optiques optimum. Le procédé permet l'introduction de précurseurs gazeux au sein du plasma de décharge afin de passer d'un dépôt de cuivre à un dépôt d'oxyde de cuivre. La couche résultante permet d'obtenir un coefficient

absorption dans le domaine du visible et du proche infrarouge (0,2 à 2 microns) supérieur à 95% et un coefficient d'émission dans l'infrarouge plus lointain (2 à 20 microns) inférieur à 5 %.

- 5 Selon l'invention, ce procédé permet le dépôt d'une couche d'oxyde de cuivre (CuO) suffisamment mince afin de ne pas interagir avec le rayonnement lumineux ayant une longueur d'onde supérieure à 2 microns.

Brève description des dessins

10

Ces objets, caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante d'exemples de réalisation particuliers faite à titre non-limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

- 15 la figure 1 donne une vue en coupe longitudinale d'un capteur solaire sous vide à double tubes concentriques ;
la figure 2 donne un exemple de réalisation classique d'un dépôt sur d'une surface sélective selon l'invention dans le cas d'une surface plane ;
la figure 3 donne un autre exemple de réalisation classique d'un dépôt d'un
20 surface sélective dans le cas d'une surface cylindrique ;

Description détaillée

25

- La figure 1 présente, à titre d'exemple, une coupe longitudinale d'un capteur solaire sous vide à double tube concentrique usuellement rencontrés dans le commerce. Le capteur solaire sous vide 10 comprend deux tubes concentriques 12 et 14. Ces tubes sont constitués d'un matériau transparent comme par exemple
30 du verre du type borosilicate. Le tube interne 14 est fermé à une extrémité par une paroi 18 et est relié au tube externe 12 par une portion annulaire 15 à l'extrémité

opposée. Le tube externe 12 est fermé, du même côté que l'extrémité fermée du tube interne 14, par une paroi 17 et est relié au tube interne 14 par la portion annulaire 15. A titre d'exemple, la longueur selon l'axe A est de 1,5 à 2 m tandis que le diamètre du tube externe 12 est de l'ordre de 50 mm et le diamètre du tube

5 14 est de l'ordre de 40 mm.

La liaison entre les deux tubes permet de délimiter un volume 16 dans lequel est réalisé le vide. Le niveau de vide est adapté à la performance thermique souhaitée. A titre d'exemple, la pression dans l'enceinte est généralement comprise entre 1 Pa et 10^{-7} Pa.

10 Pour déterminer une éventuelle perte d'étanchéité du volume 16, on peut utiliser un témoin de la qualité du vide présent dans le volume 16 constitué, par exemple, d'une couche de baryum, non représentée, déposée dans le tube externe 12 au niveau de la paroi 17. Une telle couche a une couleur argentée en présence de vide qui blanchit au contact de l'air, indiquant alors une dégradation de l'étanchéité

15 du volume 16.

Le capteur solaire comprend une couche sélective 20 déposée à l'extérieur du tube interne 14. Cette couche sélective présente deux propriétés :

- elle permet de d'absorber le rayonnement solaire 21 après que ce dernier a traversé le tube externe 12,
- 20 - elle permet de limiter les pertes par rayonnement thermique de part sa faible valeur d'émissivité dans les grandes longueurs d'onde (2 à 20 microns).

La conjugaison des propriétés de la couche sélective avec le vide présent dans le volume 16 permet de limiter les pertes thermiques vers le milieu ambiant. La

25 totalité de l'énergie lumineuse 21 délivrée par le soleil est donc localisée au niveau du tube interne 14 sous forme de chaleur.

La figure 2 donne un exemple de réalisation d'une couche sélective selon

30 l'invention dans le cas où le substrat est une surface plane. Le système comprend une enceinte 50, contenant deux électrodes 51 et 52. Ces électrodes 51 et 52 sont

montées à distance l'une de l'autre. La première électrode 51 est apte à recevoir un substrat 53 que l'on souhaite traiter. Dans le cas de la figure 2 ce substrat est plan. La première électrode 51 est placée à un potentiel électrique 54 de référence. Tel que la masse par exemple ou tout autre potentiel électrique donné :

5 on peut par exemple polariser le première électrode 51 avec une tension négative. La seconde électrode 52 est alimentée par un générateur de tension électrique 55 à travers un condensateur 56 dans le cas d'un générateur de tension alternative basse fréquence ou radiofréquence. La valeur de la composante continue de cette tension alternative 55 est inférieure au potentiel électrique 54 de référence.

10 L'enceinte 50 comporte des moyens permettant l'introduction de gaz ainsi que des moyens de pompage de gaz (non représentés) ainsi des moyens pour le maintien d'un pression constate (non représentés). Une cible 57 est placée sur l'électrode 52. Les atomes de la cibles sont arrachés par les ions provenant du plasma de décharge est sont projetés sur le substrat.

15 De plus le système de la figure 2 comprend une pluralité de générateur de plasma annexe 58, alimenté par une source d'énergie micro-onde 59. Ces générateurs de plasma annexe 58 permettent de créer un plasma annexe indépendant de la tension appliquée entre les deux électrodes 1 et 2. La présence de ces moyens annexes 58 dans une zone périphérique de l'espace situé entre les deux

20 électrodes 51 et 52, permet de limiter les pertes aux parois et permet d'obtenir un plasma plus dense et qui se traduit par une augmentation de la vitesse de dépôt sur le substrat 53.

La cible 57 est préférentiellement réalisée en cuivre. La couche sélective obtenue grâce au système de la figure 2 et ainsi composé de deux couches : une sous-

25 couche en cuivre permettant d'assurer une faible valeur d'émissivité dans le domaine des fortes longueurs d'onde, et une seconde couche d'oxyde de cuivre CuO permettant d'assurer l'absorption dans le domaine du visible. Le passage du dépôt de cuivre (Cu) à un dépôt d'oxyde de cuivre (CuO) est obtenu en introduisant de l'oxygène dans le gaz permettant la réalisation du plasma de

30 décharge. En effet, les atomes d'oxygène se combinent alors avec les atomes de cuivre lors du dépôt, ce qui a pour effet d'aboutir à la formation de CuO. Ce

procédé permet de garantir une continuité au niveau du process de fabrication, ce qui est un facteur d'adhérence de la couche .

5 La figure 3 donne un exemple de réalisation d'une couche sélective selon l'invention dans le cas où le substrat 53 est une surface cylindrique.

C'est le cas notamment lorsque le dépôt doit être réalisé à l'extérieur du tube interne 14 du capteur solaire à double tube concentrique 10 de la figure 1. Le dépôt doit être réalisé préalablement à la liaison entre les tube interne 14 et
10 externe 12.

Le substrat 53 cylindrique n'est pas placé sur l'électrode 51, mais dans l'espace compris entre les électrodes 51 et 52. Les autres éléments sont identiques à ceux de la figure 2. Cependant afin d'assurer une obtention homogène de la couche sélective sur le substrat 53 il est nécessaire d'assurer une rotation 60 du substrat
15 53 selon son axe longitudinal. La vitesse de rotation 60 doit être ajustée à la vitesse de dépôt. A titre d'exemple, elle est de quelques tours par minute.

Afin d'assurer l'uniformité du dépôt, la largeur de la cible 57 doit être supérieure ou égale au diamètre du substrat cylindrique 53 tandis que la longueur de la cible 57 doit être supérieure ou égale à la longueur du substrat cylindrique 53. De plus les
20 moyens annexes permettant de créer un plasma à résonance cyclotronique électronique (RCE) doivent être uniformément répartis selon l'axe longitudinal du substrat. Par conséquent le nombre de moyens annexes 58 doit être ajusté à la longueur de la cible 57.

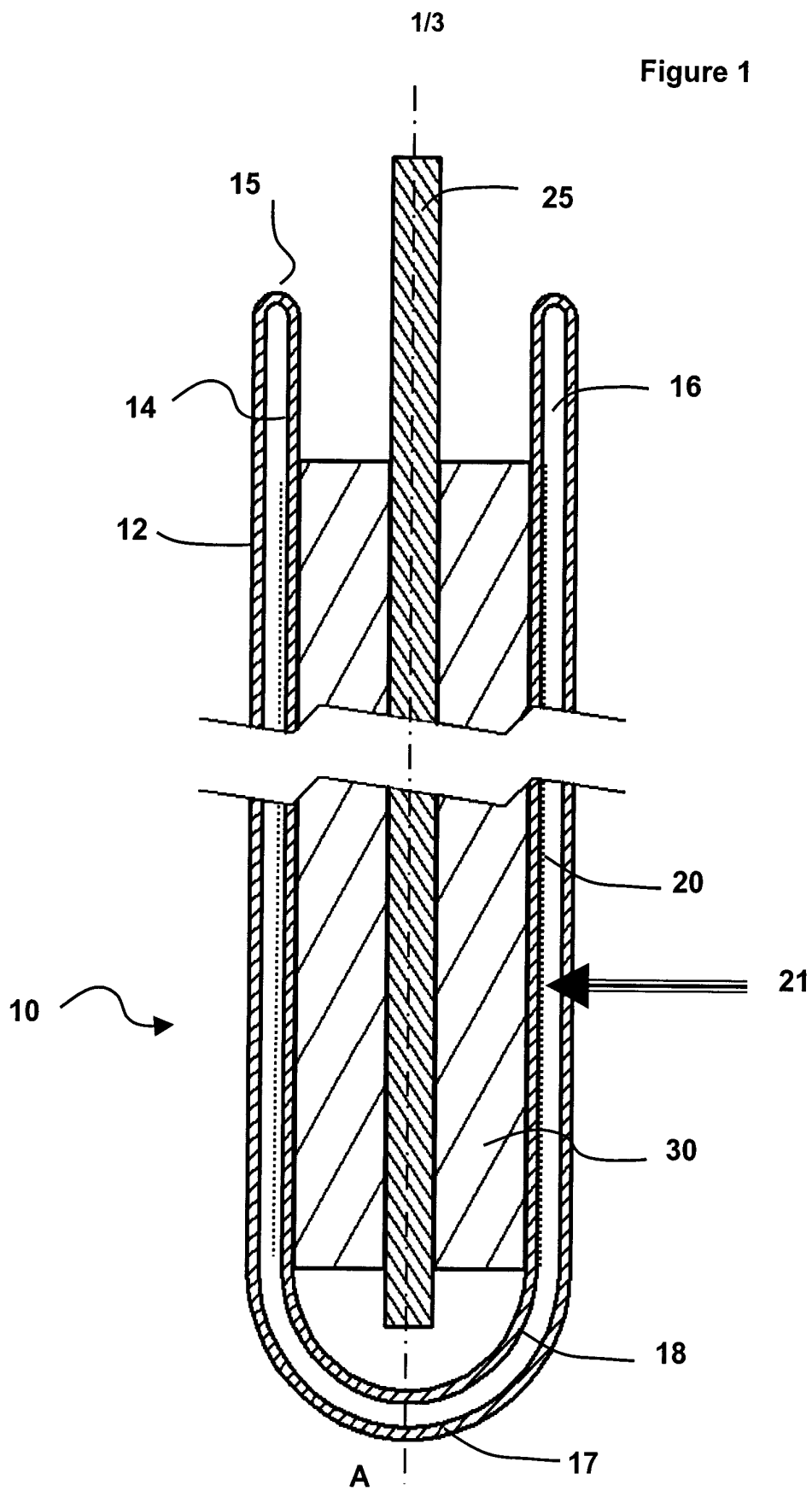
Revendications

- 5 1- Procédé de réalisation d'une couche sélective pour un capteur solaire à double tube concentrique caractérisé en ce que le dépôt de la couche sélective est réalisé sur un tube cylindrique par pulvérisation d'une cible grâce à un procédé de décharge capacitive associée à des moyens annexes permettant de créer un plasma à résonance cyclotronique électronique (RCE) alimenté par une source d'énergie micro-onde : la présence de ces moyens annexes permet d'assurer le confinement du plasma afin d'obtenir un plasma plus dense et d'éviter les pertes sur les parois,
- 10
- 15
- 2- Procédé de réalisation d'une couche sélective selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens de générations de plasmas annexes sont uniformément répartis selon l'axe longitudinal des tubes cylindriques destinés à recevoir le dépôt sélectif,
- 20
- 3- Procédé de réalisation d'une couche sélective selon les revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le tube cylindrique est mis en rotation pendant le dépôt afin d'assurer une uniformité de la couche sélective,
- 25
- 4- Couche sélective obtenue selon l'une quelconques des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche sélective est obtenue par un premier dépôt de cuivre (Cu) permettant la réflexion des grandes longueurs d'onde (2 à 20 microns) associé à un second dépôt d'oxyde de cuivre (CuO) permettant l'absorption des courtes longueurs d'onde
- 30

(0,2 à 2 microns); l'oxyde de cuivre CuO étant obtenu grâce à l'introduction d'oxygène dans le plasma de décharge,

- 5 5- Couche selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'épaisseur de la couche d'oxyde de cuivre (CuO) est suffisamment mince afin de ne pas interagir avec le rayonnement lumineux ayant une longueur d'onde supérieure à 2 microns.

Figure 1



2/3

Figure 2

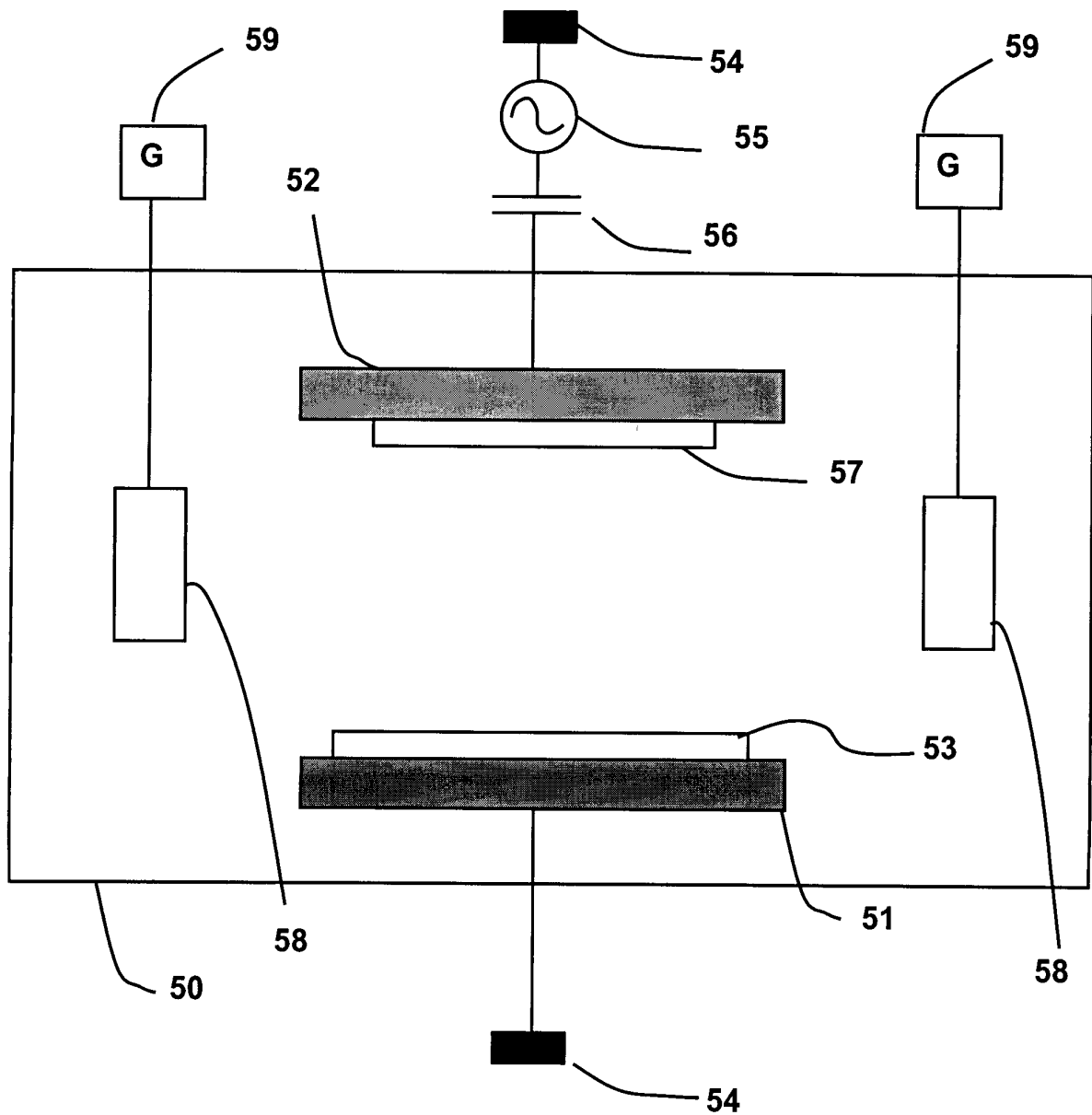
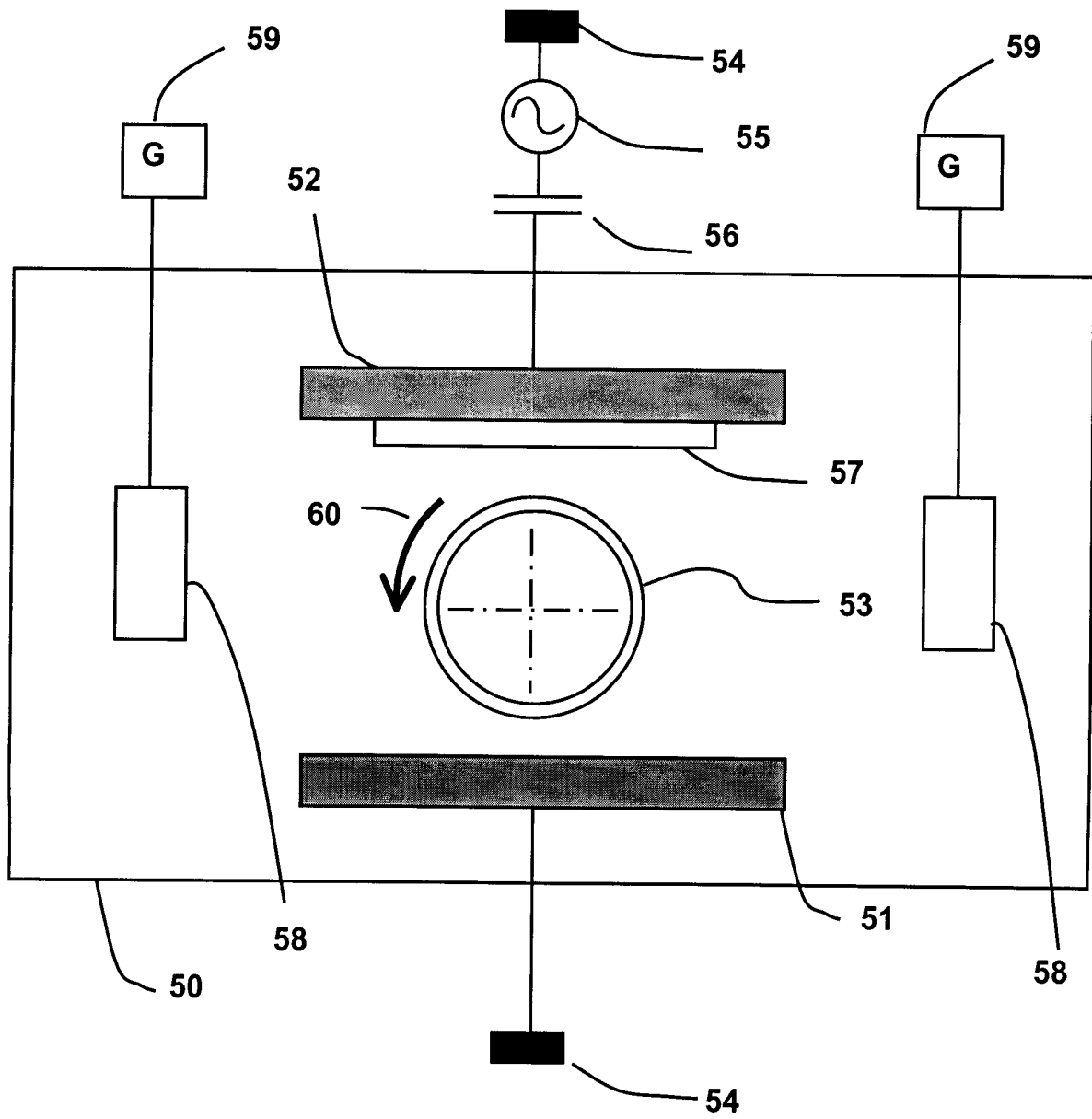


Figure 3



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 682722
FR 0605227

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
X	JP 58 043361 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 14 mars 1983 (1983-03-14) * abrégé; figures 1,2 *	4,5	
X	DE 26 22 252 A1 (PHILIPS PATENTVERWALTUNG) 1 décembre 1977 (1977-12-01) * page 8, ligne 1 - ligne 10; revendications 1,7; figures 1-3 *	4,5	
Y	US 4 339 484 A (HARDING GEOFFREY L) 13 juillet 1982 (1982-07-13) * colonne 3, ligne 66 - colonne 4, ligne 16; figures 1,2 *	1-3	
Y	US 4 532 199 A (UENO TSUYOSHI [JP] ET AL) 30 juillet 1985 (1985-07-30) * colonne 3, ligne 64 - colonne 4, ligne 29; revendication 1; figure 2; exemples 1-4 *	1-3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C23C F24J C03C
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		26 janvier 2007	Lavéant, Pierre
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 0605227 FA 682722**

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 26-01-2007

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
JP 58043361 A	14-03-1983	AUCUN	

DE 2622252 A1	01-12-1977	AU 508045 B2	06-03-1980
		AU 2517377 A	23-11-1978
		CA 1065717 A1	06-11-1979
		FR 2352262 A1	16-12-1977
		GB 1576036 A	01-10-1980
		JP 52140940 A	24-11-1977
		NL 7705362 A	22-11-1977
		US 4134391 A	16-01-1979

US 4339484 A	13-07-1982	AUCUN	

US 4532199 A	30-07-1985	DE 3407643 A1	06-09-1984
		JP 59159167 A	08-09-1984
