



(51) Classification internationale des brevets :
G02F 1/15 (2006.01) *E06B 9/24* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/051182

(22) Date de dépôt international :
19 juin 2009 (19.06.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0854259 26 juin 2008 (26.06.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18
Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **FANTON, Xavier** [FR/FR]; 38 Boulevard Charles Floquet, F-93600 Aulnay Sous Bois (FR). **NICOLAS, David** [FR/FR]; 16 Rue Sarrette, F-75014 Paris (FR). **VALENTIN, Emmanuel** [FR/FR]; 53 Avenue Général Leclerc, F-94420 Le Plessis Trevisé (FR). **DUBRENAT, Samuel** [FR/FR]; 174 Boulevard Berthier, F-75017 Paris (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39
Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

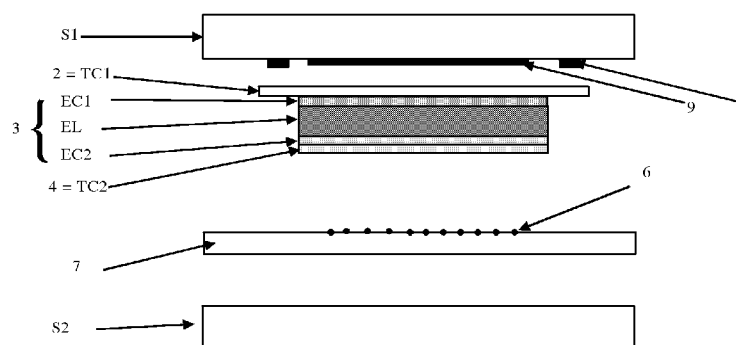
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : INSULATING ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) Titre : ELECTRODE ISOLANTE POUR DISPOSITIF ÉLECTROCHIMIQUE

Figure 1



(57) Abstract : Electrochemical/electrocontrollable device, with variable optical and/or energy-related properties, comprising a carrier substrate (S1) furnished with an electroconducting layer (2) associated with at least one electroactive layer (EC1) based on an anodic coloration material which is characterized in that the effective electron conductivity of the electroactive layer is modulated by the use of a second electronically insulating material, this modulation being obtained either by doping or by gradient.

(57) Abrégé : Dispositif électrochimique/ électrocommandable, à propriétés optiques et/ ou énergétiques variables, comportant un substrat porteur (S1) muni d'une couche électroconductrice (2) associée à au moins une couche électroactive (EC1) à base d'un matériau à coloration anodique qui se caractérise en ce que la conductivité électronique effective de la couche électroactive est modulée par l'utilisation d'un second matériau électroniquement isolant, cette modulation étant obtenue soit par dopage ou soit par gradient.





Publiée :

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

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

Electrode isolante pour dispositif électrochimique

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

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

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

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

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

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

Pour moduler la transmission lumineuse ou l'absorption lumineuse des vitrages, il y a les systèmes dits viologènes, comme ceux décrits dans les brevets US-5 239 406 et EP-612 826.

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

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

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

- celle où l'électrolyte est sous forme d'un polymère ou d'un gel ; par exemple un polymère à conduction protonique comme ceux décrits dans les brevets EP-253 713 ou EP-670 346, ou un polymère à conduction d'ions lithium comme ceux décrits dans les brevets EP-382 623, EP-518 754 et EP-532 408 ; les autres couches du système étant généralement de nature minérale,

- celle où l'électrolyte est une couche minérale. On désigne souvent cette catégorie sous le terme de système "tout solide", on pourra en trouver des exemples dans les brevets EP-867 752, EP-831 360, les brevets WO00-57243 et WO00-71777,

- celle où l'ensemble des couches est à base de polymères, catégorie que l'on désigne souvent sous le terme de système "tout polymère".

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

Ces amenées de courant permettent l'application d'une tension et le passage d'un courant au travers de l'empilement, le passage du

courant devant assurer la commutation d'un état coloré à un état décoloré et réciproquement.

Ces systèmes actifs sont déposés en couche mince. Par nature ces couches minces peuvent présenter une sensibilité aux défauts (on parle alors de robustesse) : ces défauts pouvant être de plusieurs types et pouvant avoir comme origine :

- des aspérités acérées du substrat (rayures, piqûres de bombage)
- venant de l'arcage
- de la chute de débris sur l'empilement
- de griffure.

Ces défauts se traduisent par une signature optique : à l'endroit du défaut se crée un halo inactif qui se caractérise par la présence d'un point blanc à l'état coloré du système, ce point blanc générant dans l'empilement un court circuit qui est le siège d'un courant de fuite qui est néfaste au maintien d'un effet mémoire (durée pendant laquelle le système actif reste dans son état (coloré/décoloré) en l'absence d'alimentation électrique).

La présente invention vise donc à pallier les inconvénients des systèmes actifs en couche mince en proposant une structure d'empilement beaucoup plus robuste.

L'invention a pour objet un dispositif électrochimique/électrocommandable, à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, comportant un substrat porteur muni d'une couche électroconductrice associée à au moins une couche électroactive à base d'un matériau à coloration anodique qui se caractérise en ce que la conductivité électronique effective de la couche électroactive est modulée par l'utilisation d'un second matériau électroniquement isolant.

Grâce à la structure composite de la couche électroactive en raison de la présence d'une couche électroniquement isolante, l'effet des défauts susceptibles de créer des courts-circuits est circonscrit.

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

- le second matériau constitue un élément de dopage du matériau à coloration anodique

(Au sens de l'invention, le terme 'dopage' est ici employé dans un sens large, la composition respective de chaque matériau pouvant varier entre 0 % at. et 100 % at.).

- la couche électroactive est formée d'au moins un multicouche, dont l'une des couches est base du matériau à coloration anodique, l'autre couche étant à base du second matériau.

- la couche électroactive est formée d'une couche à gradient comprenant le matériau à coloration anodique et le second matériau.

- le second matériau est choisi parmi l'oxyde ou le nitrure ou l'oxynitrure ou l'oxycarbure ou l'oxynitrocarbure de tantale, de niobium, d'aluminium, de silicium, de zirconium, d'yttrium, utilisé seul ou en mélange.

- lorsque le second matériau constitue un élément de dopage, sa proportion est comprise entre 1 at. % et 90 at. %, préférentiellement entre 10 at. % et 80 at. %

- lorsque le second matériau est déposé en couche, l'épaisseur de la couche électriquement isolante est comprise entre 1 nm et 50 nm, de manière préférentielle comprise entre 5 et 20 nm, de manière encore plus préférentielle comprise entre 7 et 15 nm.

- la couche électroactive comprend de l'oxyde de Ir, V, Cr, Fe, Co, Ni, Rh utilisé seul ou en mélange

- la couche susceptible d'insérer réversiblement des ions est à base d'un matériau électrochrome à coloration cathodique, conducteur électriquement.

- la couche électrochrome à coloration cathodique est à base d'oxyde de Ti, V, Nb, Mo, Ta, W ou d'un mélange de ces oxydes

Selon un autre aspect de l'invention, elle vise un vitrage électrochrome, qui se caractérise en ce qu'il comporte le dispositif électrochimique précédemment décrit, présentant notamment une transmission et/ou réflexion lumineuse et/ou énergétique variable, avec le substrat ou au moins une partie des substrats transparent(s) ou

partiellement transparent(s), en matériau plastique, de préférence monté en vitrage multiple et/ou feuilleté, ou en double vitrage.

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

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

On entend au sens de l'invention par couche
20 électroconductrice "inférieure", la couche électroconductrice qui se trouve la plus proche du substrat porteur pris en référence, sur laquelle une partie au moins des couches électroactives formant l'empilement actif (par exemple l'ensemble des couches actives dans un système électrochrome "tout solide") est déposée. La couche électroconductrice
25 "supérieure" est celle déposée de l'autre côté.

Dans les gammes d'épaisseurs mentionnées ci-après, la couche électroconductrice demeure transparente, c'est-à-dire qu'elle présente une faible absorption lumineuse dans le visible. Il n'est cependant pas exclu d'avoir des couches nettement plus épaisses (notamment dans le
30 cas où le système électroactif du type électrochrome fonctionne en réflexion plutôt qu'en transmission), ou des couches plus fines (notamment quand elles sont associées dans la couche

électroconductrice à un autre type de couche conductrice, métallique par exemple). Comme mentionné plus haut, l'invention peut s'appliquer à différents types de systèmes électrochimiques ou électrocommandables. Elle s'intéresse plus particulièrement aux systèmes électrochromes, notamment les " tout solide " .

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

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

Ce vitrage peut être utilisé en tant que vitrage pour le bâtiment, vitrage pour l'automobile, vitrage de véhicules industriels ou de transport collectif, ferroviaire, maritime, aérien, en particulier hublot, rétroviseurs, miroirs. Ce vitrage présentant notamment une

transmission et/ou réflexion lumineuse et/ou énergétique variable, avec le substrat ou au moins une partie des substrats transparent(s) ou partiellement transparent(s), en matériau plastique, ou en verre, est de préférence monté en vitrage multiple et/ou feuilleté, ou en double vitrage.

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

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

- La figure 1 : une vue schématique d'une cellule électrochrome conforme à l'invention,

- .

- La figure 2 illustre l'évolution de l'effet mémoire pour trois configurations (standard, modifiée 1, modifiée 2),

- La figure 3 est un profil SIMS d'une couche électroactive à gradient à conductivité effective modulée

La figure 1 est volontairement très schématique et n'est pas nécessairement à l'échelle pour en faciliter la lecture : elle représente en coupe un dispositif électrochrome "tout solide" selon les enseignements de l'invention comprenant successivement :

- un substrat de verre silico-sodo-calcique S1 clair de 2,1 mm d'épaisseur,

- une couche électroconductrice inférieure 2 comportant un empilement de couches du type ITO/ZnO :Al/Ag/ZnO :Al/ITO

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

- 5 - un système électrochrome 3 dont la structure sera décrite ci après

une couche électroconductrice supérieure 4 à base d'ITO ou de SnO₂:F ou encore en variante une couche électroconductrice supérieure comportant d'autres éléments conducteurs: il peut s'agir plus particulièrement d'associer la couche électroconductrice à une couche plus conductrice qu'elle, et/ou à une pluralité de bandes ou de fils conducteurs. On se reportera pour plus de détails au brevet WO-00/57243 pour la mise en œuvre de telles couches électroconductrices multi-composantes. Un mode de réalisation préféré de ce type de couche électroconductrice consiste à appliquer sur la couche d'ITO (éventuellement surmontée d'une ou plusieurs autres couches conductrices) un réseau de fils conducteurs incrustés à la surface d'une feuille 7 de polymère une feuille 7 faisant office d'intercalaire de feuillement et permettant de relier la couche électroconductrice supérieure associée à l'empilement électrochrome à l'une des amenées de courant 8, 9, par l'intermédiaire d'une pluralité de bandes conductrices, ou d'une bande conductrice, ou de fils conducteurs 6. Les couches électroconductrices inférieures et supérieures sont plus généralement métallique ou à base de TCO pour « Transparent Conductive Oxide » comme par exemple à base de en In₂O₃:Sn (ITO), SnO₂:F, ZnO :Al, ou être un multi-couche du type TCO/métal/TCO, ce métal étant choisi notamment parmi l'argent, l'or, le platine, le cuivre, ou un multi-couche de type NiCr/métal/NiCr, le métal étant choisi également notamment parmi l'argent, l'or, le platine, le cuivre.

- un substrat de verre silico-sodo-calcique S2 clair de 2,1 mm d'épaisseur,

L'empilement électrochrome 3 comprend :

- une première couche de matériau électrochrome anodique EC1 susceptible d'insérer réversiblement des ions

une couche en oxyde de tungstène de 100 nm, et une couche en oxyde de tantale hydraté ou d'oxyde de silice hydraté ou d'oxyde de zirconium hydraté de 200 nm, ces deux dernières couches formant une couche à fonction électrolyte EL

5 La couche à fonction électrolyte EL pourrait comporter en variante au moins une couche à base d'un matériau choisi parmi les oxydes, de tantale, de tungstène, de molybdène, d'antimoine, de niobium, de chrome, de cobalt, de titane, d'étain, de nickel, de zinc éventuellement allié avec de l'aluminium, de zirconium, d'aluminium, de silicium, éventuellement allié
10 avec de l'aluminium, du nitrure de silicium éventuellement allié avec de l'aluminium ou du bore, nitrure de bore, nitrure d'aluminium, l'oxyde de vanadium éventuellement allié avec de l'aluminium, oxyde d'étain et de zinc, au moins un de ces oxydes étant éventuellement hydrogéné, ou nitruré,

15 - une seconde couche de matériau électrochrome EC2 cathodique à base d'oxyde de tungstène WO_3 de 380 nm.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention la couche électroactive EC1 comprend un matériau à coloration anodique dont la conductivité électronique effective est modulée par l'utilisation d'un second
20 matériau qui est isolant électroniquement.

Cette modulation de la conductivité électronique effective peut être obtenue par plusieurs techniques.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on prévoit de réaliser la couche électroactive anodique sous la forme d'un multicouche.

25 Il peut s'agir d'un empilement de couches (au moins au nombre de 3) comprenant une couche électrochrome à coloration anodique susceptible d'insérer réversiblement des ions (par exemple des protons H^+), qui est électroniquement conductrice, telle que par exemple de l'oxyde d'iridium, cette couche étant encapsulée par une sous couche et par une sur-couche
30 à base d'un matériau électroniquement isolant. Cette sous couche et cette sur-couche peuvent être à base d'oxyde ou nitrure, oxynitrure, oxycarbure, oxynitrocarbure de tantale, de niobium, d'aluminium, de silicium, de zirconium, yttrium, utilisé seul ou en mélange.

Si on appelle n (entier) le nombre de couche électrochrome, on a $n+1$ couches à base de matériau isolant électroniquement encapsulant la couche n .

Ainsi pour réaliser une couche électroactive d'épaisseur totale de 40 nm d'iridium, plusieurs configurations sont possibles :

- 1 couche unique de 40 nm d'oxyde d'iridium encapsulée par 2 couches en oxyde de tantale de 10 nm chacune
- 4 couches de 10 nm chacune d'oxyde d'iridium, et 5 couches d'oxyde de tantale de 10 nm chacune
- 8 couches de 5 nm chacune d'oxyde d'iridium, et 9 couches d'oxyde de tantale de 10 nm chacune.

Bien entendu dans cet exemple, on a choisi d'utiliser la couche à coloration anodique EC1.

Selon d'autres variantes de réalisation, on pourrait aussi avoir le cas où le nombre de couches IrO_x est supérieur de 1 aux couches isolantes (ex $\text{IrO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_x$) et le cas où le nombre est égal, en deux sous-configurations : $\text{IrO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_x$;

Sans sortir du cadre de l'invention et selon encore d'autres variantes de réalisation de l'invention, on peut également avoir des couches d' IrO_x ou de Ta_2O_x d'épaisseur différentes au sein de l'empilement :
 par exemple
 $5\text{nmIrO}_x/5\text{nmTa}_2\text{O}_x/10\text{nmIrO}_x/5\text{nmTa}_2\text{O}_x/5\text{nmIrO}_x/10\text{nmTa}_2\text{O}_x/10\text{nmIrO}_x/5\text{nmTa}_2\text{O}_x/5\text{nmIrO}_x/5\text{nmTa}_2\text{O}_x/5\text{nmIrO}_x/10\text{nmTa}_2\text{O}_x$, tout en conservant une épaisseur totale de 40 nm d' IrO_x .

Et encore toujours sans sortir du cadre de l'invention, on pourrait également moduler la conductivité électronique effective de la couche à coloration cathodique, étant entendu qu'il convient que cette dernière soit néanmoins à base d'un matériau conducteur électroniquement.

Chaque couche électroactive EC1 ou EC2 comporte au moins un des composés suivants : oxydes de tungstène W, de niobium Nb, d'étain Sn, de bismuth Bi, de vanadium V, de nickel Ni, d'iridium Ir, d'antimoine Sb, de tantale Ta, seul ou en mélange, et comprenant éventuellement un métal additionnel tel que le titane, le rhénium ou le

cobalt.

L'ensemble des couches a été déposé par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, selon un mode opératoire connu. Les cibles peuvent être métalliques, oxydes ou partiellement oxydées. Ainsi
5 si l'on veut déposer les matériaux IrOx et TaOx on peut utiliser des cibles métalliques de Ir et de Ta, ou des cibles partiellement oxydées IrOy et TaOy, ou la combinaison de celles-ci. En variante, il pourrait être obtenu, par évaporation thermique ou assistée par un flux d'électrons, par ablation laser, par CVD, éventuellement assistée par plasma ou par
10 micro-ondes, ou par une technique à pression atmosphérique, notamment par dépôt de couches par synthèse sol-gel, notamment de type trempé, spray-coating ou enduction laminaire.

Selon un autre mode de réalisation de la modulation de la conductivité électronique effective de la couche électroactive EC1, celle-ci est obtenue par dopage du premier matériau à coloration anodique
15 par le second matériau qui est électriquement isolant (à prendre parmi la liste de matériaux explicités dans le premier mode de réalisation). Dans le cas d'un dépôt par pulvérisation cathodique, ce dopage peut être réalisé par l'utilisation d'une cible contenant initialement les deux
20 matériaux en proportion voisine de la composition finale souhaitée, ou par l'utilisation simultanée de deux ou plus cibles de chaque matériau (pur ou en mélange). Dans le cas de l'utilisation simultanée de plusieurs cibles, celles-ci peuvent être allumées simultanément, ou être allumées alternativement. Ces cibles peuvent être métalliques, oxydes ou
25 partiellement oxydées. Ainsi dans le cas d'un dépôt de matériau Ir-Ta-Oy, on peut utiliser une cible Ir-Ta ou une cible Ir-Ta-Oz. Dans le cas d'utilisation de deux cibles, on peut utiliser des combinaisons de cibles Ir, IrOz, Ta, TaOm ou encore Ir et Ir-Ta ainsi que les analogues en cibles partiellement oxydées.

30 Dans une autre variante, on peut utiliser une cible réalisée par l'association côte à côte de tuiles alternativement de Ir et de Ta (ou de manière analogue à ce qui précède en utilisant des cibles partiellement oxydées, utilisées pures ou en mélange).

Dans une autre variante, on peut utiliser une cible réalisée par la fixation par quelque moyen que ce soit (collage, brasure, soudure, pressage mécanique) de tuiles d'un matériau sur une cible de l'autre matériau. Ainsi on pourra fixer des tuiles de Ir sur une cible de Ta ou
5 toute autre combinaison utilisant des matériaux partiellement oxydés, utilisés purs ou en mélange.

Dans une autre variante, on peut utiliser une cible réalisée en déposant un matériau sur certaines zones d'une cible de l'autre matériau, par exemple par le dépôt dit de plasma spray ou de thermal
10 spray. Ainsi on pourra déposer un dépôt de Ta ou de TaOx sur une cible métallique de Ir ou sur une cible partiellement oxydée de IrOx.

Selon encore un autre mode de réalisation de la modulation de la conductivité électronique effective de la couche électroactive EC1, celle-ci est obtenue en réalisant une couche à gradient (on pourra se reporter
15 à la figure 3) contenant à la fois du premier matériau à coloration anodique et du second matériau qui est électriquement isolant (à prendre parmi la liste de matériau explicité dans le premier mode de réalisation). Dans le cas d'un dépôt par pulvérisation cathodique, on peut utiliser des cibles pures ou en mélange, métalliques ou
20 partiellement oxydées, telles que décrites dans les paragraphes ci-dessus. Les cibles pourront être allumées conjointement ou alternativement.

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

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

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

Le dispositif électrochrome a été connecté à une source d'énergie de manière à permettre sa commutation entre un état coloré à un état décoloré et réciproquement. Les empilements électrochromes
10 fonctionnent au moins sur une partie de leur surface optiquement en série. (En variante, l'alimentation électrique peut être réalisée en série ou en parallèle, sans toutefois affecter le fonctionnement optique en série du dispositif)

Afin de démontrer l'amélioration de l'effet mémoire de la structure quant à l'utilisation d'une couche électroactive à conductivité électronique modulée, on se reporte à la figure 2. L'évolution de la transmission lumineuse (T_L en %) en fonction du temps donne une image fidèle de l'effet mémoire de l'empilement. En effet, plus une transmission lumineuse basse est conservée dans le temps (sans
15 rafraîchissement d'énergie), plus l'empilement possède un effet mémoire élevé.

Cette propriété est illustrée pour 3 empilements :

- le standard 1, qui est exemple de l'art antérieur auquel les exemples de l'invention « modifié 1 » et « modifié 2 » sont comparés,
25 comporte la structure suivante :

Standard=45nm d'IrOx, le reste de l'empilement actif comprend 100nm de WO₃, 200 nm de Ta₂O₅, 380 nm de WO₃.

- Le modifié 1 comprend un multicouche de (5nm d'IrOx/10nm de Ta₂O₅)*8 et une couche de 5nm d'IrOx, le reste de l'empilement actif
30 comprend 100nm de WO₃, 200 nm de Ta₂O₅, 380 nm de WO₃.

- Le modifiée 2 comprend un multicouche de (5nm d'IrOx/15nm de Ta₂O₅)*8 et une couche de 5nm d'IrOx, le reste de l'empilement actif comprend 100nm de WO₃, 200 nm de Ta₂O₅, 380 nm de WO₃.

Ces empilements sont emprisonnés entre deux couches conductrices transparentes, par exemple en ITO, formant électrode.

Pour ces trois configurations on a mesuré aussi le courant de fuite à l'état coloré (I_{col}) et à l'état décoloré (I_{dec}), les résultats sont
5 donnés dans le tableau ci-dessous

	I_{dec} ($\mu A/cm^2$)	I_{col} ($\mu A/cm^2$)
Standard	2	93
Modifié 1	5	110
Modifié 2	2	91

A titre de remarque quant au process de dépôt, l'empilement du modifié 1 a été obtenu dans des conditions normales de standard de
10 qualité de dépôt, tandis que l'empilement modifié 2 et standard ont été réalisés selon des normes de qualité de type laboratoire (norme de qualité plus élevée).

Bien que le I_{col} du Modifié 1 soit de l'ordre de 20 % supérieur au I_{col} du Standard, on remarque que la courbe T_L en fonction du temps
15 du modifié 1 est quasiment superposée à celle du Modifié 1.

L'empilement modifié 1 permet d'obtenir des résultats de même ordre que le standard en terme d'effet mémoire, malgré un courant de fuite à l'état coloré important. Une valeur de cet ordre pour un empilement standard (sans modulation de la conductivité effective de la
20 couche électroactive) aurait conduit à un effet mémoire nettement plus important. L'empilement modifié 2 permet d'obtenir des résultats en terme d'effet mémoire nettement améliorés comparés à ceux de l'empilement standard et de modifié 1

L'intensité du courant de court circuit à l'état coloré est proche
25 (2%) de la valeur de standard, et la courbe de l'évolution de la transmission lumineuse présente des caractéristiques en terme d'effet mémoire meilleures que celle du standard.

Cette amélioration substantielle résulte du choix particulier de l'épaisseur de la couche en oxyde de tantale, qui est voisine de 15 nm
30 pour modifié 2, et de l'ordre de 10 nm pour modifié 1.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Dispositif électrochimique/ électrocommandable, à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, comportant un substrat porteur muni d'une couche électroconductrice associée à au moins une couche électroactive à base d'un matériau à coloration anodique qui se caractérise en ce que la conductivité électronique effective de la couche électroactive
10 est modulée par l'utilisation d'un second matériau électroniquement isolant, cette modulation étant obtenue soit par dopage ou soit par gradient.
2. Dispositif électrochimique/ électrocommandable, à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, selon la revendication 1, caractérisé
15 en ce que le second matériau constitue un élément de dopage du matériau à coloration anodique.
3. Dispositif électrochimique/ électrocommandable, à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche électroactive est formée d'une couche à gradient
20 comprenant le matériau à coloration anodique et le second matériau.
4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second matériau est choisi parmi l'oxyde ou le nitrure ou l'oxynitrure ou l'oxycarbure ou l'oxynitrocarbure de tantale, de niobium, d'aluminium, de silicium, de zirconium,
25 d'yttrium, utilisé seul ou en mélange
5. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche électroniquement isolante est comprise entre 5 et 20 nm, de manière encore plus préférentielle comprise entre 7 et 15 nm.
- 30 6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche électroactive comprend de l'oxyde d'iridium, vanadium, de chrome, de fer, de cobalt, de nickel, de rhodium utilisé seul ou en mélange

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

8. Procédé de fabrication du dispositif électrochimique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on dépose au moins
10 l'une des couches du dispositif électrochimique par une technique utilisant le vide, du type pulvérisation cathodique, éventuellement assistée par champ magnétique, par évaporation thermique ou assistée par un flux d'électrons, par ablation laser, par CVD, éventuellement assistée par plasma ou par micro-ondes, ou par une technique à
15 pression atmosphérique, notamment par dépôt de couches par synthèse sol-gel, notamment de type trempé, spray-coating ou enduction laminaire.

9. Utilisation du vitrage selon la revendication 7 en tant que vitrage pour le bâtiment, vitrage pour l'automobile, vitrage de véhicules
20 industriels ou de transport collectif, ferroviaire, maritime, aérien, en particulier hublot, rétroviseurs, miroirs, Display et affichage, obturateur pour dispositifs d'acquisition d'images.

Figure 1

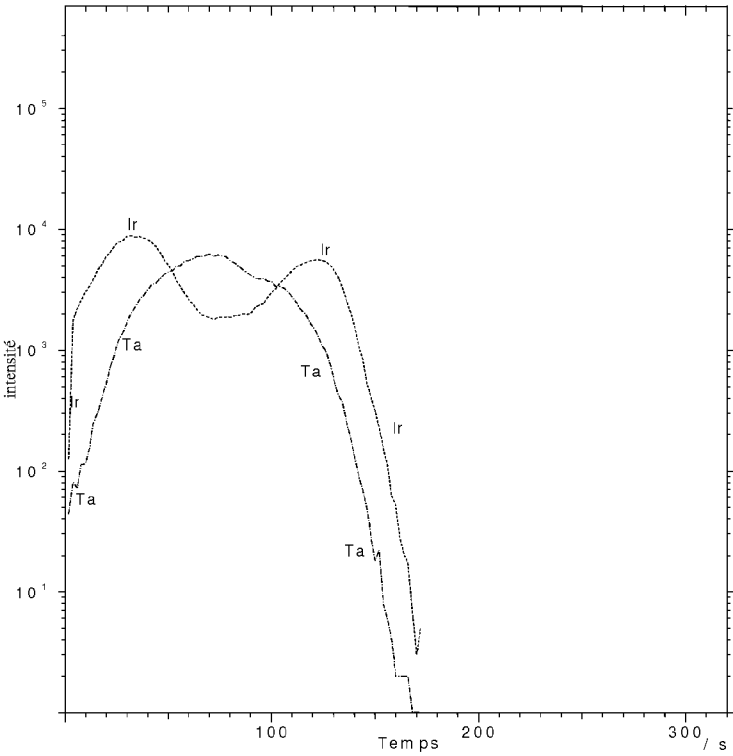
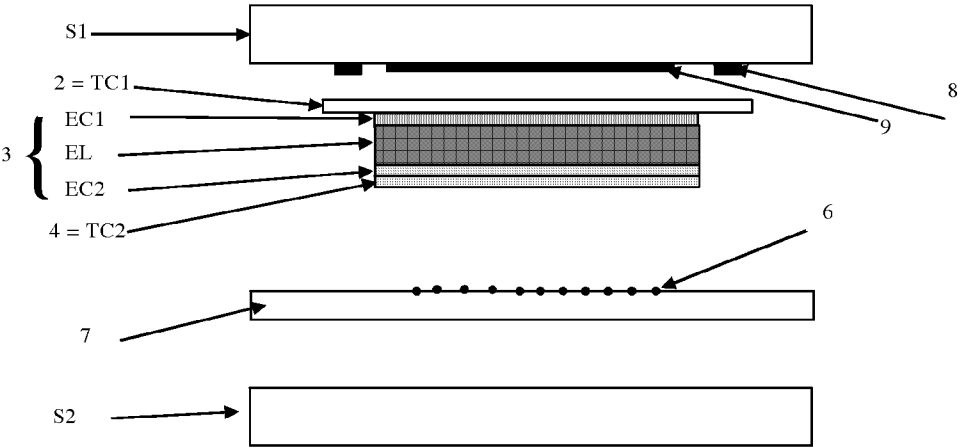


Figure 3

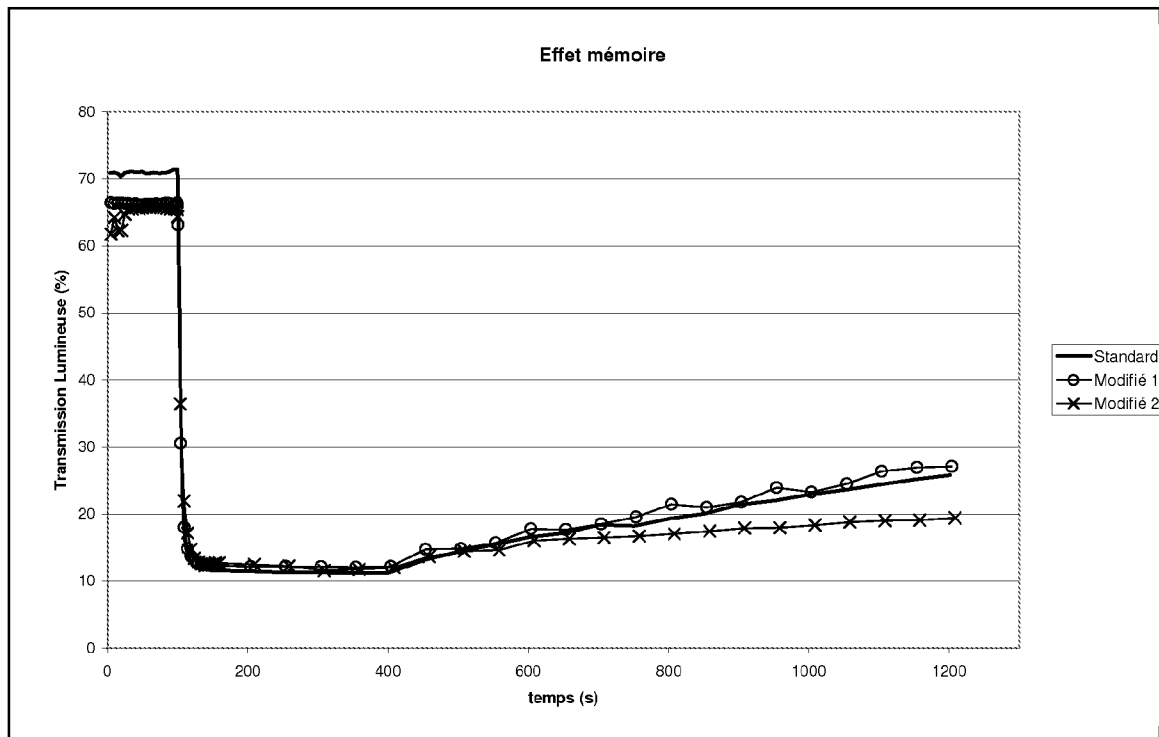


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2009/051182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G02F1/15 E06B9/24

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)
G02F E06B C09K

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 730 189 A (CANON KK [JP]) 4 September 1996 (1996-09-04) column 1, lines 5-18 column 2, lines 36-41 column 4, line 49 - column 7, line 23; figure 1 column 7, line 52 - column 8, line 44; figure 3 examples 1,2,10,16 column 9, lines 54-57 column 10, lines 48-59 ----- -/--	1,3-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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 document 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.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 octobre 2009

Date of mailing of the international search report

04/11/2009

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

Cossu, Alessandro

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2009/051182

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/150867 A1 (LEE SE-HEE [US] ET AL) 5 August 2004 (2004-08-05) paragraph [0061] paragraphs [0073], [0076] paragraphs [0095] - [0099] paragraph [0105] paragraphs [0117] - [0121] paragraph [0133]; figure 4 paragraphs [0135] - [0137]; figure 1 paragraph [0127] -----	1, 2, 4, 6-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/051182

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0730189	A	04-09-1996	JP 9152634 A	10-06-1997
			US 5831760 A	03-11-1998
US 2004150867	A1	05-08-2004	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051182

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. G02F1/15 E06B9/24

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)
G02F E06B C09K

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 730 189 A (CANON KK [JP]) 4 septembre 1996 (1996-09-04) colonne 1, ligne 5-18 colonne 2, ligne 36-41 colonne 4, ligne 49 - colonne 7, ligne 23; figure 1 colonne 7, ligne 52 - colonne 8, ligne 44; figure 3 exemples 1,2,10,16 colonne 9, ligne 54-57 colonne 10, ligne 48-59 ----- -/--	1,3-9

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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

27 octobre 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/11/2009

Norm 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

Cossu, Alessandro

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051182

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2004/150867 A1 (LEE SE-HEE [US] ET AL) 5 août 2004 (2004-08-05) alinéa [0061] alinéas [0073], [0076] alinéas [0095] - [0099] alinéa [0105] alinéas [0117] - [0121] alinéa [0133]; figure 4 alinéas [0135] - [0137]; figure 1 alinéa [0127] -----	1,2,4, 6-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051182

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0730189	A	04-09-1996	JP 9152634 A	10-06-1997
			US 5831760 A	03-11-1998
US 2004150867	A1	05-08-2004	AUCUN	