

Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques sol-gel - Functional coating obtained on glass by sol-gel process

M.A. AEGERTER, M. MENNIG, P. MÜLLER, H. SCHMIDT

Institut für Neue Materialien gem. GmbH - Sarrebruck

The recent advances in the sol-gel chemistry, especially the development of sols containing dispersed nanopowders, crystalline or not, and whose surface can be modified by functional molecules (Nanomer®) has opened the possibility to coat transparent substrates presenting attractive industrial applications. The paper briefly describes some recent achievements obtained at INM such as colored coatings, coatings for decoration, for improvement of the fracture resistance of glasses, multilayer interference coatings (antireflex, optical filters, high reflectivity, etc.), microstructured coatings (antiglare, easy-to-clean, microlenses, light guiding), easy-to-clean coatings, photochromic coatings, coatings with high electrical conductivity (transparent or not) and electrochromic devices. Most of them have been already obtained using industrial equipments (pilot stage) and their physical and chemical properties were tested according to industrial norms.

Les technologies sol-gel pour la déposition de revêtements sur des substrats ("wet coating technology") ont longtemps été développées essentiellement en laboratoires. S'il était possible d'entrevoir de nombreux avantages sur les techniques conventionnelles (sputtering, évaporation sous vide, CVD), de sérieuses difficultés étaient apparues pour un développement industriel, telles que la courte stabilité des sols, la nécessité et la difficulté de préparer de grandes quantités de sols pour recouvrir de larges substrats et surtout l'impossibilité de déposer des revêtements homogènes, sans fissure et ayant une bonne adhésion, d'épaisseur supérieure à environ 150 nm. Cependant, depuis quelques années, les techniques sol-gel combinées à des nanotechnologies chimiques ont permis de résoudre en grande partie ces problèmes et sont apparues comme fondamentales pour le développement de nouveaux matériaux et leurs applications industrielles. C'est le cas en particulier du développement de nouveaux sols utilisant des nanoparticules, cristallines ou non, dont la taille est contrôlée par un processus physico-chimique et la surface modifiée par le greffage de molécules fonctionnelles (Nanomers®). De tels systèmes peuvent être incorporés dans différentes matrices organiques et inorganiques permettant d'obtenir des revêtements épais de plusieurs micromètres, homogènes, sans fissure et de haute qualité optique.

L'Institut pour les Nouveaux Matériaux (INM) à Sarrebruck (Allemagne), en fonction dès 1990, est actuellement un partenaire de la communauté scientifique G.W.Leibniz. Il a relevé ce défi et a montré qu'aujourd'hui ces technologies peuvent être transférées pour des

applications industrielles très attrayantes dans des domaines aussi variés que la micro-électronique, l'optique, l'optique intégrée, la catalyse et la photocatalyse, l'industrie automobile, l'architecture, les sciences de la vie, etc.

Cette brève présentation décrit neuf types de revêtements fonctionnels obtenus par des techniques sol-gel et déposés sur des verres. Il est à noter cependant que pour certains exemples des propriétés similaires peuvent également être obtenues pour des substrats transparents plastiques. Cette présentation est basée sur des récents développements réalisés à l'INM où, actuellement, plus de 200 collaborateurs effectuent des recherches fondamentales (10 000 m² de laboratoire R&D) et des développements industriels jusqu'à l'étape pilote (2500 m² d'espace pilote). Une brève description des matériaux, des techniques d'application de dépôt, des domaines d'application possibles (liste non exhaustive) et des propriétés et avantages de ces revêtements est donnée dans le tableau 1. Les sols utilisés pour déposer les revêtements peuvent tous être obtenus en quantité industrielle (INM possède des réacteurs chimiques jusqu'à 100 l) et ont été développés pour être appliqués par des techniques compatibles avec une production industrielle telles que le trempage vertical (dip coating), le trempage à angle variable (ADDC), la tournette (spin coating), la pulvérisation à température ordinaire (spray), la pulvérisation pyrolytique (spray pyrolysis) ou la sérigraphie (screen printing). La majorité des développements présentés ont été testés en phase pilote utilisant des équipements d'application de dépôts industriels (TP) et certaines applications l'ont également été au niveau industriel par des clients (TI).

Type ou Fonction	Matériaux (sols)	Technique de déposition	Propriétés et Avantages	Application
revêtements colorés transparents	colloïdes métalliques (Ag, Au, Pd, Cu) incorporés dans des sols de SiO ₂ , SiO ₂ -PbO, TiO ₂ , ZrO ₂	trempage, tournette ou pulvérisation suivi de traitement thermique entre 400 et 600°C	transparence couleur rouge, bleue, jaune, ambre, verte, grise, brune résistance élevée à l'abrasion, le grattage et à l'environnement stable sous irradiation UV et à haute température transmission optique et indice de réfraction ajustables épaisseur: 0,05-2 µm	lampes halogènes colorées (TP) filtres optiques (TP) verres de lunettes et lentilles optiques (TI) architecture industrie automobile (TI)
décoration	sol de silice contenant des pigments tels que TiO ₂ , mica, poudre métallique	trempage, tournette, pulvérisation ou sérigraphie suivi de traitement thermique à 500°C	translucidité de couleur blanche matrice de silice sans métaux lourds (Pb) ou composés fluorés résistance mécanique et chimique élevée épaisseur jusqu'à 10 µm	lampes (TI) paroi de verre

résistance à la fracture	SiO ₂	trempeage, tournette suivi de traitement thermique à 500°C	augmentation de la résistance à la fracture et du module de Weibull jusqu'à $\sigma_0=1100$ MPa et $m=10$ (verre mince de 500 μm) diminution de la corrosion sous contrainte	verres minces pour affichage (TP) cellules photovoltaïques feuilleté verre-plastique
revêtements interférentiels	nanoparticules d'oxydes (SiO ₂ , TiO ₂ , Nanomer®) incorporées dans des matrices photopolymérisables	tournette, trempeage à angle variable (AACVD) suivi d'une irradiation UV et d'un traitement thermique unique à 400°C	petit nombre de couches déposition sur 1 ou 2 faces (simultanée) un seul traitement thermique abrasion identique au verre	revêtement antireflet pour affichage, cellules solaires, lasers, lunettes, industrie automobile (TP) miroirs (TP) filtres optiques colorés, dichroïques, à bande passante séparateur de lumière
revêtements microstructurés par empreinte de micromotifs	Nanomer® (SiO ₂) et alkoxyde modifié	trempeage suivi d'une empreinte et traitement thermique à 550°C	résistance chimique et mécanique élevée basse pression d'estampage densification par UV ou thermique	système photovoltaïque optoélectronique (réseaux optiques, guide d'onde) (TP) imagerie optique (microlentille)
microlentilles optiques	silane	jet d'encre ou microdosage	diamètre 50 μm - 2 mm distance focale 100 μm - 10 mm substitution de procédé lithographique ou mécanique	réseau de micro lentilles optiques
revêtements faciles à nettoyer (easy-to-clean)	nanoparticules et liant	trempeage ou tournette; microstructures s'organisant d'elle-même ou par empreinte	économie de détergents autonettoyage sous la pluie résistance à l'abrasion, à la rayure et chimique élevée	substrats nécessitant un nettoyage fréquent (TP) revêtement anti graffiti (TP)

revêtements antireflet-antistatique	nanoparticules cristallines d'ITO modifiées par des composés organiques	pulvérisation suivie de polymérisation sous UV ou traitement thermique à 500°C	lustre 60-70 GU résolution ≥ 8 lignes/mm rugosité $\approx 0,2 \mu\text{m}$ aucune attaque chimique (etching)	écran cathodique affichage verre protecteur pour tableaux, etc.
revêtements "easy-to-clean"	Nanomers® avec surface fluorée	trempage ou tournette ou pulvérisation suivi d'irradiation UV ou traitement thermique	voir 5 c)	voir 5 c)
revêtements photochromiques	pigments photochromiques incorporés à des sols de Nanomer® (SiO ₂)	trempage ou tournette suivi de densification à 100°C	large variation de transmission optique (90-10%) cinétique d'éclaircissement ajustable de 2 à 10 min. diverses couleurs résistance à l'abrasion et au grattage élevée longévité élevée	lunettes ophtalmiques et sportives (TI) décoration persiennes
revêtements conducteur électrique	SnO ₂ :Sb (ATO), In ₂ O ₃ :Sn (ITO), ZnO:AC(AZO)	trempage ou tournette suivi de traitement thermique à 500-630°C	résistance de surface $> 50 \Omega$ (multicouches) rugosité $< 2-3 \text{ nm}$ bonne résistance à l'abrasion transparence à 550 nm $\approx 92\%$	dispositifs optoélectroniques électrode transparente et conductrice (TP) écran cathodique dispositifs requérant une surface antistatique transparente (TP) écran électromagnétique

	particules nanocrystallines redispersables d'ATO et ITO	trempage ou tournette suivi d'une irradiation UV (100°C) ou d'un traitement thermique (500-600°C)	résistance de surface ITO: 6 Ω FTO: 18 Ω ATO: 30 Ω excellente résistance à l'abrasion transparence à 550 nm ≈ 92% réflexion élevée dans l'IR	
	ATO, FTO, ITO, AZO	pulvérisation pyrolitique (≈ 500°C)	résistance de surface ATO 1 μm: R ≈ 100 Ω (500°C) ITO 0,5 μm: R ≈ 700 Ω (500°C) R ≈ 3 kΩ (100°C) rugosité < 2-3 nm	
	pâte composite hybride contenant des poudres métalliques (Ag, Ni, W)	sérigraphie suivie de traitement thermique à 500°C	matrice de SiO ₂ sans métaux lourds résistance chimique élevée densification < 550°C substitution de frittés de verre et liant polymérique résistivité ρ = 3.5 · 10 ⁻⁶ Ωcm.	circuit d'adressage électrique (TI)
dispositifs électrochromiques	WO ₃ , TiO ₂ -CeO ₂ , électrolyte hybride organique-inorganique	trempage suivi de traitement thermique et assemblage	économie d'énergie (chauffage et air conditionné) transmission optique réversible ajustable électriquement de 70 à 20% effet de mémoire (3-4h) 30-40000 cycles	fenêtre intelligente (TP) automobile (sun roof) (TP) affichage passif ou actif (TP) annonces stratégiques (TP)

1. Revêtements transparents colorés

Cet exemple montre le développement de couches transparentes colorées obtenues avec des sols contenant des complexes métalliques stabilisés (Ag, Au, Pd, Cu) mélangés à des précurseurs de silice, d'oxyde de titane ou de zirconie [1]. La formation de colloïdes de tailles déterminées est contrôlée soit par irradiation UV-IR après le dépôt ou lors de la densification de la matrice entre 400 et 600 °C. La couleur

des revêtements est déterminée par la taille des colloïdes et l'indice de réfraction de la matrice et certaines d'entre elles comme le rouge et l'ambre sont obtenues par des mélanges de colloïdes. Des densités optiques de l'ordre de 1 ou plus peuvent être obtenues avec des revêtements dont l'épaisseur et la concentration en métal n'excèdent pas 300 nm et 1 %, respectivement. Une fois densifiés ces revêtements sont très durs, stables chimiquement et ne présentent pas de variation sous irradiation UV. Ils peuvent être appliqués par des techniques de trempage, tournette ou pulvérisation sur des verres plats de grandes dimensions pour des applications architecturales, sur les vitrages automobiles, pour la réalisation de filtres optiques ou sur des verres déjà formés tels que des verres de lunettes (TI) ou des lampes halogènes (TI).

2. Revêtements translucides

Le deuxième exemple montre la possibilité d'obtenir des revêtements (verres de décoration) utilisant des pigments tels que TiO_2 , mica, poudres métalliques mélangées à des sols à base de silice ne contenant pas de métaux lourds tel que le plomb ou des composés fluorés tel que CaF_2 [2]. Après densification à 500 °C de tels revêtements possèdent une résistance mécanique et chimique élevées et peuvent être obtenus sans modifier de manière drastique les processus de production conventionnels utilisant des émaux pour la décoration de lampes ou la réalisation de parois de verre. Une couleur blanche est obtenue avec TiO_2 .

3. Revêtements améliorant la résistance mécanique des verres

La résistance à la fracture des verres est limitée par la présence de micro-fissures superficielles qui concentrent les tensions mécaniques pouvant générer des fractures par des phénomènes de corrosion (par ex. par l'eau atmosphérique). Les techniques conventionnelles de renforcement mécanique ne peuvent être utilisées pour les verres minces (épaisseur < 0.5 mm) développés récemment pour les applications optoélectroniques. Un revêtement sol-gel de silice de faible épaisseur (0.1 à 2 μm) permet de recouvrir et éliminer les micro-fissures et augmenter ainsi de plus de 150 % la résistance à la fracture jusqu'à des valeurs $\sigma_0 = 1100$ MPa pour des verres de 0.5 mm d'épaisseur et de 100 % ($\sigma_0 = 244$ MPa) pour des verres de type float [3]. La corrosion sous tension due à l'eau atmosphérique est ainsi fortement diminuée et le temps de vie des verres protecteurs (par exemple systèmes d'affichage, cellules photovoltaïques) est fortement augmenté.

4. Revêtements interférentiels

Le quatrième exemple décrit une nouvelle technique pour réaliser des revêtements interférentiels par déposition successive de couches minces ayant de bas et haut indices de réfraction respectivement. Selon l'épaisseur ($\sim \lambda/4$, $\sim \lambda/2$), la géométrie et le nombre des couches, il est possible d'obtenir des revêtements antireflet (AR) ou présentant une haute réflexion, des miroirs, des filtres optiques colorés ou dichroïques, des filtres passe-haut ou passe-bas, des séparateurs de faisceaux lumineux, etc. La technique sol-gel utilisant des sols conventionnels de silice et de titane présente le désavantage que chaque couche doit être densifiée après déposition, ce qui augmente considérablement le temps et le coût de la production. Le développement de sols utilisant des nanoparticules cristallines fonctionnalisées (Nanomers®) incorporées dans des matrices polymérisables par irradiation UV [4-6] permet de densifier partiellement les couches à température ordinaire. Ainsi, la densification complète par traitement thermique à environ 450 °C n'est faite qu'après avoir déposé toutes les couches ce qui réduit considérablement le temps de production. De plus, la technique de déposition par trempage à angle variable (ADDC) permet de déposer des couches d'un même matériau mais

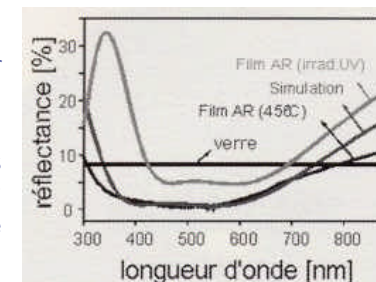


Figure 1. Simulation et mesure de la réflexion optique d'un revêtement AR obtenu avec 3 couches Nanomer® densifiés par irradiation UV et traitement thermique à 450 °C

d'épaisseur différente sur les deux côtés du substrat [7]. Ceci a pour résultat de réduire considérablement le nombre de couches nécessaires pour obtenir les propriétés optiques requises en comparaison des techniques traditionnelles de déposition sous vide ou de sol-gel conventionnel (trempage vertical ou tournette). La figure 1 montre une comparaison des spectres de réflexion optique calculés et obtenus avec un revêtement AR de seulement 3 couches Nanomers® ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) (réflexion minimum < 2 % dans le domaine visible). La figure 2 montre les spectres de réflexions de 3 revêtements réfléchissants dans le proche IR. Le revêtement 1 est déposé sur la face supérieure, le revêtement 2 sur la face inférieure, le revêtement 3 est une combinaison des deux. Le concept peut être étendu à d'autres nanoparticules et il est possible d'obtenir par exemple des revêtements antireflet (AR) jusque dans l'ultraviolet (HfO_2), des filtres AR qui éliminent les UV-A et B ($\text{SiO}_2:\text{Ce}$) ou de produire des systèmes qui, en plus des propriétés optiques, exhibent d'autres propriétés telles que par exemple une conduction électrique élevée. Ainsi des revêtements antireflet-antistatique (ARAS) peuvent être produits en substituant aux couches de TiO_2 des couches transparentes conductrices de haut indice de réfraction telles que $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (ATO) ou $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO). De tels revêtements peuvent être déposés sur de larges substrats plats (plusieurs m^2) ou légèrement incurvés (par exemple des pare-brise de voitures) par la technique ADDC.

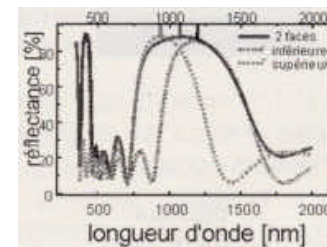


Figure 2. Revêtement réfléchissant dans le proche infrarouge réalisé avec 3 couches Nanomer[®] densifié à 450 °C. Les couches sont déposées sur la face inférieure (type 1), la face supérieure (type 2) ou sur les 2 faces (types 1 + 2)

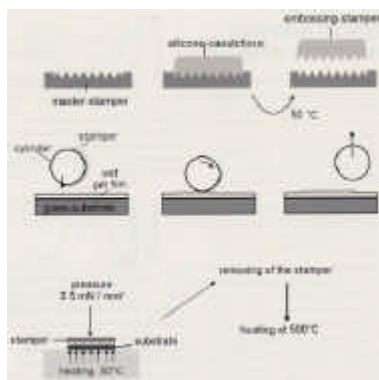


Figure 3. Processus d'estampage et de densification d'un film microstructuré

5. Revêtements microstructurés

a) La technique sol-gel permet de structurer superficiellement les revêtements en imprimant sous pression des micromotifs réguliers ou non avant la densification des couches déposées ("embossing"). Les sols hybrides organique-inorganique sont particulièrement adaptés pour de tels développements et permettent d'obtenir des rugosités de l'ordre de 30 μm . L'utilisation de sols classiques de SiO_2 et TiO_2 est également possible. Les films ont généralement une meilleure résistance mécanique et chimique mais la profondeur des motifs est beaucoup plus petite. L'exemple présenté montre qu'il est actuellement possible d'obtenir des sols stables de silice utilisant des silanes mélangés à de la silice colloïdale permettant la réalisation par technique de trempage de revêtements épais (jusqu'à 10 μm) sans fissure et qui peuvent être structurés après séchage par des matrices d'estampage flexibles de silicone déposées par exemple sur un cylindre rotatif (figure 3). structures de formes aussi diverses que des micropyramides (figure 4), des réseaux de lignes, des guides d'onde, des microlentilles, etc., présentant des variations de hauteurs ajustables entre 1 et 20 μm et des variations latérales aussi fines que 100 nm ont été obtenues après densification à 500 °C [8]. De telles structures trouvent des applications dans les cellules solaires et photovoltaïques, dans le domaine de l'optoélectronique et l'imagerie optique.



Figure 4. Image SEM de haute résolution d'un film de silice microstructuré (structure pyramidale) après densification à 500°C

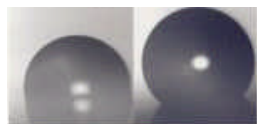


Figure 6. Gouttes d'eau déposées sur des surfaces hydrophobes à gauche : surface lisse (angle de contact $\approx 100^\circ$), à droite : surface microstructurée (angle de contact $\approx 160^\circ$)

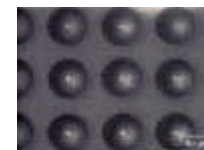


Figure 5. Réseau de micro lentilles plan-convexe (diamètre $100\ \mu\text{m}$) obtenues par technique de jet d'encre. La tache blanche au centre de chaque lentille est l'image d'un faisceau lumineux parallèle

b) Une technique utilisant un système de déposition original à jet d'encre ("ink-jet") ou de microdosage [9] permet également d'obtenir des microlentilles de qualité optique à base de SiO_2 . Les sols développés sont à base de silanes modifiés et les lentilles sont densifiées après déposition par irradiation UV ou traitement thermique à basse température. La figure 5 montre un exemple de réseau de microlentilles obtenu. Celles-ci sont plan-convexes, homogènes et transparentes dans le domaine spectral de 300 nm à 2.7 μm . Les dimensions typiques sont : diamètres de 50 μm à 2 mm, hauteurs de 6 à 300 μm ce qui confère des distances focales entre 100 μm et 10 mm.

c) Les récents développements chimiques ont permis d'obtenir des sols qui une fois déposés par trempage ou tournette s'autostructurent durant le séchage en produisant une très faible rugosité. Ceci permet d'obtenir des revêtements pour lesquels les angles de contacts peuvent atteindre plus de 165° pour l'eau et 120° pour des liquides huileux. La figure 6 montre que des gouttes d'eau déposées sur ces revêtements superhydrophobes prennent des formes quasi sphériques et n'adhèrent pas à la surface (effet similaire à celui de la fleur de lotus). Ainsi ces dépôts, qui possèdent une grande résistance à l'abrasion et qui se nettoient pratiquement d'eux mêmes par simple rinçage sous l'eau (par exemple sous la pluie) trouvent d'innombrables applications dans l'architecture, l'industrie automobile, etc.

d) Il est également possible d'obtenir une rugosité aléatoire en pulvérisant des sols produits en mélangeant des nanoparticules et des composés organiques. La figure 7 montre un revêtement antireflet-antistatique (ARAS) obtenu avec des nanopoudres cristallines conductrices d'ITO redispersées dans des silanes [10]. Les dépôts peuvent être polymérisés par irradiation UV à température ordinaire autorisant l'utilisation de substrats plastiques ou de verres qui ne peuvent pas être postérieurement traités thermiquement (par exemple les moniteurs cathodiques) ou par traitement thermique à haute température.



Figure 7. Verre recouvert d'un revêtement d'ITO antireflet-antistatique (côté gauche) et non-traité (côté droit)

6. Revêtements facile à nettoyer ("easy-to-clean")

L'utilisation de Nanomer® dont la surface a été modifiée par des composés fluorés (sols hybrides organique-inorganique) a permis le développement de revêtements transparents de très faible énergie de surface de l'ordre de 19 mJ/m^2 , valeur similaire à celle obtenue avec des polymères perfluorés. Ces dépôts ont cependant une grande résistance à l'abrasion, au grattage et sont thermiquement stables jusqu'à 400°C . Ils trouvent leur utilisation comme revêtements faciles à nettoyer dans le domaine de l'architecture, l'industrie automobile, etc. La figure 8 montre l'efficacité d'un tel revêtement lorsqu'il est éclaboussé par une solution de boue diluée. Ils peuvent également être déposés sur d'autres types de substrats tels que céramiques, métaux, polymères et textiles.



Figure 8. Test montrant l'efficacité d'un revêtement "easy-to-clean"

7. Revêtements photochromiques

Des revêtements sol-gel photochromiques transparents et qui changent de couleur de manière réversible sous irradiation UV [11] ont été développés. Ils sont à base de nanocomposite organique-inorganique Nanomer® contenant différentes substances organiques photochromiques ("dye"). Les films, déposés par trempage et traités thermiquement à seulement 100°C sont épais (5 à $50 \mu\text{m}$), résistants à l'abrasion et peuvent prendre des couleurs bleue, jaune, rouge, verte, violette ou grise selon le pigment. Après irradiation UV de 5 mW/cm^2 durant 15 s , la transmittance varie typiquement de 80 à 10% avec une demi-vie pour l'éclaircissement ajustable de 2 à 20 s . Grâce à la présence d'additifs antioxydants ou des stabilisateurs UV, les temps de demi-vie mesurés sous irradiation sèche UV de 75 mW/cm^2 (sun-test) peuvent atteindre 200 h ce qui confère à ces revêtements des propriétés suffisantes pour des applications ophtalmiques. Comme la température de densification est faible (100°C), la déposition de ces couches n'est pas limitée à des substrats de verres et peut être faite sur des plastiques, des papiers, des céramiques ou des métaux, ouvrant le champ à de nombreuses applications industrielles.

8. Revêtements conducteurs électriques

a) La technique sol-gel est également intéressante pour déposer des couches transparentes de matériaux conducteurs électriques (TCO) tels que $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (ATO), $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) et $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO). Cependant la déposition par trempage ou tournette de sols conventionnels préparés avec des alkoxydes ou des sels dissous dans des solutions alcooliques ne conduit à l'obtention de films homogènes et sans fissure que lorsque l'épaisseur des dépôts ne dépasse pas 150 nm . La résistance de surface étant inversement proportionnelle à l'épaisseur du revêtement, le protocole de déposition-séchage-densification doit être répété plusieurs fois pour obtenir des couches de conductivité élevée. De plus, comme les verres ne peuvent être traités thermiquement à des températures de plus de 600°C , la taille des particules cristallines reste petite et la résistivité spécifique des couches reste généralement 4 à 10 fois plus élevée que celles des couches obtenues par des techniques de type sputtering, évaporation sous vide ou CVD. Néanmoins des revêtements ayant une résistance de surface minimum de l'ordre de 50Ω présentant une très faible rugosité (de l'ordre de 2 à 3 nm) peuvent être obtenus après traitement thermique à 500 - 600°C [12]. Les dépôts d'ITO déposés sur des substrats de silice fondue peuvent être traités thermiquement jusqu'à 950°C et présentent une résistivité plus faible. Pour l'instant ces revêtements sol-gel trouvent leur application dans des domaines particuliers où une haute conductivité n'est pas critique (écran "touch-screen", surface antistatique, dépôts conducteurs dans des tubes de verre, etc.).

b) Un intéressant concept récemment développé à l'INM concerne l'utilisation de nanopoudres cristallines d'ATO et d'ITO redispersibles complètement dans des solutions alcooliques ou aqueuses. Les sols sont extrêmement stables (> 1 année) et peuvent être déposés par trempage ou tournette. L'épaisseur des couches, de l'ordre de 300 à 600 nm, est nettement plus élevée que celle obtenue utilisant des sols conventionnels, mais la résistivité spécifique après traitement thermique n'est malheureusement pas inférieure. Le processus permet néanmoins de réduire le nombre de dépôts. L'incorporation de liants organiques à de telles particules conductrices permet d'obtenir à température ordinaire des revêtements conducteurs ayant des résistances de surface de l'ordre de 1 à 3 k Ω . Ceci ouvre la possibilité d'utiliser les processus sol-gel pour déposer des revêtements sur des substrats qui ne peuvent pas être traités thermiquement tels que les plastiques ou des dispositifs en verre déjà finis [10, 13].

c) L'utilisation de techniques de pulvérisation pyrolytique ou de déposition d'aérosols à haute température (AACVD) produit cependant des films ayant des propriétés électriques similaires à celles obtenues par sputtering ou CVD [14].

d) Le dernier exemple montre qu'en adaptant la rhéologie de pâtes sol-gel préparées à base de silanes modifiés (hybrides organique-inorganique) contenant des particules métalliques (Ag, Ni, Cu) il est possible d'utiliser des techniques d'impression par sérigraphie pour obtenir des revêtements opaques de très faible résistivité spécifique, $\rho = 3.10^{-6} \Omega\text{cm}$ [15]. Des lignes aussi fines que 80 μm ayant une épaisseur de 25 μm ont été obtenues sans interruption ou court-circuit sur des substrats de 80 x 60 cm après densification à 500°C. Ces systèmes ne contiennent pas de métaux lourds (matrice de silice) et substituent avantageusement les frites de verres pour la réalisation de circuit d'adressage électrique ("bus bars").

9. Dispositifs électrochromiques

Les dispositifs électrochromiques permettent de varier de manière contrôlée et réversible le flux d'énergie solaire. Des dispositifs fonctionnant en réflexion équipent déjà les voitures haut de gamme (miroir interne et externe). Celles-ci seront bientôt également équipées de "sunroof" intelligents et des fenêtres intelligentes permettant de contrôler la quantité de lumière et d'énergie solaire seront également bientôt sur le marché. La structure de tels dispositifs est complexe car formée par l'assemblage de trois revêtements superposés pris en sandwich entre deux plaques de verre conducteur. La variation de la transmission optique est due généralement à la coloration de la couche électrochromique lors de l'insertion de ions H⁺ ou Li⁺ [16]. L'INM a développé plusieurs large prototypes fonctionnant en transmission : des fenêtres électrochromiques [17] plates jusqu'à 1 m², des systèmes incurvés de 31 x 42 cm avec un rayon de courbure de 200 cm [18] simulant un toit de voiture ("sunroof") et des systèmes d'affichage plats de 50 x 50 cm [19] formés de pixels de 6.5 x 6.5 cm pouvant également fonctionner en réflexion et visibles sous n'importe quel angle (figure 9). Ces dispositifs utilisent des revêtements sol-gel tels que WO₃ comme électrode de coloration, TiO₂-CeO₂ comme électrode réservoir (sans coloration) pour les ions Li⁺ et un électrolyte solide polymérisable (nanocomposite). Les deux premiers revêtements sont déposés par trempage sur des verres conducteurs commerciaux. Dans l'état non coloré, la transmittance dans le domaine visible est de l'ordre de 70 % et les systèmes se colorent en bleu par l'insertion de Li⁺ dans le WO₃ par l'application d'une tension de -2 V. La transmittance minimum dans l'état coloré est de l'ordre de 20 %. Les temps nécessaires pour colorer et blanchir dépendent de la taille des dispositifs et varient de 1 à 2 minutes pour les fenêtres à 30 s pour les systèmes d'affichage et les sunroofs. Il est également intéressant



Figure 9. Système d'affichage électrochromique (50 x 50 cm) montrant des bandes de pixels colorés et non colorés

de noter que grâce à un effet de mémoire important, de l'ordre de 3 à 4 h, la consommation énergétique des affichages n'est que de 0.03 Wh/m², 30 fois inférieure à celles de dispositifs à cristaux liquides. Le temps de vie de ces dispositifs est de l'ordre de 20 à 30 000 cycles.

Conclusion

Un bref aperçu de quelques récents développements réalisés à l'Institut pour les Nouveaux Matériaux (INM) relatifs à la déposition de revêtements fonctionnels sur les verres par des technologies de type sol-gel a été présenté. Les exemples ont tous été développés et testés en vue d'applications industrielles. Les applications citées pour chaque type de revêtement ne sont pas exhaustives et tous les sols précurseurs sont susceptibles d'être modifiés pour d'autres applications spécifiques. Les énormes progrès réalisés ces dernières années dans le domaine de la nanochimie permettent donc aujourd'hui de proposer des revêtements du type sol-gel dont les propriétés mécaniques, chimiques et physiques sont tout à fait compatibles à une réalisation industrielle. De nombreux autres systèmes sont encore en phase de développement dans nos laboratoires de recherche.

Références

- [1] MENNIG, M., SCHMIDT, H., Proc. New Glass Forum, Japan (1997)
- [2] MENNIG, M., KALLEDER, A., JONSCHKER, G., SCHMIDT, H., *J. Non-Cryst. Solids*, 218(1997), p. 395-398
- [3] ENDRES, K., MENNIG, M., AMLUNG, M., GIER, A., SCHMIDT, H., *Thin Solid Films*, 351(1999), p. 132-136
- [4] MENNIG, M., OLIVIERA, D.W., SCHMIDT, H., *Thin Solid Films*, 351(1999), p. 99-102
- [5] MENNIG, M., OLIVIERA, P.W., FRANTZEN, A., SCHMIDT, H., *Thin Solid Films*, 351(1999), p. 225-229
- [6] OLIVEIRA, P.W., KRUG, H., FRANTZEN, A., MENNIG, M., SCHMIDT, H., SPIE, volume 3136(1997), p. 452-461
- [7] ARFSTEN, N.J., EBERLE, A., OTTO, J., REICH, A., *J. Sol-Gel Science and Technology*, 8(1997), p. 1099-1104
- [8] MENNIG, M., GIER, A., KRUG, H., SCHMIDT, H., SPIE, volume 3136(1997), p. 480-485
- [9] DANZEBRINK, R., AEGERTER, M., *Thin Solid Films*, 351(1999), p. 115-118
- [10] AL-DAHOUDI, N., BISHT, H., GÖBBERT, C., KRAJEWSKI, T., AEGERTER, M.A., Proc. 3rd ICCG, Maastricht, Octobre 2000
- [11] MENNIG, M., FRIES, K., LINDENSTRUTH, M., SCHMIDT, H., *Thin Solid Films*, 351(1999), p. 230-234
- [12] GOEBBERT, C., GASPARRO, G., SCHULER, T., KRAJEWSKI, T., AEGERTER, M.A., *J. Sol-Gel Science and Technology* (en impression)

- [13] GOEBBERT, C., BISHT, H., AL-DAHOUDI, N., NONNINGER, R., AEGERTER, M.A., SCHMIDT, H., *J. Sol-Gel Science and Technology* (en impression)
- [14] BISHT, H., EUN, H.T., MEHRTENS, A., AEGERTER, M.A., *Thin Solid Films*, 351(1999), p. 109-114
- [15] KALLEDER, A., MENNIG, M., SCHMIDT, H., *J. Non-Cryst. Solids*, 218(1997), p. 399-402
- [16] AEGERTER, M.A., Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices in *Structure and Bonding*, Volume 85(1966), p. 149-194
- [17] MENNIG, M., HEUSING, S., MUNRO, B., KOCH, T., ZAPP, P., SCHMIDT, H., in: *Werkstoffwoche 98* Volume VII (1998), p. 655-660, Wiley-VCH Verlag GmbH, Stuttgart
- [18] MENNIG, M., HEUSING, S., ZAPP, P., NIEGISCHE, N., SCHMIDT, H., *Thin Solid Film*, (soumis)
- [19] HEUSING, S., NIEGISCHE, N., ZAPP, P., MENNIG, M., SCHMIDT, H., KRINGS, L.H.M., AARSTEN, H.J., *Electrochimica Acta* (en impression)

Légende tableau

Exemples de revêtements récemment développés à l'INM. Technologie pilote (TP), technologie testée industriellement (TI)

Source : **Revue VERRE** – Vol 6, n°5. Octobre 2000
© Institut du Verre – <http://www.institutduverre.fr>