

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 135 080**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **22 03984**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 03 C 17/34** (2022.01), C 23 C 14/35, C 03 C 17/36,
B 32 B 7/023, B 32 B 17/00

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 Substrat transparent muni d'un empilement fonctionnel de couches minces.

②2 Date de dépôt : 28.04.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 03.11.23 Bulletin 23/44.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 26.04.24 Bulletin 24/17.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
SAS — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *GUIMARD DENIS et HIVET ROMAIN.*

⑦3 Titulaire(s) : *SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE SAS.*

⑦4 Mandataire(s) : *SAINT-GOBAIN RECHERCHE.*

FR 3 135 080 - B1



Description

Titre de l'invention : Substrat transparent muni d'un empilement fonctionnel de couches minces

Domaine technique

[0001] L'invention concerne un substrat transparent muni d'un empilement fonctionnel de couches minces.

Arrière-plan technique

[0002] Des empilements fonctionnels de couches minces sont couramment utilisés pour procurer des fonctions d'isolation thermique et/ou de protection solaire aux vitrages équipant les bâtiments. Leur intérêt premier est qu'ils permettent de réduire l'effort de climatisation en évitant une surchauffe excessive (vitrages dits « de contrôle solaire ») et/ou en diminuant la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur (vitrages dits « bas émissifs »).

[0003] Des fonctions de contrôle solaire sont recherchées pour les vitrages susceptibles d'être exposés à de forts taux d'ensoleillement. La capacité d'un vitrage à limiter la quantité d'énergie lumineuse transmise est définie par le facteur solaire, g , qui est le rapport de l'énergie totale transmise au travers de la surface vitrée ou du vitrage vers l'intérieur sur l'énergie solaire incidente. Plus la valeur du facteur solaire, g , est faible, meilleure est la protection contre le rayonnement solaire.

[0004] EP 0 239 280 A2 [GORDON ROY GERALD] 30.09.1987 décrit un substrat transparent en verre muni d'un empilement de couches minces comprenant, à partir du substrat, une première couche d'oxyde d'étain dopé au fluor, une couche de nitrure de titane et une couche d'oxyde d'étain. L'empilement confère des propriétés de contrôle solaire avec une réduction de la réflexion lumineuse et de la coloration.

[0005] WO 2018/129135 A1 [GUARDIAN GLASS LLC [US]] 12.07.2018 décrit un substrat transparent en verre muni d'un empilement de couches minces comprenant trois couches minces de nitrure de silicium entre lesquelles sont intercalées deux couches minces à base de nitrure de titane réfléchissante du rayonnement infrarouge. L'empilement confère des propriétés de contrôle solaire avec une réduction de la couleur rouge en réflexion, un maintien de la durabilité chimique et mécanique et une faible émissivité.

[0006] WO 2020/128327 A1 [SAINT GOBAIN [FR]] 25.06.2020 décrit également un substrat transparent en verre muni d'un empilement de couches minces comprenant trois couches minces de nitrure de silicium entre lesquelles sont intercalées deux couches minces à base de nitrure de titane réfléchissante du rayonnement infrarouge. L'empilement confère des propriétés de contrôle solaire et d'invisibilité extérieure de

sorte que les occupants d'un bâtiment ne soient pas ou peu visible depuis l'extérieur. L'empilement présente également, dans le système La*b*, un coefficient a*en réflexion comprise entre 10 et -10.

- [0007] WO 2021/170959 A1 [SAINT GOBAIN [FR]] 02.09.2021 décrit un substrat transparent en verre muni d'un empilement comprenant deux modules diélectriques de couches entre lesquelles sont insérées une couche mince à base de nitrure de titane réfléchissante du rayonnement infrarouge et une couche intermédiaire métallique à base de silicium, d'aluminium, de titane ou leur mélange. L'empilement confère des propriétés de contrôle solaire avec une transmission lumineuse supérieure à 30%, une émissivité inférieure à 50%. L'empilement présente également une certaine durabilité chimique et mécanique lorsqu'il est directement exposé.
- [0008] JP 2010180449 A [SUMITOMO METAL MINING CO [JP]] 19.08.2010 décrit une couche à base d'oxyde de tungstène déposée par pulvérisation cathodique à l'aide d'une cible d'oxyde de tungstène comprenant des éléments chimiques choisis parmi l'hydrogène, les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares. La couche présente une fonction de « contrôle solaire » grâce à sa forte absorption du rayonnement proche infrarouge.
- [0009] EP 3686312 A1 [SUMITOMO METAL MINING CO [JP]] 29.07.2020 décrit une couche à base d'oxyde de tungstène dopé au césium, et une méthode de dépôt d'une telle couche par pulvérisation cathodique. La couche présente une fonction de « contrôle solaire » grâce, notamment à sa forte absorption du rayonnement infrarouge.

Résumé de l'invention

Problème technique

- [0010] Un empilement fonctionnel est qualifié d'empilement fonctionnel convenable pour de telles applications lorsqu'il satisfait une triple exigence : une transmission lumineuse élevée, une valeur faible de facteur solaire et une faible valeur d'émissivité. Un empilement fonctionnel est donc convenable lorsqu'il présente une valeur de sélectivité, s , définie comme le rapport de la transmission lumineuse sur le facteur solaire, élevée et une faible émissivité.
- [0011] Les solutions de l'état de la technique consistant à utiliser uniquement, dans l'empilement fonctionnel, des couches absorbantes du rayonnement infrarouge comme couches fonctionnelles ne sont pas adaptées car elles présentent une émissivité plus élevée, incompatible par exemple avec les applications sur le marché résidentiel.
- [0012] D'autre part, pour des applications sur le marché résidentiel, notamment pour une utilisation en tant que simple vitrage, un empilement fonctionnel doit présenter une certaine durabilité chimique et mécanique, en particulier lorsqu'il est en contact avec le milieu extérieur.

[0013] Il demeure également un besoin d'améliorer les performances énergétiques des empilements de couches minces ne comprenant pas de couches fonctionnelles métalliques réfléchissant le rayonnement infrarouge, en particulier ne comprenant pas de couches fonctionnelles métalliques à base d'argent.

[0014] Plus précisément, il demeure un besoin d'un empilement avec au moins une couche à base de nitrure de titane réfléchissant le rayonnement infrarouge, qui présente une sélectivité élevée et des performances énergétiques globales adaptées, notamment concernant l'émissivité.

Solution au problème technique

[0015] Selon un premier aspect de l'invention, il est fourni un substrat transparent muni sur une de ses surfaces principales d'un empilement de couches minces, ledit empilement est constitué des couches suivantes à partir du substrat :

- un premier module diélectrique d'une ou plusieurs couches minces ;
- une couche à base de nitrure de titane ;
- un deuxième module diélectrique d'une ou plusieurs couches minces ;

dans lequel le premier modules diélectrique et/ou le deuxième module diélectrique comprend à partir du substrat :

- une première couche mince à base de nitrure ;
- une couche absorbante à base d'oxyde de tungstène ;
- une deuxième couche mince à base de nitrure ;

ledit oxyde de tungstène comprend au moins un élément dopant sélectionné parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC.

[0016] Des modes avantageux de réalisation sont décrits dans la description détaillée.

[0017] Selon un deuxième aspect de l'invention, il est fourni un simple vitrage et un vitrage feuilleté comprenant un substrat transparent selon le premier aspect de l'invention.

[0018] Selon un troisième aspect de l'invention, il est fourni un procédé tel que la fabrication d'un substrat transparent selon le premier aspect de l'invention.

Avantages de l'invention

[0019] Un avantage remarquable d'un vitrage comprenant un substrat transparent selon l'invention est gain jusqu'à plus de 10% sur la sélectivité tout en maintenant un niveau de transmission lumineuse suffisante, supérieure à 65% en application simple vitrage, et une émissivité de 5 W/m².K voire inférieure.

[0020] Un autre avantage de l'invention est que l'empilement fonctionnel présente une meilleure durabilité, notamment grâce à l'encapsulation de la couche d'oxyde de tungstène par des couches à base de nitrures, comme détaillé dans certains modes de réalisation.

Brève description des dessins

[0021] [Fig.1] une représentation schématique d'un mode de réalisation du premier aspect de l'invention.

[0022] [Fig.2] une représentation schématique d'un deuxième mode de réalisation du premier aspect de l'invention.

Description détaillée de modes de réalisation

[0023] Il fait usage des définitions et conventions suivantes.

[0024] Le terme « au-dessus », respectivement « en-dessous », qualifiant la position d'une couche ou d'un ensemble de couches et défini relativement à la position d'une autre couche ou d'un autre ensemble, signifie que ladite couche ou ledit ensemble de couches est plus proche, respectivement plus éloigné, du substrat. Ces deux termes, « au-dessus » et « en-dessous », ne signifient nullement que la couche ou l'ensemble de couches qu'ils qualifient et l'autre couche ou l'autre ensemble par rapport auquel ils sont définis soient en contact. Ils n'excluent pas la présence d'autres couches intermédiaires entre ces deux couches. L'expression « en contact » est explicitement utilisée pour indiquer qu'aucune autre couche n'est disposée entre eux.

[0025] Sans aucune précision ou qualificatif, le terme « épaisseur » utilisé pour une couche correspond à l'épaisseur physique, réel ou géométrique, e , de ladite couche. Elle est exprimée en nanomètres.

[0026] L'expression « module diélectrique » désigne une ou plusieurs couches en contact les unes avec les autres formant un ensemble de couches globalement diélectrique, c'est-à-dire qu'il n'a pas les fonctions d'une couche fonctionnelle métallique. Si le module diélectrique comprend plusieurs couches, celles-ci peuvent elles-mêmes être diélectriques. L'épaisseur physique, réelle ou géométrique, d'un module diélectrique de couches, correspond à la somme des épaisseurs physiques, réelles ou géométriques, de chacune des couches qui le constituent.

[0027] Dans la présente description, les expressions « une couche de » ou « une couche à base de », utilisées pour qualifier un matériau ou une couche quant à ce qu'il ou elle contient, sont utilisées de manière équivalente. Elles signifient que la fraction massique du constituant qu'il ou elle comprend est d'au moins 50%, en particulier au moins 70%, de préférence au moins 90%. En particulier, la présence d'éléments minoritaires ou dopants n'est pas exclue.

[0028] Par le terme « transparent », utilisé pour qualifier un substrat, signifie que le substrat est de préférence incolore, non opaque et non translucide afin de minimiser l'absorption de la lumière et ainsi conserver une transmission lumineuse maximale dans le spectre électromagnétique visible.

[0029] Dans le cas d'un vitrage bâtiment, notamment un simple vitrage, par « transmission lumineuse », il est entendu la transmission lumineuse, notée TL, telle que définie et mesurée dans la section 4.2 de la norme EN 410.

- [0030] Dans le cas d'un vitrage bâtiment, la transmission lumineuse, TL, dans le spectre visible, le facteur solaire, g, et la sélectivité, s, la réflexion interne, R_{int}, et la réflexion externe, R_{ext}, dans le spectre visible, ainsi que leurs modes de mesure et/ou calcul sont définis dans les normes EN 410, ISO 9050 et ISO 10292 dans le cas d'un vitrage.
- [0031] Dans le cas d'un vitrage feuilleté, par « facteur de transmission thermique », U_g, il est entendu le facteur de transmission thermique telle que définie selon les normes EN 673.
- [0032] Conformément à la nomenclature de l'IUPAC, le groupe 1 des éléments chimiques comprend l'hydrogène et les éléments alcalins, c'est-à-dire le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium et le francium.
- [0033] Par les expressions « indice de réfraction optique » et de « coefficient d'extinction optique », il est entendu l'indice de réfraction optique, n, et de coefficient d'extinction optique, k, tels que définis dans le domaine technique, notamment selon le modèle de Forouhi & Bloomer décrit dans l'ouvrage Forouhi & Bloomer, Handbook of Optical Constants of Solids II, Palik, E.D. (ed.), Academic Press, 1991, Chapter 7.
- [0034] Selon un premier aspect de l'invention, en référence à la [Fig.1], il est fourni un substrat transparent 1000 muni sur une de ses surfaces principales d'un empilement 1001 de couches minces, ledit empilement 1001 est constitué des couches suivantes à partir du substrat :
- un premier module diélectrique 1002 d'une ou plusieurs couches minces ;
 - une couche 1003 à base de nitrure de titane ;
 - un deuxième module diélectrique 1004 d'une ou plusieurs couches minces ;
- dans lequel le premier modules diélectrique 1002 et/ou le deuxième module diélectrique 1004 comprend à partir du substrat 1001 :
- une première couche mince 1002a, 1004a à base de nitrure ;
 - une couche absorbante 1002b, 1004b à base d'oxyde de tungstène ;
 - une deuxième couche mince 1002c, 1004c à base de nitrure ;
- ledit oxyde de tungstène comprend au moins un élément dopant sélectionné parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC.
- [0035] Conformément au premier aspect de l'invention, le premier module diélectrique 1002 et/ou le deuxième module diélectrique 1004 comprennent une couche 1002b, 1004b d'oxyde de tungstène. Ainsi, selon une première variante de réalisation, seul le premier module diélectrique 1002 comprend une couche 1002b d'oxyde de tungstène. Selon une deuxième variante de réalisation, seul le deuxième module diélectrique 1004 comprend une couche 1004b d'oxyde de tungstène. Selon une troisième variante de réalisation, chacun des modules diélectriques 1002, 1004 comprend une couche 1002b, 1004b d'oxyde de tungstène.
- [0036] Le substrat transparent 1000 peut être de préférence plan. Il peut être de nature

organique ou inorganique, rigide ou flexible. En particulier, il peut être un verre minéral, par exemple un verre silico-sodo-calcique.

- [0037] Des exemples de substrats organiques pouvant être avantageusement utilisés pour la mise en œuvre de l'invention peuvent être les matériaux polymères tels que les polyéthylènes, les polyesters, les polyacrylates, les polycarbonates, les polyuréthanes, les polyamides. Ces polymères peuvent être des polymères fluorés.
- [0038] Des exemples de substrats minéraux pouvant être avantageusement mis en œuvre dans l'invention peuvent être les feuilles de verre minéral ou vitrocéramique. Le verre peut être de préférence un verre de type silico-sodo-calcique, borosilicate, aluminosilicate ou encore aluminoboro-silicate. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le substrat transparent 1000 est une feuille de verre minéral silico-sodo-calcique.
- [0039] Conformément à l'invention, l'empilement 1001 de couches minces ne comprend pas de couches fonctionnelles métalliques réfléchissant le rayonnement infrarouge, en particulier ne comprenant pas de couches fonctionnelles métalliques à base d'argent.
- [0040] De préférence, l'indice de réfraction optique de la couche 1002b, 1004b d'oxyde de tungstène est décroissant monotone avec la longueur d'onde à partir d'une valeur maximale supérieure à 2,4 à 350nm jusqu'à une valeur minimale entre 600nm et 1400nm de sorte que la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale est supérieure à 0,8, de préférence à 1,0, voire à 1,4.
- [0041] Autrement dit, la valeur de l'indice de réfraction optique décroît de manière monotone d'au moins 0,8, de préférence d'au moins 1,0, voire au moins 1,4 entre une valeur maximale supérieure à 2,4 à 350nm et une valeur minimale entre 600nm et 1400nm. A titre d'exemple, la valeur d'indice de réfraction optique peut décroître de manière monotone d'au moins 0,8, de préférence d'au moins 1,0, voire au moins 1,4 entre une valeur maximale supérieure à 2,4 à 350nm et une valeur minimale inférieure à 2,3 entre 600nm et 1400nm, notamment entre 800nm et 1100nm.
- [0042] Sans qu'elles soient particulièrement requises pour obtenir les effets de la présente invention, ces valeurs d'indice de réfraction optique peuvent néanmoins être avantageuses pour améliorer la neutralité des couleurs en transmission et en réflexion.
- [0043] De préférence, le coefficient d'extinction optique de la couche 1002b, 1004b d'oxyde de tungstène peut être inférieur à 0,2, voire 0,1 à 500nm et inférieur à 2, voire 1,5 à 1200nm. La sélectivité peut ainsi être favorablement davantage augmentée.
- [0044] Le coefficient d'extinction optique et l'indice de diffraction optique peuvent varier selon la nature et la quantité de ou des éléments dopants sélectionnés parmi les éléments du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC. Il est cependant actuellement difficile d'établir une loi de comportement général du coefficient d'extinction optique et de l'indice de réfraction selon la nature et/ou la quantité de ou des éléments dopants.

- [0045] Selon certains modes particuliers de réalisation, la couche 1002b, 1004b d'oxyde de tungstène comprend l'élément dopant X ou les éléments dopants X1, X2, ... dans des proportions telles que le rapport molaire, X/W dudit élément sur le tungstène, W, ou la somme des rapports molaires de chaque élément sur le tungstène (X1+X2+...)/W est comprise entre 0,01 et 0,6, de préférence entre 0,02 et 0,3.
- [0046] Il a été constaté que ces valeurs de rapport molaire peuvent avantageusement permettre d'obtenir les valeurs de coefficient d'extinction optique et d'indice de réfraction décrites dans les modes de réalisation précédents tout en limitant la quantité d'éléments dopants. En outre, une économie sur l'exploitation des ressources minérales pour les éléments dopants peut éventuellement en résulter, ainsi qu'une diminution des coûts.
- [0047] Selon certains modes de réalisation, la couche 1002b, 1004b d'oxyde de tungstène comprend au moins un élément dopant sélectionné parmi l'hydrogène, le lithium, le sodium, le potassium et le césium. Parmi les éléments du groupe 1, ces éléments particuliers peuvent permettre d'obtenir les valeurs de coefficient d'extinction optique et d'indice de réfraction les plus optimales pour les effets techniques recherchés.
- [0048] Selon des modes particulièrement préférés, la couche 1002b, 1004b d'oxyde de tungstène comprend le césium comme élément dopant, et le rapport molaire du césium sur le tungstène est compris entre 0,01 et 0,4, de préférence entre 0,01 et 0,2. Ces modes de réalisation permettent d'obtenir les meilleures performances quant à l'augmentation de la sélectivité, la préservation de couleurs neutres, et à l'économie sur les coûts.
- [0049] Selon certains modes avantageux de réalisation, l'épaisseur physique de la ou des couches 1002b, 1004b d'oxyde de tungstène peuvent être comprises entre 6nm et 350nm, en particulier entre 20 nm et 250 nm, de préférence entre 40nm et 200 nm. Ces intervalles d'épaisseurs sont suffisants pour obtenir les avantages remarquables du premier aspect de l'invention.
- [0050] Selon certains modes de réalisation, les premières 1002a, 1004a et les deuxième 1002c, 1004c couches minces à base de nitrure du premier module diélectrique 1002 et/ou du deuxième module diélectrique 1004 peuvent être choisies parmi le nitrure d'aluminium, le nitrure de silicium et de zirconium, ou le nitrure de silicium éventuellement dopé par l'aluminium, le zirconium et/ou le bore.
- [0051] Selon des modes préférés de réalisation, les premières 1002a, 1004a et deuxième 1002c, 1004c couches à base de nitrure des premier 1002 et deuxième 1004 modules diélectriques sont à base de nitrure d'aluminium ou de nitrure de silicium.
- [0052] Les premières 1002a, 1004a et deuxième couches 1002c, 1004c à base de nitrure du premier module diélectrique 1002 et/ou du deuxième module diélectrique 1004 sont situées de part et d'autre de la couche 1002b, 1004b à base d'oxyde de tungstène. La

couche 1002b, 1004b à base d'oxyde de tungstène est alors encapsulée.

[0053] Cette encapsulation permet une double protection de la couche absorbante 1002b, 1004b à base d'oxyde de tungstène. D'une part, elle prévient d'une éventuelle contamination par des éléments susceptibles de diffuser dans l'empilement depuis le substrat, tels que notamment des ions alcalins ou l'oxygène dans le cas de substrat en verre minéral. D'autre part, elle permet de limiter, en particulier pendant une étape de traitement thermique recuit, la diffusion de l'oxygène dans l'empilement vers la couche absorbante à base d'oxyde de tungstène depuis l'atmosphère et/ou le substrat.

[0054] Grâce à l'encapsulation, la composition chimique et le degré d'oxydation de la couche absorbante d'oxyde de tungstène varient peu avec le temps, ou s'ils varient, cette variation est favorable pour la sélectivité. D'autre part, lorsque l'empilement est soumis à un traitement thermique de recuit, l'encapsulation permet d'assurer un niveau correct de sélectivité. A l'usage, le substrat selon le premier aspect de l'invention est plus durable, en particulier ses performances sont préservées sur le long terme.

[0055] Le premier module diélectrique 1002 et le deuxième module diélectrique 1004 peuvent comprendre des couches minces additionnelles. Notamment ces couches additionnelles peuvent avoir des compositions chimiques permettant de conférer des propriétés optiques particulières, par exemple en termes de couleurs ou de filtrage de certaines longueurs d'onde du spectre électromagnétique, au substrat. Elles peuvent également conférer certaines propriétés mécaniques et/ou chimiques, telles qu'une résistance à l'abrasion, à la délamination et/ou aux agressions chimiques. Ces couches sont généralement à bases d'oxydes ou d'oxynitrides de métaux ou alliages métalliques.

[0056] Selon leur composition et leur disposition dans l'empilement, ces couches additionnelles peuvent être des sources de contamination de la couche absorbante à base d'oxyde de tungstène. Ces sources de contamination peuvent être une diffusion de certains ions métalliques ou dopants ou encore une diffusion de l'oxygène. Elles peuvent avoir lieu lors du dépôt des couches additionnelles, lors d'éventuels certains traitements thermiques de l'empilement, ou encore à l'usage.

[0057] De telles contaminations peuvent altérer la couche absorbante à base d'oxyde de tungstène et sont préjudiciables pour les performances du substrat selon le premier aspect de l'invention.

[0058] Selon des modes préférés de réalisation, les premières 1002a, 1004a et deuxièmes 1002c, 1004c couches à base de nitrure des premier 1002 et deuxième 1004 modules diélectriques sont en contact avec la couche 1002b, 1004b d'oxyde de tungstène.

[0059] Selon certains modes particuliers de réalisation, le premier module diélectrique 1002 et/ou le deuxième module diélectrique 1004 sont constitués à partir du substrat 1000:

- de la première couche mince 1002a, 1004a à base de nitrure ;

- de la couche absorbante 1002b, 1004b à base d'oxyde de tungstène ;
- de la deuxième couche mince 1002c, 1004c à base de nitrure.

- [0060] Lorsque le premier module diélectrique 1002 et/ou le deuxième module diélectrique 1004 sont constitués ainsi, c'est-à-dire qu'ils comprennent uniquement les couches à base de nitrure susmentionnées, le risque d'altération de la couche absorbante à base d'oxyde de tungstène par une éventuelle diffusion de l'oxygène est alors limité, voire éliminé. La durabilité du substrat selon le premier aspect de l'invention peut être alors maximale quant aux performances de « contrôle solaire » recherchées.
- [0061] Selon des modes de réalisation, l'épaisseur de la couche 1003 de nitrure de titane est comprise entre 5nm et 25nm, de préférence entre 10nm et 20nm, l'épaisseur de la ou les couches absorbantes à base d'oxyde de tungstène est comprise entre 5 et 100nm, de préférence entre 10 et 50nm, et les épaisseurs des couches 1002a, 1004a, 1002c, 1004c à base de nitrure du premier 1002 et du deuxième 1004 modules diélectriques sont comprises entre 5nm et 100nm, de préférence entre 5nm et 50nm.
- [0062] Selon un deuxième aspect de l'invention, il est fourni un simple vitrage comprenant un substrat selon le premier aspect de l'invention. En référence à la [Fig.2], il est également fourni un vitrage feuilleté 2000 comprenant un premier substrat transparent 1000 selon le premier aspect de l'invention, un intercalaire de feuilletage 2001 et un deuxième substrat transparent 2002, tel que le premier substrat transparent 1000 et le deuxième substrat transparent 2002 sont en contact adhésif avec l'intercalaire de feuilletage 2001 et l'empilement 1001 de couches minces du premier substrat transparent 1000 est en contact avec l'intercalaire de feuilletage 2001.
- [0063] L'intercalaire de feuilletage 2001 peut être constitué d'une ou plusieurs couches de matériau thermoplastique. Des exemples de matériau thermoplastique sont le polyuréthane, le polycarbonate, le polyvynilbutyral (PVB), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), l'éthylène vinyl acétate (EA) ou une résine ionomère.
- [0064] L'intercalaire de feuilletage 2001 peut être sous la forme d'un film multicouche. Il peut également posséder des fonctionnalités particulières telles que, par exemple, des propriétés acoustiques ou encore anti-UV.
- [0065] Typiquement, l'intercalaire de feuilletage 2001 comprend au moins une couche de PVB. Son épaisseur est comprise entre 50 µm et 4mm. En général, elle est inférieure à 1mm.
- [0066] Selon certains modes préférés de réalisation, le vitrage feuilleté 2000, lorsqu'il est utilisé comme vitrage d'un véhicule automobile, par exemple comme parebrise, est tel que le substrat 1000 selon le premier aspect de l'invention est situé à l'intérieur du véhicule. Autrement dit, l'empilement est placé en face 2 du vitrage à partir du substrat 1000 orienté vers l'intérieur du véhicule, la face 1 étant la face orientée vers l'intérieur ; ou encore en face 3 du vitrage à partir du substrat 1000 orienté vers

l'extérieur du véhicule, la face 1 étant la face orientée vers l'extérieur.

- [0067] Selon certains modes de réalisation, le deuxième substrat 2002 peut être un verre minéral teinté dans la masse. La teinture ou la coloration dans la masse d'un verre minéral est connue et abondamment détaillée dans la littérature technique. La coloration peut généralement être obtenue par l'ajout d'oxyde colorants dans la composition chimique verre. Des exemples d'oxydes colorants peuvent être l'oxyde de fer II, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de chrome, l'oxyde de nickel, l'oxyde d'or, l'oxyde de manganèse, l'oxyde cobalt, l'oxyde d'uranium, l'oxyde de néodyme et l'oxyde d'erbium. Des mélanges d'oxydes tels que l'oxyde de cuivre et d'étain, ou des complexes ioniques, tels que le complexe fer-soufre ou cadmium-soufre, peuvent aussi être utilisés
- [0068] Les procédés de fabrication de vitrage feuilleté sont des procédés bien connus de l'industrie verrière. A titre d'exemples, un procédé de fabrication d'un vitrage feuilleté peut être un procédé de laminage d'un intercalaire de feuilletage entre deux feuilles de verre. Les feuilles de verre peuvent être au préalable mises en forme, par exemple de manière incurvée à l'aide d'un procédé de bombage. Elles peuvent également être revêtues d'un ou plusieurs revêtements de couches minces à l'aide de tout type de procédé de dépôt de couches minces adapté.
- [0069] Les procédés de dépôts de couches minces sur des substrats, notamment feuilles de verre, sont des procédés bien connus dans l'industrie. A titre d'exemple, le dépôt d'un empilement de couches minces sur un substrat verrier, est réalisé par les dépôts successifs de chaque couche mince dudit empilement en faisant passer le substrat en verre à travers une succession de cellules de dépôt adaptées pour déposer une couche mince donnée.
- [0070] Les cellules de dépôt peuvent utiliser des méthodes de dépôt telles que la pulvérisation assistée par champ magnétique (également appelée pulvérisation magnétron), le dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD), l'évaporation, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD), etc.
- [0071] Le procédé de dépôts par pulvérisation assistée par champ magnétique sont particulièrement utilisés. Les conditions de dépôt de couches sont largement documentées dans la littérature, par exemple dans les demandes de brevet WO2012/093238 A1 et WO2017/00602 A1.
- [0072] Selon un troisième aspect de l'invention, il est fourni un procédé de fabrication d'un substrat 1000 selon le premier aspect de l'invention, tel que la ou les couches 1002b, 1004c d'oxyde de tungstène sont déposées par une méthode de pulvérisation cathodique magnétron à l'aide d'une cible en oxyde de tungstène dopé à l'aide d'un élément chimique choisi parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la no-

menclature de l'IUPAC.

[0073] La cible en oxyde de tungstène peut notamment contenir un ou plusieurs éléments dopants dans les proportions telles que décrites pour la couche d'oxyde de tungstène dopé dans certains modes de réalisation du premier aspect de l'invention.

[0074] La couche 1002b, 1004b d'oxyde de tungstène peut être déposée par pulvérisation cathodique à l'aide de la cible susmentionnée sous une atmosphère de dépôt composée de 60 à 100 % d'argon et 0 à 40 % de dioxygène, de préférence de 70 à 85% d'argon et de 15 à 30% de dioxygène.

[0075] La couche 1002b, 1004b d'oxyde de tungstène peut être déposée sous une pression comprise en entre 1 à 15mTorr, de préférence de 3 à 10mTorr.

[0076] De préférence, le dépôt peut être réalisé à froid, c'est-à-dire à une température inférieure à 100°C, notamment comprise entre 20°C et 60°C, pour le substrat.

[0077] Le dépôt peut également être réalisée à chaud, notamment à une température comprise entre 100°C et 400°C.

[0078] Selon des modes particuliers de réalisation, le substrat 1000, après dépôt de l'empilement 1001, peut subir un traitement thermique de recuit. La température de recuit peut être comprise entre 450°C et 800°C, en particulier entre 550°C et 750°C, voire entre 600°C et 700°C. La durée de recuit peut être entre 5min et 30min, en particulier entre 5min et 20min, voire entre 5min et 10min.

[0079] Tous les modes de réalisation décrits, qu'ils concernent le premier ou deuxième aspect de l'invention, peuvent être combinés entre eux sans modification ou adaptation particulière. Dans l'éventualité où des incompatibilités techniques apparaîtraient lors de la mise œuvre d'une de ces combinaisons, il est à la portée de l'homme du métier de pouvoir les résoudre à l'aide de ses connaissances sans que cela ne requiert des efforts indus, notamment par la mise en œuvre d'un programme de recherche.

Exemples

[0080] Les caractéristiques et avantages de la présente invention sont illustrés par les exemples non limitatifs décrits ci-après.

[0081] Deux exemples, E1-E2, conformément à l'invention, et deux contre-exemples, CE1 et CE2, non conformes à l'invention, sont décrits dans le tableau 1 qui indique la composition et l'épaisseur exprimée en nanomètres des différentes couches. Les nombres dans les deux premières colonnes correspondent aux références des figures.

[0082] La couche, notée CWO, d'oxyde de tungstène dopé au césium. Le rapport molaire du césium sur le tungstène dans la couche est d'environ 0,05-0,06.

[0083]

Tab. 1			E1	E2	CE1
---------------	--	--	-----------	-----------	------------

	1004	SiN	29	11	41
		CWO	20	29	
		SiN	5	5	
	1003	TiN	9,8	12,8	9,8
	1002	SiN	5	5	
		CWO	9	10	
SiN		33	33	33	
1000		verre	6mm	6mm	6mm

[0084] Le contre-exemple CE1 diffère des exemples par l'absence de couche d'oxyde de tungstène.

[0085] Les couches minces des revêtements fonctionnels 1004 des exemples E1 à E3 et des contre-exemples CE1 et CE2 ont été déposés par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique (procédé magnétron) dont les caractéristiques sont largement documentées dans la littérature, par exemple dans les demandes de brevet WO2012/093238 et WO2017/00602.

[0086] La nature des cibles utilisées et les conditions de dépôts des exemples E1 à E2 et le contre-exemple CE1 sont décrites dans le tableau 2.

[0087] Les revêtements fonctionnels 1001 sont déposés directement sur la feuille de verre 1000. Cette feuille de verre 1000 est une feuille de verre minéral silico-sodo-calcique de 6mm d'épaisseur. Juste après dépôt, les revêtements fonctionnels ont fait l'objet d'un traitement thermique à 650°C pendant 10 min.

[0088]

Tab. 2	Cible	Pression (µbar)	Ar (sccm)	O2 (sccm)	N2 (sccm)	Power (W)
TiN	Ti	2	32	0	15	2500
SiN	Si:Al	5	7	0	14	2000
CWO	CWO : Cs/W 0,3-0,4	4-10	30-40	2-10	0	1300

[0089] Le facteur solaire, g , la sélectivité, s , la transmission lumineuse, T_l , la réflexion lumineuse en face intérieure, R_{int} , et en face extérieure, R_{ext} , ainsi que la couleur en transmission, en face intérieure et en face extérieure, et l'émissivité ont été mesurés pour chaque exemple E1 à E2 et le contre-exemples CE1.

[0090] La transmission lumineuse dans le spectre visible, T_L , le facteur solaire, g , la sélectivité, s , et la réflexion interne, R_{int} , et la réflexion externe, R_{ext} , dans le spectre

visible sont définies, mesurées et calculées en conformité avec les normes EN 410, ISO 9050 et/ou ISO 10292.

[0091] L'émissivité, U_g , est définie, mesurée et calculée en conformité avec les normes EN 410 et EN 12898.

[0092] Par l'expression « couleur », utilisée pour qualifier un substrat transparent muni d'un empilement, il est entendu la couleur telle que définie dans l'espace chromatique $L^*a^*b^*$ CIE 1976 selon la norme ISO 11664, notamment avec un illuminant D65 et un champ visuel de 2° ou 10° pour l'observateur de référence. Elle est mesurée conformément à ladite norme.

[0093] Les mesures d'émissivité, de facteur solaire, de sélectivité, de transmission lumineuse, de réflexion interne, de réflexion externe, des paramètres de couleur a^* et b^* , en transmission (a^*T , b^*T), en réflexion externe (a^*R_{ext} , b^*R_{ext}) et en réflexion interne (a^*R_{int} , b^*R_{int}) sont regroupées dans le tableau 3.

[0094]

Tab. 3	E1	E2	CE1
g	57,2	56,0	61,5
s	1,15	1,18	1,07
TL	66,0	66,0	66,0
a^*T	-3,8	-3,6	-1,3
b^*T	-3,9	-2,7	-2,4
R_{ext}	12,1	15,8	15,0
a^*R_{ext}	-3,7	-5,1	-2,1
b^*R_{ext}	-0,1	0,0	-2,1
R_{int}	7,9	9,6	12,1
a^*R_{int}	2,0	2,0	-4,0
b^*R_{int}	6,0	4,1	6,1
U_g	5,0	4,8	5,0

[0095] Comparé au contre-exemple CE1, les exemples E1 et E2 présentent un facteur solaire plus faible pour une même transmission lumineuse. Leur sélectivité est donc plus élevée. Le facteur de transmission thermique des exemples E1 et E2 est semblable à celle du contre-exemple, voire légèrement inférieure pour l'exemple E1. Les paramètres des paramètres a^* et b^* sont proches de zéro aussi bien en transmission qu'en réflexion, indiquant que les exemples E1 et E2 présentent une couleur relativement neutre en transmission et/ou en réflexion.

[0096] Les exemples E1 et E2 présentent également des niveaux de réflexion interne et

externe plus faibles, sinon comparables, à ceux du contre-exemple CE1.

- [0097] Les empilements 1001 des exemples E1 à E2 et du contre-exemple CE1 ont également été utilisés pour former des vitrages feuilletés, notés respectivement VFE1, VFE2 et VFCE1.
- [0098] Les revêtements fonctionnels 1001 ont été déposés dans les mêmes conditions que précédemment sur des feuilles 1000 de verre minéral silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur. Juste après dépôt, les revêtements fonctionnels ont fait l'objet d'un traitement thermique à 650°C pendant 10 min.
- [0099] Une fois le dépôt et le traitement thermique terminés, chacune des feuilles de verre 1000 munie d'un revêtement fonctionnel 1001 est laminée avec un intercalaire de feuilletage 2001 en PVB d'une épaisseur de 0,38mm et une deuxième feuille de verre 2002 en verre minéral silico-sodo-calcique d'une épaisseur de 4mm afin de former un vitrage feuilleté selon le schéma de la [Fig.2].
- [0100] Le facteur solaire, g , la sélectivité, s , la transmission lumineuse, T_l , la réflexion lumineuse en face intérieure, R_{int} , et en face extérieure, R_{ext} , ainsi que la couleur en transmission, en face intérieure et en face extérieure, et l'émissivité ont été mesurés pour chaque exemple VFE1 à VFE2 et le contre-exemples VFCE1.
- [0101] La transmission lumineuse dans le spectre visible, T_L , le facteur solaire, TTS , la sélectivité, s , et la réflexion interne, R_{int} , et la réflexion externe, R_{ext} , dans le spectre visible sont définies, mesurées et calculées en conformité avec les normes ISO 13837:2021. – convention A, .
- [0102] Le facteur de transmission thermique, U_g , est défini, mesuré et calculé en conformité avec la norme EN 673.
- [0103] Par l'expression « couleur », utilisée pour qualifier un substrat transparent muni d'un empilement, il est entendu la couleur telle que définie dans l'espace chromatique $L^*a^*b^*$ CIE 1976 selon la norme ISO 11664, notamment avec un illuminant D65 et un champ visuel de 2° ou 10° pour l'observateur de référence. Elle est mesurée conformément à ladite norme.
- [0104] Les mesures d'émissivité, de facteur solaire, de sélectivité, de transmission lumineuse, de réflexion interne, de réflexion externe, des paramètres de couleur a^* et b^* , en transmission (a^*T , b^*T), en réflexion externe (a^*R_{ext} , b^*R_{ext}) et en réflexion interne (a^*R_{int} , b^*R_{int}) sont regroupées dans le tableau 4.

[0105]

Tab. 4	VFE1	VFE2	VFCE1
g	58,8	56,1	57,9
s	1,16	1,19	1,14
TL	68,3	66,5	66

a*T	-4,0	-4,0	-3,4
b*T	0,0	0,0	0,0
Rext	8,1	12,7	8,0
a*Rext	0,9	-3,6	0,5
b*Rext	-2,3	-0,1	0,0
Rint	7,2	7,2	8,1
a*Rint	1,4	1,9	0,3
b*Rint	-5,0	-6,4	0,5
Ug	5,6	5,6	5,6

- [0106] Comparé au contre-exemple VFCE1, les exemples VFE1 et VFE2 présentent une sélectivité plus élevée. L'émissivité des exemples E1 et E2 est semblable à celle du contre-exemple. Les paramètres des paramètres a^* et b^* sont proches de zéro aussi bien en transmission qu'en réflexion, indiquant que les exemples E1 et E2 présentent une couleur relativement neutre en transmission et/ou en réflexion.
- [0107] Ces exemples illustrent très clairement les avantages des substrats et des vitrages selon l'invention, à savoir qu'ils possèdent une sélectivité plus élevée, et présentent une couleur neutre.

Revendications

- [Revendication 1] Substrat transparent (1000) muni sur une de ses surfaces principales d'un empilement (1001) de couches minces, ledit empilement (1001) est constitué des couches suivantes à partir du substrat :
- un premier module diélectrique (1002) d'une ou plusieurs couches minces ;
 - une couche (1003) à base de nitrure de titane ;
 - un deuxième module diélectrique (1004) d'une ou plusieurs couches minces ;
- dans lequel le premier modules diélectrique (1002) et/ou le deuxième module diélectrique (1004) comprend à partir du substrat (1001) :
- une première couche mince (1002a, 1004a) à base de nitrure ;
 - une couche absorbante (1002b, 1004b) à base d'oxyde de tungstène ;
 - une deuxième couche mince (1002c, 1004c) à base de nitrure ;
- ledit oxyde de tungstène comprend au moins un élément dopant sélectionné parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC.
- [Revendication 2] Substrat selon la revendication 1, tel que couche (1002b, 1004b) d'oxyde de tungstène comprend l'élément dopant X ou les éléments dopants X₁, X₂, ... dans des proportions telles que le rapport molaire, X/W dudit élément sur le tungstène, W, ou la somme des rapports molaires de chaque élément sur le tungstène (X₁+X₂+...)/W est comprise entre 0,01 et 0,6, de préférence entre 0,02 et 0,3.
- [Revendication 3] Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, tel que la couche (1002b, 1004b) d'oxyde de tungstène comprend au moins un élément dopant sélectionné parmi l'hydrogène, le lithium, le sodium, le potassium et le césium.
- [Revendication 4] Substrat selon la revendication 3, tel que la couche (1002b, 1004b) d'oxyde de tungstène comprend le césium comme élément dopant, et le rapport molaire du césium sur le tungstène est compris entre 0,01 et 0,4, de préférence entre 0,01 et 0,2.
- [Revendication 5] Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, tel que l'épaisseur physique de la ou des couches (1002b, 1004b) d'oxyde de tungstène peut être comprise entre 6nm et 350nm, en particulier entre 20 nm et 250 nm, de préférence entre 40nm et 200 nm.
- [Revendication 6] Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, tel que les premières (1002a, 1004a) et deuxièmes (1002c, 1004c) couches à base

- de nitrure des premier (1002) et deuxième (1004) modules diélectriques sont à base de nitrure d'aluminium ou de nitrure de silicium.
- [Revendication 7] Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, tel que les premières (1002a, 1004a) et deuxièmes (1002c, 1004c) couches à base de nitrure des premier (1002) et deuxième (1004) modules diélectriques sont en contact avec la couche (1002b, 1004b) d'oxyde de tungstène.
- [Revendication 8] Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, tel que le premier module diélectrique (1002) et/ou le deuxième module diélectrique (1004) sont constitués à partir du substrat (1000):
- de la première couche mince (1002a, 1004a) à base de nitrure ;
 - de la couche absorbante (1002b, 1004b) à base d'oxyde de tungstène ;
 - de la deuxième couche mince (1002c, 1004c) à base de nitrure.
- [Revendication 9] Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, tel que l'épaisseur de la couche (1003) de nitrure de titane est comprise entre 5nm et 100nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm, l'épaisseur de la ou les couches absorbantes à base d'oxyde de tungstène est comprise entre 5 et 100nm, de préférence entre 10 et 50nm, et les épaisseurs des couches (1002a, 1004a, 1002c, 1004c) à base de nitrure du premier (1002) et du deuxième (1004) modules diélectriques sont comprises entre 5nm et 100nm, de préférence entre 5nm et 50nm.
- [Revendication 10] Simple vitrage comprenant un substrat selon l'une quelconque des revendication 1 à 9.
- [Revendication 11] Vitrage feuilleté (2000) comprenant un premier substrat (1000) transparent selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, un intercalaire de feuilletage (2001) et un deuxième substrat transparent (2002), tel que le premier substrat transparent (1000) et le deuxième substrat transparent (2002) sont en contact adhésif avec l'intercalaire de feuilletage (2001) et l'empilement (1001) de couches minces du premier substrat transparent (1000) est en contact avec l'intercalaire de feuilletage (2001).
- [Revendication 12] Procédé de fabrication d'un substrat transparent selon l'une quelconque de revendications 1 à 9, tel que la ou les couches (1002b, 1004c) d'oxyde de tungstène sont déposées par une méthode de pulvérisation cathodique magnétron à l'aide d'une cible en oxyde de tungstène dopé à l'aide d'un élément chimique choisi parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC.
- [Revendication 13] Procédé de fabrication selon la revendication 12, tel que la ou les couches absorbantes d'oxyde de tungstène est déposée à une tem-

pérature de substrat inférieure à 100°C, de préférence comprise entre 20 et 60°C.

[Revendication 14] Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 12 à 13, tel que la couche à base d'oxyde de tungstène est déposée dans une atmosphère de dépôt composée de 60 à 100 % d'argon et 0 à 40 % de dioxygène, de préférence de 70 à 85% d'argon et de 15 à 30% de dioxygène.

[Revendication 15] Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, tel que la couche d'oxyde de tungstène est déposée à une pression comprise entre 1 et 15 mTorr, de préférence entre 3 et 10 mTorr.

[Fig. 1]

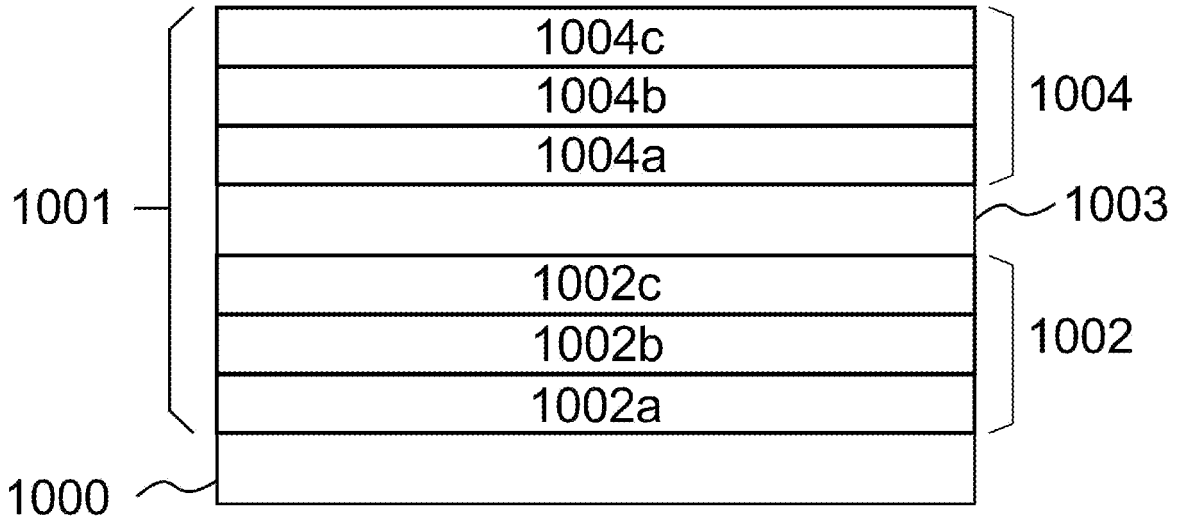


Fig. 1

[Fig. 2]

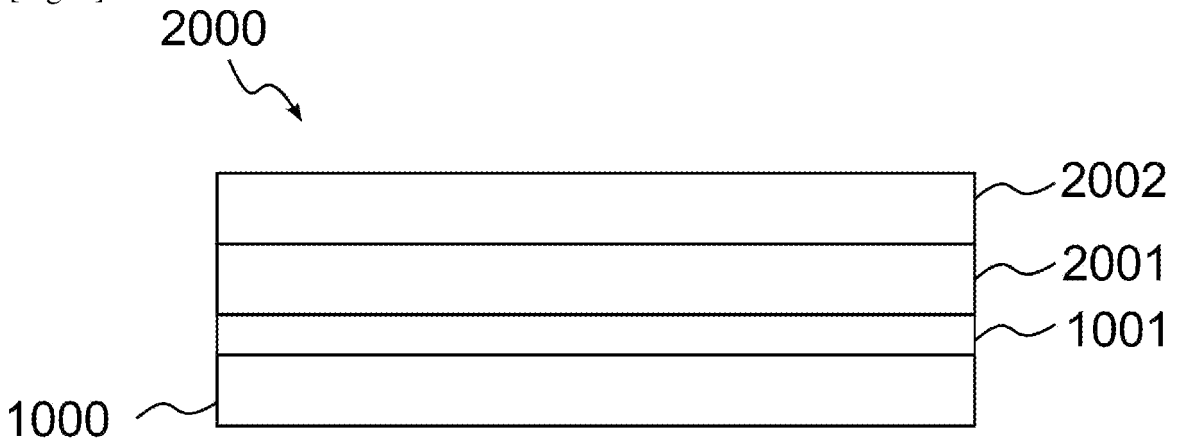


Fig. 2

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

US 2018/186691 A1 (LU YIWEI [US] ET AL)
5 juillet 2018 (2018-07-05)

FR 3 111 631 A1 (SAINT GOBAIN [FR])
24 décembre 2021 (2021-12-24)

WO 2020/079375 A1 (SAINT GOBAIN [FR])
23 avril 2020 (2020-04-23)

JP 2010 180449 A (SUMITOMO METAL MINING
CO) 19 août 2010 (2010-08-19)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT