

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 décembre 2012 (20.12.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/172266 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/245 (2006.01) C03C 17/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/051348
- (22) Date de dépôt international :
15 juin 2012 (15.06.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1155329 17 juin 2011 (17.06.2011) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18 avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : KHARCHENKO, Andriy [FR/FR]; 17 rue Sainte Geneviève, F-91120 Palaiseau (FR). ROUSSEAU, Jean-Paul [FR/FR]; 26 rue de l'Est, F-92100 Boulogne (FR). JUNG, Antje [DE/DE]; Euskirchener Str. 1, 52351 Dueren (DE). PEETERSEN, Christian Bernhard [DE/DE]; Anne-Frank-Str. 33, 52064 Aachen (DE).
- (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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
 - avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

(54) Title : PROCESS FOR MANUFACTURING GLAZING COMPRISING A POROUS LAYER

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN VITRAGE COMPRENANT UNE COUCHE POREUSE

(57) Abstract : The invention relates to a process for manufacturing glazing comprising a substrate, in particular a glass substrate, provided with a coating comprising at least one layer consisting of a porous material, in particular for which the refractive index is thus reduced thereby, comprising the following steps: depositing on the substrate, via a physical vapour deposition (PVD) process in a vacuum chamber, a coating comprising at least one layer of a material comprising at least one element selected from Si, Ti, Sn, Al, Zr, In or a mixture of at least two of these elements, oxygen and carbon, said layer in addition optionally comprising hydrogen, heat treatment of the layer thus deposited, under conditions that enable at least one portion of the carbon to be removed and said layer of porous material to be obtained, said process being characterized in that said deposition is carried out, on the substrate passing through said chamber, by the sputtering of a carbon target, under a reactive, preferably oxidizing, plasma atmosphere comprising at least one precursor of the element or elements.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un vitrage comprenant un substrat, notamment verrier, muni d'un revêtement comprenant au moins une couche constituée par un matériau poreux, notamment dont l'indice de réfraction en est ainsi diminué, comprenant les étapes suivantes : dépôt sur le substrat, par un procédé de dépôt physique en phase vapeur PVD dans une enceinte sous vide, d'un revêtement comprenant une couche d'un matériau comprenant au moins un élément choisi parmi Si, Ti, Sn, Al, Zr, In ou un mélange d'au moins deux de ces éléments, de l'oxygène, du carbone, ladite couche comprenant en outre éventuellement de l'hydrogène, traitement thermique de la couche ainsi déposée, dans des conditions permettant l'élimination d'au moins une partie du carbone et l'obtention de ladite couche du matériau poreux, ledit procédé se caractérisant en ce que ledit dépôt est réalisé sur le substrat défilant dans ladite enceinte par la pulvérisation cathodique d'une cible en carbone, dans une atmosphère d'un plasma réactif de préférence oxydant comprenant au moins un précurseur du ou des éléments.



WO 2012/172266 A1

**PROCEDE DE FABRICATION D'UN VITRAGE
COMPRENANT UNE COUCHE POREUSE**

5 L'invention concerne un procédé d'obtention d'un vitrage comprenant une couche poreuse, notamment à propriétés antireflets, ou antisalissure constituée par un matériau poreux constitué essentiellement d'un métal tel que le silicium ou le titane, d'oxygène et éventuellement, en quantité
10 applications dans le domaine du bâtiment ou de l'automobile. Il trouve également son application dans les dispositifs utilisés pour le recouvrement de l'énergie lumineuse solaire, notamment dans le domaine des cellules photovoltaïques ou des collecteurs solaires, ou encore alternativement dans le domaine des vitrages autonettoyants à propriétés photocatalytiques.

15

Il est bien connu qu'une partie de la lumière traversant un substrat, notamment verrier, est réfléchié à la surface de celui-ci. Une telle réflexion diminue de façon sensible le rendement des systèmes photovoltaïques ou des collecteurs solaires protégés par le substrat. Dans le domaine du bâtiment ou
20 de l'automobile, il est également recherché parfois une diminution de la réflexion lumineuse.

Le principe de dépôt d'un revêtement antireflet sur un substrat transparent, typiquement verrier est bien connu de l'art : il s'agit de disposer sur le substrat d'indice de réfraction d'environ $n = 1,5$, une couche ou un
25 empilement de couches interférentielles permettant de diminuer le pourcentage de lumière R_L réfléchié à la surface du substrat et d'en augmenter le facteur de transmission lumineuse T_L .

Par l'ajustement du nombre, de la nature chimique (et donc de leur indice optique), et des épaisseurs des différentes couches successives de
30 l'empilement, il est possible de ramener la réflexion lumineuse à des valeurs

extrêmement faibles, que ce soit dans le domaine du visible (350 à 800 nm) ou dans le domaine de l'infrarouge proche (800 à 2500 nm).

Par exemple, il a déjà été décrit par la société déposante, notamment dans la demande EP 1206715 A1, des empilements antireflets comprenant une succession de couches à bas et haut indices, permettant l'obtention de vitrages à propriétés antireflets. Les différentes couches minces interférentielles constituant les empilements sont classiquement déposées par les techniques de dépôt sous vide du type pulvérisation cathodique.

Selon une autre technique, il a été également été proposé, notamment dans le brevet EP 1 181 256 B1, des revêtements antireflets constitués par une unique couche d'un matériau essentiellement constitué d'oxyde de silicium poreux. Selon cet art antérieur, la mise en œuvre d'un tel matériau poreux, dont l'épaisseur de la couche est ajustée en fonction de la longueur du rayonnement incident, permet de diminuer l'indice de réfraction jusqu'à des valeurs voisines de 1,22, et par suite d'obtenir une réflexion presque nulle à la surface d'un substrat de verre d'indice 1,5, cette couche gardant l'essentiel de sa porosité lors d'un frittage d'au moins 630°C. Le procédé de synthèse d'une telle couche comprend l'étape essentielle de la condensation hydrolytique par voie sol-gel d'un composé du silicium du type $RSiX_4$.

La demande de brevet EP 1 676 291 décrit, toujours pour l'obtention d'une couche en oxyde de silicium poreux d'indice de réfraction inférieur à celui du verre, des procédés comprenant selon une première étape le dépôt sur le substrat, en phase vapeur (CVD ou Chemical Vapor Deposition, selon le terme anglais) ou de dépôt physique en phase vapeur (ou PVD de l'anglais Physical Vapor Deposition), d'une couche primaire d'un matériau contenant de l'oxygène, du silicium, du carbone et de l'hydrogène. Selon une seconde étape, la couche primaire est soumise à un traitement thermique (chauffage) permettant l'obtention, par élimination d'au moins une partie du carbone et de l'hydrogène présent dans la couche primaire, d'une couche poreuse, présentant une porosité de l'ordre du nanomètre.

Selon le procédé CVD, un gaz contenant le réactif est amené sur le substrat, en présence d'apport de chaleur issu le plus souvent du substrat porté à température, et réagit alors à la surface de celui pour y former le produit réactionnel.

5 Les procédés PVD englobent de façon différente des procédés de revêtement sous vide poussé, dans lesquels le matériau à déposer ou ses précurseurs sont introduits en phase gazeuse par des méthodes physiques comme un plasma ou un faisceau d'ion, pour être ensuite déposé sur les substrats. Parmi ces procédés, la pulvérisation cathodique magnétron (ou
10 sputtering selon le terme anglais) est la plus utilisée pour le dépôt de couches minces sur un substrat : selon ce procédé, dans une chambre à vide sous pression constante d'un gaz générateur de plasma, par exemple l'argon, on génère un plasma entre deux électrodes, au moyen d'une tension continue ou à haute fréquence. Les ions de gaz positifs produits dans le plasma sont
15 accélérés et viennent frapper un solide disposé sur la cathode, appelée cible. Les atomes arrachés du solide par l'impact des ions d'argon diffusent dans le plasma, et se déposent sur le substrat disposé sur l'anode. Les atomes du solide de la cathode peuvent également réagir avec des espèces supplémentaires introduites dans le plasma. On parle alors de pulvérisation
20 réactive. La couche finale est ainsi constituée d'un matériau résultant d'une réaction chimique entre les éléments arrachés de la cible et le gaz contenu dans le plasma.

Tout particulièrement, la demande EP 1 676 291 décrit comme mode possible un tel procédé PVD dans lequel comprenant la pulvérisation d'une
25 cible en silicium métallique ou en en silice est utilisée, dans une atmosphère réactive comprenant un mélange d'alcènes ou d'un mélange alcène/oxygène, dans un gaz plasma d'argon ou d'un mélange argon/oxygène. Une source supplémentaire de silicium peut être introduite dans le gaz plasma, afin d'augmenter la vitesse de dépôt de la couche sur le substrat.

Une telle réalisation pose cependant des problèmes sur la couche finalement obtenue : si on choisit d'utiliser une cible en silicium pur, les essais menés ont montrés qu'il n'était pas possible d'obtenir de couches à bas indice optique, par référence à l'indice optique du matériau non poreux. Par

5 matériau poreux à « bas » indice optique, on entend au sens de la présente invention un matériau dont la porosité entraîne l'abaissement dudit indice d'au moins 3%, 5% ou même 10% par rapport à celui connu du matériau non poreux. On entend par indice optique au sens de la présente invention l'indice optique (de réfraction) mesuré à 550 nm.

10 De même, l'utilisation d'une cible en oxyde de silicium est problématique car le matériau n'étant pas conducteur, il constitue une cathode de très mauvaise qualité, entraînant des vitesses de dépôt très faibles et la présence d'arcs électriques dans l'installation.

En outre, quelque soit la cible utilisée (oxyde de silicium ou silicium

15 métallique), une partie nécessairement importante du matériau déposé est du dioxyde de silicium dense dont l'indice de réfraction est élevé (1,47). De ce fait il n'apparaît pas possible selon de telles techniques de fabrication d'obtenir au final une couche poreuse dans sa totalité, et par suite les plus basses valeurs théoriquement possibles de l'indice de réfraction.

20 Selon un autre avantage, dans le cas d'une couche unique déposée sur un substrat verrier, il est utile de disposer de matériaux faciles et peu coûteux à déposer, dont l'indice de réfraction est inférieur à celui du substrat verrier, de manière à limiter la réflexion à la surface du substrat. Alternativement, dans le cas d'un empilement de couches à fonction antireflet, la mise à disposition

25 dans l'empilement d'au moins une couche poreuse obtenue selon l'invention et d'indice de réfraction ajustable, c'est-à-dire en particulier dont l'indice peut être inférieure de plusieurs pourcents à celui du matériau non poreux la constituant, permet l'obtention de degrés de liberté supplémentaires pour ajuster l'effet antireflet.

Alternativement, il peut être également utile d'obtenir des revêtements externes présentant une autre fonctionnalité que l'effet antireflet. En particulier, la société déposante a découvert que le procédé objet de l'invention permet également l'obtention de couches poreuses comprenant au moins du titane comme élément métallique, de l'oxygène et éventuellement du carbone et qui présentent des propriétés photocatalytiques, au sens décrit par exemple dans le brevet EP 850 204 B1.

De manière connue, une couche photocatalytique à base d'oxyde de titane constituée d'oxyde de titane peut être obtenue, notamment cristallisé sous forme anatase, qui est la forme la plus active. Un mélange de phases anatase et rutile est également concevable. L'obtention d'une couche poreuse selon l'invention présente en outre l'intérêt d'augmenter la surface de contact entre les salissures se déposant sur la surface du vitrage et les particules photocatalytiques de TiO_2 .

L'oxyde de titane peut être pur ou dopé, par exemple par des métaux de transition (notamment W, Mo, V, Nb), des ions lanthanides ou des métaux nobles (tels que par exemple platine, palladium) ou encore du fluor. Ces différentes formes de dopage permettent soit d'augmenter l'activité photocatalytique du matériau, soit de décaler le gap de l'oxyde de titane vers des longueurs d'onde proches du domaine du visible ou comprises dans ce domaine. De préférence, la couche photocatalytique à base d'oxyde de titane ne contient pas d'atomes d'azote, car cela contribue à diminuer la transmission optique de la couche.

La couche à base d'oxyde de titane est normalement la dernière couche d'un l'empilement déposé sur le substrat, autrement dit la couche de l'empilement la plus éloignée du substrat. Il importe en effet que la couche photocatalytique soit en contact avec l'atmosphère et ses polluants. Il est toutefois possible de déposer sur la couche photocatalytique une très fine couche, généralement discontinue ou poreuse.

Selon des techniques déjà décrites, différentes couches peuvent être déposées, cumulativement ou alternativement, sous la couche à base d'oxyde de titane :

- 5 - une ou plusieurs couches faisant office de barrière à la migration des ions alcalins provenant du substrat. De telles couches peuvent être déposées par CVD avant la couche photocatalytique. Elles sont de préférence à base de ou constituées par un oxyde, un nitrure, un oxynitrure ou un oxycarbure de l'un au moins des éléments suivants : Si, Al, Sn, Zn, Zr. Parmi ces matériaux, la silice ou l'oxycarbure de silicium sont préférés
10 de par leur facilité de dépôt par la technique CVD.
- une ou plusieurs couches à faible émissivité, telles que des couches en oxyde d'étain dopé au fluor ou à l'antimoine. De telles couches permettent de limiter la condensation (buée et/ou givre) sur la surface des vitrages multiples, en particulier lorsqu'ils sont inclinés (par exemple
15 lorsqu'ils sont intégrés à des toitures ou des vérandas). La présence d'une couche bas-émissive en face 1 permet de limiter les échanges de chaleur avec l'extérieur pendant la nuit, et donc de maintenir une température de surface du verre supérieure au point de rosée. L'apparition de buée ou de givre est donc fortement atténuée voire
20 totalement supprimée. La couche photocatalytique peut être déposée directement sur la couche d'oxyde d'étain dopé. Ce dernier impose d'habitude la forme rutil, moins active, mais la cristallisation en phase gazeuse obtenue par le procédé selon l'invention permet de pallier cet inconvénient. Un avantage supplémentaire du procédé selon l'invention
25 dans ce cas est donc de permettre le dépôt de couches dans lesquelles l'oxyde de titane est cristallisé sous la forme anatase (la plus active) et déposé directement sur une couche d'oxyde d'étain dopé.

La présente invention, dans sa forme la plus générale, propose un procédé de fabrication d'un vitrage comprenant un substrat, en particulier
30 verrier, muni d'un revêtement comprenant au moins une couche poreuse,

notamment dont l'indice de réfraction en est ainsi diminuée, comprenant les étapes suivantes :

- 5 - dépôt sur le substrat, par un procédé de dépôt physique en phase vapeur PVD dans une enceinte sous vide, d'un revêtement comprenant une couche d'un matériau comprenant au moins un élément choisi parmi Si, Ti, Sn, Al, Zr, In, Zn, Nb, W, Ta, Bi, en particulier Si ou Ti, ou le mélange d'au moins deux de ces éléments, de l'oxygène, du carbone, ladite couche comprenant en outre éventuellement de l'hydrogène, ledit dépôt étant réalisé sur le substrat défilant dans ladite enceinte par la pulvérisation cathodique d'une cible en carbone, dans une atmosphère d'un plasma réactif de préférence oxydant comprenant au moins un précurseur du ou des éléments,
- 10 - traitement thermique de la couche ainsi déposée, dans des conditions permettant l'élimination d'au moins une partie du carbone et l'obtention de ladite couche poreuse.

Par indice de réfraction diminué, on entend que l'indice de réfraction du matériau poreux constituant la couche est inférieur d'au moins 3% et de préférence d'au moins 5% et de manière très préférée d'au moins 10% par rapport à l'indice de réfraction du même matériau non poreux.

- 20 Par précurseur du ou des éléments, on entend tout composé pouvant être vaporisé dans l'atmosphère du plasma réactif et contenant le ou lesdits éléments.

- 25 Par traitement thermique, on entend au sens de la présente invention tout procédé permettant l'élévation locale de la température dans la couche jusqu'à l'élimination d'au moins une partie du carbone présent initialement dans ladite couche.

Sans que cela puisse être considéré comme une règle générale, les essais de porosimétrie effectués par la société déposante ont montré que la taille moyenne des pores dans le matériau ainsi obtenu est inférieure à 10 nm, voire

inférieure à 5 nm dans la couche poreuse déposée par les techniques selon l'invention.

Le procédé selon l'invention peut être avantageusement mis en œuvre selon l'un des modes réalisations préféré qui suit, étant bien entendu que ces 5 modes peuvent être combinés entre eux, le cas échéant :

- La puissance appliquée sur la cathode de carbone est comprise entre 0,5 et 20 kW/m, notamment entre 0,5 et 5 kW/m. La polarisation appliquée sur la cathode peut être en courant continu ou en courant alternatif.
- 10 - La pression totale des gaz dans l'enceinte sous vide est comprise entre 0,1 et 2 Pa.
- La pression partielle du ou des précurseurs dans l'enceinte est comprise entre 0,05 et 1,5 Pa.
- Selon un premier mode, l'atmosphère de plasma réactif est constituée 15 essentiellement d'un gaz neutre tel que l'argon et au moins un des précurseurs comprend de l'oxygène.
- Selon un mode alternatif, l'atmosphère du plasma réactif comprend le mélange d'un gaz neutre tel que l'argon et d'un gaz oxydant tel que l'oxygène.
- 20 - Selon un autre mode alternatif, l'atmosphère du plasma réactif est constituée essentiellement de précurseurs dont au moins l'un contient de l'oxygène.
- L'étape de traitement thermique est mise en œuvre dans des conditions 25 permettant l'élimination d'au moins une partie du carbone et de l'hydrogène, jusqu'à l'obtention d'une couche poreuse dans lequel le taux de carbone résiduel est inférieur à 15% atomique, de préférence est inférieur à 10% atomique et de manière très préférée est inférieur à 5 % atomique.

- Le traitement thermique de la couche est opéré entre 300 et 800°C, pendant une durée inférieure à 1 heure.
 - Le traitement thermique est opéré selon les modalités définies dans la demande EP 2 118 031.
- 5
- On utilise comme élément le silicium ou un mélange d'éléments incluant majoritairement le silicium. Par « incluant majoritairement », on entend plus de 50% de la somme desdits éléments présents et de préférence plus de 80% ou même plus de 90% atomique de la somme desdits éléments présents.
- 10
- On utilise comme élément le silicium ou un mélange d'éléments incluant majoritairement le silicium et le traitement thermique est mis en œuvre dans des conditions permettant l'élimination d'au moins une partie du carbone et de l'hydrogène, jusqu'à l'obtention d'une couche poreuse d'indice de réfraction inférieure à 1,42, de préférence inférieure à 1,40, ou même inférieur à 1,35.
- 15
- On utilise comme élément le silicium ou un mélange d'éléments incluant majoritairement le silicium et l'épaisseur de la couche poreuse, après traitement thermique est comprise entre 30 et 150 nm, de préférence entre 50 et 120 nm.
- 20
- On utilise comme élément le titane ou un mélange d'éléments incluant majoritairement le titane. Par incluant majoritairement, on entend plus de 50% de la somme desdits éléments présents et de préférence plus de 80% ou même plus de 90% atomique de la somme desdits éléments présents.
- 25
- On utilise comme élément le titane ou un mélange d'éléments incluant majoritairement le titane et le traitement thermique est mis en œuvre dans des conditions permettant l'élimination d'au moins une partie du carbone et de l'hydrogène, jusqu'à l'obtention d'une couche poreuse

d'indice de réfraction inférieure à 2,30, de préférence inférieure à 2,20.

5 - On utilise comme élément le titane ou un mélange d'éléments incluant majoritairement le titane et l'épaisseur de la couche poreuse, après traitement thermique est comprise entre 5 et 120 nm, et notamment entre 5 et 25 nm ou entre 80 et 120 nm.

- On utilise comme élément le titane ou un mélange d'éléments incluant majoritairement le titane et la couche poreuse présente une activité photocatalytique du type antisalissure.

10 De manière générale il est possible selon l'invention d'utiliser comme précurseur tout composé organométallique comprenant au moins un atome de ou des éléments sélectionnés dans la liste précédente et au moins un groupement choisi parmi les alkyls (en particulier les méthyl et les éthyls), le chlore, l'oxygène, l'hydrogène, les alcoxy, les cycles aromatiques (phenyls),
15 les alkényl, les alkynyls.

En particulier selon certains modes de réalisations particuliers de l'invention:

20 - On utilise comme élément le silicium ou un mélange d'éléments incluant majoritairement le silicium et le ou les précurseurs sont choisis parmi les organométalliques de silicium, en particulier choisi(s) parmi les siloxanes, par exemple l'hexamethyldisiloxane (HMDSO) ou le TDMSO (tétraméthylsiloxane).

25 - On utilise comme élément le silicium ou un mélange d'éléments incluant majoritairement le silicium et le ou les précurseurs sont choisis parmi les alkyl silanes et les alcoolates de silicium, par exemple le diétoxyethylsilane (DEMS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS), $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (TMOS), $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ (HMDS), $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS), $(\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)_4$, $(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2$.

- On utilise comme élément le silicium ou un mélange d'éléments incluant majoritairement le silicium et le ou les précurseurs sont choisis parmi les hydrures de silicium, en particulier SiH_4 ou Si_2H_6 .
- On utilise comme élément le silicium ou un mélange d'éléments
5 incluant majoritairement le silicium et le ou les précurseurs sont choisis parmi les chlorures de silicium, en particulier SiCl_4 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.

Selon d'autres modes de réalisations particuliers de l'invention:

- On utilise comme élément le titane ou un mélange d'éléments incluant
10 majoritairement le titane et le ou les précurseurs du titane sont choisis parmi les organo-métalliques de titane ou les alkyltitanes et/ou les alcoolates de titane, en particulier tétraisopropylate de Ti, le di-isopropoxy di-acétylacétonate de titane et le tétra-octylène glycolate de titane, l'acétylacétonate de titane, le méthylacétoacétate de titane, l'éthylacétoacétate de titane le chlorure de titane TiCl_4 .

- 15 L'invention se rapporte également au vitrage susceptible d'être obtenu selon le procédé tel que précédemment exposé.

En particulier, l'invention concerne un vitrage comprenant un revêtement constitué par au moins une couche d'un matériau poreux constitué essentiellement de silicium, d'oxygène et éventuellement de
20 carbone et de l'hydrogène, d'indice de réfraction inférieure à 1,40, susceptible d'être obtenu par un procédé tel que décrit précédemment.

L'invention concerne en outre un vitrage comprenant un revêtement constitué par au moins une couche d'un matériau poreux constitué essentiellement de titane, d'oxygène et éventuellement de carbone et de
25 l'hydrogène, présentant des propriétés photocatalytiques et susceptible d'être obtenu par un procédé tel que décrit précédemment.

L'invention et ses avantages seront mieux compris à la lecture des exemples non limitatifs qui suivent.

Exemples :

Différentes couches selon l'invention ont été déposées sur des substrats en verre sodocalcique d'une épaisseur de 4 mm, commercialisé sous la référence PLANILUX® par la société déposante, dans des enceintes de pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (magnétron). Avant chaque dépôt un vide résiduel est effectué dans l'enceinte, jusqu'à atteindre une valeur de 0,5 millipascals (mPa), selon les techniques bien connues dans le domaine. Une cible en carbone est installée au niveau de la cathode selon l'invention. Différents mélanges de gaz comprenant l'organométallique de silicium (HMDSO : Hexamethyldisiloxane) source de silicium, en mélange éventuellement avec l'argon ou un mélange argon/oxygène comme gaz porteurs sont introduits dans l'enceinte, jusqu'à atteindre une pression totale des gaz variant entre 2 et 10 mTorr (0,27 à 1,33 Pascals).

Les débits des gaz Ar et O₂ sont donnés dans le tableau 1 qui suit. Le débit du précurseur est ajusté de manière à ce que sa pression partielle dans l'enceinte soit maintenue entre 0,05 et 1 Pascal.

Le plasma est allumé et une puissance de 520 W/m à 1110 W/m est appliquée sur la cathode en Carbone, avec une fréquence de pulsation de 50 kHz et 10 µs de durée des pulses inversés.

Le ruban de verre défile en face de la cathode. Une couche du matériau produit par la réaction des atomes de carbone pulvérisés de la cible avec le HMDSO dans le plasma réactif est déposée finalement sur le substrat, dont la vitesse est ajustée pour recueillir une épaisseur de couche de quelques dizaines de nanomètres.

Le substrat ainsi revêtu est ensuite soumis à un traitement thermique consistant en un chauffage à 620°C pendant 10 minutes.

Le tableau 1 qui suit résume les données expérimentales pour chacun des vitrages réalisés selon l'invention :

Exemple	débit (sccm)		Pression totale (mTorr)	Puissance cathode Watt/m	Fréquence (kHz)	Vitesse Substrat (mm/s)
	O ₂	Ar				
1	0	50	5	520	50	1
2	0	50	2	520	50	0,5
3	0	50	10	550	50	1
4	0	20	5	1110	50	1
5	0	20	5	1110	50	1
6	5	20	5	1110	50	1
7	5	2	3	1110	50	1
8	0	0	5,5	1110	50	1
9	0	0	3	1110	50	1
10	0	0	5,5	1110	50	1,6
11	5	20	5	1110	50	1,3
12	0	20	5	1110	50	1,3
13	0	50	2	520	50	0,25

Tableau 1

5

Pour tous les exemples, on a mesuré l'indice de réfraction de la couche déposée sur le substrat avant et après l'étape de traitement thermique à 620°C. Les indices de réfraction sont mesurés selon la présente invention à 550 nm, selon la norme DIN 67507.

10

Les résultats sont donnés dans le tableau 2 ci dessous :

Exemple	Indice n avant recuit	Indice n après recuit	Epaisseur couche avant recuit (nm)	Epaisseur couche après recuit (nm)
1	1,47	1,26	54	45
2	1,50	1,28	58	51
3	-	1,34	-	40
4	1,59	1,31	61	47
5	1,53	1,32	151	123
6	1,44	1,31	119	91
7	1,46	1,33	103	82
8	-	1,32	-	100
9	-	1,34	-	52
10	1,49	1,32	138	77
11	1,48	1,37	140	101
12	1,54	1,33	126	105
13	1,56	1,36	109	92

Tableau 2

5

Les résultats reportés dans le tableau 2 montrent de façon étonnante que l'utilisation d'un procédé par les techniques de pulvérisation cathodique selon l'invention, dans lequel, de façon tout à fait nouvelle, une cible en carbone est utilisée en combinaison avec un plasma contenant un organométallique de silicium, permet l'obtention de couches essentiellement en silice poreuse de faible indice de réfraction, c'est-à-dire d'indice de réfraction inférieur à 1,42, voir inférieur à 1,40 ou même inférieur à 1,35.

10

La présente invention est décrite dans ce qui précède à titre d'exemple. Il est entendu que l'homme du métier est à même de réaliser différentes variantes de l'invention sans pour autant sortir du cadre du brevet tel que défini par les revendications.

15

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un vitrage comprenant un substrat, en
5 particulier verrier, muni d'un revêtement comprenant au moins une couche
constituée par un matériau poreux, notamment dont l'indice de réfraction en
est ainsi diminué, comprenant les étapes suivantes :

- dépôt sur le substrat, par un procédé de dépôt physique en phase
vapeur PVD dans une enceinte sous vide, d'un revêtement comprenant
10 une couche d'un matériau comprenant au moins un élément choisi
parmi Si, Ti, Sn, Al, Zr, In ou un mélange d'au moins deux de ces
éléments, de l'oxygène, du carbone, ladite couche comprenant en
outre éventuellement de l'hydrogène,
- traitement thermique de la couche ainsi déposée, dans des conditions
15 permettant l'élimination d'au moins une partie du carbone et
l'obtention de ladite couche du matériau poreux,

ledit procédé se caractérisant en ce que ledit dépôt est réalisé, sur le substrat
défilant dans ladite enceinte, par la pulvérisation cathodique d'une cible en
carbone, dans une atmosphère d'un plasma réactif de préférence oxydant
20 comprenant au moins un précurseur du ou des éléments.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la puissance
appliquée sur la cathode est comprise entre 0,5 et 20 KW/m.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la
pression totale des gaz dans l'enceinte sous vide est comprise entre 0,1 et 2
25 Pascals.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la
pression partielle du ou des précurseurs dans l'enceinte est comprise
entre 0,05 et 1,5 Pa.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'atmosphère de plasma réactif est constituée essentiellement d'un gaz neutre tel que l'argon et au moins un des précurseurs comprend de l'oxygène.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel
5 l'atmosphère du plasma réactif comprend le mélange d'un gaz neutre tel que l'argon et d'un gaz oxydant tel que l'oxygène.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel l'atmosphère du plasma réactif est constituée essentiellement de précurseurs dont au moins l'un contient de l'oxygène.

10 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de traitement thermique est mise en œuvre dans des conditions permettant l'élimination d'au moins une partie du carbone, jusqu'à l'obtention d'une couche poreuse dans lequel le taux de carbone est inférieur à 15% atomique, de préférence inférieure à 10% atomique et de manière
15 préférée inférieure à 5% atomique.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le traitement thermique de la couche est opéré par un chauffage entre 300°C et 800°C, pendant une durée inférieure à 1 heure.

10 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on utilise comme élément le silicium ou un mélange d'éléments incluant majoritairement le silicium.

11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel le traitement thermique est mis en œuvre dans des conditions permettant l'élimination d'au moins une partie du carbone et de l'hydrogène, jusqu'à l'obtention d'une
25 couche poreuse d'indice de réfraction inférieure à 1,42, de préférence inférieure à 1,40, ou même inférieur à 1,35.

12. Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11 dans lequel le ou les précurseurs sont choisis parmi les organométalliques de silicium, en particulier choisi(s) parmi les siloxanes, par exemple l'hexamethyldisiloxane

(HMDSO), ou le TDMSO (tétraméthylidisiloxane), les alkylsilanes, par exemple le diétoxymethylsilane (DEMS), $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (HMDS), $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS), $(\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)_4$, $(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2$, les alcoolates de silicium, par exemple $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS), $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (TMOS), ou encore les hydrures de silicium, en particulier SiH_4 ou
5 Si_2H_6 , ou les chlorures de silicium, en particulier SiCl_4 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.

13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12 dans lequel l'épaisseur de la couche poreuse, après traitement thermique est comprise entre 30 et 150 nm, de préférence entre 50 et 120 nm.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel on utilise
10 comme élément le titane ou un mélange d'éléments incluant majoritairement le titane.

15. procédé selon la revendication 14 dans lequel le traitement thermique est mis en œuvre dans des conditions permettant l'élimination d'au moins une partie du carbone et de l'hydrogène, jusqu'à l'obtention d'une
15 couche poreuse d'indice de réfraction inférieure à 2,30, de préférence inférieure à 2,20.

16. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15 dans lequel le ou les précurseurs du titane sont choisis parmi les organo-métalliques de titane ou les alkyl titanés et/ou les alcoolates de titane, en particulier le
20 tétraisopropylate de Ti, le di-iso-propoxy di-acétylacétonate de titane et le tétra-octylène glycolate de titane, l'acétylacétonate de titane, le méthylacétoacétate de titane, l'éthylacétoacétate de titane.

17. Procédé selon l'une des revendications 14 à 16 dans lequel la couche poreuse présente une activité photocatalytique du type antisalissure.

25 18. Vitrage comprenant un revêtement constitué par au moins une couche d'un matériau poreux susceptible d'être obtenu par l'une des revendications 1 à 17.

19. Vitrage comprenant un revêtement constitué par au moins une couche d'un matériau poreux constitué essentiellement de silicium, d'oxygène

et éventuellement de carbone et d'hydrogène résiduels, d'indice de réfraction inférieure à 1,40, susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une des revendications 10 à 13.

20. Vitrage comprenant un revêtement constitué par au moins une
5 couche d' un matériau poreux constitué essentiellement de titane, d'oxygène et éventuellement de carbone et d'hydrogène résiduels, susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une des revendications 14 à 17.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C17/245 C03C17/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 679 291 A1 (INTERPANE ENTW & BERATUNGSGES [DE]) 12 July 2006 (2006-07-12) paragraph [0030]; claims 1, 10, 18, 19 -----	1-20
A	E. KOEP, M. VARELA, J. R. MORANTE: "Nanoporous films obtained by sacrificial layer pulsed laser deposition", THIN SOLID FILMS, vol. 518, 2009, pages 383-386, XP026666714, DOI: 10.1016/j.tsf.2009.07.058 abstract page 384, paragraph 7 -----	1-20
A	US 2002/164429 A1 (GAILLARD FREDERIC [FR] ET AL) 7 November 2002 (2002-11-07) paragraphs [0028], [0031], [0046] ----- -/--	1-20

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 application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 8 October 2012	Date of mailing of the international search report 15/10/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Flügel, Alexander

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051348

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/079201 A1 (RATHENOW JORG [DE] ET AL) 14 April 2005 (2005-04-14) paragraph [0048]; claims 1, 2 -----	1-20
A	US 6 054 206 A (MOUNTSIER THOMAS WELLER [US]) 25 April 2000 (2000-04-25) column 3, lines 3-19 -----	1-20
A	US 2004/115954 A1 (TODD MICHAEL A [US]) 17 June 2004 (2004-06-17) claim 1 -----	1-20
A	US 2004/235291 A1 (MANDAL ROBERT P [US]) 25 November 2004 (2004-11-25) claim 1 -----	1-20
A	US 2005/136240 A1 (MANDAL ROBERT P [US]) 23 June 2005 (2005-06-23) claim 1 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/051348

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1679291	A1	12-07-2006	DE 102005007825 A1 EP 1679291 A1	20-07-2006 12-07-2006

US 2002164429	A1	07-11-2002	NONE	

US 2005079201	A1	14-04-2005	AT 410196 T AU 2004243503 A1 BR PI0410957 A CA 2519750 A1 DE 202004009061 U1 DK 1626749 T3 EP 1626749 A2 EP 2033666 A2 ES 2315661 T3 HK 1089702 A1 JP 2007502184 A KR 20060015624 A PT 1626749 E SI 1626749 T1 US 2005079201 A1 WO 2004105826 A2	15-10-2008 09-12-2004 04-07-2006 09-12-2004 12-08-2004 09-02-2009 22-02-2006 11-03-2009 01-04-2009 26-06-2009 08-02-2007 17-02-2006 14-01-2009 30-04-2009 14-04-2005 09-12-2004

US 6054206	A	25-04-2000	US 6054206 A US 6238751 B1	25-04-2000 29-05-2001

US 2004115954	A1	17-06-2004	JP 2004193622 A US 2004115954 A1	08-07-2004 17-06-2004

US 2004235291	A1	25-11-2004	EP 1119035 A2 JP 4918190 B2 JP 2001298023 A KR 20010076345 A SG 102601 A1 TW 472322 B US 6541367 B1 US 2002142585 A1 US 2002197849 A1 US 2003211728 A1 US 2004235291 A1 US 2005136240 A1 US 2005153574 A1 US 2006226548 A1 US 2006240652 A1 US 2010081291 A1	25-07-2001 18-04-2012 26-10-2001 11-08-2001 26-03-2004 11-01-2002 01-04-2003 03-10-2002 26-12-2002 13-11-2003 25-11-2004 23-06-2005 14-07-2005 12-10-2006 26-10-2006 01-04-2010

US 2005136240	A1	23-06-2005	EP 1119035 A2 JP 4918190 B2 JP 2001298023 A KR 20010076345 A SG 102601 A1 TW 472322 B US 6541367 B1 US 2002142585 A1 US 2002197849 A1 US 2003211728 A1 US 2004235291 A1 US 2005136240 A1 US 2005153574 A1	25-07-2001 18-04-2012 26-10-2001 11-08-2001 26-03-2004 11-01-2002 01-04-2003 03-10-2002 26-12-2002 13-11-2003 25-11-2004 23-06-2005 14-07-2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/051348

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 2006226548 A1	12-10-2006
		US 2006240652 A1	26-10-2006
		US 2010081291 A1	01-04-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051348

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C17/245 C03C17/00 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03C				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	EP 1 679 291 A1 (INTERPANE ENTW & BERATUNGSGES [DE]) 12 juillet 2006 (2006-07-12) alinéa [0030]; revendications 1, 10, 18, 19	1-20		
A	----- E. KOEP, M. VARELA, J. R. MORANTE: "Nanoporous films obtained by sacrificial layer pulsed laser deposition", THIN SOLID FILMS, vol. 518, 2009, pages 383-386, XP026666714, DOI: 10.1016/j.tsf.2009.07.058 abrégé page 384, alinéa 7 ----- -/--	1-20		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 8 octobre 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 15/10/2012		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Flügel, Alexander		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051348

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2002/164429 A1 (GAILLARD FREDERIC [FR] ET AL) 7 novembre 2002 (2002-11-07) alinéas [0028], [0031], [0046] -----	1-20
A	US 2005/079201 A1 (RATHENOW JORG [DE] ET AL) 14 avril 2005 (2005-04-14) alinéa [0048]; revendications 1, 2 -----	1-20
A	US 6 054 206 A (MOUNTSIER THOMAS WELLER [US]) 25 avril 2000 (2000-04-25) colonne 3, ligne 3-19 -----	1-20
A	US 2004/115954 A1 (TODD MICHAEL A [US]) 17 juin 2004 (2004-06-17) revendication 1 -----	1-20
A	US 2004/235291 A1 (MANDAL ROBERT P [US]) 25 novembre 2004 (2004-11-25) revendication 1 -----	1-20
A	US 2005/136240 A1 (MANDAL ROBERT P [US]) 23 juin 2005 (2005-06-23) revendication 1 -----	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051348

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1679291	A1	12-07-2006	DE 102005007825 A1 EP 1679291 A1	20-07-2006 12-07-2006

US 2002164429	A1	07-11-2002	AUCUN	

US 2005079201	A1	14-04-2005	AT 410196 T AU 2004243503 A1 BR PI0410957 A CA 2519750 A1 DE 202004009061 U1 DK 1626749 T3 EP 1626749 A2 EP 2033666 A2 ES 2315661 T3 HK 1089702 A1 JP 2007502184 A KR 20060015624 A PT 1626749 E SI 1626749 T1 US 2005079201 A1 WO 2004105826 A2	15-10-2008 09-12-2004 04-07-2006 09-12-2004 12-08-2004 09-02-2009 22-02-2006 11-03-2009 01-04-2009 26-06-2009 08-02-2007 17-02-2006 14-01-2009 30-04-2009 14-04-2005 09-12-2004

US 6054206	A	25-04-2000	US 6054206 A US 6238751 B1	25-04-2000 29-05-2001

US 2004115954	A1	17-06-2004	JP 2004193622 A US 2004115954 A1	08-07-2004 17-06-2004

US 2004235291	A1	25-11-2004	EP 1119035 A2 JP 4918190 B2 JP 2001298023 A KR 20010076345 A SG 102601 A1 TW 472322 B US 6541367 B1 US 2002142585 A1 US 2002197849 A1 US 2003211728 A1 US 2004235291 A1 US 2005136240 A1 US 2005153574 A1 US 2006226548 A1 US 2006240652 A1 US 2010081291 A1	25-07-2001 18-04-2012 26-10-2001 11-08-2001 26-03-2004 11-01-2002 01-04-2003 03-10-2002 26-12-2002 13-11-2003 25-11-2004 23-06-2005 14-07-2005 12-10-2006 26-10-2006 01-04-2010

US 2005136240	A1	23-06-2005	EP 1119035 A2 JP 4918190 B2 JP 2001298023 A KR 20010076345 A SG 102601 A1 TW 472322 B US 6541367 B1 US 2002142585 A1 US 2002197849 A1 US 2003211728 A1 US 2004235291 A1 US 2005136240 A1 US 2005153574 A1	25-07-2001 18-04-2012 26-10-2001 11-08-2001 26-03-2004 11-01-2002 01-04-2003 03-10-2002 26-12-2002 13-11-2003 25-11-2004 23-06-2005 14-07-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051348

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		US 2006226548 A1	12-10-2006
		US 2006240652 A1	26-10-2006
		US 2010081291 A1	01-04-2010
