



(43) Date de la publication internationale
23 mai 2013 (23.05.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/072623 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/34 (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/052622
- (22) Date de dépôt international :
14 novembre 2012 (14.11.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1160418 16 novembre 2011 (16.11.2011) FR
- (71) Déposant : SAINT-GOBAIN RECHERCHE [FR/FR];
18 Avenue d'Alsace, F-93300 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs : THOUMAZET, Claire; 25 rue de Cléry, F-75002 Paris (FR). MELCHER, Martin; Auf der Pief 16, 52134 Herzogenrath (DE). HUIGNARD, Arnaud; 10 rue Philippe Auguste, F-60200 Compiègne (FR). LANTE, Raphaël; Brabantstr. 10-18, 50134 Herzogenrath (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, BN, 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, PA, 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))

(54) Title : BARRIER LAYER TO SIOC ALKALI METALS

(54) Titre : COUCHE BARRIERE AUX METAUX ALCALINS A BASE DE SIOC

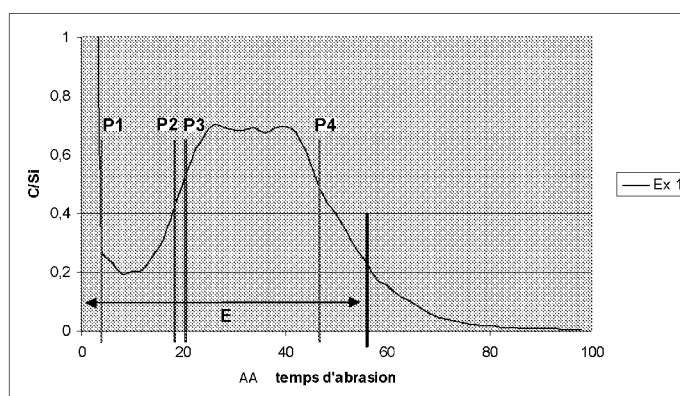


Figure 1

AA abrasion time.

(57) Abstract : The invention relates to a glazing comprising a transparent glass substrate containing ions of at least one alkali metal, and a transparent layer of silicon oxycarbide (SiO_xC_y) having total thickness E with (a) a carbon-rich deep area extending from depth P_3 to depth P_4 , where the C:Si atomic ratio is greater than or equal to 0.5, and (b) a superficial area having a low carbon content, extending from depth P_1 to depth P_2 , where the C:Si atomic ratio is lesser than or equal to 0.4, with $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$, and $(P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E$ the distance between P_1 and P_2 representing between 10 and 70% of total thickness E of the silicon oxycarbide layer and the distance between P_3 and P_4 representing between 10 and 70% of total thickness E of the silicon oxycarbide layer.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



L'invention concerne un vitrage comportant un substrat en verre transparent contenant des ions d'au moins un métal alcalin, et une couche transparente en oxycarbure de silicium (SiO_xC_y) d'une épaisseur totale E avec (a) une zone profonde riche en carbone, s'étendant d'une profondeur P_3 à une profondeur P_4 , où le rapport atomique C/Si est supérieur ou égal à 0,5, et (b) une zone superficielle pauvre en carbone, s'étendant d'une profondeur P_1 , à une profondeur P_2 , où le rapport atomique C/Si est inférieur ou égal à 0,4, avec $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$, et $(P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E$ la distance entre P_1 et P_2 représentant de 10 à 70 % de l'épaisseur totale E de la couche d'oxycarbure de silicium et la distance entre P_3 et P_4 représentant de 10 à 70 % de l'épaisseur totale E de la couche d'oxycarbure de silicium.

COUCHE BARRIERE AUX METAUX ALCALINS A BASE DE SIOC

La présente invention concerne une couche mince transparente à base d'oxycarbure de silicium formant une barrière à la diffusion d'ions
5 alcalins. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une telle couche sur un substrat en verre minéral.

Il est connu que la diffusion d'ions alcalins, en particulier d'ions sodium, depuis des substrats en verre (verre borosilicaté, verre sodocalcique) vers et dans des couches minces fonctionnelles telles que des
10 couches photocatalytiques à base de TiO_2 , des couches d'oxydes conducteurs transparents (TCO) ou des couches organiques hydrophobes, détériore les propriétés intéressantes inhérentes à ces couches fonctionnelles.

Il est également connu d'interposer entre le substrat en verre minéral
15 riche en ions alcalins et ladite couche fonctionnelle à protéger une couche mince d'un oxyde minéral en tant que barrière contre la diffusion des ions alcalins. On peut citer à titre d'exemples de tels oxydes la silice, l'alumine, la zircone, l'oxyde de zinc/étain, l'oxyde de titane et l'oxycarbure de silicium (SiOC). Les propriétés barrière aux ions alcalins de couches en oxycarbure
20 de silicium sont mentionnées par exemple dans les demandes EP 1708812, EP 1686595 et US 2003/162033.

A la connaissance de la Demanderesse il n'existe à l'heure actuelle aucune étude concernant l'influence de la teneur en carbone de couches de SiOC sur le pouvoir de blocage ou de capture des ions alcalins. Dans le
25 cadre de ses études visant à optimiser des sous-couches en oxycarbure de silicium en vue de leur fonctionnalisation ultérieure par des agents hydrophobes, la Demanderesse a constaté que les couches d'oxycarbure de silicium les plus riches en carbone présentaient les meilleures propriétés de barrière aux ions alcalins et étaient également d'excellentes couches
30 d'accrochage pour les agents fonctionnels hydrophobes.

L'augmentation de la teneur en carbone des couches minces en oxycarbure de silicium se traduisait toutefois par l'apparition indésirable

d'une coloration jaune des vitrages. Une telle coloration est gênante d'un point de vue esthétique en particulier dans le domaine des vitrages automobiles et des vitrages pour l'habitat. Elle est encore plus difficilement acceptable dans le domaine des cellules photovoltaïques où elle réduit de
5 façon significative le rendement énergétique en filtrant les composantes bleue et verte de la lumière visible.

La présente invention est basée sur la découverte qu'il était possible de réduire de façon significative la teinte jaune de couches minces en oxycarbure de sodium riches en carbone en déposant directement sur ces
10 couches, soit une couche mince de silice (SiO_2) essentiellement exempte de carbone soit une couche d'oxycarbure de sodium significativement plus pauvre en carbone que la couche sous-jacente.

La présente invention concerne donc un substrat en verre contenant des ions de métaux alcalins, et qui est pourvu d'une première couche mince
15 transparente d'oxycarbure de silicium riche en carbone et d'une deuxième couche mince transparente, déposée directement sur la première couche et qui est significativement moins riche en carbone que la première couche, voire essentiellement exempte de carbone.

Comme il est toutefois souvent impossible de déterminer dans le
20 produit final la limite entre la couche de SiOC riche en carbone et la couche pauvre en carbone ou exempte de carbone, ces deux couches sont définies dans la présente demande comme une couche unique avec une zone profonde riche en carbone (correspondant à la première couche mentionnée ci-dessus) et une zone superficielle pauvre en carbone ou exempte de
25 carbone (correspondant à la deuxième couche mentionnée ci-dessus).

La présente invention a par conséquent pour objet un vitrage comportant un substrat en verre transparent contenant des ions d'au moins un métal alcalin, et une couche transparente en oxycarbure de silicium (SiO_xC_y) d'une épaisseur totale E avec

30 - une zone profonde riche en carbone s'étendant d'une profondeur P_3 à une profondeur P_4 , où le rapport atomique C/Si est supérieur ou égal à 0,5, et

- une zone superficielle pauvre en carbone s'étendant d'une profondeur P_1 à une profondeur P_2 où le rapport atomique C/Si est inférieur ou égal à 0,4,

avec $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$, et $(P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E$

5 la distance entre P_1 et P_2 représentant de 10 à 70 %, de préférence de 15 à 50 % et en particulier de 25 à 40%, de l'épaisseur totale E de la couche d'oxycarbure de silicium ($0,1 \leq (P_2 - P_1)/E \leq 0,7$) et

la distance entre P_3 et P_4 représentant de 10 à 70 %, de préférence de 25 à 60 %, en particulier de 35 à 50 %, de l'épaisseur totale E de la couche
10 d'oxycarbure de silicium ($0,1 \leq (P_4 - P_3)/E \leq 0,7$).

La somme de la distance entre P_1 et P_2 et de la distance entre P_3 et P_4 est bien entendu toujours inférieure à l'épaisseur globale E de la couche d'oxycarbure de silicium car il existe entre P_2 et P_3 une zone où le rapport C/Si est intermédiaire entre 0,4 et 0,5, et au-delà de P_4 une zone où le
15 rapport C/Si est inférieur à 0,5. Par ailleurs, la zone la plus superficielle, située à une profondeur inférieure à P_1 , présente généralement un rapport C/Si extrêmement élevé dû à la présence de CO_2 provenant de l'atmosphère ou de polluants organiques adsorbés à la surface.

La couche d'oxycarbure de silicium du vitrage de la présente
20 invention est une couche dense, non poreuse, ayant un indice de réfraction compris entre 1,45 et 1,9.

Son épaisseur totale E est de préférence comprise entre 10 et 200 nm, plus préférentiellement entre 20 et 100 nm, et en particulier entre 40 et 70 nm.

25 Les méthodes absolues permettant de déterminer la valeur de l'épaisseur totale de la couche d'oxycarbure de silicium sont la réflectométrie à rayons X et la microscopie électronique par transmission (MET).

Sur les figures en annexe, cette épaisseur totale de la couche SiO_xC_y est systématiquement indiquée par une flèche. Sur ces figures, et en
30 particulier en vue de la détermination du rapport $(P_2 - P_1)/E$ et $(P_4 - P_3)/E$, elle est déterminée non pas par une des méthodes absolues mentionnée ci-avant, mais par spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS,

secondary ion mass spectroscopy) qui permet d'obtenir la variation de la teneur en silice (SiO_2) en fonction du temps d'analyse, et donc de la profondeur de l'échantillon analysé.

On définit dans la présente invention l'interface entre le substrat et la couche d'oxycarbure de silicium comme étant la profondeur où la concentration en silice est exactement intermédiaire entre celle du substrat en verre et celle au minimum local à proximité de l'interface. La détermination de cette profondeur correspondant à l'épaisseur totale E de la couche est illustrée à la figure 2 qui montre la variation de la teneur en silice (SiO_2) de l'échantillon de la figure 1. La teneur en silice du substrat en verre minéral est égale à $\text{SiO}_{2\text{S}}$, celle correspondant au minimum local à proximité de l'interface est égale à $\text{SiO}_{2\text{M}}$. L'interface entre le substrat en verre et la couche déposée par CVD est définie comme étant située à la profondeur où la teneur en silice ($\text{SiO}_{2\text{intermédiaire}}$) est à égale distance entre $\text{SiO}_{2\text{S}}$ et $\text{SiO}_{2\text{M}}$. Cette profondeur E correspondant à $\text{SiO}_{2\text{intermédiaire}}$ a été rapportée sur la figure 1.

La teneur en carbone de la couche d'oxycarbure de silicium est également déterminée par SIMS. Elle est exprimée dans la présente demande au moyen du rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'atomes de silicium (rapport atomique C/Si).

La figure 1 montre, à titre d'exemple, le rapport C/Si en fonction du temps d'abrasion (pendant l'analyse SIMS) d'un échantillon selon l'invention. De manière connue, le temps d'abrasion (indiqué en abscisse) est proportionnel à la profondeur analysée, le facteur de proportionnalité dépendant des conditions expérimentales et de la nature et des propriétés de l'échantillon. On observe sur cette figure que le rapport C/Si est très élevée en surface, en raison d'éventuels polluants carbonés et/ou de CO_2 adsorbé provenant de l'atmosphère. Dans les couches peu profondes, entre P_1 et P_2 , il est relativement faible (de l'ordre de 0,2), augmente ensuite avec la profondeur pour dépasser la valeur de 0,4 à une profondeur P_2 , puis la valeur de 0,5 à partir d'une profondeur P_3 . Il reste supérieur à cette valeur jusqu'à une profondeur P_4 et tend ensuite vers zéro lorsqu'on arrive dans le substrat en verre.

Comme déjà expliqué en introduction, la présente invention est

basée sur la découverte que la teinte jaune de couches minces en oxycarbure de silicium riches en carbone peut être atténuée, voire supprimée, par le dépôt d'une mince couche de silice ou d'oxycarbure de silicium pauvre en carbone.

5 Dans la présente demande cette teinte jaune est quantifiée de façon connue à l'aide du système colorimétrique CIE $L^*a^*b^*$ (ci-après CIELab) à partir de mesures faites sur le vitrage, après dépôt des couches. Le système CIELab définit un espace colorimétrique en forme de sphère avec un axe L^* caractérisant la clarté, un axe a^* rouge/vert et un axe b^* 10 bleu/jaune. Une valeur a^* supérieure à 0 correspond à des teintes avec une composante rouge, une valeur a^* négative à des teintes avec une composante verte, une valeur b^* positive à des teintes avec une composante jaune et une valeur b^* négative à des teintes avec une composante bleue.

De manière générale, on recherchera à obtenir des couches de 15 teinte grise ou incolore, présentant des valeurs a^* et b^* faibles, c'est-à-dire proches de zéro.

Les vitrages de la présente invention ont de préférence une valeur b^* (CIELab, illuminant D65) comprise entre -2 et +3, en particulier entre -1,5 et +2,0 ; et une valeur a^* (CIELab, illuminant D65) comprise entre -2 et +2, 20 en particulier entre -1,5 et +1,5. Ces valeurs s'entendent pour des vitrages avec des couches déposées sur un substrat transparent incolore en verre *float* clair commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la dénomination commerciale SGG Planilux®.

La présente invention a également pour objet un procédé de 25 fabrication des vitrages décrits ci-dessus.

Ce procédé comprend essentiellement les deux étapes successives suivantes :

(a) une première étape de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) d'une couche d'oxycarbure de silicium riche en carbone, sur au moins une 30 partie de la surface d'un substrat en verre minéral par mise en contact de ladite surface, avec un flux de gaz contenant de l'éthylène (C_2H_4), du silane (SiH_4), du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'azote (N_2), à une température comprise entre 600 °C et 680 °C, le rapport volumique d'éthylène/silane (C_2H_4/SiH_4) au cours de l'étape (a) étant inférieur ou égal à 3,3,

(b1) une deuxième étape de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) d'une couche d'oxycarbure de silicium pauvre en carbone sur la couche riche en carbone obtenue à l'étape (a), avec un flux de gaz contenant de l'éthylène (C_2H_4), du silane (SiH_4), du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'azote (N_2), à une température comprise entre 600 °C et 680 °C, le rapport volumique d'éthylène/silane (C_2H_4/SiH_4) au cours de l'étape (b1) étant supérieur à 3,4, ou

(b2) une deuxième étape de dépôt d'une couche de silice (SiO_2) par CVD, PECVD ou pulvérisation cathodique magnétron, sur la couche riche en carbone obtenue à l'étape (a).

La première étape (étape (a)) est de préférence mise en œuvre sur du verre *float* à l'intérieur du four sur bain d'étain ou immédiatement après la sortie du four. Un mode de réalisation particulièrement avantageux consiste à effectuer le dépôt par CVD à l'intérieur du four, où il est relativement facile de créer une atmosphère confinée indispensable à un contrôle satisfaisant de la composition chimique du mélange réactif et de la couche déposée.

Les températures de dépôt indiquées ci-dessus sont les températures du bain d'étain mesurées à proximité immédiate (moins de 20 cm) de la buse par laquelle arrivent les réactifs gazeux.

Lorsque les deux couches (étape (a) et (b1)) sont déposées par CVD, deux buses sont disposées parallèlement l'une à l'autre, à une distance généralement comprise entre 2 et 5 m, celle en amont dans la direction de défilement du ruban formant la couche/zone la plus profonde et celle en aval formant la couche/zone la moins profonde.

Chacune des buses couvre de préférence toute la largeur du ruban de verre.

Il est important de noter que, bien que le procédé comporte deux étapes de formation d'une couche d'oxycarbure de silicium, ces « couches » sont impossibles à distinguer l'une de l'autre dans le produit final où elles correspondent à des zones riches et pauvres en carbone de l'unique couche d'oxycarbure de silicium.

Le dépôt de couches minces d'oxycarbure de silicium par CVD est connu et l'homme du métier saura ajuster les débits des gaz réactifs en fonction de la vitesse de défilement du verre, des températures du four, et

de l'épaisseur des couches qu'il souhaite obtenir. Dans la présente invention, les conditions expérimentales de l'étape (a) et éventuellement (b1) sont ajustées de préférence de manière à ce que l'épaisseur de la couche de SiO_xC_y déposée soit, après l'étape (b1) comprise entre 10 et 200 nm, en particulier entre 20 et 100 nm et de manière particulièrement préférée entre 40 et 70 nm. Ces fourchettes d'épaisseur totale sont également préférées lorsqu'on dépose au dessous de la zone SiO_xC_y riche en carbone une couche de silice par une méthode autre que le CVD.

Le rapport volumique éthylène/silane ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) au cours de l'étape (a) est de préférence compris entre 1 et 3,3 en particulier entre 1,5 et 3,3. Le rapport du gaz oxydant (CO_2) au silane (SiH_4) est généralement compris entre 1 et 50, de préférence entre 1,5 et 10 et en particulier entre 2 et 6.

Pour le dépôt de la couche d'oxycarbure de silicium pauvre en carbone (étape (b1)) le rapport volumique éthylène/silane ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) est de préférence compris entre 3,5 et 6, en particulier entre 3,7 et 5,5.

La CVD de la couche de silice (étape (b2)) se fait classiquement en utilisant du tétraéthoxysilane comme précurseur.

Le procédé de fabrication des vitrages de la présente invention, comporte, de préférence, en outre après l'étape (b1) ou (b2) une troisième étape (étape (c)) de recuit et/ou mise en forme du substrat portant la couche d'oxycarbure de silicium. Au cours de cette étape (c) le substrat est porté à une température comprise entre 580 °C et 700 °C, de préférence entre 600 °C et 680 °C.

Exemples

On prépare un vitrage selon l'invention par CVD (C_2H_2 , SiH_4 , CO_2 , N_2) avec deux buses CVD parallèles d'une largeur de 3,3 m chacune, sur un substrat en verre *float* clair (Planilux®) respectivement à une température de 648 °C et 638 °C (température du bain d'étain à proximité immédiate de la buse) ; la largeur du ruban est de 3,6 m, son épaisseur de 2,5 mm et sa vitesse de défilement de 15 m/min. Les deux buses sont à l'intérieur du four de fabrication du verre, à une distance de 3 m l'une de l'autre.

La première buse en amont délivre le mélange de gaz réactifs suivant :

SiH_4 : 14 nL/min, CO_2 : 30 nL/min, C_2H_4 : 39 nL/min (dans diluant N_2)
(rapport volumique $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4 = 2,79$)

5 La deuxième buse, en aval de la première, délivre le mélange de gaz réactifs suivant :

SiH_4 : 14 nL/min, CO_2 : 30 nL/min, C_2H_4 : 52 nL/min (dans diluant N_2)
(rapport volumique $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4 = 3,71$)

10 On fabrique dans les mêmes conditions expérimentales un vitrage comparatif. Cet exemple comparatif se distingue simplement de l'exemple selon l'invention par le fait que la deuxième buse délivre un mélange de gaz identique à celui de la deuxième buse, à savoir le mélange suivant :

SiH_4 : 14 nL/min, CO_2 : 30 nL/min, C_2H_4 : 39 nL/min (dans diluant N_2)
15 (rapport volumique $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4 = 2,79$).

L'ensemble des vitrages sont soumis à une étape de recuit à une température de 640 °C pendant 8 minutes.

20 La figure 1 montre le spectre SIMS du vitrage selon l'invention où le rapport $(\text{P}_2-\text{P}_1)/\text{E}$ est égal à environ 29 % et le rapport $(\text{P}_4-\text{P}_3)/\text{E}$ égal à environ 46 %.

La figure 3 montre le spectre SIMS de l'exemple comparatif. La
25 couche d'oxycarbure de silicium de cet échantillon présente une teneur élevée en carbone ($\text{C}/\text{Si} > 0,4$) à la fois dans la zone superficielle et dans la zone plus profonde. Il est impossible de déterminer les valeurs de P_1 , P_2 et P_3 .

Le tableau 1 présente les valeurs des paramètres a^* et b^* (CIELab)
30 des vitrages obtenus selon l'exemple et l'exemple comparatif.

On peut constater que l'échantillon de l'exemple comparatif dépourvue d'une couche superficielle exempte de carbone ou pauvre en carbone présente une teinte jaune ($b^* = 3,52$) assez importante. Cette valeur est significativement réduite pour l'exemple selon l'invention ($b^* = 1,39$) par

la présence de la couche pauvre en carbone de l'exemple selon l'invention.

Tableau 1

	Exemple selon l'invention	Exemple comparatif
Transmission lumineuse	82,08 %	78,57 %
a*	-0,95	-1,09
b*	1,39	3,52
Epaisseur totale déterminée par MET	60,8 nm	54 nm

REVENDICATIONS

1. Vitrage comportant un substrat en verre transparent contenant des
5 ions d'au moins un métal alcalin, et une couche transparente en oxycarbure
de silicium (SiO_xC_y) d'une épaisseur totale E avec

(a) une zone profonde riche en carbone, s'étendant d'une profondeur
 P_3 à une profondeur P_4 , où le rapport atomique C/Si est supérieur
ou égal à 0,5, et

10 (b) une zone superficielle pauvre en carbone, s'étendant d'une
profondeur P_1 à une profondeur P_2 , où le rapport atomique C/Si
est inférieur ou égal à 0,4,

avec $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$, et $(P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E$

la distance entre P_1 et P_2 représentant de 10 à 70 % de l'épaisseur totale E
15 de la couche d'oxycarbure de silicium et

la distance entre P_3 et P_4 représentant de 10 à 70 % de l'épaisseur totale E
de la couche d'oxycarbure de silicium.

2. Vitrage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que
l'épaisseur totale E de la couche de SiO_xC est comprise entre 10 et 200 nm,
20 de préférence entre 20 et 100 nm, en particulier entre 40 et 70 nm.

3. Vitrage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la
couche transparente en oxycarbure de silicium est une couche non poreuse
ayant un indice de réfraction compris entre 1,45 et 1,9.

4. Vitrage selon l'une quelconque des revendications précédentes,
25 caractérisé par le fait qu'il présente une valeur b^* (CIELab) comprise entre -
2 et +3, en particulier entre -1,5 et +2,0.

5. Procédé de fabrication d'un vitrage selon l'une quelconque des
revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend :

(a) une première étape de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
30 d'une couche d'oxycarbure de silicium riche en carbone, sur au moins une
partie de la surface d'un substrat en verre minéral, par mise en contact de
ladite surface avec un flux de gaz contenant de l'éthylène (C_2H_4), du silane

(SiH₄), du dioxyde de carbone (CO₂) et de l'azote (N₂), à une température comprise entre 600 °C et 680 °C, le rapport volumique d'éthylène/silane (C₂H₄/SiH₄) au cours de l'étape (a) étant inférieur ou égal à 3,3,

5 (b1) une deuxième étape de CVD d'une couche d'oxycarbure de silicium pauvre en carbone sur la couche riche en carbone obtenue à l'étape (a), avec un flux de gaz contenant de l'éthylène (C₂H₄), du silane (SiH₄), du dioxyde de carbone (CO₂) et de l'azote (N₂), à une température comprise entre 600 °C et 680 °C, le rapport volumique d'éthylène/silane (C₂H₄/SiH₄) au cours de l'étape (b1) étant supérieur à 3,4, ou

10 (b2) une deuxième étape de dépôt d'une couche de silice (SiO₂) par CVD, CVD assisté par plasma (PECVD) ou pulvérisation cathodique magnétron, sur la couche riche en carbone obtenue à l'étape (a).

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait qu'il comprend en outre une étape de recuit et/ou de mise en forme à une
15 température comprise entre 580 °C et 700 °C, de préférence entre 600 °C et 680 °C.

1/2

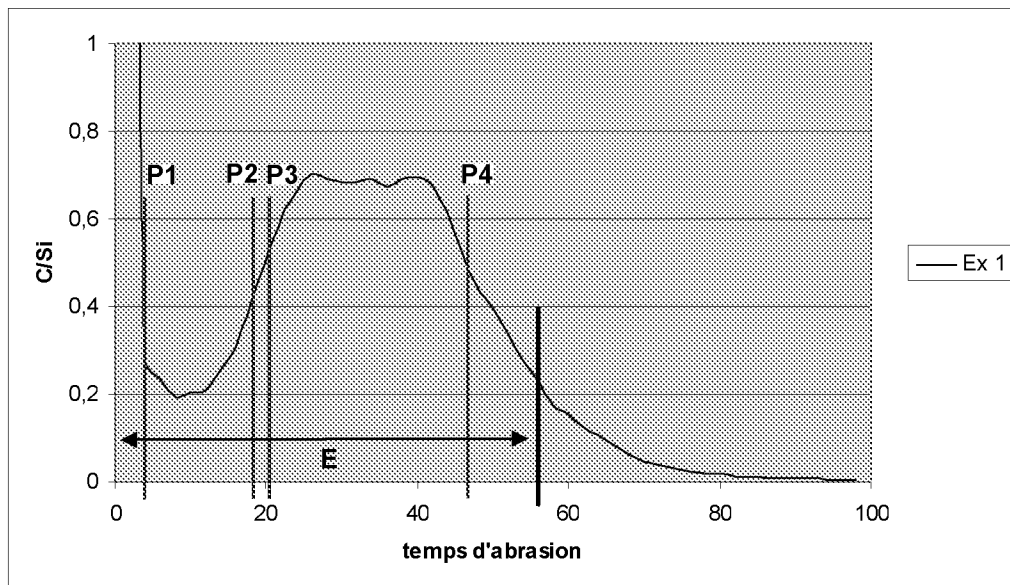


Figure 1

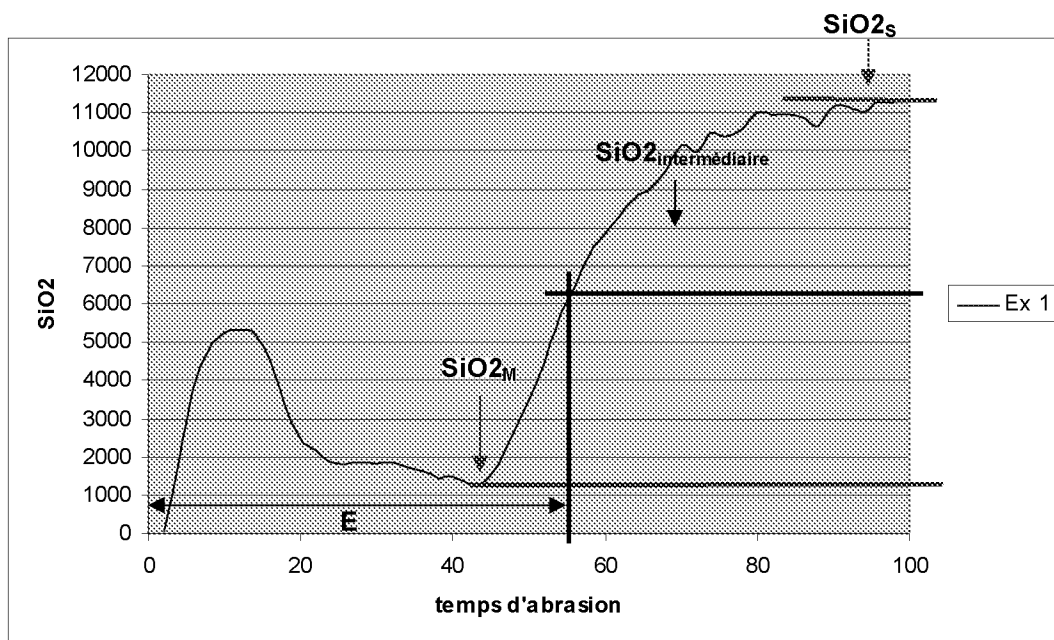


Figure 2

2/2

5

10

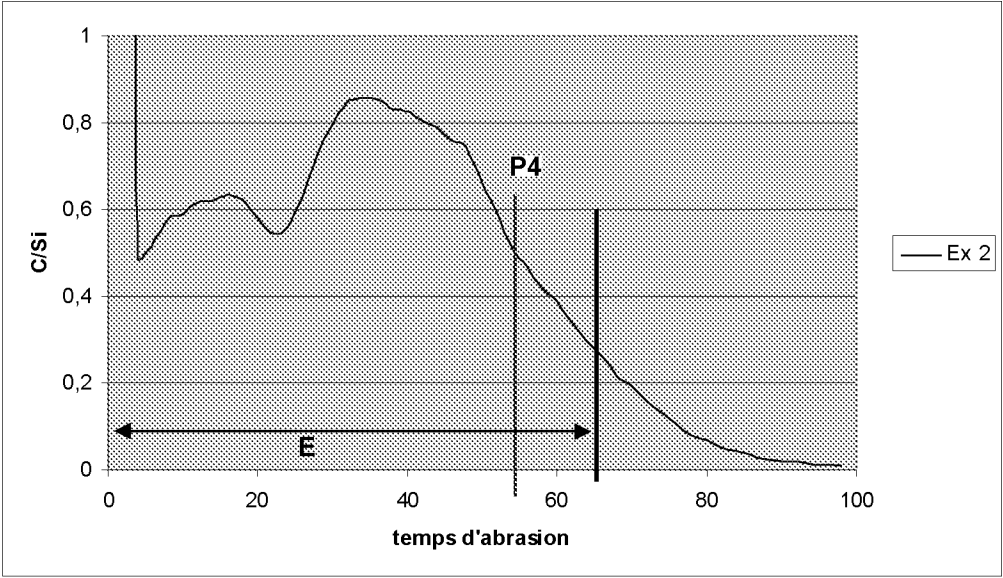


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/052622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C17/34 C23C16/40
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 C23C

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.
A	WO 2011/101572 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; AUVRAY STEPHANE [FR]; BRIQUET CLEMENT [FR]; KUHN BE) 25 August 2011 (2011-08-25) abstract page 5, line 18 - line 32 * exemple comparatif 1*; example 3 claim 1	1-6
A	EP 0 518 755 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 16 December 1992 (1992-12-16) abstract page 5; table ----- -/--	1-6



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

21 December 2012

Date of mailing of the international search report

16/01/2013

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

Picard, Sybille

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/052622

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RYAN JOSEPH ET AL: "Synthesis and characterization of inorganic silicon oxycarbide glass thin films by reactive rf-magnetron sputtering", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART A, AVS /AIP, MELVILLE, NY., US, vol. 25, no. 1, 3 January 2007 (2007-01-03), pages 153-159, XP012102547, ISSN: 0734-2101, DOI: 10.1116/1.2404688 abstract paragraph [0011] figure 1 -----	1-6
A	US 2003/162033 A1 (JOHNSON HERB [US] ET AL) 28 August 2003 (2003-08-28) abstract paragraph [0026] paragraph [0043] - paragraph [0044] -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/052622

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011101572 A1	25-08-2011	CN 102803173 A	28-11-2012
		EP 2539292 A1	02-01-2013
		FR 2956659 A1	26-08-2011
		WO 2011101572 A1	25-08-2011

EP 0518755 A1	16-12-1992	CA 2071147 A1	15-12-1992
		DE 69228573 D1	15-04-1999
		DE 69228573 T2	11-11-1999
		EP 0518755 A1	16-12-1992
		ES 2131522 T3	01-08-1999
		FR 2677639 A1	18-12-1992
		JP 3280069 B2	30-04-2002
		JP 5208849 A	20-08-1993
		US 5304394 A	19-04-1994

US 2003162033 A1	28-08-2003	AU 2003230554 A1	09-09-2003
		US 2003162033 A1	28-08-2003
		WO 03072849 A1	04-09-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052622

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C03C17/34 C23C16/40
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 C23C

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
A	WO 2011/101572 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; AUVRAY STEPHANE [FR]; BRIQUET CLEMENT [FR]; KUHN BE) 25 août 2011 (2011-08-25) abrégé page 5, ligne 18 - ligne 32 * exemple comparatif 1*; exemple 3 revendication 1	1-6
A	EP 0 518 755 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 16 décembre 1992 (1992-12-16) abrégé page 5; tableau ----- -/-	1-6



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 décembre 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/01/2013

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

Picard, Sybille

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	<p>RYAN JOSEPH ET AL: "Synthesis and characterization of inorganic silicon oxycarbide glass thin films by reactive rf-magnetron sputtering", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART A, AVS /AIP, MELVILLE, NY., US, vol. 25, no. 1, 3 janvier 2007 (2007-01-03), pages 153-159, XP012102547, ISSN: 0734-2101, DOI: 10.1116/1.2404688 abrégé alinéa [0011] figure 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-6
A	<p>US 2003/162033 A1 (JOHNSON HERB [US] ET AL) 28 août 2003 (2003-08-28) abrégé alinéa [0026] alinéa [0043] - alinéa [0044]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052622

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011101572 A1	25-08-2011	CN 102803173 A	28-11-2012
		EP 2539292 A1	02-01-2013
		FR 2956659 A1	26-08-2011
		WO 2011101572 A1	25-08-2011

EP 0518755 A1	16-12-1992	CA 2071147 A1	15-12-1992
		DE 69228573 D1	15-04-1999
		DE 69228573 T2	11-11-1999
		EP 0518755 A1	16-12-1992
		ES 2131522 T3	01-08-1999
		FR 2677639 A1	18-12-1992
		JP 3280069 B2	30-04-2002
		JP 5208849 A	20-08-1993
		US 5304394 A	19-04-1994

US 2003162033 A1	28-08-2003	AU 2003230554 A1	09-09-2003
		US 2003162033 A1	28-08-2003
		WO 03072849 A1	04-09-2003
