

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 038 596

②1 N° d'enregistrement national : **15 56476**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 03 C 17/36 (2017.01)**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② **Date de dépôt** : 08.07.15.

③③ **Priorité** :

④③ **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 13.01.17 Bulletin 17/02.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demande(s) d'extension :

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

⑦② **Inventeur(s)** : LORENZZI JEAN CARLOS et KAUFFMANN THIERRY.

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

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

⑤④ **MATERIAU MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES.**

⑤⑦ L'invention concerne un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de trois couches métalliques fonctionnelles à base d'argent et de quatre revêtements diélectriques, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques. Les épaisseurs des trois couches fonctionnelles et les épaisseurs des revêtements diélectriques sont choisies afin de conférer aux matériaux des valeurs de facteur solaire inférieures à 20 % pour une transmission lumineuse de l'ordre de 40 %.

FR 3 038 596 - A1



MATERIAU MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES

L'invention concerne un matériau, tel qu'un vitrage, comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant plusieurs couches fonctionnelles pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge. L'invention concerne également les vitrages comprenant ces matériaux ainsi que l'utilisation de tels matériaux pour fabriquer des vitrages d'isolation thermique et/ou de protection solaire.

Ces vitrages peuvent être destinés aussi bien à équiper les bâtiments que les véhicules, en vue notamment de diminuer l'effort de climatisation et/ou d'empêcher une surchauffe excessive, vitrages dits « de contrôle solaire » et/ou diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur, vitrages dits « bas émissifs » entraînée par l'importance toujours croissante des surfaces vitrées dans les bâtiments et les habitacles de véhicules.

Selon les climats des pays où sont installés ces vitrages, les performances en termes de transmission lumineuse et de facteur solaire recherchées peuvent varier dans une certaine gamme. La transmission lumineuse doit être suffisamment faible pour supprimer l'éblouissement et suffisamment élevée pour que la diminution de la quantité de lumière pénétrant à l'intérieur de l'espace délimité par ledit vitrage ne rende pas obligatoire l'utilisation de la lumière artificielle. Par exemple, dans les pays où les niveaux d'ensoleillement sont élevés, il existe une demande forte de vitrage présentant une transmission lumineuse de l'ordre de 40 % et des valeurs de facteur solaire suffisamment basses.

Des vitrages comprenant des substrats transparents revêtus d'un empilement de couches minces comprenant trois couches fonctionnelles métalliques, chacune disposée entre deux revêtements diélectriques ont été proposés afin d'améliorer la protection solaire tout en conservant une transmission lumineuse suffisante. Ces empilements sont généralement obtenus par une succession de dépôts effectués par pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique. Ces vitrages sont qualifiés de sélectifs car ils permettent :

- de diminuer la quantité d'énergie solaire pénétrant à l'intérieur des bâtiments en présentant un faible facteur solaire (FS ou g),
- de garantir une transmission lumineuse suffisante,
- de présenter une faible émissivité pour réduire la déperdition de chaleur par le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde.

Selon l'invention, on entend :

- facteur solaire « g », le rapport en pourcentage entre l'énergie totale entrant dans le local à travers le vitrage et l'énergie solaire incidente,

- sélectivité « s », le rapport entre la transmission lumineuse et le facteur solaire TL/g.

Les matériaux de l'art antérieur à base d'empilement comprenant trois couches fonctionnelle les plus sélectifs permettent d'obtenir des valeurs de facteur solaire pouvant aller jusqu'à 22 %. Cependant, cette valeur est toujours trop élevée pour
5 certains pays, où l'on recherche des valeurs de facteur solaire inférieur à 20%.

Les matériaux actuellement sur le marché ne permettent pas de combiner un facteur solaire bas, notamment inférieur à 20 %, pour une transmission lumineuse d'environ 40 %, une bonne sélectivité ($> 2,0$) ainsi qu'une faible réflexion côté extérieur.

L'objectif de l'invention est donc de développer un matériau présentant des
10 propriétés de contrôle solaire exceptionnelles et notamment des valeurs de facteur solaire inférieures à 20 % pour une transmission lumineuse de l'ordre de 40 %. Selon l'invention, on cherche donc à minimiser le facteur solaire et à augmenter la sélectivité, tout en gardant une transmission lumineuse adaptée pour permettre une bonne isolation et une bonne vision.

15 La complexité des empilements comprenant trois couches fonctionnelles à base d'argent rend difficile l'amélioration des performances thermique et des propriétés en réflexion sans nuire aux autres propriétés de l'empilement.

Le demandeur a découvert de manière surprenante qu'en optimisant les épaisseurs des trois couches fonctionnelles et les épaisseurs des revêtements
20 diélectriques, on obtient un matériau susceptible de présenter les propriétés recherchées.

La solution de l'invention représente un excellent compromis entre les performances optiques, thermiques, la transparence et l'aspect esthétique.

L'invention a pour objet un matériau comprenant un substrat transparent revêtu
25 d'un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de trois couches métalliques fonctionnelles à base d'argent dénommées en partant du substrat première, deuxième et troisième couches fonctionnelles et de quatre revêtements diélectriques dénommés en partant du substrat M1, M2, M3 et M4, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de
30 manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques, caractérisé en ce que :

- l'épaisseur de la première couche fonctionnelle est inférieure à l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle,
- l'épaisseur de la première couche fonctionnelle est inférieure à l'épaisseur de la
35 troisième couche fonctionnelle,

- le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle sur l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle est compris entre 0,90 et 1,10 en incluant ces valeurs, de préférence compris entre 0,95 et 1,05,
 - les revêtements diélectriques M1, M2, M3 et M4 ont chacun une épaisseur optique Eo1, Eo2, Eo3 et Eo4 satisfaisant la relation suivante : $Eo4 < Eo1 < Eo2 < Eo3$,
 - l'épaisseur optique Eo1 du revêtement diélectrique M1 est supérieure à 80 nm,
 - l'épaisseur optique Eo2 du revêtement diélectrique M2 est supérieure à 100 nm,
 - l'épaisseur optique Eo3 du revêtement diélectrique M3 est supérieure à 120 nm,
 - l'épaisseur optique Eo4 du revêtement diélectrique M4 est supérieure à 60 nm.
- 10 L'invention concerne également :
- le procédé d'obtention d'un matériau selon l'invention,
 - le vitrage comprenant au moins un matériau selon l'invention,
 - l'utilisation d'un vitrage selon l'invention en tant que vitrage de contrôle solaire pour le bâtiment ou les véhicules,
- 15 - un bâtiment ou un véhicule comprenant un vitrage selon l'invention.

En modulant les épaisseurs des couches fonctionnelles et des revêtements diélectriques, la transparence du vitrage peut être contrôlée de façon à obtenir des valeurs de transmission lumineuse TL de l'ordre de 40 %, gamme adaptée tout particulièrement pour les vitrages destinés à être utilisés dans des régions à fort ensoleillement. Mais l'avantage majeur de l'invention est que l'obtention de l'aspect visuel satisfaisant avec notamment des couleurs en réflexion extérieure particulières ainsi que des valeurs de réflexion extérieure suffisamment basses ne s'opèrent pas au détriment des performances de protection solaire. Les excellentes performances énergétiques sont maintenues sans nécessiter de modifications substantielles des autres paramètres de l'empilement tels que la nature, l'épaisseur et la séquence des couches le constituant.

20

Les caractéristiques préférées qui figurent dans la suite de la description sont applicables aussi bien au procédé selon l'invention que, le cas échéant, aux produits, c'est-à-dire aux matériaux ou aux vitrages comprenant le matériau.

30 Toutes les caractéristiques lumineuses présentées dans la description sont obtenues selon les principes et méthodes décrits dans la norme européenne EN 410 se rapportant à la détermination des caractéristiques lumineuses et solaires des vitrages utilisés dans le verre pour la construction.

De manière conventionnelle, les indices de réfraction sont mesurés à une longueur d'onde de 550 nm. Les facteurs de transmission lumineuse TL et de réflexion lumineuse RL sont mesurés sous l'illuminant D65 avec un champ de vision de 2°.

35

Sauf indication contraire, toutes les valeurs et gammes de valeurs des caractéristiques optiques et thermiques sont données pour un vitrage double constitué

d'un substrat de type verre sodo-calcique ordinaire de 6 mm portant l'empilement de couche mince, d'un espace intercalaire de 16 mm rempli d'argon à raison de 90 % et d'air à raison de 10 % et d'un autre substrat de type verre sodo-calcique, non-revêtu, d'une épaisseur de 4 mm. Le substrat revêtu est placé de sorte que l'empilement de couches minces se trouve en face 2 du vitrage. La réflexion extérieure R_{ext} est observée du côté du substrat comprenant l'empilement, tandis que la réflexion observée du côté du substrat ne comprenant pas l'empilement est désignée comme la réflexion intérieure. La transmission lumineuse (TL) des substrats de type verre sodo-calcique ordinaire, sans empilement est supérieure à 89 %, de préférence de 90 %.

10 Sauf mention contraire, les épaisseurs évoquées dans le présent document sans autres précisions sont des épaisseurs physiques, réelles ou géométriques dénommées E_p et sont exprimées en nanomètres (et non pas des épaisseurs optiques). L'épaisseur optique E_o est définie comme l'épaisseur physique de la couche considérée multipliée par son indice de réfraction à la longueur d'onde de 550 nm : $E_o = n \cdot E_p$. L'indice de
15 réfraction étant une valeur adimensionnelle, on peut considérer que l'unité de l'épaisseur optique est celle choisie pour l'épaisseur physique.

Si un revêtement diélectrique est composé de plusieurs couches diélectriques, l'épaisseur optique du revêtement diélectrique correspond à la somme des épaisseurs optiques des différentes couches diélectriques constituant le revêtement diélectrique.

20 Dans toute la description le substrat selon l'invention est considéré posé horizontalement. L'empilement de couches minces est déposé au-dessus du substrat. Le sens des expressions « au-dessus » et « en-dessous » et « inférieur » et « supérieur » est à considérer par rapport à cette orientation. A défaut de stipulation spécifique, les expressions « au-dessus » et « en-dessous » ne signifient pas
25 nécessairement que deux couches et/ou revêtements sont disposés au contact l'un de l'autre. Lorsqu'il est précisé qu'une couche est déposée « au contact » d'une autre couche ou d'un revêtement, cela signifie qu'il ne peut y avoir une (ou plusieurs) couche(s) intercalée(s) entre ces deux couches (ou couche et revêtement).

Au sens de la présente invention, les qualifications « première », « deuxième »,
30 « troisième » et « quatrième » pour les couches fonctionnelles ou les revêtements diélectriques sont définies en partant du substrat porteur de l'empilement et en se référant aux couches ou revêtements de même fonction. Par exemple, la couche fonctionnelle la plus proche du substrat est la première couche fonctionnelle, la suivante en s'éloignant du substrat est la deuxième couche fonctionnelle, etc.

35 De préférence, l'empilement est déposé par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique (procédé magnétron). Selon ce mode de réalisation avantageux, toutes les couches de l'empilement sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique.

L'invention concerne également le procédé d'obtention d'un matériau selon l'invention, dans lequel on dépose les couches de l'empilement par pulvérisation cathodique magnétron.

5 Les couches fonctionnelles métalliques à base d'argent comprennent au moins 95,0 %, de préférence au moins 96,5 % et mieux au moins 98,0 % en masse d'argent par rapport à la masse de la couche fonctionnelle. De préférence, la couche métallique fonctionnelle à base d'argent comprend moins de 1,0 % en masse de métaux autres que de l'argent par rapport à la masse de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

10 Selon des modes de réalisation avantageux de l'invention, les couches métalliques fonctionnelles satisfont une ou plusieurs des conditions suivantes :

- les trois couches métalliques fonctionnelles correspondent à la première, à la deuxième et à la troisième couche fonctionnelle métallique définies en partant du substrat,
- le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle sur 15 l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle est compris entre 0,90 et 1,10 en incluant ces valeurs, de préférence 0,95 et 1,05, et/ou
- l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle est, par ordre de préférence croissant, comprise entre 6 et 12 nm, entre 7 et 11 nm, entre 8 et 10 nm, et/ou
- 20 - l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle est supérieure à 15 nm, et/ou
- l'épaisseur de la seconde couche métallique fonctionnelle est, par ordre de préférence croissant, comprise entre 15 et 20 nm, entre 16 et 18 nm, et/ou
- l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle est, par ordre de préférence croissant, comprise entre 15 et 20 nm, entre 16 et 18 nm.

25 Ces plages d'épaisseur pour les couches métalliques fonctionnelles sont les plages pour lesquelles les meilleurs résultats sont obtenus pour une transmission lumineuse en double vitrage d'environ 40 %, une réflexion lumineuse et un facteur solaire bas. On obtient ainsi une sélectivité élevée et des couleurs en réflexion de l'extérieur neutre.

30 L'empilement peut comprendre en outre au moins une couche de blocage située au contact d'une couche fonctionnelle.

Les couches de blocage ont traditionnellement pour fonction de protéger les couches fonctionnelles d'une éventuelle dégradation lors du dépôt du revêtement diélectrique supérieur et lors d'un éventuel traitement thermique à haute température, du 35 type recuit, bombage et/ou trempe.

Les couches de blocage sont choisies parmi les couches métalliques à base d'un métal ou d'un alliage métallique, les couches de nitrure métallique, les couches d'oxyde métallique et les couches d'oxynitrure métallique d'un ou plusieurs éléments choisis

parmi le titane, le nickel, le chrome et le niobium telles que Ti, TiN, TiOx, Nb, NbN, Ni, NiN, Cr, CrN, NiCr, NiCrN. Lorsque ces couches de blocage sont déposées sous forme métallique, nitrurée ou oxynitrurée, ces couches peuvent subir une oxydation partielle ou totale selon leur épaisseur et la nature des couches qui les entourent, par exemple, au moment du dépôt de la couche suivante ou par oxydation au contact de la couche sous-jacente.

Selon des modes de réalisation avantageux de l'invention, la ou les couches de blocage satisfont une ou plusieurs des conditions suivantes :

- chaque couche métallique fonctionnelle est au contact d'au moins une couche de blocage choisie parmi une sous-couche de blocage et une surcouche de blocage, et/ou
- chaque couche métallique fonctionnelle est au contact d'une sous-couche de blocage et d'une surcouche de blocage, et/ou
- l'épaisseur de chaque couche de blocage est d'au moins 0,1 nm, de préférence comprise entre 0,5 et 2,0 nm, et/ou
- l'épaisseur totale de toutes les couches de blocage au contact des couches fonctionnelles est comprise entre 3 et 8 nm en incluant ces valeurs, de préférence entre 4 et 7 nm, voire 5 et 6 nm.

Selon des modes de réalisation avantageux de l'invention, les revêtements diélectriques satisfont une ou plusieurs des conditions suivantes en termes d'épaisseurs :

- l'épaisseur optique du premier revêtement diélectrique M1 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 80 à 140 nm, de 90 à 130 nm, de 95 à 125 nm, et/ou
- l'épaisseur physique du premier revêtement diélectrique M1 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 30 à 80 nm, de 40 à 70 nm, de 45 à 65 nm, et/ou
- l'épaisseur optique du deuxième revêtement diélectrique M2 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 100 à 170 nm, de 130 à 160 nm, de 140 à 150 nm, et/ou
- l'épaisseur physique du deuxième revêtement diélectrique M2 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 40 à 100 nm, de 50 à 80 nm, de 65 à 75 nm, et/ou
- l'épaisseur optique du troisième revêtement diélectrique M3 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 120 à 240 nm, de 140 à 220 nm, de 155 à 210 nm, de 180 à 200 nm, et/ou
- l'épaisseur physique du troisième revêtement diélectrique M3 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 60 à 120 nm, de 80 à 110 nm, de 90 à 100 nm, et/ou

- 7 -

- l'épaisseur optique du quatrième revêtement diélectrique M4 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 60 à 120 nm, de 70 à 110 nm, de 80 à 100 nm, et/ou
- l'épaisseur physique du quatrième revêtement diélectrique M4 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 20 à 60 nm, de 30 à 55 nm, de 40 à 50 nm.

Selon des modes de réalisation avantageux de l'invention, les revêtements diélectriques satisfont une ou plusieurs des conditions suivantes :

- les revêtements diélectriques comprennent au moins une couche diélectrique à base d'oxyde ou de nitrure d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le silicium, le titane, le zirconium, l'aluminium, l'étain, le zinc, et/ou
- au moins un revêtement diélectrique comporte au moins une couche diélectrique à fonction barrière, et/ou
- chaque revêtement diélectrique comporte au moins une couche diélectrique à fonction barrière, et/ou
- les couches diélectriques à fonction barrière à base de composés de silicium et/ou d'aluminium choisis parmi les oxydes tels que SiO_2 et Al_2O_3 , les nitrures de silicium Si_3N_4 et AlN et les oxynitrures SiO_xN_y et AlO_xN_y . et/ou
- les couches diélectriques à fonction barrière sont à base de composés de silicium et/ou d'aluminium comprennent éventuellement au moins un autre élément, comme l'aluminium, le hafnium et le zirconium, et/ou
- au moins un revêtement diélectrique comprend au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante, et/ou
- chaque revêtement diélectrique comprend au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante, et/ou
- les couches diélectriques à fonction stabilisante sont de préférence à base d'oxyde choisi parmi l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zirconium ou un mélange d'au moins deux d'entre eux,
- les couches diélectriques à fonction stabilisante sont de préférence à base d'oxyde cristallisé, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium, et/ou
- chaque couche fonctionnelle est au-dessus d'un revêtement diélectrique dont la couche supérieure est une couche diélectrique à fonction stabilisante, de préférence à base d'oxyde de zinc et/ou en-dessous d'un revêtement diélectrique dont la couche inférieure est une couche diélectrique à fonction stabilisante, de préférence à base d'oxyde de zinc,
- au moins un revêtement diélectrique situé en dessous d'une couche métallique fonctionnelle comporte au moins une couche diélectrique à fonction de lissage, et/ou

- chaque revêtement diélectrique situé en dessous d'une couche métallique fonctionnelle comporte au moins une couche diélectrique à fonction de lissage, et/ou
- les couches diélectriques à fonction de lissage sont de préférence à base d'oxyde mixte d'au moins deux métaux choisis parmi Sn, Zn, In, Ga, et/ou
- 5 - les couches diélectriques à fonction de lissage sont de préférence des couches d'oxyde mixte de zinc et d'étain éventuellement dopées.

De préférence, chaque revêtement diélectrique est constitué uniquement d'une ou de plusieurs couches diélectriques. De préférence, il n'y a donc pas de couche absorbante dans les revêtements diélectriques afin de ne pas diminuer la transmission
10 lumineuse.

Les empilements de l'invention peuvent comprendre des couches diélectriques à fonction barrière. On entend par couches diélectriques à fonction barrière, une couche en un matériau apte à faire barrière à la diffusion de l'oxygène et de l'eau à haute température, provenant de l'atmosphère ambiante ou du substrat transparent, vers la
15 couche fonctionnelle. Les matériaux constitutifs de la couche diélectrique à fonction barrière ne doivent donc pas subir de modification chimique ou structurelle à haute température qui entraînerait une modification de leurs propriétés optiques. La ou les couches à fonction barrière sont de préférence également choisies en un matériau apte à faire barrière au matériau constitutif de la couche fonctionnelle. Les couches
20 diélectriques à fonction barrière permettent donc à l'empilement de subir sans évolution optique trop significative des traitements thermiques du type recuit, trempé ou bombage.

Les empilements de l'invention peuvent comprendre des couches diélectriques à fonction stabilisante. Au sens de l'invention, « stabilisante » signifie que l'on sélectionne la nature de la couche de façon à stabiliser l'interface entre la couche fonctionnelle et
25 cette couche. Cette stabilisation conduit à renforcer l'adhérence de la couche fonctionnelle aux couches qui l'entourent, et de fait elle va s'opposer à la migration de son matériau constitutif.

La ou les couches diélectriques à fonction stabilisante peuvent se trouver directement au contact d'une couche fonctionnelle ou séparées par une couche de
30 blocage.

De préférence, la dernière couche diélectrique de chaque revêtement diélectrique situé en-dessous d'une couche fonctionnelle est une couche diélectrique à fonction stabilisante. En effet, il est avantageux d'avoir une couche à fonction stabilisante, par exemple, à base d'oxyde de zinc en-dessous d'une couche fonctionnelle, car elle facilite
35 l'adhésion et la cristallisation de la couche fonctionnelle à base d'argent et augmente sa qualité et sa stabilité à haute température.

Il est également avantageux d'avoir une couche fonction stabilisante, par exemple, à base d'oxyde de zinc au-dessus d'une couche fonctionnelle, pour en augmenter

l'adhésion et s'opposer de manière optimale à la diffusion du côté de l'empilement opposé au substrat.

La ou les couches diélectriques à fonction stabilisantes peuvent donc se trouver au-dessus et/ou en dessous d'au moins une couche fonctionnelle ou de chaque couche fonctionnelle, soit directement à son contact ou soit séparées par une couche de blocage.

Avantageusement, chaque couche diélectrique à fonction barrière est séparée d'une couche fonctionnelle par au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante.

Cette couche diélectrique à fonction stabilisante peut avoir une épaisseur d'au moins 4 nm, notamment une épaisseur comprise entre 4 et 10 nm et mieux de 8 à 10 nm.

L'empilement de couches minces peut éventuellement comprendre une couche de lissage. On entend par couches de lissage, une couche dont la fonction est de favoriser la croissance de la couche stabilisante selon une orientation cristallographique préférentielle, laquelle favorise la cristallisation de la couche d'argent par des phénomènes d'épitaxie. La couche de lissage est située en-dessous et de préférence au-contact d'une couche stabilisante.

La couche de lissage à base d'oxyde mixte peut être qualifiée de « non cristallisée » dans le sens où elle peut être complètement amorphe ou partiellement amorphe et ainsi partiellement cristallisée, mais qu'elle ne peut pas être complètement cristallisée, sur toute son épaisseur. Elle ne peut être de nature métallique car elle est à base d'oxyde mixte (un oxyde mixte est un oxyde d'au moins deux éléments).

L'empilement de couches minces peut éventuellement comprendre une couche de protection. La couche de protection est de préférence la dernière couche de l'empilement, c'est-à-dire la couche la plus éloignée du substrat revêtu de l'empilement. Ces couches supérieures de protection sont considérées comme comprises dans le quatrième revêtement diélectrique. Ces couches ont en général une épaisseur comprise entre 2 et 10 nm, de préférence 2 et 5 nm. Cette couche de protection peut être choisie parmi une couche de titane, de zirconium, d'hafnium, de zinc et/ou d'étain, ce ou ces métaux étant sous forme métallique, oxydée ou nitrurée.

La couche de protection peut par exemple être choisie parmi une couche d'oxyde de titane, une couche d'oxyde de zinc et d'étain ou une couche d'oxyde de titane et de zirconium.

Un mode de réalisation particulièrement avantageux concerne un substrat revêtu d'un empilement défini en partant du substrat transparent comprenant :

- un premier revêtement diélectrique comprenant au moins une couche diélectrique à fonction barrière et une couche diélectrique à fonction stabilisante,
- éventuellement une couche de blocage,

- une première couche fonctionnelle,
- éventuellement une couche de blocage,
- un deuxième revêtement diélectrique comprenant au moins un couche diélectrique à fonction stabilisante inférieure, une couche diélectrique à fonction barrière et une
- 5 couche diélectrique à fonction stabilisante supérieure,
- éventuellement une couche de blocage,
- une deuxième couche fonctionnelle,
- éventuellement une couche de blocage,
- un troisième revêtement diélectrique comprenant au moins un couche diélectrique à
- 10 fonction stabilisante inférieure, une couche diélectrique à fonction barrière et une
- couche diélectrique à fonction stabilisante supérieure,
- éventuellement une couche de blocage,
- une troisième couche fonctionnelle,
- éventuellement une couche de blocage,
- 15 - un quatrième revêtement diélectrique comprenant au moins une couche diélectrique
- à fonction stabilisante, une couche diélectrique à fonction barrière et éventuellement
- une couche de protection.

Les substrats transparents selon l'invention sont de préférence en un matériau rigide minéral, comme en verre, ou organiques à base de polymères (ou en polymère).

20 Les substrats transparents organiques selon l'invention peuvent également être en polymère, rigides ou flexibles. Des exemples de polymères convenant selon l'invention comprennent, notamment :

- le polyéthylène,
- les polyesters tels que le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutylène
- 25 téréphtalate (PBT), le polyéthylène naphtalate (PEN) ;
- les polyacrylates tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ;
- les polycarbonates ;
- les polyuréthanes ;
- les polyamides ;
- 30 - les polyimides ;
- les polymères fluorés comme les fluoroesters tels que l'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), l'éthylène de chlorotrifluoroéthylène (ECTFE), les copolymères éthylène-propylène fluores (FEP) ;
- 35 - les résines photoréticulables et/ou photopolymérisables, telles que les résines thiolène, polyuréthane, uréthane-acrylate, polyester-acrylate et
- les polythiouréthanes.

Le substrat est de préférence une feuille de verre ou de vitrocéramique.

Le substrat est de préférence transparent, incolore (il s'agit alors d'un verre clair ou extra-clair) ou coloré, par exemple en bleu, gris ou bronze. Le verre est de préférence de type silico-sodo-calciq, mais il peut également être en verre de type borosilicate ou alumino-borosilicate.

5 Le substrat possède avantageusement au moins une dimension supérieure ou égale à 1 m, voire 2 m et même 3 m. L'épaisseur du substrat varie généralement entre 0,5 mm et 19 mm, de préférence entre 0,7 et 9 mm, notamment entre 2 et 8 mm, voire entre 4 et 6 mm. Le substrat peut être plan ou bombé, voire flexible.

10 Le matériau, c'est-à-dire le substrat revêtu de l'empilement, peut subir un traitement thermique à température élevée tel qu'un recuit, par exemple par un recuit flash tel qu'un recuit laser ou flammage, une trempe et/ou un bombage. La température du traitement thermique est supérieure à 400 °C, de préférence supérieure à 450 °C, et mieux supérieure à 500 °C. Le substrat revêtu de l'empilement peut donc être bombé et/ou trempé.

15 L'invention concerne également un vitrage comprenant un matériau selon l'invention. De manière conventionnelle, les faces d'un vitrage sont désignées à partir de l'extérieur du bâtiment et en numérotant les faces des substrats de l'extérieur vers l'intérieur de l'habitacle ou du local qu'il équipe. Cela signifie que la lumière solaire incidente traverse les faces dans l'ordre croissant de leur numéro.

20 L'empilement est de préférence positionné dans le vitrage de sorte que la lumière incidente provenant de l'extérieur traverse le premier revêtement diélectrique avant de traverser la première couche métallique fonctionnelle. L'empilement n'est pas déposé sur la face du substrat définissant la paroi extérieure du vitrage mais sur la face intérieure de ce substrat. L'empilement est donc avantageusement positionné en face 2, 25 la face 1 du vitrage étant la face la plus à l'extérieur du vitrage, comme habituellement.

Le matériau peut être destiné à des applications nécessitant que le substrat revêtu de l'empilement ait subi un traitement thermique à une température élevée tel qu'une trempe, un recuit ou un bombage.

30 Le vitrage de l'invention peut être sous forme de vitrage monolithique, feuilleté ou multiple, en particulier double vitrage ou triple vitrage.

Dans le cas d'un vitrage monolithique ou multiple, l'empilement est de préférence déposé en face 2, c'est-à-dire qu'il se trouve sur le substrat définissant la paroi extérieure du vitrage et plus précisément sur la face intérieure de ce substrat.

35 Un vitrage monolithique comporte 2 faces, la face 1 est à l'extérieur du bâtiment et constitue donc la paroi extérieure du vitrage, la face 2 est à l'intérieur du bâtiment et constitue donc la paroi intérieure du vitrage.

Un vitrage multiple comprend au moins deux substrats maintenus à distance de manière à délimiter une cavité remplie par un gaz isolant. Les matériaux selon

l'invention conviennent tout particulièrement lorsqu'ils sont utilisés dans des double-vitrages à isolation thermique renforcée (ITR).

Un double vitrage comporte 4 faces, la face 1 est à l'extérieur du bâtiment et constitue donc la paroi extérieure du vitrage, la face 4 est à l'intérieur du bâtiment et constitue donc la paroi intérieure du vitrage, les faces 2 et 3 étant à l'intérieur du double vitrage.

De la même manière, un triple vitrage comporte 6 faces, la face 1 est à l'extérieur du bâtiment (paroi extérieure du vitrage), la face 6 à l'intérieur du bâtiment (paroi intérieure du vitrage) et les faces 2 à 5 sont à l'intérieur du triple vitrage.

Un vitrage feuilleté comporte au moins une structure de type premier substrat / feuille(s) / deuxième substrat. L'empilement de couches minces est positionné sur l'une au moins des faces d'un des substrats. L'empilement peut être sur la face du deuxième substrat non au contact de la feuille, de préférence polymère. Ce mode de réalisation est avantageux lorsque le vitrage feuilleté est monté en double vitrage avec un troisième substrat.

Le vitrage selon l'invention, utilisé comme vitrage monolithique ou dans un vitrage multiple de type double-vitrage, présente des couleurs en réflexion extérieure neutres, agréables et douces, dans la gamme des bleus ou bleus-verts (valeurs de longueur d'onde dominante de l'ordre de 470 à 500 nanomètres). De plus, cet aspect visuel reste quasiment inchangé quel que soit l'angle d'incidence avec lequel le vitrage est observé (incidence normale et sous angle). Cela signifie qu'un observateur n'a pas l'impression d'une inhomogénéité significative de teinte ou d'aspect.

Par « couleur dans le bleu-vert » au sens de la présente invention, il faut comprendre que dans le système de mesure de couleur $L^*a^*b^*$, a^* est compris entre -10,0 et 0,0, de préférence entre -5,0 et 0,0 et b^* est compris entre -10,0 et 0,0, de préférence entre -5,0 et 0,0.

Le vitrage de l'invention présente des couleurs en transmission dans le système de mesure de couleur $L^*a^*b^*$:

- a^* est compris entre -6,0 et 0,0, de préférence entre -5,0 et -1,0,
- b^* est compris entre -6,0 et 3,0, de préférence entre -5,0 et 0,0.

Le vitrage de l'invention présente des couleurs en réflexion côté extérieur dans le système de mesure de couleur $L^*a^*b^*$:

- a^* compris entre -5,0 et 0,0, de préférence entre -4,0 et -1,0 et/ou
- b^* est compris entre -10,0 et 0,0, de préférence entre -9,0 et -5,0.

Selon des modes de réalisation avantageux, le vitrage de l'invention sous forme d'un double vitrage comprenant l'empilement positionné en face 2 permet d'atteindre notamment les performances suivantes :

- un facteur solaire inférieur ou égal à 20 %, voire inférieur ou égal à 19 %, et/ou

- 13 -

- une transmission lumineuse inférieure à 50 %, de préférence comprise entre 30 % et 50 %, voire comprise entre 35 et 45 % et/ou
- une sélectivité élevée, par ordre de préférence croissant, d'au moins 1,8, d'au moins 1,9, d'au moins 2,0, d'au moins 2,1 et/ou
- 5 - une faible émissivité, notamment inférieure à 1 %, et/ou
- une réflexion lumineuse côté extérieur inférieure ou égale à 25 %, de préférence inférieure ou égale à 22,5 %, voire inférieure ou égale à 20 %, et/ou
- des couleurs neutres en réflexion extérieure.

10 Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent des exemples non limitatifs suivants, illustrés à l'aide de la figure jointe.

Les proportions entre les différents éléments ne sont pas respectées afin de faciliter la lecture des figures.

15 La figure 1 illustre une structure d'empilement à trois couches métalliques fonctionnelles 40, 80, 120, cette structure étant déposée sur un substrat 10 verrier, transparent. Chaque couche fonctionnelle 40, 80, 120 est disposée entre deux revêtements diélectrique 20, 60, 100, 140 de telle sorte que :

- la première couche fonctionnelle 40 en partant du substrat est disposée entre les revêtements diélectrique 20, 60,
- 20 - la deuxième couche fonctionnelle 80 est disposée entre les revêtements diélectrique 60, 100 et
- la troisième couche fonctionnelle 120 est disposée entre les revêtements diélectriques 100, 140.

Ces revêtements diélectriques 20, 60, 100, 140 comportent chacun au moins une couche diélectrique 24, 28 ; 62, 64, 68 ; 102, 104, 106, 108 ; 142, 144.

25 L'empilement peut comprendre également :

- des sous-couches de blocage 30, 70, et 110 (non représentées), 50, 90 et 130 situées au contact d'une couche fonctionnelle,
- des surcouches de blocage 50, 90 et 130 situées au contact d'une couche fonctionnelle,
- 30 - une couche de protection 160 (non représentée).

Exemples

35

I. Préparation des substrats : Empilements, conditions de dépôt et traitements thermiques

Des empilements de couches minces définis ci-après sont déposés sur des substrats en verre sodo-calciqque clair d'une épaisseur de 6 mm.

Dans les exemples de l'invention :

- les couches fonctionnelles sont des couches d'argent (Ag),
- 5 - les couches de blocage sont des couches métalliques en alliage de nickel et de chrome (NiCr),
- les couches barrières sont à base de nitrure de silicium, dopé à l'aluminium ($\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Al}$),
- les couches stabilisantes sont en oxyde de zinc (ZnO),
- 10 - les couches de lissages sont à base d'oxyde mixte de zinc et d'étaon (SnZnOx),
- les couches de protection sont en oxyde de titane et de zirconium (TiZrOx).

Les conditions de dépôt des couches, qui ont été déposées par pulvérisation (pulvérisation dite « cathodique magnétron »), sont résumées dans le tableau 1.

Tab. 1	Cible employée	Pression de dépôt	Gaz	n 550 nm
Si_3N_4	Si:Al à 92:8 % en poids	$3,2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar / (Ar + N ₂) à 55 %	2,03
ZnO	Zn:Al à 98:2 % en poids	$1,8 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar / (Ar + O ₂) à 63 %	1,95
SnZnOx	Sn:Zn (60:40% en pds)	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar 39 % - O ₂ 61 %	2,09
TiZrO	TiZrOx	$2-4 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar 90 % - O ₂ 10 %	2,32
NiCr	Ni (80% at.) : Cr (20% at.)	$2-3 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar à 100 %	-
Ag	Ag	$3 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar à 100 %	-

15 At. = atomique

Le tableau 2 liste les matériaux et les épaisseurs physiques en nanomètres (sauf autre indication) de chaque couche ou revêtement qui constitue les empilements en fonction de leur position vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement (dernière ligne en bas du tableau). Les numéros « Réf. » correspondent aux références de la figure 1.

20

Tab. 2	Réf.	Inv.1	Inv.2	Inv.3	Inv.4	Comp.1	Comp.2
Revêtement diélectrique M4	140	43,2	41,1	42	45,8	33	33
- TiZrOx	160	2	2	2	2	2	2
- Si ₃ N ₄	144	33,2	31,1	32	35,8	26	27
- ZnO	142	8	8	8	8	5	4
Couche blocage NiCr	130	1,3	1,1	0,8	1,2	1,2	1,2
Couche fonctionnelle Ag3	120	16,5	17,2	17,3	17,6	18,3	16,9
Couche blocage NiCr	110	0,5	0,5	0,5	0,5	0	0
Revêtement diélectrique M3	100	93,7	92,6	90,8	90,5	81	68,5
- ZnO	108	8	8	8	8	12	13
- SnZnO	106	-	-	-	-	10	11,5
- Si ₃ N ₄	104	77,7	76,6	74,8	74,5	54	40
- ZnO	102	8	8	8	8	5	4
Couche blocage NiCr	90	0,5	0,5	0,5	0,5	2	0,9
Couche fonctionnelle Ag2	80	16,5	17,1	16,8	16,7	13,8	12,4
Couche blocage NiCr	70	1,7	1,8	1,5	0,5	0	0
Revêtement diélectrique M2	60	71,3	71,5	70,7	69,8	72	66
- ZnO	68	8	8	8	8	11	7
- Si ₃ N ₄	64	55,3	55,5	54,7	53,8	57	56
- ZnO	62	8	8	8	8	4	3
Couche blocage NiCr	50	0,5	0,5	1,3	2,2	1,8	0,8
Couche fonctionnelle Ag1	40	9,7	10,1	9,4	8,1	7,7	8,9
Couche blocage NiCr	30	0,7	0,5	0,5	0,5	0	0
Revêtement diélectrique M1	20	52,1	48,9	50,8	59,5	68	35
- ZnO	28	8	8	8	8	9	7
- Si ₃ N ₄	24	44,1	40,9	42,8	51,5	59	28
Substrat verre (mm)	10	6	6	6	6	6	6

5 Chaque revêtement diélectrique 20, 60, 100 en-dessous d'une couche fonctionnelle 40, 80, 120 comporte une dernière couche stabilisante 28, 68, 108 à base d'oxyde de zinc cristallisé, et qui est au contact de la couche fonctionnelle 40, 80, 120 déposée juste au-dessus.

10 Chaque revêtement diélectrique 60, 100, 140 au-dessus d'une couche fonctionnelle 40, 80, 120 comporte une première couche stabilisante 62, 102, 142 à base d'oxyde de zinc cristallisé, et qui est au contact de la couche fonctionnelle 40, 80, 120 déposée juste au-dessus.

10 Chaque revêtement diélectrique 20, 60, 100, 140 comporte une couche diélectrique à fonction barrière 24, 64, 104, 144, à base de nitrure de silicium, dopé à l'aluminium appelée ici Si₃N₄.

Le revêtement diélectrique 100 comporte en outre une couche de lissage à base d'oxyde mixte de zinc et d'étain 106.

Chaque couche fonctionnelle métallique 40, 80, 120 est au-dessus d'une couche de blocage 30, 70 et 110 (non représentées sur la figure 1) et en-dessous et au contact d'une couche de blocage 50, 90 et 130.

L'empilement comprend en outre une couche de protection en oxyde de titane et de zirconium 160 (non représentée sur la figure 1).

Le tableau 3 suivant résume les caractéristiques liées aux épaisseurs des couches fonctionnelles et des revêtements diélectriques.

10

Tab. 3	Inv.1		Inv.2		Inv.3		Inv.4		Comp.1		Comp.2	
	Ep	Eo	Ep	Eo	Ep	Eo	Ep	Eo	Ep	Eo	Ep	Eo
M1	52,1	105,1	48,9	98,6	50, 8	102,5	59, 5	120, 1	68	137,3	35	70,5
M2	71,3	143,5	71,5	143,9	70, 7	142,2	69, 8	140, 4	72	145,0	66	133, 2
M3	93,7	188,9	92,6	186,7	90, 8	183,0	90, 5	182, 4	81	163,7	68,5	138, 4
M4	43,2	87,6	41,1	83,4	42	85,2	45, 8	92,9	33	67,2	33	67,3
Ag3/Ag2	1,00		1,01		1,03		1,05		1,33		1,36	
Ag2>15nm	oui		oui		oui		oui		non		non	
Σ Ep CB	5,20		4,90		5,10		5,40		5,00		2,90	

RD : Revêtement diélectrique ; CB : Couche de blocage ; Ep : Epaisseur physique ; Eo : Epaisseur optique.

II. Performances « contrôle solaire » et colorimétrie

15

Le tableau 4 liste les principales caractéristiques optiques mesurées lorsque les vitrages font parties de double vitrage de structure 6/16/4 : verre de 6 mm / espace intercalaire de 16 mm rempli de 90 % d'argon et 10 % d'air / verre de 4 mm, l'empilement étant positionné en face 2 (la face 1 du vitrage étant la face la plus à l'extérieur du vitrage, comme habituellement).

20

Pour ces doubles vitrages :

- TL indique : la transmission lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 2° Observateur ;
- a*T et b*T indiquent les couleurs en transmission a* et b* dans le système L*a*b* mesurées selon l'illuminant D65 à 2° Observateur et mesurées perpendiculairement au vitrage ;

25

- R_{Lext} indique : la réflexion lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 2° Observateur du côté de la face la plus à l'extérieur, la face 1 ;
- a*_{Rext} et b*_{Rext} indiquent les couleurs en réflexion a* et b* dans le système L*a*b* mesurées selon l'illuminant D65 à 2° Observateur du côté de la face la plus à l'extérieur et mesurées ainsi perpendiculairement au vitrage,
- R_{Lint} indique : la réflexion lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 2° Observateur du côté de la face intérieur, la face 4 ;
- a*_{Rint} et b*_{Rint} indiquent les couleurs en réflexion a* et b* dans le système L*a*b* mesurées selon l'illuminant D65 à 2° Observateur du côté de la face intérieur et mesurées ainsi perpendiculairement au vitrage.

Les valeurs colorimétriques en angle a*g60° et b*g60° sont mesurées sur simple vitrage sous incidence de 60°. Cela rend compte de la neutralité des couleurs en angle.

Tab. 4	Valeur cible	Inv.1	Inv.2	Inv.3	Inv.4	Comp.1	Comp.2
« g » %	≤ 20 %	19	19	19	19	22	28
« s »	> 2,0	2,1	2,1	2,1	2,1	2,3	2,1
TL%	≈ 40 %	40	40	40	40	50	60
- a*T	<0	-4,5	-5,0	-4,7	-5,7	-7,0	-6,9
- b*T	-	-0,1	0,0	-1,4	2,0	,05	3,0
R _{Lext} %	< 20 %	18	18	14	12	17	15
- a*R _{ext}	<0	-2,4	-2,7	-2,2	-2,8	-6,5	-3,1
- b*R _{ext}	<0	-6,6	-7,0	-7,0	-9,0	-8,5	-8,9
R _{Lint} %	-	22	21	20	20	20	19
- a*R _{int}	<0	-11,0	-13,0	-13,0	-13,2	-8,0	-3,8
- b*R _{int}	<0	-10,8	-13,1	-13,0	-13,5	-8,0	-3,0
- a*g60°	-	-6,5	-4,7	-4,0	-1,2	-4,2	-4,2
- b*g60°	-	-1,1	-1,9	-1,2	-2,4	-1,2	-1,2

- Les exemples selon l'invention présentent tous une coloration en transmission agréable et douce, de préférence dans la gamme des bleus ou bleus-verts.

Les vitrages selon l'invention présentent à la fois un facteur solaire inférieur ou égal à 20 % et une sélectivité supérieure à 2,0. Ces vitrages présentent en plus une réflexion extérieure au moins inférieure à 20 %.

- La solution proposée permet donc d'avoir un facteur solaire inférieur à 20% en gardant une sélectivité supérieure à 2,0 et une esthétique favorable.

Les exemples selon l'invention 3 et 4 sont particulièrement avantageux car il présente en plus d'un facteur solaire bas et d'une sélectivité élevée, des valeurs de réflexion lumineuse côté extérieure extrêmement faibles notamment inférieures à 15 %.

REVENDECATIONS

1. Matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de trois
5 couches métalliques fonctionnelles à base d'argent dénommées en partant du substrat première, deuxième et troisième couches fonctionnelles et de quatre revêtements diélectriques dénommés en partant du substrat M1, M2, M3 et M4, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque
10 couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques, caractérisé en ce que :

- l'épaisseur de la première couche fonctionnelle est inférieure à l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle,
- l'épaisseur de la première couche fonctionnelle est inférieure à l'épaisseur de la troisième couche fonctionnelle,
- 15 - le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle sur l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle est compris entre 0,90 et 1,10 en incluant ces valeurs,
- les revêtements diélectriques M1, M2, M3 et M4 ont chacun une épaisseur optique Eo_1 , Eo_2 , Eo_3 et Eo_4 satisfaisant la relation suivante : $Eo_4 < Eo_1 < Eo_2 < Eo_3$,
- 20 - l'épaisseur optique Eo_1 du revêtement diélectrique M1 est supérieure à 80 nm,
- l'épaisseur optique Eo_2 du revêtement diélectrique M2 est supérieure à 100 nm,
- l'épaisseur optique Eo_3 du revêtement diélectrique M3 est supérieure à 120 nm,
- l'épaisseur optique Eo_4 du revêtement diélectrique M4 est supérieure à 60 nm.

2. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'épaisseur de la
25 deuxième couche fonctionnelle est supérieure à 15 nm.

3. Matériaux selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les trois couches métalliques fonctionnelles satisfont les caractéristiques suivantes :

- l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle est comprise entre 6 et 12 nm,
- 30 - l'épaisseur de la seconde couche métallique fonctionnelle est comprise entre 15 et 20 nm,
- l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle est comprise entre 15 et 20 nm.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
35 en ce que l'empilement comprend en outre au moins une couche de blocage située au contact d'une couche métallique fonctionnelle choisies parmi les couches métalliques à base d'un métal ou d'un alliage métallique, les couches de nitrure métallique, les couches d'oxyde métallique et les couches d'oxynitrure métallique d'un ou plusieurs

éléments choisis parmi le titane, le nickel, le chrome et le niobium telles qu'une couche de Ti, TiN, TiOx, Nb, NbN, Ni, NiN, Cr, CrN, NiCr, NiCrN.

5 5. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'épaisseur totale de toutes les couches de blocage au contact des couches fonctionnelles est comprise entre 4 et 7 nm en incluant ces valeurs.

6. Matériaux selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les revêtements diélectriques satisfont les caractéristiques suivantes :

- l'épaisseur optique du premier revêtement diélectrique M1 est comprise de 80 à 140 nm,
- 10 - l'épaisseur optique du deuxième revêtement diélectrique M2 est comprise de 100 à 170 nm,
- l'épaisseur optique du troisième revêtement diélectrique M3 est comprise de 120 à 240 nm,
- l'épaisseur optique du quatrième revêtement diélectrique M4 est comprise de 60 à 15 120 nm.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque revêtement diélectrique comporte au moins une couche diélectrique à fonction barrière à base de composés de silicium et/ou d'aluminium choisis parmi les oxydes tels que SiO₂ et Al₂O₃, les nitrures de silicium Si₃N₄ et AlN et les oxynitrures SiO_xN_y et AlO_xN_y.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque revêtement diélectrique comporte au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante à base d'oxyde cristallisé, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.

25 9. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque couche fonctionnelle est au-dessus d'un revêtement diélectrique dont la couche supérieure est une couche diélectrique à fonction stabilisante, de préférence à base d'oxyde de zinc et/ou en-dessous d'un revêtement diélectrique dont la couche inférieure est une couche diélectrique à fonction stabilisante, de préférence à base 30 d'oxyde de zinc.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend un empilement défini en partant du substrat transparent comprenant :

- un premier revêtement diélectrique comprenant au moins une couche diélectrique à 35 fonction barrière et une couche diélectrique à fonction stabilisante,
- éventuellement une couche de blocage,
- une première couche fonctionnelle,
- éventuellement une couche de blocage,

- 20 -

- un deuxième revêtement diélectrique comprenant au moins un couche diélectrique à fonction stabilisante inférieure, une couche diélectrique à fonction barrière et une couche diélectrique à fonction stabilisante supérieure,
- éventuellement une couche de blocage,
- 5 - une deuxième couche fonctionnelle,
- éventuellement une couche de blocage,
- un troisième revêtement diélectrique comprenant au moins un couche diélectrique à fonction stabilisante inférieure, une couche diélectrique à fonction barrière et une couche diélectrique à fonction stabilisante supérieure,
- 10 - éventuellement une couche de blocage,
- une troisième couche fonctionnelle,
- éventuellement une couche de blocage,
- un quatrième revêtement diélectrique comprenant au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante, une couche diélectrique à fonction barrière et éventuellement
- 15 une couche de protection.

11. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en qu'il présente une transmission lumineuse inférieure à 50 % et/ou une réflexion lumineuse côté extérieur inférieure à 20 %.

- 20 12. Procédé d'obtention d'un matériau selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on dépose les couches de l'empilement par pulvérisation cathodique magnétron.

13. Vitrage comprenant au moins un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

- 25 14. Vitrage selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'empilement est positionné dans le vitrage de sorte que la lumière incidente provenant de l'extérieur traverse le premier revêtement diélectrique avant de traverser la première couche métallique fonctionnelle.

- 30 15. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, caractérisé en qu'il est sous forme de vitrage monolithique, feuilleté ou multiple, en particulier double vitrage ou triple vitrage.

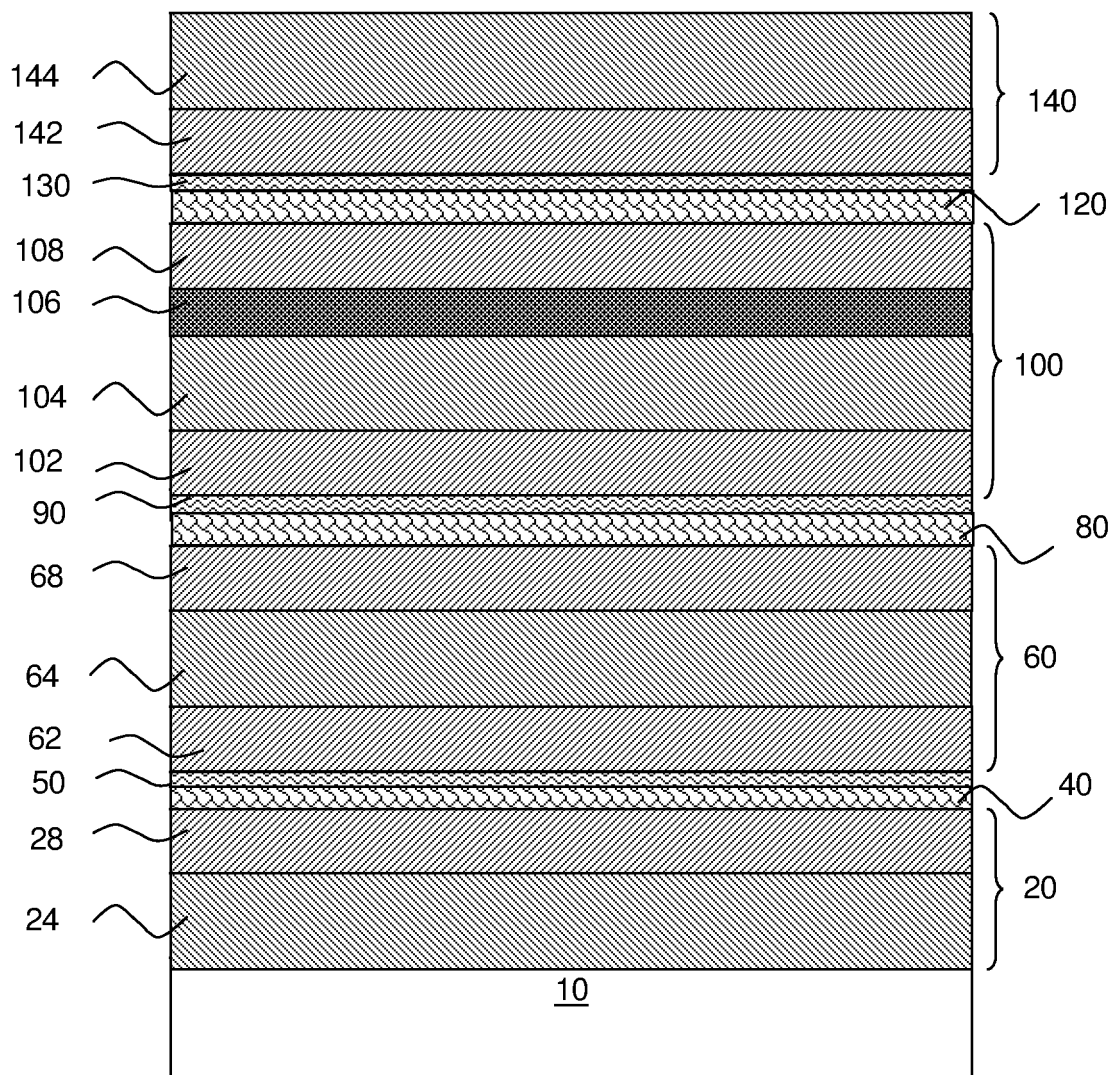


Fig. 1



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 812986
FR 1556476

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2014/177798 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 6 novembre 2014 (2014-11-06) * exemples C.3, C.4; tableau 2 *	1-15	C03C17/36 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C03C
X	WO 2013/104438 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 18 juillet 2013 (2013-07-18) * exemple 1; tableau 1 * * exemples comp.1, comp.2; tableau 2 *	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 avril 2016		Saldamli, Saltuk	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1556476 FA 812986**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-04-2016**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014177798 A1	06-11-2014	CN 104619669 A	13-05-2015
		EP 2991944 A1	09-03-2016
		FR 3005048 A1	31-10-2014
		KR 20160004280 A	12-01-2016
		WO 2014177798 A1	06-11-2014

WO 2013104438 A1	18-07-2013	CN 104081876 A	01-10-2014
		EA 201491353 A1	30-04-2015
		EP 2803246 A1	19-11-2014
		JP 2015509866 A	02-04-2015
		KR 20140099547 A	12-08-2014
		US 2014362434 A1	11-12-2014
		WO 2013104438 A1	18-07-2013
