

(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 janvier 2022 (20.01.2022)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2022/013496 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C03C 17/36 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2021/051297

(22) Date de dépôt international :  
13 juillet 2021 (13.07.2021)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
FR2007448 16 juillet 2020 (16.07.2020) FR  
FR2007449 16 juillet 2020 (16.07.2020) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]  
; Tour SAINT-GOBAIN, 12, Place de l'Iris, COURBE-  
VOIE 92400 (FR).

(72) Inventeurs : GUIMARD, Denis ; 80A, Rue Bobillot,  
75013 PARIS (FR). LELARGE, Anne ; 129, Boulevard  
Diderot, 75012 PARIS (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE ; Dépar-  
tement Propriété Industrielle, 39, Quai Lucien Lefranc,  
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, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,  
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: LOW-EMISSIVITY MATERIAL COMPRISING A COATING HAVING A TITANIUM OXIDE BASED OXIDATION GRADIENT

(54) Titre : MATÉRIAU À FAIBLE ÉMISSIVITÉ COMPORTANT UN REVÊTEMENT COMPRENANT UN GRADIENT D'OXYDATION À BASE D'OXYDE DE TITANE

(57) Abstract: The invention relates to a material comprising a transparent substrate coated with a stack of layers including at least one silver-based functional metal layer and at least two dielectric coatings, each dielectric coating comprising at least one dielectric layer, so that each functional metal layer is placed between two dielectric coatings, the material being characterised in that the stack includes a coating having a titanium oxide-based oxidation gradient, located above and in contact with a silver-based functional metal layer, the portion of the coating having an oxidation gradient in contact with the functional layer is less oxidized than the portion of that coating further away from the functional layer.

(57) Abrégé : L'invention concerne un Matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent et au moins deux revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques, caractérisé en ce que l'empilement comprend un revêtement comprenant un gradient d'oxydation à base d'oxyde de titane situé au-dessus et au contact d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, la partie du revêtement à gradient d'oxydation en contact avec la couche fonctionnelle est moins oxydée que la partie de ce revêtement plus éloignée de la couche fonctionnelle.



WO 2022/013496 A1

## Description

### **Titre : Matériau à faible émissivité comportant un revêtement comprenant un gradient d'oxydation à base d'oxyde de titane**

L'invention concerne un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant une couche métallique fonctionnelle à base d'argent. 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.

Les couches métalliques fonctionnelles à base d'argent (ou couches d'argent) ont des propriétés de conduction électrique et de réflexion des rayonnements infrarouges (IR) avantageuses, d'où leur utilisation dans des vitrages dits « de contrôle solaire » visant à diminuer la quantité d'énergie solaire entrante et/ou dans des vitrages dits « bas émissifs » visant à diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur d'un bâtiment ou d'un véhicule.

Ces couches d'argent sont déposées entre des revêtements à base de matériaux diélectriques comprenant généralement plusieurs couches diélectriques (ci-après « revêtements diélectriques ») permettant d'ajuster les propriétés optiques de l'empilement. Ces couches diélectriques permettent en outre de protéger la couche d'argent des agressions chimiques ou mécaniques.

Fréquemment, de tels matériaux doivent subir des traitements thermiques, destinés à améliorer les propriétés du substrat et/ou de l'empilement de couches minces. Il peut par exemple s'agir, dans le cas de substrats en verre, de traitement de trempe thermique destinés à renforcer mécaniquement le substrat en créant de fortes contraintes de compression à sa surface.

L'invention vise tout particulièrement des matériaux comprenant un substrat revêtu d'un empilement, destinés à subir un traitement thermique à température élevée, présentant une faible émissivité ou une faible résistance par carré. L'émissivité et la résistivité (ou résistance) par carré varient de manière proportionnée. Par conséquent, il est souvent possible d'évaluer l'émissivité d'un matériau en évaluant sa résistance par carré.

L'invention s'intéresse également à l'obtention de ces matériaux présentant une faible émissivité sans modification significative de l'absorption suite au traitement thermique.

Enfin, il demeure essentiel que les propriétés avantageuses d'émissivité et d'absorption soient obtenues sans nuire :

- à la résistance mécanique notamment à la résistance aux rayures et à la brosse, de préférence, avant et après traitement thermique,
- à la résistance à la corrosion à chaud, et
- à la transparence se traduisant par l'absence de flou après traitement thermique.

Les propriétés optiques et électriques telles que l'émissivité des matériaux dépendent directement de la qualité des couches d'argent telle que leur état cristallin, leur homogénéité ainsi que de leur environnement. On entend par « environnement », la nature des couches à proximité de la couche d'argent et la rugosité de surface des interfaces avec ces couches.

Les traitements thermiques à température élevée tels qu'un recuit, un bombage et/ou une trempe provoquent des modifications au sein de la couche d'argent.

De plus, les traitements thermiques à température élevée rendent en général les empilements plus sensibles aux rayures. D'autre part, lorsque des rayures sont créées sur un matériau avant traitement thermique, leur visibilité augmente de manière considérable après traitement thermique.

Pour améliorer la qualité des couches métalliques fonctionnelles à base d'argent, il est connu d'utiliser sous les couches d'argent des revêtements diélectriques comprenant des couches diélectriques à fonction stabilisante destinées à favoriser le mouillage et la nucléation de la couche d'argent. Des couches diélectriques à base d'oxyde de zinc cristallisé sont notamment utilisées à cette fin. En effet, l'oxyde de zinc déposé par le procédé de pulvérisation cathodique cristallise sans nécessiter de traitement thermique additionnel. La couche à base d'oxyde de zinc peut donc servir de couche de croissance épitaxiale pour la couche d'argent.

Une autre piste pour prévenir la dégradation des couches d'argent réside sur le choix de la couche située au-dessus et au contact de la couche d'argent. Parmi les propositions connues figurent l'utilisation des couches dites de blocage ou des couches diélectriques à base d'oxyde de zinc cristallisé. L'objectif est de protéger les couches fonctionnelles d'une éventuelle dégradation lors du dépôt du revêtement diélectrique supérieur et/ou lors d'un traitement thermique.

Les couches de blocage sont généralement à base d'un métal choisi parmi le nickel, le chrome, le titane, le niobium, ou d'un alliage de ces différents métaux. Les différents métaux ou alliages cités peuvent également être partiellement oxydés, notamment présenter une sous-stoechiométrie en oxygène (par exemple  $\text{TiO}_x$  ou  $\text{NiCrO}_x$ ).

Ces couches de blocage sont très fines, normalement d'une épaisseur inférieure à 2 nm et sont susceptibles à ces épaisseurs d'être partiellement oxydées pendant un traitement thermique. D'une manière générale, ces couches de blocage sont des couches sacrificielles, susceptibles de capter l'oxygène provenant de l'atmosphère ou du substrat, évitant ainsi l'oxydation de la couche d'argent.

L'utilisation de ces fines couches de blocage ne permet pas d'obtenir des matériaux suffisamment performants présentant notamment une résistivité suffisamment faible.

De bon résultats en terme de résistivité ont été obtenus jusqu'alors avec un matériau ne comprenant pas de couche de blocage. La couche d'argent est située au contact des deux couches d'oxyde de zinc cristallisé située respectivement au-dessus et en dessous de la

couche d'argent. Des matériaux comprenant la séquence ZnO/Ag/ZnO sont qualifiés de matériau de référence dans la présente demande.

Cette solution consistant à utiliser uniquement des couches à base d'oxyde de zinc cristallisé en-dessous et au-dessous de l'argent permet d'obtenir des valeurs de résistivité avantageuse. Toutefois, les inconvénients suivants demeurent :

- apparition de flou après traitement thermique,
- apparition de points de corrosion après traitement thermique.

Le demandeur a découvert que l'utilisation d'une couche d'oxyde de titane épaisse située au-dessus et au-contact de la couche fonctionnelle à base d'argent, dans un empilement particulier, permet de pallier ces inconvénients.

De manière surprenante, cette solution permet en outre de diminuer encore davantage la résistivité après traitement thermique par rapport à un matériau de référence.

Cette solution permet d'obtenir après traitement thermique des valeurs de résistivité avantageuses, sans flou, ni apparition de point de corrosion. On observe également une amélioration significative des propriétés mécaniques de résistance aux rayures suite au traitement thermique se traduisant par :

- des rayures moins visibles et
- si présentes, l'absence de corrosion à chaud de ces rayures existantes.

Toutefois, la seule présence d'une couche d'oxyde de titane épaisse ne permet pas :

- de limiter l'augmentation de l'absorption avant traitement thermique,
- d'obtenir une résistance mécanique satisfaisante au test de résistance à la brosse avant et après traitement thermique.

Le demandeur a donc cherché comment améliorer ces propriétés. Il a découvert de manière surprenante que l'utilisation d'un revêtement comprenant un gradient d'oxydation à base d'oxyde de titane permet non seulement de pallier ces inconvénients mais également d'apporter en outre d'autres propriétés avantageuses.

L'invention concerne donc un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent et au moins deux revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques, caractérisé en ce que l'empilement comprend un revêtement comprenant un gradient d'oxydation à base d'oxyde de titane situé au-dessus et au contact d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, la partie du revêtement à gradient d'oxydation en contact avec la couche fonctionnelle est moins oxydée que la partie de ce revêtement plus éloignée de la couche fonctionnelle.

L'empilement comprend un revêtement comprenant un gradient d'oxydation tel que déposé. Cela signifie que l'on dépose directement un revêtement présentant un gradient

d'oxydation. Le gradient est présent dès le dépôt. Le gradient n'est pas obtenu suite à un éventuel traitement thermique ou à un éventuel stockage long.

La solution de l'invention permet d'obtenir par rapport au matériau de référence :

- une amélioration de la résistivité avec l'obtention de gain en résistance carré d'au moins 10 %, voire de 15%, pour certaines structures de l'invention, à la fois avant et après traitement thermique,
- une amélioration des propriétés mécaniques de résistance à la brosse avant et après traitement thermique.

Dans certains modes de réalisation, l'amélioration de la résistivité est obtenue sans augmentation de l'absorption, et ce, avant et après traitement thermique.

La solution de l'invention permet également d'obtenir ces propriétés avantageuses, sans flou, ni apparition de point de corrosion. On observe également une amélioration significative des propriétés mécaniques de résistance aux rayures suite au traitement thermique se traduisant par :

- des rayures moins visibles et
- si présentes, l'absence de corrosion à chaud de ces rayures existantes.

L'invention permet également d'obtenir une amélioration du facteur solaire. Cette amélioration est en partie liée à la présence d'une couche haut-indice au contact de la couche d'argent. L'effet sur le facteur solaire permet d'obtenir :

- pour une épaisseur donnée d'argent, un plus haut facteur solaire, ou
- pour une émissivité donnée, une plus faible épaisseur pour la couche d'argent.

L'invention permet donc la mise au point d'un matériau comprenant un substrat revêtu d'un empilement comprenant au moins une couche fonctionnelle à base d'argent présentant, suite à un traitement thermique de type bombage, trempe ou recuit, par rapport à un matériau de référence à même épaisseur de couche d'argent :

- une faible émissivité, dans certains cas sans augmentation de l'absorption, et un facteur solaire et une transmission lumineuse plus élevés,
- une faible visibilité de rayures (si présente) suite au traitement thermique,
- une bonne résistance au test à la brosse, et
- une résistance à la corrosion à chaud significativement améliorée.

L'invention permet donc la mise au point d'un matériau comprenant un substrat revêtu d'un empilement comprenant au moins une couche fonctionnelle à base d'argent présentant, avant ou sans traitement thermique :

- une faible émissivité sans augmentation de l'absorption et
- une bonne résistance au test à la brosse.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le revêtement comprenant un gradient d'oxydation à base d'oxyde de titane est associé avec une couche à base d'oxyde de zinc et d'étain particulière.

Ce mode de réalisation combinant un revêtement à base d'oxyde de titane à gradient d'oxydation et une couche à base d'oxyde de zinc et d'étain permet d'obtenir les meilleures performances.

L'invention concerne donc un également un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent et au moins deux revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques, l'empilement comprend :

- un revêtement comprenant un gradient d'oxydation à base d'oxyde de titane situé au-dessus et au contact d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, la partie du revêtement à gradient d'oxydation en contact avec la couche fonctionnelle est moins oxydée que la partie de ce revêtement plus éloignée de la couche fonctionnelle,
- une couche à base d'oxyde de zinc et d'étain comprenant au moins 20 % en masse d'étain par rapport à la masse totale de zinc et d'étain, située au-dessus et au contact de la couche à base d'oxyde de titane.

La solution de l'invention convient tout particulièrement dans le cas d'empilements à plusieurs couches fonctionnelles à base d'argent, notamment les empilements à deux ou trois couches fonctionnelles qui sont particulièrement fragiles du point de vue des rayures.

La présente invention convient également tout particulièrement dans le cas d'empilements à une seule couche fonctionnelle à base d'argent destinés à des applications où les empilements sont fortement sujets à la corrosion à chaud.

L'invention concerne également :

- un vitrage comprenant un matériau selon l'invention,
- un vitrage comprenant un matériau selon l'invention monté sur un véhicule ou sur un bâtiment, et
- le procédé de préparation d'un matériau ou d'un vitrage selon l'invention,
- l'utilisation d'un vitrage selon l'invention en tant que vitrage de contrôle solaire et/ou bas émissif pour le bâtiment ou les véhicules,
- un bâtiment, un véhicule ou un dispositif comprenant un vitrage selon l'invention.

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 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).

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

On considère que la lumière solaire entrant dans un bâtiment va de l'extérieur vers l'intérieur.

Selon l'invention, les caractéristiques lumineuses sont mesurées selon l'illuminant D65 à 2° perpendiculairement au matériau monté dans un double vitrage :

- TL correspond à la transmission lumineuse dans le visible en %,
- Rext correspond à la réflexion lumineuse extérieure dans le visible en %, observateur côté espace extérieur,
- Rint correspond à la réflexion lumineuse intérieure dans le visible en %, observateur coté espace intérieur,
- $a^*T$  et  $b^*T$  correspondent aux couleurs en transmission  $a^*$  et  $b^*$  dans le système  $L^*a^*b^*$ ,
- $a^*R_{ext}$  et  $b^*R_{ext}$  correspondent aux couleurs en réflexion  $a^*$  et  $b^*$  dans le système  $L^*a^*b^*$ , observateur côté espace extérieur,
- $a^*R_{int}$  et  $b^*R_{int}$  correspondent aux couleurs en réflexion  $a^*$  et  $b^*$  dans le système  $L^*a^*b^*$ , observateur côté espace intérieur.

Les caractéristiques préférées qui figurent dans la suite de la description sont applicables aussi bien au matériau selon l'invention que, le cas échéant, au vitrage ou au procédé selon l'invention.

Les matériaux de l'invention peuvent être utilisés à la fois en version non-trempées et en version trempées.

La présente invention concerne le substrat revêtu non traité thermiquement. L'empilement peut ne pas avoir subi un traitement thermique à une température supérieure à 500 °C, de préférence 300 °C.

La présente invention concerne le matériau traité thermiquement. Les traitements thermiques sont choisis parmi :

- un recuit, par exemple un recuit rapide,
- une trempe et/ou un bombage.

Le matériau, c'est-à-dire le substrat transparent revêtu de l'empilement, peut avoir subi un traitement thermique à température élevée. L'empilement et le substrat peuvent avoir été

soumis à un traitement thermique à une température élevée tel qu'une trempe, un recuit ou un bombage.

Il est également possible de traiter thermiquement uniquement l'empilement. Dans ce cas, l'empilement seulement peut avoir subi un traitement thermique.

Dans ces deux cas, l'empilement peut avoir subi un traitement thermique à une température supérieure à 300 °C, de préférence 500 °C. La température de traitement thermique (au niveau de l'empilement) est supérieure à 300 °C, de préférence supérieure à 400 °C, et mieux supérieure à 500 °C.

Selon l'invention, il est également possible de réaliser un recuit thermique rapide (« Rapid Thermal Process ») tel qu'un recuit laser ou lampe flash. Le recuit thermique rapide est par exemple décrit dans les demandes WO2008/096089 et WO2015/185848. Dans ces cas, seul l'empilement est soumis à un traitement thermique. Lors de ce type de traitement, on porte chaque point de l'empilement à une température d'au moins 300°C en maintenant une température inférieure ou égale à 150°C en tout point de la face du substrat opposée à celle sur laquelle se situe l'empilement. Ce procédé présente l'avantage de ne chauffer que l'empilement, sans échauffement significatif de la totalité du substrat.

Dans le cas d'un traitement laser, les matériaux revêtus peuvent être traités à l'aide d'une ligne laser formée à partir de sources laser de type diodes laser InGaAs ou laser à disque Yb :YAG. Ces sources continues émettent à une longueur d'onde comprise entre 900 et 1100 nm. La ligne laser a une longueur de l'ordre de 3,3 m, égale à la largeur 1 du substrat, et une largeur à mi-hauteur FWHM moyenne entre 45 et 100 µm.

Les matériaux sont disposés sur un convoyeur à rouleaux de manière à défiler selon une direction X, parallèlement à sa longueur. La ligne laser est fixe et positionnée au-dessus de la surface revêtue du substrat avec sa direction longitudinale Y s'étendant perpendiculairement à la direction X de défilement du substrat, c'est-à-dire selon la largeur du substrat, en s'étendant sur toute cette largeur.

La position du plan focal de la ligne laser est ajustée pour se situer dans l'épaisseur du revêtement fonctionnel lorsque le substrat est positionné sur le convoyeur. La puissance surfacique de la ligne laser au niveau du plan focal est inférieur à 100kW/cm<sup>2</sup>. On a fait défiler le substrat sous la ligne laser à une vitesse d'environ 8 m/min.

L'empilement peut donc avoir été soumis à un recuit thermique rapide dans lequel on porte chaque point de l'empilement à une température d'au moins 300°C en maintenant une température inférieure ou égale à 150°C en tout point de la face du substrat opposée à celle sur laquelle se situe l'empilement.

Il est également possible de combiner les traitements thermiques. Par exemple, il est possible de réaliser un recuit thermique rapide suivi d'une trempe.

L'empilement et le substrat peuvent avoir été soumis à un traitement thermique à une température élevée supérieure à 500 °C tel qu'une trempe, un recuit ou un bombage.

Le substrat revêtu de l'empilement peut être un verre bombé ou trempé.

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.

Sauf mention contraire, les épaisseurs évoquées dans le présent document sont des épaisseurs physiques et les couches sont des couches minces. On entend par couche mince, une couche présentant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et 100 micromètres.

L'empilement comprend un revêtement comprenant un gradient d'oxydation à base d'oxyde de titane situé au-dessus et au contact d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, la partie du revêtement à gradient d'oxydation en contact avec la couche fonctionnelle est moins oxydée que la partie de ce revêtement plus éloignée de la couche fonctionnelle.

Selon l'invention, le revêtement d'oxyde de titane est décrit tel qu'il est déposé, c'est à dire avant un éventuel traitement thermique ou avant un éventuel stockage long. En effet, un traitement thermique à température élevée ou un stockage long peuvent générer des modifications au sein de couches ou revêtement. Ces modifications peuvent notamment correspondre à un réarrangement des atomes d'oxygène au sein du revêtement rendant plus difficile l'observation du gradient.

Le revêtement à gradient d'oxydation présente une épaisseur :

- supérieure à 3 nm, supérieure à 4 nm, supérieure ou égale à 5 nm,
- inférieure ou égale à 30 nm, inférieure ou égale à 25 nm, inférieure ou égale à 20 nm, inférieure ou égale à 15 nm, inférieure ou égale à 10 nm, inférieure ou égale à 8 nm.

Le revêtement à gradient d'oxydation peut comprendre :

- une couche d'oxyde de titane comprenant un gradient en oxygène,
- au moins deux couches d'oxyde de titane comprenant des proportions d'oxygène différentes.

Les couches à base d'oxyde de titane comprennent au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 %, au moins 95,0 %, au moins 96,5 % et mieux au moins 98,0 % en masse de titane par rapport à la masse de tous les éléments constituant la couche à base d'oxyde de titane autre que de l'oxygène.

Les couches à base d'oxyde de titane peuvent comprendre ou être constituées d'éléments autres que le titane et l'oxygène. Ces éléments peuvent être choisis parmi le silicium, le chrome et le zirconium. De préférence, les éléments sont choisis parmi le zirconium.

De préférence, la couche à base d'oxyde de titane comprend au plus 35 %, au plus 20 % ou au plus 10 % en masse d'éléments autres que du titane par rapport à la masse de tous les éléments constituant la couche à base d'oxyde de titane autres que de l'oxygène.

Les couches à base d'oxyde de titane peuvent avoir une épaisseur :

- supérieure ou égale à 2 nm, supérieure ou égale à 3 nm, supérieure ou égale à 4 nm, supérieure ou égale à 5 nm, et/ou
- inférieure ou égale à 30 nm, inférieure ou égale à 25 nm, inférieure ou égale à 20 nm, inférieure ou égale à 15 nm, inférieure ou égale à 10 nm, inférieure ou égale à 8 nm, inférieure ou égale à 4 nm.

Les couches à base d'oxyde de titane peuvent être obtenues :

- par pulvérisation cathodique,
- à partir d'une cible métallique de titane ou d'une cible céramique à base d'oxyde de titane de préférence sous stœchiométrique.

Lorsque la couche à base d'oxyde de titane est obtenue à partir d'une cible métallique, l'atmosphère de dépôt comprend des proportions importantes d'oxygène.

Les couches à base d'oxyde de titane sont de préférence obtenues à partir d'une cible céramique d'oxyde de titane, de préférence sous stœchiométrique en oxygène, dans une atmosphère comprenant de l'oxygène ou sans oxygène. La quantité d'oxygène dans l'atmosphère de dépôt peut être adaptée en fonction des propriétés recherchées.

Delon le mode de réalisation préféré, une couche à base d'oxyde de titane est déposée à partir d'une cible céramique, notamment sous stœchiométrique, dans une atmosphère contrôlée comprenant de l'oxygène.

La couche à base d'oxyde de titane peut être déposée à partir d'une cible céramique de  $\text{TiO}_x$  avec  $x$  compris entre 1,5 et 2.

La couche à base d'oxyde de titane peut être déposée à partir d'une cible céramique de  $\text{TiO}_x$  sous stœchiométrique, où  $x$  est un nombre différent de la stœchiométrie de l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , c'est-à-dire différent de 2 et de préférence inférieur à 2, en particulier compris entre 0,75 fois et 0,99 fois la stœchiométrie normale de l'oxyde.  $\text{TiO}_x$  peut être en particulier tel que  $1,5 < x < 1,98$  ou  $1,5 < x < 1,7$ , voire  $1,7 < x < 1,95$ .

La couche à base d'oxyde de titane peut être déposée dans une atmosphère ne contenant pas d'oxygène ou dans une atmosphère contrôlée comprenant de l'oxygène.

Selon l'invention, on entend par « atmosphère contrôlée comprenant de l'oxygène », une atmosphère comprenant une quantité optimisée d'oxygène pour obtenir après traitement thermique un gain en résistivité sans nuire à l'absorption d'une part, et à la résistance à la brosse avant et après recuit (EBT), d'autre part.

L'atmosphère de dépôt comprend un mélange de gaz noble (He, Ne, Xe, Ar, Kr) et d'oxygène. Le gaz noble est de préférence de l'argon.

Les paramètres suivants permettent de définir les conditions d'un dépôt par pulvérisation cathodique :

- la pression de dépôt,
- la composition des gaz en débit volumique (unité sccm « standard centimètre cube par minute »).

L'atmosphère contrôlée permettant d'obtenir les effets avantageux de l'invention a été notamment obtenue avec les paramètres suivants :

- la pression dans l'enceinte de dépôt est comprise entre 1 et 15  $\mu$ bar, de préférence 2 et 10  $\mu$ bar ou 2 et 8  $\mu$ bar,
- l'atmosphère de dépôt comprend un mélange d'argon et d'oxygène.

L'atmosphère contrôlée permettant d'obtenir les effets avantageux de l'invention a été obtenue avec un pourcentage en débit volumique d'oxygène compris entre 0 et 10 %, entre 0,1 et 10%, entre 0,1 et 5 %, entre 0,1 et 4%, entre 0,5 et 3 %, entre 1 et 2,5 % ou entre 1,5 et 2,0 %.

Le seuil maximal d'oxygène peut varier dans une certaine mesure en fonction, par exemple :

- de la nature de la cible de TiOx, notamment de sa sous-stœchiométrie en oxygène ou
- de la puissance.

En effet, si une faible puissance de dépôt est utilisée, les quantités en débit volumique d'oxygène pouvant être utilisées lors du dépôt seront plus faibles car le TiOx se dépose plus lentement et est donc plus susceptible de s'oxyder.

L'homme du métier est en mesure de définir une atmosphère contrôlée satisfaisante en faisant varier dans une certaine mesure ces paramètres. L'homme du métier est notamment parfaitement en mesure de déterminer la puissance à appliquer à la cible et les débits volumiques d'oxygène et de gaz nobles.

Pour cela, pour une pression de dépôt donnée, l'homme du métier est en mesure de réaliser des ajouts croissants d'oxygène afin de déterminer la gamme de proportion d'oxygène qui permet d'abaisser la résistivité après traitement thermique sans nuire à l'absorption.

Le revêtement à gradient d'oxydation peut comprendre au moins une couche à base d'oxyde de titane déposée à partir d'une cible céramique, notamment sous stœchiométrique, dans une atmosphère contrôlée comprenant de l'oxygène, de préférence dans une atmosphère contrôlée comprenant de l'oxygène. La couche à base d'oxyde de titane peut être déposée avec un pourcentage d'oxygène en débit volumique représentant entre 0,1 et 10 %.

Le revêtement à gradient d'oxydation peut comprendre au moins deux couches d'oxyde de titane comprenant chacune des proportions d'oxygène différentes, c'est à dire des degrés d'oxydation différents.

Dans ce cas, le revêtement est obtenu par dépôt d'au moins deux couches consécutives à base d'oxyde de titane. Ce dépôt en plusieurs étapes permet d'obtenir majoritairement dans le revêtement une couche d'oxyde de titane avec une grande quantité d'oxygène, tout en protégeant la couche fonctionnelle à base d'argent d'une première couche d'oxyde de titane faiblement oxydée. L'absorption de l'empilement avant traitement thermique est alors fortement réduite.

Le revêtement à gradient d'oxydation peut également comprendre une première couche déposée à partir d'une cible céramique, notamment sous stœchiométrique, dans une atmosphère sans oxygène.

Le revêtement à gradient d'oxydation peut comprendre une première couche à base d'oxyde de titane déposée à partir d'une cible céramique, notamment sous stœchiométrique, dans une atmosphère non oxydante ou oxydante dont le pourcentage en débit volumique d'oxygène représente entre 0 et 5 %, entre 0 et 4 %, entre 0,1 et 4 %, entre 0,5 et 4 %, entre 0 et 3 %, entre 0,1 et 3 %, entre 0,5 et 3 %, entre 0,1 et 2,5 % ou entre 0,5 et 2 %. Cette première couche à base d'oxyde de titane est au contact de la couche fonctionnelle à base d'argent.

La quantité d'oxygène dans la première couche à base d'oxyde de titane doit être relativement faible pour ne pas dégrader la couche fonctionnelle à base d'argent. Pour cela on peut utiliser une première couche déposée à partir d'une cible céramique, notamment sous stœchiométrique, dans une atmosphère sans oxygène ou avec très peu d'oxygène. Toutefois, utiliser un peu d'oxygène contribue à une meilleure résistance au test à la brosse sans induire de pénalité en absorption trop importante, notamment avant traitement thermique.

L'épaisseur de la première couche à base d'oxyde de titane peut être aussi fine que celle d'une couche de blocage standard ( $<1\text{nm}$ ), tant que la couche fonctionnelle à base d'argent ne s'avère pas dégradée par l'oxygène présent pendant le dépôt de la couche suivante à base d'oxyde de titane, déposée avec plus d'oxygène que la première.

La première couche a une épaisseur comprise entre 0,2 et 4nm. La première couche peut avoir une épaisseur comprise inférieure à 3 nm, inférieure à 2 nm, inférieure à 1 nm ou inférieure à 0,5 nm.

Le revêtement à gradient d'oxydation comprend une deuxième couche à base d'oxyde de titane déposée à partir d'une cible céramique, notamment sous stœchiométrique, dans une atmosphère comprenant des proportions d'oxygène plus élevées que celle utilisées pour la première couche.

La deuxième couche à base d'oxyde de titane peut être déposée à partir d'une cible métallique ou d'une cible céramique.

La deuxième couche à base d'oxyde de titane peut être déposée à partir d'une cible céramique notamment sous stœchiométrique, dans une atmosphère oxydante dont le

pourcentage d'oxygène en débit volumique représente entre 1 et 10 %, entre 1,5 et 8 %, entre 2 et 5 %.

La deuxième couche à base d'oxyde de titane a une épaisseur comprise entre 0,2 et 30 nm, entre 2 et 20 nm ou entre 5 et 15 nm.

La deuxième couche à base d'oxyde de titane peut avoir une épaisseur :

- supérieure à 0,5 nm, supérieure à 1 nm, supérieure à 2 nm, supérieure à 3 nm, supérieure à 4 nm, supérieure à 5 nm,
- inférieure à 30 nm, inférieure à 20 nm, inférieure à 15 nm ou inférieure à 10 nm.

Le revêtement à gradient d'oxydation peut également comprendre une seule couche d'oxyde de titane comprenant un gradient en oxygène.

Un revêtement à base d'oxyde de titane comprenant une seule couche à gradient en oxygène peut être obtenu :

- par pulvérisation cathodique,
- dans une atmosphère comprenant un mélange de gaz neutre et d'oxygène, en augmentant progressivement les débits d'oxygène présent dans l'atmosphère,
- à partir d'une cible métallique de titane ou d'une cible céramique à base d'oxyde de titane de préférence sous stœchiométrie.

Dans ce cas, on augmente progressivement le débit volumique d'oxygène dans l'atmosphère de dépôt au fur et à mesure que la couche à base d'oxyde de titane se dépose. La partie du revêtement à gradient d'oxydation en contact avec la couche fonctionnelle est moins oxydée que la partie de ce revêtement plus éloignée de la couche fonctionnelle.

Typiquement, lorsque la cible est une cible céramique sous stœchiométrie en oxygène, les proportions d'oxygène dans l'atmosphère de dépôt peuvent varier de 0% à 10%, de préférence de 0 à 5%.

Selon l'invention, l'empilement comprend au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

La couche métallique fonctionnelle à base d'argent, avant ou après traitement thermique, comprend 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 avant traitement thermique 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.

L'épaisseur de la couche fonctionnelle à base d'argent est comprise de 5 à 25 nm, 8 à 20 nm ou de 8 à 15 nm.

L'empilement de couches minces comprend au moins une couche fonctionnelle et au moins deux revêtements diélectriques comportant au moins une couche diélectrique, de

manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques.

L'empilement de couches minces peut comprendre au moins deux couches fonctionnelles métalliques à base d'argent et au moins trois revêtements diélectriques comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques.

L'empilement de couches minces peut comprendre au moins trois couches fonctionnelles et au moins quatre revêtements diélectriques comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques.

L'empilement est situé sur au moins une des faces du substrat transparent.

Par « revêtement diélectrique » au sens de la présente invention, il faut comprendre qu'il peut y avoir une seule couche ou plusieurs couches de matériaux différents à l'intérieur du revêtement. Un « revêtement diélectrique » selon l'invention comprend majoritairement des couches diélectriques. Cependant, selon l'invention ces revêtements peuvent comprendre également des couches d'autre nature notamment des couches absorbantes ou des couches métalliques autre que des couches fonctionnelles à base d'argent. Par exemple, le revêtement le plus éloigné du substrat peut comprendre une couche de protection déposée sous forme métallique.

On considère qu'un « même » revêtement diélectrique se situe :

- entre le substrat et la première couche fonctionnelle,
- entre chaque couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- au-dessus de la dernière couche fonctionnelle (la plus éloignée du substrat).

Par « couche diélectrique » au sens de la présente invention, il faut comprendre que du point de vue de sa nature, le matériau est « non métallique », c'est-à-dire n'est pas un métal. Dans le contexte de l'invention, ce terme désigne un matériau présentant un rapport  $n/k$  sur toute la plage de longueur d'onde du visible (de 380 nm à 780 nm) égal ou supérieur à 5.  $n$  désigne l'indice de réfraction réel du matériau à une longueur d'onde donnée et  $k$  représente la partie imaginaire de l'indice de réfraction à une longueur d'onde donnée ; le rapport  $n/k$  étant calculé à une longueur d'onde donnée identique pour  $n$  et pour  $k$ .

L'épaisseur d'un revêtement diélectrique correspond à la somme des épaisseurs des couches le constituant.

Selon l'invention, les couches à base d'oxyde de titane font parties d'un revêtement diélectrique. Cela signifie que lorsque l'on détermine l'épaisseur d'un revêtement diélectrique, on prend en considération l'épaisseur de ces couches.

De préférence, les revêtements diélectriques présentent une épaisseur supérieure à 10 nm, supérieure à 15 nm, comprise entre 15 et 200 nm, comprise entre 15 et 100 nm ou comprise entre 15 et 70 nm.

Les couches diélectriques des revêtements présentent les caractéristiques suivantes seules ou en combinaison :

- elles sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique,
- elles sont choisies parmi les oxydes ou nitrures d'un ou plusieurs éléments choisi(s) parmi le titane, le silicium, l'aluminium, le zirconium, l'étain et le zinc,
- elles ont une épaisseur supérieure à 2 nm, de préférence comprise entre 2 et 100 nm, entre 5 et 50 nm ou entre 5 et 30 nm.

Certaines couches diélectriques présentent une fonction barrière. On entend par couches diélectriques à fonction barrière (ci-après couche 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 couche fonctionnelle.

De telles couches diélectriques sont choisies parmi :

- les couches comprenant du silicium et/ou de l'aluminium et/ou du zirconium et sont choisis par exemple parmi les oxydes tels que  $\text{SiO}_2$ , les nitrures tels que le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et les nitrures d'aluminium  $\text{AlN}$ , et les oxynitrures  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément,
- les couches à base d'oxyde de zinc et d'étain,
- les couches à base d'oxyde de titane.

Le matériau peut comprendre une couche à base d'oxyde de zinc et d'étain comprenant au moins 20 % en masse d'étain par rapport à la masse totale de zinc et d'étain, située au-dessus et au contact de la couche à base d'oxyde de titane.

La couche à base d'oxyde de zinc et d'étain comprend en masse d'étain par rapport à la masse totale de zinc et d'étain :

- au moins 30 %, au moins 40 %, au moins 45 %, au moins 50 % ou au moins 55 %,
- au plus 70 %, au plus 65 % ou au plus 60 % en masse de zinc.

La couche à base d'oxyde de zinc et d'étain présente une épaisseur :

- supérieure à 5 nm, supérieure à 10 nm, supérieure à 15 nm, supérieure à 18 nm,
- inférieure à 40 nm, inférieure à 30 nm, inférieure à 25 nm.

L'empilement peut comprendre au moins une couche comprenant du silicium. Chaque revêtement diélectrique peut comprendre au moins une couche comprenant du silicium.

Les couches comprenant du silicium sont extrêmement stables aux traitements thermiques. Par exemple, on n'observe pas de migrations des éléments les constituant. Par conséquent, ces éléments ne sont pas susceptibles d'altérer la couche d'argent. Les couches

comprenant du silicium contribuent donc également à la non altération des couches d'argent et donc à l'obtention d'une faible émissivité après traitement thermique.

Les couches comprenant du silicium peuvent être choisies parmi les couches à base d'oxyde, à base de nitrure ou à base d'oxynitrure de silicium telles que les couche à base d'oxyde de silicium, les couches à base de nitrure de silicium et les couches à base d'oxynitrure de silicium.

Lorsque chaque revêtement comprend une couche comprenant du silicium, ces couches ne sont pas nécessairement de même nature.

Les couches comprenant du silicium peuvent comprendre ou être constituées d'éléments autres que le silicium, l'oxygène et l'azote. Ces éléments peuvent être choisis parmi l'aluminium, le bore, le titane, et le zirconium.

Les couches comprenant du silicium peuvent comprendre au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 65 %, au moins 70 %, au moins 75,0 %, au moins 80 % ou au moins 90 % en masse de silicium par rapport à la masse de tous les éléments constituant la couche comprenant du silicium autres que de l'azote et de l'oxygène.

De préférence, la couche comprenant du silicium comprend au plus 35 %, au plus 20 % ou au plus 10 % en masse d'éléments autres que du silicium par rapport à la masse de tous les éléments constituant la couche comprenant du silicium autres que de l'oxygène et l'azote.

Selon un mode de réalisation, les couches comprenant du silicium comprennent moins de 35%, moins de 30 %, moins de 20 %, moins de 10 %, moins de 5 % ou moins de 1 % en masse de zirconium par rapport à la masse de tous les éléments constituant la couche à base d'oxyde de silicium autres que de l'oxygène et l'azote.

La couche comprenant du silicium peut comprendre au moins 2 %, au moins 5,0 % ou au moins 8 % en masse d'aluminium par rapport à la masse de tous les éléments constituant la couche à base d'oxyde de silicium autres que de l'oxygène et l'azote.

Les quantités d'oxygène et d'azote dans une couche sont déterminées en pourcentages atomiques par rapport aux quantités totales d'oxygène et d'azote dans la couche considérée.

Selon l'invention :

- les couches à base d'oxyde de silicium comprennent essentiellement de l'oxygène et très peu d'azote,
- les couches à base de nitrure de silicium comprennent essentiellement de l'azote et très peu d'oxygène,
- les couches à base d'oxynitrure de silicium comprennent un mélange d'oxygène et d'azote.

Les couches à base d'oxyde de silicium comprennent au moins 90 % en pourcentage atomique d'oxygène par rapport à l'oxygène et l'azote dans la couche à base d'oxyde de silicium.

Les couches à base nitrure de silicium comprennent au moins 90 % en pourcentage atomique d'azote par rapport à l'oxygène et l'azote dans la couche à base d'oxyde de silicium.

Les couches à base d'oxynitrure de silicium comprennent 10 à 90 % (bornes exclues) en pourcentage atomique d'azote par rapport à l'oxygène et l'azote dans la couche à base d'oxyde de silicium.

De préférence, les couches à base d'oxyde de silicium se caractérise par un indice de réfraction à 550 nm, inférieur ou égale à 1,55.

De préférence, les couches à base de nitrure de silicium se caractérise par un indice de réfraction à 550 nm, supérieur ou égale à 1,95.

De préférence, les couches à base d'oxynitrure de silicium se caractérisent par un indice de réfraction à 550 nm intermédiaire entre une couche d'oxyde non nitrurée et une couche de nitrure non oxydée. Les couche à base d'oxynitrure de silicium ont de préférence un indice de réfraction à 550 nm supérieure à 1,55, 1,60 ou 1,70 ou compris entre 1,55 et 1,95, 1,60 et 2,00, 1,70 et 2,00 ou 1,70 et 1,90.

Ces indices de réfraction peuvent varier dans une certaine mesure selon les conditions de dépôts. En effet, en jouant sur certains paramètres tels que la pression ou présence de dopants, on peut obtenir des couches plus ou moins denses et donc une variation d'indice de réfraction.

Les couches comprenant du silicium peuvent être des couches de nitrure de silicium et d'aluminium et éventuellement de zirconium. Ces couches de nitrure de silicium et d'aluminium et/ou de zirconium peuvent également, en poids par rapport au poids de silicium, aluminium et zirconium :

- 50 à 98 %, 60 à 90 %, 60 à 70 % en poids de silicium,
- 2 à 10 % en poids d'aluminium,
- 0 à 30 %, 10 à 30 % ou 15 à 27 % en poids de zirconium.

La somme des épaisseurs de toutes les couches comprenant du silicium dans chaque revêtement diélectrique est supérieure ou égale à 5 nm, supérieure ou égale à 10 nm, voire supérieure ou égale à 15 nm.

Ces couches comprenant du silicium ont, par ordre de préférence croissant, une épaisseur :

- inférieure ou égale à 40 nm et/ou
- supérieure ou égale à 5 nm, supérieure ou égale à 10 nm ou supérieure ou égale à 15 nm.

De préférence, au moins un revêtement diélectrique comprend une couche comprenant du silicium choisie parmi les couches à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium.

De préférence, chaque revêtement diélectrique comprend une couche comprenant du silicium choisie parmi les couches à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium.

Les revêtements diélectriques peuvent comporter d'autres couches que ces couches comprenant du silicium.

La somme des épaisseurs de toutes les couches comprenant du silicium dans le revêtement diélectrique situé entre le substrat et la première couche d'argent peut être supérieure à 30 %, supérieure à 35 %, supérieure à 50 %, supérieure à 60 %, supérieure à 70 %, supérieure à 75 % de l'épaisseur totale du revêtement diélectrique.

La somme des épaisseurs de toutes les couches comprenant du silicium à base de nitrure de silicium dans le revêtement diélectrique situé entre le substrat et la première couche d'argent peut être supérieure à 30 %, supérieure à 35 %, supérieure à 50 %, supérieure à 60 %, supérieure à 70 %, supérieure à 75 % de l'épaisseur totale du revêtement diélectrique.

De préférence, la somme des épaisseurs de toutes les couches comprenant du silicium dans chaque revêtement diélectrique situé au-dessus de la première couche métallique fonctionnelle à base d'argent peut être supérieure à 30 %, supérieure à 35 %, supérieure à 50 %, supérieure à 60 %, supérieure à 70 %, supérieure à 75 % de l'épaisseur totale du revêtement diélectrique.

De préférence, la somme des épaisseurs de toutes les couches comprenant du silicium à base de nitrure de silicium dans chaque revêtement diélectrique situé au-dessus de la première couche métallique fonctionnelle à base d'argent peut être supérieure à 30 %, supérieure à 35 %, supérieure à 50 %, supérieure à 60 %, supérieure à 70 %, supérieure à 75 % de l'épaisseur totale du revêtement diélectrique.

La somme des épaisseurs de toutes les couches comprenant du silicium dans chaque revêtement diélectrique peut être supérieure à 30 %, supérieure à 35 %, supérieure à 50 %, supérieure à 60 %, supérieure à 70 %, supérieure à 75 % de l'épaisseur totale du revêtement diélectrique.

De préférence, l'empilement ne comprend pas de couche de blocage métallique ou à base d'oxyde de titane en-dessous et au contact de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent. Dans ce cas, la couche métallique fonctionnelle à base d'argent est située au-dessus et au contact d'une couche diélectrique du revêtement diélectrique. De préférence, cette couche diélectrique est une couche stabilisante ou de mouillage en un matériau apte à stabiliser l'interface avec la couche fonctionnelle. Ces couches sont en général à base d'oxyde de zinc.

La couche fonctionnelle métallique peut donc être déposée au-dessus et au contact d'une couche à base d'oxyde de zinc.

Les couches à base d'oxyde de zinc, peuvent comprendre, au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 %, au moins 90 %, au moins 95 %, au moins 96 %, au moins 97 %, au moins 98 %, au moins 99 % ou 100 % en masse de zinc par rapport à la masse

totale de tous les éléments constituant la couche à base d'oxyde de zinc à l'exclusion de l'oxygène et de l'azote.

Pour être correctement cristallisées par dépôt par pulvérisation cathodique, les couches à base d'oxyde de zinc comprennent avantageusement au moins 80 %, voire au moins 90 % en masse de zinc par rapport à la masse totale de tous les éléments constituant la couche à base d'oxyde de zinc à l'exclusion de l'oxygène et de l'azote.

Les couches à base d'oxyde de zinc peuvent comprendre un ou plusieurs éléments choisis parmi l'aluminium, le titane, le niobium, le zirconium, le magnésium, le cuivre, l'argent, l'or, le silicium, le molybdène, le nickel, le chrome, le platine, l'indium, l'étain et l'hafnium, de préférence l'aluminium.

Les couches à base d'oxyde de zinc peuvent être éventuellement dopée à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.

A priori, la couche à base d'oxyde de zinc n'est pas nitrurée, cependant des traces peuvent exister.

La couche à base d'oxyde de zinc comprend, par ordre de préférence croissant, au moins 80 %, au moins 90 %, au moins 95 %, au moins 98 %, au moins 100 %, en masse d'oxygène par rapport à la masse totale de l'oxygène et de l'azote.

De préférence, le revêtement diélectrique situé directement en-dessous de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent comporte au moins une couche diélectrique cristallisée, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium. La couche fonctionnelle métallique est déposée au-dessus et au contact d'une couche à base d'oxyde de zinc.

La couche à base d'oxyde de zinc est déposée à partir d'une cible céramique, avec ou sans oxygène ou à partir d'une cible métallique.

Le revêtement diélectrique situé entre le substrat et la première couche d'argent peut être uniquement constitué de couches comprenant du silicium et de couches à base d'oxyde de zinc.

Les revêtements diélectriques peuvent être uniquement constitués de couches comprenant du silicium et de couches à base d'oxyde de zinc.

Dans tous les empilements, le revêtement diélectrique le plus proche du substrat est appelé revêtement inférieur et le revêtement diélectrique le plus éloigné du substrat est appelé revêtement supérieur. Les empilements à plus d'une couche d'argent comprennent également des revêtements diélectriques intermédiaires situés entre le revêtement inférieur et supérieur.

De préférence, les revêtements inférieurs ou intermédiaires comprennent une couche diélectrique cristallisée à base d'oxyde de zinc située directement au contact de la couche métallique à base d'argent.

Les couches d'oxyde de zinc ont une épaisseur :

- d'au moins 1,0 nm, d'au moins 2,0 nm, d'au moins 3,0 nm, d'au moins 4,0 nm, d'au moins 5,0 nm, d'au moins 6,0 nm et/ou
- d'au plus 25 nm, d'au plus 10 nm, d'au plus 8,0 nm.

La somme des épaisseurs de toutes les couches à base d'oxyde présentes dans le revêtement diélectrique situé en dessous de la première couche métallique fonctionnelle peut être inférieure à 70 %, inférieure à 60 %, inférieure à 50 %, inférieure à 40 %, inférieure à 30 %, inférieure à 25 % de l'épaisseur totale du revêtement diélectrique.

La somme des épaisseurs de toutes les couches à base d'oxyde présentes dans le ou les revêtements diélectriques situés au-dessus de la première couche métallique fonctionnelle peut être inférieure à 50 %, inférieure à 40 %, inférieure à 30 %, inférieure à 25 % de l'épaisseur totale du revêtement diélectrique.

La somme des épaisseurs de toutes les couches à base d'oxyde présentes dans chaque revêtement diélectrique situé au-dessus de la première couche métallique fonctionnelle peut être inférieure à 70 %, inférieure à 60 %, inférieure à 50 %, inférieure à 40 %, inférieure à 30 %, inférieure à 25 % de l'épaisseur totale du revêtement diélectrique.

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 (avant traitement thermique). Ces couches ont en général une épaisseur comprise entre 0,5 et 10 nm, entre 1 et 5 nm, entre 1 et 3 nm ou entre 1 et 2,5 nm. Cette couche de protection peut être choisie parmi une couche de titane, de zirconium, d'hafnium, de silicium, de zinc et/ou d'étain, ce ou ces métaux étant sous forme métallique, oxydée ou nitrurée.

Selon un mode de réalisation, la couche de protection est à base d'oxyde de zirconium et/ou de titane, de préférence à base d'oxyde de zirconium, d'oxyde de titane ou d'oxyde de titane et de zirconium.

Lorsque l'on détermine l'épaisseur d'un revêtement diélectrique, on prend en compte l'épaisseur de la couche de protection.

Le matériau de l'invention peut comprendre :

- une couche comprenant du silicium, de préférence à base de nitrure de silicium,
- une couche à base d'oxyde de zinc,
- une couche à base d'argent,
- un revêtement comprenant un gradient d'oxydation,
- une couche comprenant du silicium, de préférence à base de nitrure de silicium,
- éventuellement une couche de protection.

Le matériau de l'invention peut comprendre :

- une couche comprenant du silicium, de préférence à base de nitrure de silicium,

- une couche à base d'oxyde de zinc,
- une couche à base d'argent,
- un revêtement à base d'oxyde de titane comprenant un gradient d'oxydation,
- une couche à base d'oxyde de zinc et d'étain,
- une couche comprenant du silicium, de préférence à base de nitrure de silicium,
- 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).

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 téréphtalate (PBT), le polyéthylène naphthalate (PEN) ;
- les polyacrylates tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ;
- les polycarbonates ;
- les polyuréthanes ;
- les polyamides ;
- 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) ;
- 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-calcique, mais il peut également être en verre de type borosilicate ou alumino-borosilicate.

Selon un mode de réalisation préféré, le substrat est en verre, notamment silico-sodo-calcique ou en matière organique polymérique.

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.

L'invention concerne également un vitrage comprenant au moins un matériau selon l'invention. L'invention concerne un vitrage pouvant être sous forme de vitrage monolithique, feuilleté et/ou multiple, en particulier double vitrage ou triple vitrage.

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 un matériau selon l'invention et au moins un substrat additionnel, le matériau et le substrat additionnel sont séparés par au moins une lame de gaz intercalaire. Le vitrage réalise une séparation entre un espace extérieur et un espace intérieur.

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.

Un vitrage feuilleté comporte au moins une structure de type premier substrat / feuille(s) / deuxième substrat. La feuille polymérique peut notamment être à base de polyvinylbutyral PVB, éthylène vinylacétate EVA, polyéthylène téréphtalate PET, polychlorure de vinyle PVC. L'empilement de couches minces est positionné sur l'une au moins des faces d'un des substrats.

Ces vitrages peuvent être montés sur un bâtiment ou un véhicule.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

## **Exemples**

### **I. Préparation des substrats : Empilements, conditions de dépôt**

Des empilements de couches minces définis ci-après sont déposés sur des substrats en verre sodo-calcique clair d'une épaisseur de 2 ou 4 mm. Dans les exemples de l'invention :

- les couches fonctionnelles sont des couches d'argent (Ag),
- les couches diélectriques sont à base de nitrure de silicium, dopé à l'aluminium ( $\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Al}$ ), d'oxyde de zinc et d'étain et d'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ).

Les couches d'oxyde de titane  $\text{TiOx}$  sont déposées à partir d'une cible céramique de  $\text{TiOx}$  avec ou sans oxygène dans l'atmosphère de dépôt.

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

[Tableau 1]

| Matériaux  | Composition  | cible      | Pression | Puissance | Gaz sccm |    |    |                |
|------------|--------------|------------|----------|-----------|----------|----|----|----------------|
|            |              |            |          |           | Ar       | O2 | N2 | Ar/O2<br>90/10 |
| ZnO        | Zn:Al 2%Wt   | Métallique | 2 µbar   | 750 W     | 15       | 16 | -  | -              |
| ZnO*       | ZnO:Al 2%wt  | céramique  | 2 µbar   | 1300 W    | 40       | 2  | -  | -              |
| TiOx_0%    | TiOx         | céramique  | 2 µbar   | 2000 W    | 30       | 0  | -  | -              |
| TiOx_1,7 % | TiOx         | céramique  | 2 µbar   | 2000 W    | 20       | 0  | -  | 4              |
| TiOx_3,5 % | TiOx         | céramique  | 2 µbar   | 2000 W    | 20       | 0  | -  | 10             |
| TiOx_5%    | TiOx         | céramique  | 2 µbar   | 2000 W    | 20       | 0  | -  | 20             |
| SnZnO      | Sn:Zn 60/40% | métallique | 2 µbar   | 1500 W    | 15       | 38 |    |                |
| SnZnO*     | Sn:Zn 60/40% | métallique | 2 µbar   | 500 W     | 10       | 19 |    |                |
| Ag         | Ag           | métallique | 8 µbar   | 210 W     | 80       | -  | -  | -              |
| Ag*        | Ag           | métallique | 8 µbar   | 210 W     | 20       | -  | -  | -              |
| Si3N4      | Si:Al 8%wt   | métallique | 2 µbar   | 2000 W    | 18       | -  | 24 | -              |
| SiZrN      | Si:Zr 27%wt  | métallique | 2 µbar   | 1000 W    | 15       | -  | 15 | -              |

%wt : % en poids

Les tableaux ci-dessous listent les matériaux et les épaisseurs physiques en nanomètres (sauf autres indications) de chaque couche ou revêtement qui constitue les empilements en fonction de leurs positions vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement.

[Tableau 2]

| Couches                        | Réf. | Emp.<br>0-1 | Emp.<br>0-2 | Emp.<br>1-1 | Emp.<br>1-2 | Emp.<br>1-3 | Emp.<br>2-1 | Emp.<br>2-2 |
|--------------------------------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| TiOx                           | 2    | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 30   | 30          | 30          | 30          | 30          | 30          | 30          | 30          |
| ZnO*                           | 5    | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| TiOx : 5% O <sub>2</sub>       | -    | -           | -           | 3           | 2           | 1           | 3           | 1           |
| TiOx : 1,7 % O <sub>2</sub>    | -    | -           | 5           | -           | -           | -           | 2           | 4           |
| TiOx : 0% O <sub>2</sub>       | -    | 5           | -           | 2           | 3           | 4           | -           | -           |
| Ag                             | 12   | 12          | 12          | 12          | 12          | 12          | 12          | 12          |
| ZnO*                           | 5    | 5           | 5           | 5           | 5           | 5           | 5           | 5           |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 20   | 20          | 20          | 20          | 20          | 20          | 20          | 20          |
| Verre (mm)                     |      |             |             |             |             |             |             |             |

[Table 3]

| Couches                          | Ref.12-0 | Emp.12-1 | Emp.12-2 | Emp.12-3 |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| TiOx                             | 2        | 2        | 2        | 2        |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>   | 10       | 10       | 10       | 10       |
| SnZnOx*                          | 20       | 20       | 20       | 20       |
| TiOx : 3,5% O <sub>2</sub>       | 0        | 5        | 10       | 15       |
| TiOx : 0% O <sub>2</sub>         | 5        | 5        | 5        | 5        |
| Ag*                              | 11       | 11       | 11       | 11       |
| ZnO                              | 5        | 5        | 5        | 5        |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> * | 20       | 20       | 20       | 20       |
| Verre (4 mm)                     |          |          |          |          |

[Table 4]

| Couches                        | Emp.13 | Emp.13-1 |
|--------------------------------|--------|----------|
| TiOx                           | 2      | 2        |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 30     | 10       |
| SnZnOx                         | -      | 20       |
| ZnO                            | -      | -        |
| TiOx : 5 % O <sub>2</sub>      | 10     | 10       |
| TiOx : 1,7 % O <sub>2</sub>    | 5      | 5        |
| Ag                             | 12     | 12       |
| ZnO                            | 5      | 5        |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 20     | 20       |
| Verre (4 mm)                   |        |          |

Les empilements ont été réalisés avec des revêtements à base d'oxyde de titane comprenant différents rapports d'épaisseur pour une épaisseur totale de 5 nm.

Les couches à base d'oxyde de titane sont déposées à partir d'une cible céramique de TiOx avec ou sans oxygène dans l'atmosphère de dépôt.

Les empilements de l'invention comprennent un revêtement à gradient d'oxygène à base d'oxyde de titane au-dessus et au contact de la couche d'argent.

Les revêtements à base d'oxyde de titane à gradient d'oxygène des empilements 1-1, 1-2 et 1-3 comprennent une première couche à base d'oxyde de titane déposée à partir d'une cible céramique sans oxygène dans l'atmosphère de dépôt.

Les revêtements à base d'oxyde de titane à gradient d'oxygène des empilements 2-1 et 2-2 comprennent une première couche à base d'oxyde de titane déposé à partir d'une cible céramique dans une atmosphère oxydante comprenant 1,7 % d'oxygène.

Les couches d'oxyde de zinc située en dessous et au contact de la couche d'argent sont déposées à partir d'une cible céramique de ZnO avec 5% O<sub>2</sub> dans l'atmosphère de dépôt.

Les empilements 12-1, 12-2 et 12-3 comprennent des revêtements à base d'oxyde de titane (revêtement à gradient d'oxygène) comprenant au moins deux couches d'oxyde de titane comprenant des proportions d'oxygène différentes. La première couche est déposée en contact de la couche d'argent et dans une atmosphère sans oxygène avec une épaisseur de 5 nanomètres. Cette couche est donc sous oxydée. La deuxième couche à base d'oxyde de titane est déposée dans une atmosphère avec 3,3% d'oxygène en débit volumique et présente une épaisseur variant de 0 à 15 nanomètres. Cette couche est donc plus oxydée que la première.

Les empilement 13 et 13-1 comprend un revêtement à gradient d'oxygène comprenant au moins deux couches d'oxyde de titane comprenant des proportions d'oxygène différentes. Les deux couches sont déposées à partir d'une cible céramique avec oxygène. La deuxième couche est plus oxydée que la première.

## II. Evolution de la résistance carré et de l'absorption

### 1. Généralité sans couche de SnZnO

La résistance carré Rsq, correspondant à la résistance rapportée à la surface, est mesurée par induction avec un Nagy SMR-12.

La résistance carrée et l'absorption ont été mesurées avant traitement thermique (BT) et après des traitements thermiques à une température de 650°C pendant 10 min (AT).

La variation de résistance carrée a été déterminée de la façon suivante :

$$\Delta \text{Rsq}(n-p) = (\text{RsqRef} - \text{RsqEmp}(n-p)) / \text{RsqRef} \times 100.$$

Le gain est positif lorsque la résistance par carré est améliorée et négatif lorsque la résistance par carré est détériorée suite au traitement thermique.

Les tableaux ci-dessous présente les mesures de Rsq et d'absorption.

[Tableau 6]

| Tableau                                  | TT                         | Ref. | Emp. 0-1 | Emp. 0-2 | Emp. 1-1 | Emp. 1-2 | Emp. 1-3 | Emp. 2-1 | Emp. 2-2 |
|------------------------------------------|----------------------------|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| <b>Rsq (<math>\Omega/\square</math>)</b> | BT                         | 4,50 | 4,05     | 5,0      | 4,26     | 4,16     | 4,11     | 4,47     | 5,04     |
|                                          | BT $\Delta \text{Rsq}$ (%) | -    | 10,0     | -11      | 5,3      | 7,6      | 8,7      | 0,7      | -12      |
|                                          | AT                         | 3,42 | 3,14     | 3,0      | 3,06     | 3,00     | 2,96     | 2,91     | 2,94     |
|                                          | AT $\Delta \text{Rsq}$     | -    | 8,2      | 12,3     | 10,5     | 12,3     | 13,5     | 15       | 14       |
| <b>Absorption %</b>                      | BT                         | 8,5  | 12,2     | 11       | 8,8      | 9,0      | 9,9      | 9,4      | 10,8     |
|                                          | AT                         | 6,5  | 10,6     | 6        | 6,6      | 6,9      | 7,9      | 6,7      | 5,9      |

BT : Avant traitement thermique, AT : Après traitement thermique

#### Gradient avec première couche de TiOx déposée sans oxygène

Avant et après traitement thermique, la résistance carré des empilements de l'invention Emp.1-1, 1-2 et 1-3 est plus basse que celle de l'empilement de référence. Un revêtement à gradient avec une première couche de TiOx déposée sans oxygène permet donc d'obtenir un gain en Rsq avant et après traitement thermique.

Après traitement thermique, la résistance carré diminue par rapport à l'empilement de référence lorsque l'épaisseur de la première couche comprenant de l'oxyde de titane déposée sans oxygène augmente ou lorsque l'épaisseur de la deuxième couche comprenant de l'oxyde de titane déposée avec oxygène diminue ( $3,06 \Omega/\square > 3,00 \Omega/\square > 2,96 \Omega/\square$ ).

On observe également, avant et après traitement thermique, un gain en résistivité pour un empilement sans gradient comprenant uniquement une couche d'oxyde de titane déposée sans oxygène (Emp.0-1). En revanche, l'absorption de cet empilement est dégradée (*i.e.*, augmentée), et ce, avant ou après traitement thermique. Cette augmentation est attendue en raison de l'absence d'oxygène pendant le dépôt de la couche d'oxyde de titane. L'oxyde de titane étant sous-stœchiométrique, il est absorbant.

L'absorption des empilements avec gradient est satisfaisante. Elle est similaire à celle d'un matériau de référence et meilleure ou égale au matériau sans gradient.

Pour les empilements de l'invention, l'apport d'oxygène dans la seconde couche d'oxyde de titane permet de baisser l'absorption des empilements. L'absorption, avant et après traitement thermique, des empilements avec revêtement à base de d'oxyde de titane comprenant un gradient est similaire à celle d'un matériau de référence et meilleure ou égale au à celle de

l'empilement avec oxyde de titane sans gradient.

L'absorption la plus faible, avant et après traitement thermique est obtenue pour l'empilement Emp.1-1 comprenant la plus fine couche d'oxyde de titane déposée sans oxygène (2nm) ou le rapport couche d'oxyde de titane réalisé avec O<sub>2</sub>/couche d'oxyde de titane réalisé sans O<sub>2</sub> le plus important.

En affinant encore plus l'épaisseur de la première couche de TiOx déposée sans oxygène (e.g., 1nm, voire moins), on peut espérer réduire encore plus l'absorption de l'empilement avant et après traitement thermique.

Dans l'optique d'utiliser ce type de structure pour un produit « annealed » (couche non recuite), il est fondamental de pouvoir réduire l'absorption autant que faire se peut.

#### Gradient avec première couche de TiOx déposée avec oxygène (1,7 %)

Avant traitement thermique, lorsque la première couche d'oxyde de titane au contact de l'argent est déposée dans une atmosphère contenant de l'oxygène, la résistance carrée des empilements n'est pas améliorée, mais identique voire dégradée, par rapport à la structure de référence. L'apport d'oxygène dans la première couche de d'oxyde de titane (1,7 %) dégrade la couche d'argent lors du dépôt.

Avant traitement thermique, on observe une pénalité en absorption. Cette pénalité demeure plus significative que celle observée pour les empilements 1-1, 1-2 et 1-3.

Après traitement thermique, le gain en résistance carrée par rapport à la référence est d'au moins 14%.

En ce qui concerne l'absorption, l'impact positif des deux couches de TiOx avec oxygène après traitement thermique est visible : 5,9% (cas emp.2-1) versus 6,5% pour la référence.

La comparaison des empilements (1-1 et 2-1) et (1-3 et 2-2) différant uniquement par l'oxydation ou non de la première couche d'oxyde de titane, montre que :

- après traitement thermique, les meilleurs résultats en terme d'absorption et de résistance carrée sont obtenus avec une première couche oxydée,
- avant traitement thermique les meilleurs résultats en terme d'absorption et de résistance carrée sont obtenus avec une première couche non oxydée.

Entre les empilements Emp.2-2 et 1-3, l'absorption passe de 7,9% à 5,9%. L'impact de l'oxydation de la couche d'oxyde de titane est déterminant dans le contrôle de l'absorption après traitement thermique.

## **2. Avec couche de SnZnO**

[Table 7]

| Tableau             |    | Emp.2-0 | Emp.2-1 | Emp.2-2 | Emp.2-3     |
|---------------------|----|---------|---------|---------|-------------|
| Epaisseur TiOx 5%   |    | 0 nm    | 5 nm    | 10 nm   | 15 nm       |
| Rs <sub>q</sub> Ω/□ | BT | 4,01    | 3,47    | 3,50    | 3,58        |
|                     | AT | 3,44    | 2,85    | 2,99    | <b>2,65</b> |
| Abs. %              | BT | 9,3     | 11,7    | 11,2    | 10,3        |
|                     | AT | 7,7     | 6,8     | 6,5     | <b>5,4</b>  |

Dans cet empilement la couche à base d'oxyde de zinc et d'étain est directement au contact de la couche à base d'oxyde de titane sous oxydée.

La présence d'une couche d'oxyde de titane sur-oxydée, peu importe son épaisseur, permet d'abaisser significativement la résistance carré avant traitement thermique (3,47 vs. 4,01) et après traitement thermique (2,85 vs. 3,44). Cette résistance carré est améliorée peu importe l'épaisseur de la couche d'oxyde de titane suroxydée.

Après traitement thermique, la Rs<sub>q</sub> demeure élevée pour l'emp.12-0 comprenant une couche de SnZnO en contact direct avec une couche de TiOx sous oxydé avec un gain entre la résistance carré obtenue AT vs. BT faible.

Lorsqu'une couche d'oxyde de titane suroxydée est insérée entre la couche d'oxyde de titane sous oxydée et la couche d'oxyde de zinc et d'étain, la résistance carré demeure faible, avec un gain entre la résistance carré obtenu AT vs. BT pouvant atteindre 25%.

Lorsqu'une couche oxydée d'oxyde de titane est introduite entre le SnZnO et TiOx(0%), on améliore donc la résistance carré. Plus la couche d'oxyde de titane suroxydée est épaisse, plus cette amélioration est importante. Le gain de Rs<sub>q</sub> augmente de 18 à 25% lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde de titane suroxydée augmente de 5 à 15 nm. Les meilleurs résultats pour la résistance carré après traitement thermique sont obtenus pour la couche d'oxyde de titane la plus épaisse.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde de titane suroxydée de 5 nm à 15 nm permet en revanche d'améliorer cette absorption (10,3% vs. 11,7%) avant recuit.

Après traitement thermique, la couche d'oxyde de titane suroxydée d'épaisseur 15 nm associée à la couche à base d'oxyde de zinc et d'étain permet de faire nettement baissée l'absorption : 5,4% vs. 7,7%.

Le tableau 7 ci-dessous présente les mesures de résistance carré et d'absorption dans le cas de matériau comprenant un revêtement à gradient d'oxygène avec deux couches de TiOx déposées avec oxygène.

[Table 8]

| Tableau             |    | Ref. | Emp.13 | Emp.13-1 |
|---------------------|----|------|--------|----------|
| Rs <sub>q</sub> Ω/□ | BT | 4,50 | 4,45   | 4,55     |
|                     | AT | 3,42 | 2,89   | 3,20     |
| Abs. %              | BT | 8,5  | 9,6    | 7,8      |
|                     | AT | 6,5  | 6,2    | 5,4      |

Avant traitement thermique, la Rs<sub>q</sub> n'est ni améliorée ni dégradée comparée à l'empilement de référence (4,50 Ω/□ vs. 4,55 Ω/□).

Après traitement thermique, la Rsq est plus basse dans le cas de l'empilement de l'invention Emp.13-1 comprenant la séquence Ag/TiOx\_1,7 %/TiOx\_5 %/SnZnO (3,20  $\Omega/\square$ ) par rapport à Emp.13 ne comprenant pas de couche de SnZnO (3,42  $\Omega/\square$ ).

L'absorption est plus basse dans le cas de l'empilement Ag/TiOx\_1,7%/TiOx\_5%/SnZnO et ce, avant (7,8% vs. 8,5%) et après traitement thermique (5,4% vs. 6,5%). Les deux couches de TiOx sont déposées avec de l'oxygène et sont donc peu absorbantes. Cette faible absorption des deux couches de TiOx est aussi visible dans l'empilement Ag/TiOx\_1,7 %/TiOx\_5 % comparée à Ag/ZnO référence : 6,2% vs. 6,5%.

En affinant encore plus l'épaisseur de la première couche de TiOx déposée avec O<sub>2</sub> (e.g., 1 nm, voire moins comme l'épaisseur d'un bloqueur de TiOx), on peut espérer réduire encore plus l'absorption de l'empilement avant traitement thermique. Dans l'optique d'utiliser ce type de structure pour un produit « annealed » (couche non recuite), il est fondamental de pouvoir réduire l'absorption autant que faire se peut.

### III. Observations microscopiques : Corrosion à chaud et flou

La morphologie des empilements est analysée par microscopie optique (grossissement x50) après traitement thermique. La figure 1 représente ces images prises au microscope optique. Les images ont été prises après traitement thermique.

[Tableau 9]

|          | Figure |
|----------|--------|
| Réf.     | 1-a    |
| Emp.10-1 | 1-b    |
| Emp.11-3 | 1-c    |

Les observations au microscope après traitement thermique ne montrent aucun point de corrosion à chaud pour les empilements selon l'invention.

Les empilements de l'invention ne présentent pas non plus de flou. La présence de la couche d'oxyde de titane en sur couche au contact de l'argent permet d'empêcher la présence de flou.

### IV. Caractérisation du comportement mécanique

#### 1. Test de résistance à la brosse après traitement thermique

Des tests de résistance à la brosse ont été réalisés avant et après traitement thermique (« Erichsen brush test » avant traitement thermique EBT et après traitement thermique TT-EBT).

Chaque échantillon est observé après un certain nombre de cycles : 50, 100, 200, 300.

Le tableau ci-dessous reprend l'ensemble des résultats, Rsq, Abs après traitement thermique, et tests EBT et TT\_TT\_EBT.

Les cases Ok indiquent une bonne tenue au test EBT ou TT-EBT après 300 cycles. Le chiffre indiqué à coté correspond au nombre de cycles auquel l'échantillon a été soumis.

Les cases Nok indiquent une mauvaise tenue au test EBT ou TTEBT après 300 cycles. Le chiffre indiqué à côté correspond au nombre de cycles à partir duquel le test devient mauvais (Nok).

[Tableau 10]

| Tableau | Rev. TiOx |                 | Rs <sub>q</sub> Ω/□<br>AT | Absorption AT<br>% | EBT<br>300 Cyc. | TT_EBT<br>300 Cyc. |
|---------|-----------|-----------------|---------------------------|--------------------|-----------------|--------------------|
|         | Epaisseur | %O <sub>2</sub> |                           |                    |                 |                    |
| Ref.    | -         | -               | 3,4                       | 6,5                | Nok : 200k      | Nok : 50           |
| Emp.0-1 | 5 nm      | 0               | 3,1                       | 10,6               | Nok : 50        | Nok : 50           |
| Emp.0-2 | 5 nm      | 1,7             | 5,0                       | 11                 | Ok              | Nok : 50           |
| Emp.1-1 | 2nm/3nm   | 0/5             | 3,1                       | 6,6                | Nok : 50        | Ok                 |
| Emp.1-2 | 3nm/2nm   | 0/5             | 3,0                       | 6,9                | Nok : 50        | Ok                 |
| Emp.1-3 | 4nm/1nm   | 0/5             | 2,9                       | 7,9                | Nok : 50        | Ok                 |
| Emp.2-1 | 2nm/3nm   | 1,7/5           | 2,91                      | 6,7                | Ok              | Ok                 |
| Emp.2-2 | 4nm/1nm   | 1,7/5           | 2,94                      | 5,9                | Ok              | Ok                 |

BT : Avant traitement thermique, AT : Après traitement thermique

#### Après traitement thermique : TT\_EBT

Les empilements selon l'invention permettent tous d'obtenir de bons résultats au test à la brosse alors que ce n'est pas le cas ni pour la référence (Ref.), ni pour l'empilement sans gradient. La présence d'oxygène (suroxydation de la seconde couche de TiOx à 5%) est cruciale pour l'obtention d'un bon TT\_EBT.

#### Avant traitement thermique : EBT

Le test EBT n'est pas bon avec les exemples 1-1, 1-2 et 1-3, c'est à dire avec une première couche de TiOx déposée sans O<sub>2</sub>.

Le test EBT est drastiquement amélioré pour les empilements 2-1 et 2-2 comprenant une première couche d'oxyde de titane faiblement oxydée.

La présence d'une première couche faiblement oxydée est nécessaire pour obtenir un EBT correcte.

| Tableau  | Caract.              | Rs <sub>q</sub> Ω/□<br>AT | Absorption AT<br>% | EBT<br>300 Cyc. | TT_EBT<br>300 Cyc. |
|----------|----------------------|---------------------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| Ref.     | ZnO                  | 3,42                      | 6,5                | Nok : 200k      | Nok : 50           |
| Emp.13   | TiOxGrad 1,7/5       | 2,89                      | 6,2                | Nok : 50        | Ok                 |
| Emp.13-1 | TiOxGrad 1,7/5-SnZnO | 3,20                      | 5,4                | Ok              | Ok                 |

L'insertion de SnZnO en surcouche permet ainsi d'avoir un bon TT-EBT. Cet exemple permet de mettre en évidence le rôle de la combinaison des couches TiOx/SnZnO dans le test mécanique EBT.

On observe une bonne tenue de l'empilement de l'invention Emp.13-1 TiOx gradient /SnZnO à l'EBT et au TT\_EBT. En comparant les deux empilements 13 et 13-1 différant par la présence de la couche de SnZnO, on constate que cette couche permet bien l'amélioration du test EBT.

## V. Caractérisation du comportement à la rayure après traitement thermique

### 1. Visibilité des rayures : Test EST-TT

Des images des rayures après EST à différentes force suivie d'un traitement thermique à 650°C (EST-TT) ont été réalisées. Cela illustre le comportement à la rayure de l'empilement après traitement thermique.

Les graphiques de la figures 2 et 3 explicités par le tableau 11 et le tableau 10 ci-dessous illustrent la visibilité des rayures (en unité arbitraire) en fonction de la force appliquée (en newton) pour réaliser le test EST-TT.

[Table 12]

| Force    | 0,3N  | 0,5 N | 0,8 N | 1 N   | 3 N   | 5 N   |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ref.0    | 44070 | 41710 | 37330 | 30720 | 35670 | 37750 |
| Emp.13-1 | 10170 | 9830  | 8580  | 9030  | 8020  | 5830  |

[Table 13]

| Tableau  | Figure 2       |
|----------|----------------|
| Réf.0    | Courbe du haut |
| Emp.13-1 | Courbe du bas  |

Une nette amélioration dans le cas de l'empilement 13-1 de l'invention est observée par rapport à l'empilement de référence Ref.0.

Les rayures faites entre 0,3 et 5 N sur l'empilement de référence sont bien plus visibles que les rayures faites à la même force sur les empilements de l'invention.

### 2. Observation de la corrosion à chaud des rayures

La figures 3 explicité par le tableau 12 représentent des images prises au microscope (grossissement X50) des rayures réalisées à 5N. Cela met en évidence la corrosion des rayures après traitement thermique pour l'empilement de référence et l'absence de corrosion pour l'empilement de l'invention Emp.13-1.

[Table 12]

| Tableau | Figure 3 |
|---------|----------|
| Réf.0   | a        |
| Emp.3-1 | b        |

## VI. Traitement thermique de type laser

Les matériaux revêtus ont été traités à l'aide d'une ligne laser formée à partir d'un laser à disque. Les conditions suivantes ont été utilisées :

- source laser à disque : Yb :YAG,
- longueur d'onde : 1030nm,
- largeur : 60µm,
- densité de puissance : 70kW/cm<sup>2</sup>.

Le traitement laser a été réalisé sur les empilement suivants : Emp.0-1, Emp0-2, Emp.1-1, Emp.1-2, Emp.1-3, Emp.2-1, Emp. 2-2, Emp.12-1, Emp.12-2, Emp.12-3, Emp.13, Emp.13-1.

### **VI.1. Evolution de la résistance carrée et de l'absorption**

On a déterminé la résistance carrée et l'absorption comme précédemment.

Bien que les résultats d'absorption et de résistivité soient un peu différents de ceux obtenus par un traitement de type trempe, les mêmes tendances sont observées notamment :

- l'effet bénéfique de l'utilisation d'une couche de TiOx déposée à partir d'une cible céramique dans une atmosphère contrôlée comprenant de l'oxygène,
- l'effet bénéfique de l'utilisation d'un revêtement à gradient d'oxydation,
- l'effet bénéfique d'une couche d'oxyde de zinc et d'étain au contact de la couche à base d'oxyde de titane ou du revêtement à gradient d'oxydation.

On a également fait des observations microscopiques

### **VI.2. Observations microscopiques : Corrosion à chaud et flou**

Les observations au microscope après traitement thermique laser ne montrent aucun point de corrosion pour les empilements selon l'invention. Par ailleurs, les empilements de l'invention ne présentent pas non plus de flou.

## **VII. Conclusion**

Les exemples de l'invention montrent qu'un revêtement à gradient d'oxydation à base d'oxyde de titane permet d'obtenir après traitement thermique :

- une nette amélioration du flou : absence de flou,
- de la résistance carrée : diminution de la résistance carrée,
- de la résistance aux rayures :
  - rayures moins visibles et
  - si présentes absence de corrosion à chaud des rayures existantes,
- pour une Rsq donnée d'abaisser l'épaisseur de la couche d'argent et permettre une augmentation de la transmission lumineuse et du facteur solaire,

Le gradient d'oxydation permet en outre :

- de contrôler l'absorption, avant et après traitement thermique,
- d'obtenir une résistance mécanique à la brosse après traitement thermique satisfaisante.

Enfin, l'utilisation d'une première couche faiblement oxydée permet en outre d'obtenir après

traitement thermique :

- un gain en  $R_{sq}$  de 10-15%,
- une absorption similaire, voire inférieure à celle d'un empilement référence,
- une amélioration du test EBT et TT-EBT.

## Revendications

1. Matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent et au moins deux revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques, caractérisé en ce que l'empilement comprend un revêtement comprenant, tel que déposé, un gradient d'oxydation à base d'oxyde de titane situé au-dessus et au contact d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, la partie du revêtement à gradient d'oxydation en contact avec la couche fonctionnelle est moins oxydée que la partie de ce revêtement plus éloignée de la couche fonctionnelle.

2. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le revêtement à gradient d'oxydation comprend au moins une couche à base d'oxyde de titane déposée à partir d'une cible céramique, notamment sous stœchiométrique, dans une atmosphère comprenant de l'oxygène.

3. Matériau selon la revendication précédente caractérisé en ce que la couche à base d'oxyde de titane est déposée avec un pourcentage d'oxygène en débit volumique représentant entre 0,1 et 10 %.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le revêtement à gradient d'oxydation comprend au moins deux couches d'oxyde de titane comprenant chacune des proportions d'oxygène différentes.

5. Matériau selon la revendication précédente caractérisé en ce que le revêtement à gradient d'oxydation comprend une première couche déposée à partir d'une cible céramique, notamment sous stœchiométrique, dans une atmosphère dont le pourcentage en débit volumique d'oxygène représente entre 0 et 4 %.

6. Matériau selon la revendication précédente caractérisé en ce que le revêtement à gradient d'oxydation comprend une première couche déposée à partir d'une cible céramique, notamment sous stœchiométrique, dans une atmosphère oxydante dont le pourcentage en débit volumique d'oxygène représente entre 0,5 et 3 %.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que la première couche a une épaisseur comprise entre 0,2 et 4 nm.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 6 à 7 caractérisé en ce que le revêtement à gradient d'oxydation comprend une deuxième couche à base d'oxyde de titane déposée à partir d'une cible céramique, notamment sous stœchiométrique, dans une atmosphère comprenant des proportions d'oxygène plus élevées que celle utilisées pour la première couche.

9. Matériau selon la revendication 8 caractérisé en ce que la deuxième couche a une épaisseur comprise entre 0,2 et 30 nm.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement comprend au moins une couche comprenant du silicium.

11. Matériau selon la revendication 10 caractérisé en ce que la somme des épaisseurs de toutes les couches comprenant du silicium dans le revêtement diélectrique situé au-dessus de la première couche métallique fonctionnelle à base d'argent est supérieure à 50% de l'épaisseur totale du revêtement diélectrique.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications 10 à 11 caractérisé en ce que la somme des épaisseurs de toutes les couches comprenant du silicium dans chaque revêtement diélectrique est supérieure à 50%.

13. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement comprend en outre une couche à base d'oxyde de zinc et d'étain comprenant au moins 20 % en masse d'étain par rapport à la masse totale de zinc et d'étain, située au-dessus et au contact de la couche à base d'oxyde de titane.

14. Matériau selon la revendication précédente caractérisé en ce que la couche à base d'oxyde de zinc et d'étain présente une épaisseur :

- supérieure à 5 nm,
- inférieure à 40 nm.

15. Matériau selon la revendication 13 ou 14 caractérisé en ce que l'empilement comprend en outre une couche comprenant du silicium, située au-dessus et au contact de la couche à base d'oxyde de zinc et d'étain, de préférence une couche à base de nitrure de silicium.

16. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche fonctionnelle métallique est déposée au-dessus et au contact d'une couche à base d'oxyde de zinc.

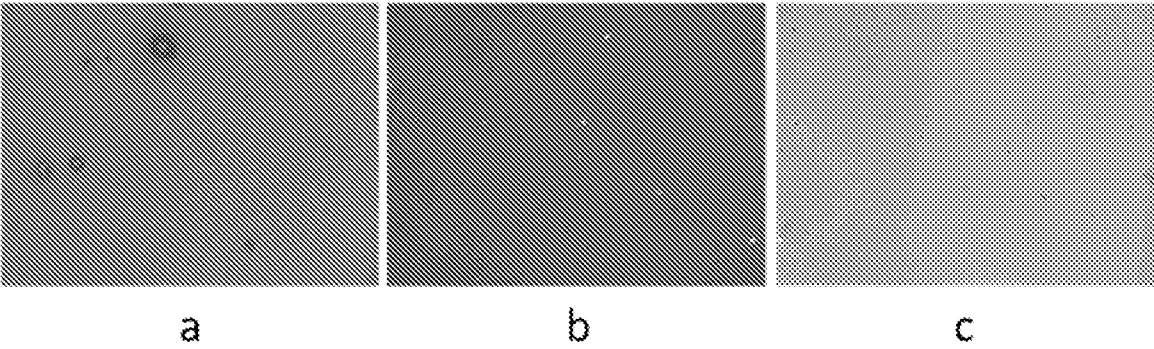
17. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la somme des épaisseurs de toutes les couches à base d'oxyde présentes dans le revêtement diélectrique situé au-dessus de la première couche métallique fonctionnelle est inférieure à 50 % de l'épaisseur totale du revêtement diélectrique.

18. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement a été soumis à un recuit thermique rapide.

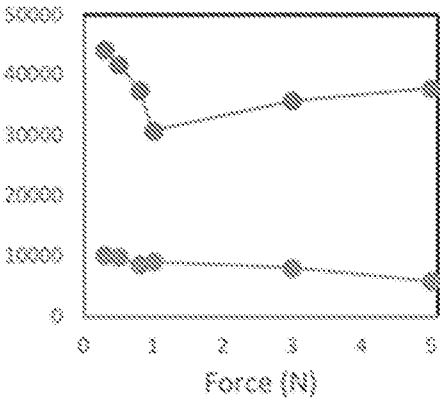
19. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement et le substrat ont été soumis à un traitement thermique à une température élevée supérieure à 500 °C tel qu'une trempe, un recuit ou un bombage.

20. Vitrage comprenant un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 caractérisé en ce qu'il est sous forme de vitrage monolithique, feuilleté et/ou multiple.

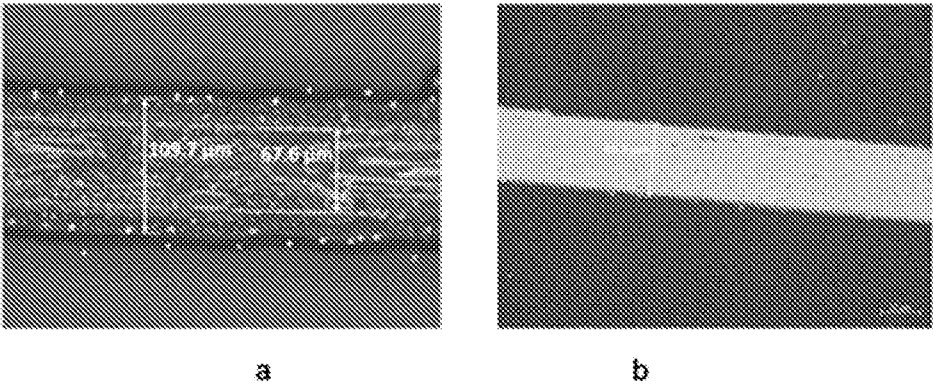
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2021/051297

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><b>C03C 17/36(2006.01)i</b><br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C03C<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                     | Relevant to claim No.                                                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | FR 2893023 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 11 May 2007 (2007-05-11)<br>abstract<br>pages 1-2<br>page 6, line 1 - page 7, line 24<br>page 8, lines 5-10<br>page 10<br>page 12, line 17 - page 14, line 12<br>page 17, line 24 - page 18, line 16 | 1-20                                                                           |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | WO 2006122900 A1 (GLAVERBEL [BE]; ROQUINY PHILIPPE [BE]; HECQ ANDRE [BE]) 23 November 2006 (2006-11-23)<br>the whole document<br>in particular examples 7 and 14 and page 30 (lines 2-5).                                              | 1-20                                                                           |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | FR 3088633 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 22 May 2020 (2020-05-22)<br>abstract<br>example Emp3<br>pages 10, 16-18                                                                                                                              | 1-3, 5, 6, 10-20<br>4,7-9                                                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>31 August 2021</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                        | Date of mailing of the international search report<br><b>08 September 2021</b> |
| Name and mailing address of the ISA/EP<br><b>European Patent Office</b><br><b>p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk</b><br><b>Netherlands</b><br>Telephone No. (+31-70)340-2040<br>Facsimile No. (+31-70)340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                        | Authorized officer<br><br><b>Heer, Stephan</b><br><br>Telephone No.            |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2021/051297

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                               | Relevant to claim No.                        |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| X<br>A    | WO 2006067102 A2 (GLAVERBEL [BE]; DECROUPET DANIEL [BE]; DEPAUW JEAN-MICHEL [BE]) 29 June 2006 (2006-06-29)<br>abstract<br>example 2<br>page 7, lines 13-25                      | 1-3, 5, 6, 10,<br>13-16, 18-20<br>4, 7-9, 17 |
| X<br>A    | WO 2009132998 A1 (AGC FLAT GLASS EUROPE SA [BE]; ROQUINY PHILIPPE) 05 November 2009 (2009-11-05)<br>abstract<br>in particular example 11                                         | 1-3, 5, 6, 16, 20<br>4, 7-15, 17-19          |
| X<br>A    | WO 2009115596 A1 (AGC FLAT GLASS EUROPE SA [BE]; DI STEFANO GAETAN [BE]) 24 September 2009 (2009-09-24)<br>the whole document<br>in particular the example on page 14 (line 18). | 1-3, 5, 6, 16, 20<br>4, 7-15, 18, 19         |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/FR2021/051297**

| Patent document<br>cited in search report |            |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |             | Publication date<br>(day/month/year) |                   |
|-------------------------------------------|------------|----|--------------------------------------|-------------------------|-------------|--------------------------------------|-------------------|
| FR                                        | 2893023    | A1 | 11 May 2007                          | BR                      | PI0618333   | A2                                   | 23 August 2011    |
|                                           |            |    |                                      | CA                      | 2630625     | A1                                   | 18 May 2007       |
|                                           |            |    |                                      | CN                      | 101304955   | A                                    | 12 November 2008  |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 1945587     | A1                                   | 23 July 2008      |
|                                           |            |    |                                      | ES                      | 2667682     | T3                                   | 14 May 2018       |
|                                           |            |    |                                      | FR                      | 2893023     | A1                                   | 11 May 2007       |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 5290765     | B2                                   | 18 September 2013 |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 2009514769  | A                                    | 09 April 2009     |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20080066019 | A                                    | 15 July 2008      |
|                                           |            |    |                                      | PL                      | 1945587     | T3                                   | 31 July 2018      |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2010062245  | A1                                   | 11 March 2010     |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2007054655  | A1                                   | 18 May 2007       |
| WO                                        | 2006122900 | A1 | 23 November 2006                     | AU                      | 2006248999  | A1                                   | 23 November 2006  |
|                                           |            |    |                                      | BR                      | PI0612455   | A2                                   | 13 March 2012     |
|                                           |            |    |                                      | CA                      | 2607725     | A1                                   | 23 November 2006  |
|                                           |            |    |                                      | CN                      | 101218185   | A                                    | 09 July 2008      |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 1888476     | A1                                   | 20 February 2008  |
|                                           |            |    |                                      | ES                      | 2720602     | T3                                   | 23 July 2019      |
|                                           |            |    |                                      | HK                      | 1123031     | A1                                   | 05 June 2009      |
|                                           |            |    |                                      | HU                      | E043749     | T2                                   | 30 September 2019 |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 5279123     | B2                                   | 04 September 2013 |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 2008540311  | A                                    | 20 November 2008  |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20080018887 | A                                    | 28 February 2008  |
|                                           |            |    |                                      | NZ                      | 563847      | A                                    | 31 March 2011     |
|                                           |            |    |                                      | PL                      | 1888476     | T3                                   | 28 June 2019      |
|                                           |            |    |                                      | TR                      | 200707748   | T1                                   | 21 April 2008     |
|                                           |            |    |                                      | TR                      | 201903641   | T4                                   | 22 April 2019     |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2008311389  | A1                                   | 18 December 2008  |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2012308811  | A1                                   | 06 December 2012  |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2006122900  | A1                                   | 23 November 2006  |
|                                           |            |    |                                      | ZA                      | 200709665   | B                                    | 29 July 2009      |
| FR                                        | 3088633    | A1 | 22 May 2020                          | CO                      | 2021006351  | A2                                   | 21 June 2021      |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 3880623     | A1                                   | 22 September 2021 |
|                                           |            |    |                                      | FR                      | 3088633     | A1                                   | 22 May 2020       |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2020099801  | A1                                   | 22 May 2020       |
| WO                                        | 2006067102 | A2 | 29 June 2006                         | EP                      | 1833768     | A2                                   | 19 September 2007 |
|                                           |            |    |                                      | PL                      | 1833768     | T3                                   | 31 October 2012   |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2006067102  | A2                                   | 29 June 2006      |
| WO                                        | 2009132998 | A1 | 05 November 2009                     | BR                      | PI0911918   | A2                                   | 06 October 2015   |
|                                           |            |    |                                      | CN                      | 102015565   | A                                    | 13 April 2011     |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2276710     | A1                                   | 26 January 2011   |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2009274901  | A1                                   | 05 November 2009  |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2009132998  | A1                                   | 05 November 2009  |
| WO                                        | 2009115596 | A1 | 24 September 2009                    | CN                      | 101980985   | A                                    | 23 February 2011  |
|                                           |            |    |                                      | EA                      | 201001514   | A1                                   | 30 June 2011      |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2262744     | A1                                   | 22 December 2010  |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 3702337     | A1                                   | 02 September 2020 |
|                                           |            |    |                                      | ES                      | 2784186     | T3                                   | 23 September 2020 |
|                                           |            |    |                                      | HU                      | E049451     | T2                                   | 28 September 2020 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/FR2021/051297**

| Patent document<br>cited in search report | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
|                                           |                                      | JP 5603321 B2           | 08 October 2014                      |
|                                           |                                      | JP 2011515313 A         | 19 May 2011                          |
|                                           |                                      | PL 2262744 T3           | 19 October 2020                      |
|                                           |                                      | US 2011008641 A1        | 13 January 2011                      |
|                                           |                                      | WO 2009115596 A1        | 24 September 2009                    |
| <hr/>                                     |                                      |                         |                                      |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2021/051297

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. C03C17/36<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                             |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                             |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>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)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                             |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                             |
| Catégorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                  | no. des revendications visées                                                                                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | FR 2 893 023 A1 (SAINT GOBAIN [FR])<br>11 mai 2007 (2007-05-11)<br>abrégé<br>pages 1-2<br>page 6, ligne 1 - page 7, ligne 24<br>page 8, lignes 5-10<br>page 10<br>page 12, ligne 17 - page 14, ligne 12<br>page 17, ligne 24 - page 18, ligne 16<br>-----       | 1-20                                                                                                                                        |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | WO 2006/122900 A1 (GLAVERBEL [BE]; ROQUINY<br>PHILIPPE [BE]; HECQ ANDRE [BE])<br>23 novembre 2006 (2006-11-23)<br>le document en entier<br>en particulier l'exemples 7 et 14 et page<br>30 (lignes 2-5).<br>-----<br><div style="text-align: center;">-/-</div> | 1-20                                                                                                                                        |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div style="width: 45%;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                             |
| <div style="display: flex;"> <div style="width: 50%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                             |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">31 août 2021</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                 | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">08/09/2021</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                 | Fonctionnaire autorisé<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Heer, Stephan</div>                                        |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                                                                           |                                                |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                            | no. des revendications visées                  |
| X<br>A                                          | FR 3 088 633 A1 (SAINT GOBAIN [FR])<br>22 mai 2020 (2020-05-22)<br>abrégé<br>exemple Emp3<br>pages 10,16-18<br>-----                                                                                      | 1-3,5,6,<br>10-20<br>4,7-9                     |
| X<br>A                                          | WO 2006/067102 A2 (GLAVERBEL [BE];<br>DECROUPET DANIEL [BE]; DEPAUW JEAN-MICHEL<br>[BE]) 29 juin 2006 (2006-06-29)<br>abrégé<br>exemple 2<br>page 7, lignes 13-25<br>-----                                | 1-3,5,6,<br>10,<br>13-16,<br>18-20<br>4,7-9,17 |
| X<br>A                                          | WO 2009/132998 A1 (AGC FLAT GLASS EUROPE<br>SA [BE]; ROQUINY PHILIPPE)<br>5 novembre 2009 (2009-11-05)<br>abrégé<br>en particuliare l'exemple 11<br>-----                                                 | 1-3,5,6,<br>16,20<br>4,7-15,<br>17-19          |
| X<br>A                                          | WO 2009/115596 A1 (AGC FLAT GLASS EUROPE<br>SA [BE]; DI STEFANO GAETAN [BE])<br>24 septembre 2009 (2009-09-24)<br>le document en entier<br>en particuliare l'exemple à la page 14<br>(ligne 18).<br>----- | 1-3,5,6,<br>16,20<br>4,7-15,<br>18,19          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2021/051297

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| FR 2893023                                      | A1 | 11-05-2007             | BR PI0618333 A2                         | 23-08-2011             |
|                                                 |    |                        | CA 2630625 A1                           | 18-05-2007             |
|                                                 |    |                        | CN 101304955 A                          | 12-11-2008             |
|                                                 |    |                        | EP 1945587 A1                           | 23-07-2008             |
|                                                 |    |                        | ES 2667682 T3                           | 14-05-2018             |
|                                                 |    |                        | FR 2893023 A1                           | 11-05-2007             |
|                                                 |    |                        | JP 5290765 B2                           | 18-09-2013             |
|                                                 |    |                        | JP 2009514769 A                         | 09-04-2009             |
|                                                 |    |                        | KR 20080066019 A                        | 15-07-2008             |
|                                                 |    |                        | PL 1945587 T3                           | 31-07-2018             |
|                                                 |    |                        | US 2010062245 A1                        | 11-03-2010             |
|                                                 |    |                        | WO 2007054655 A1                        | 18-05-2007             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2006122900                                   | A1 | 23-11-2006             | AU 2006248999 A1                        | 23-11-2006             |
|                                                 |    |                        | BR PI0612455 A2                         | 13-03-2012             |
|                                                 |    |                        | CA 2607725 A1                           | 23-11-2006             |
|                                                 |    |                        | CN 101218185 A                          | 09-07-2008             |
|                                                 |    |                        | EP 1888476 A1                           | 20-02-2008             |
|                                                 |    |                        | ES 2720602 T3                           | 23-07-2019             |
|                                                 |    |                        | HK 1123031 A1                           | 05-06-2009             |
|                                                 |    |                        | HU E043749 T2                           | 30-09-2019             |
|                                                 |    |                        | JP 5279123 B2                           | 04-09-2013             |
|                                                 |    |                        | JP 2008540311 A                         | 20-11-2008             |
|                                                 |    |                        | KR 20080018887 A                        | 28-02-2008             |
|                                                 |    |                        | NZ 563847 A                             | 31-03-2011             |
|                                                 |    |                        | PL 1888476 T3                           | 28-06-2019             |
|                                                 |    |                        | TR 200707748 T1                         | 21-04-2008             |
|                                                 |    |                        | TR 201903641 T4                         | 22-04-2019             |
|                                                 |    |                        | US 2008311389 A1                        | 18-12-2008             |
|                                                 |    |                        | US 2012308811 A1                        | 06-12-2012             |
|                                                 |    |                        | WO 2006122900 A1                        | 23-11-2006             |
|                                                 |    |                        | ZA 200709665 B                          | 29-07-2009             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| FR 3088633                                      | A1 | 22-05-2020             | CO 2021006351 A2                        | 21-06-2021             |
|                                                 |    |                        | EP 3880623 A1                           | 22-09-2021             |
|                                                 |    |                        | FR 3088633 A1                           | 22-05-2020             |
|                                                 |    |                        | WO 2020099801 A1                        | 22-05-2020             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2006067102                                   | A2 | 29-06-2006             | EP 1833768 A2                           | 19-09-2007             |
|                                                 |    |                        | PL 1833768 T3                           | 31-10-2012             |
|                                                 |    |                        | WO 2006067102 A2                        | 29-06-2006             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2009132998                                   | A1 | 05-11-2009             | BR PI0911918 A2                         | 06-10-2015             |
|                                                 |    |                        | CN 102015565 A                          | 13-04-2011             |
|                                                 |    |                        | EP 2276710 A1                           | 26-01-2011             |
|                                                 |    |                        | US 2009274901 A1                        | 05-11-2009             |
|                                                 |    |                        | WO 2009132998 A1                        | 05-11-2009             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2009115596                                   | A1 | 24-09-2009             | CN 101980985 A                          | 23-02-2011             |
|                                                 |    |                        | EA 201001514 A1                         | 30-06-2011             |
|                                                 |    |                        | EP 2262744 A1                           | 22-12-2010             |
|                                                 |    |                        | EP 3702337 A1                           | 02-09-2020             |
|                                                 |    |                        | ES 2784186 T3                           | 23-09-2020             |
|                                                 |    |                        | HU E049451 T2                           | 28-09-2020             |
|                                                 |    |                        | JP 5603321 B2                           | 08-10-2014             |
|                                                 |    |                        | JP 2011515313 A                         | 19-05-2011             |
|                                                 |    |                        | PL 2262744 T3                           | 19-10-2020             |
|                                                 |    |                        | US 2011008641 A1                        | 13-01-2011             |

### Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR2021/051297

Document brevet cité  
au rapport de recherche

Date de publication

Membre(s) de la  
famille de brevet(s)

Date de publication

|    |            |    |            |
|----|------------|----|------------|
| W0 | 2009115596 | A1 | 24-09-2009 |
|----|------------|----|------------|