

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/006030 A1

(43) Date de la publication internationale
12 janvier 2017 (12.01.2017)

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/051653

(22) Date de dépôt international :
30 juin 2016 (30.06.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1556483 8 juillet 2015 (08.07.2015) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
[FR/FR]; 18, Avenue d'Alsace, 92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs : LORENZZI, Jean Carlos; 61, Rue de la
Fontaine au Roi, 75011 Paris (FR). GEORGES, Benoît;
P.O. Box: 261107, Tiffany Tower - Floor 40, Jumeirah
Lakes towers, Plot W, Dubai (AE).

(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, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (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 : SUBSTRATE PROVIDED WITH A STACK HAVING THERMAL PROPERTIES

(54) Titre : SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES

(57) Abstract : The invention relates to a material comprising a transparent substrate coated with a stack of thin layers which, starting at the substrate, successively comprises three functional, silver-based metallic layers and four dielectric coatings referred to as M1, M2, M3 and M4 moving outwards from the substrate, said layers and coatings being disposed alternately, characterized in that - the thickness of the first functional layer is less than the thickness of the second functional layer and less than the thickness of the third functional layer and, - the dielectric coatings M1 and M2 each have an optical depth E_{o1} and E_{o2} that satisfies the relation $E_{o2} < 1.1 E_{o1}$.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de trois couches métalliques fonctionnelles à base d'argent et de quatre revêtements diélectriques dénommés en partant du substrat M1, M2, M3 et M4, caractérisé en ce que - l'épaisseur de la première couche fonctionnelle est inférieure à l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle et à l'épaisseur de la troisième couche fonctionnelle, - les revêtements diélectriques M1 et M2 ont chacun une épaisseur optique E_{o1} et E_{o2} satisfaisant la relation suivante : $E_{o2} < 1,1 E_{o1}$.



WO 2017/006030 A1

SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES

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

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

15 Selon les climats des pays où sont installés ces vitrages, les performances en termes de transmission lumineuse et de facteur solaire recherchées peuvent varier dans une certaine gamme. La transmission lumineuse doit être suffisamment faible pour supprimer l'éblouissement et suffisamment élevée pour que la diminution de la quantité de lumière pénétrant à l'intérieur de l'espace délimité par ledit vitrage ne rende
20 pas obligatoire l'utilisation de la lumière artificielle. Par exemple, dans les pays où les niveaux d'ensoleillement sont élevés, il existe une demande forte de vitrage présentant une transmission lumineuse de l'ordre de 50 % et des valeurs de facteur solaire suffisamment basses.

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

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

Selon l'invention, on entend :

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

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

Les matériaux de l'art antérieur permettent d'obtenir des valeurs de transmission lumineuse, de facteur solaire et d'émissivité dans les gammes recherchées. Cependant, l'aspect esthétique et les propriétés en réflexion de tels vitrages ne
5 donnent pas entière satisfaction et présentent notamment les inconvénients suivants :

- des couleurs en réflexion extérieure non neutres, et
- des niveaux de réflexion extérieure trop faible.

Enfin, il existe actuellement une forte demande pour des vitrages présentant un aspect argent brillant en réflexion extérieure.

10 Les matériaux actuellement sur le marché permettant d'obtenir cet aspect argent brillant en réflexion côté extérieure comprennent :

- des substrats revêtus d'empilements déposés par voie chimique (CVD),
- des substrats revêtus d'empilements déposés par pulvérisation cathodique comprenant des couches fonctionnelles qui ne sont pas à base d'argent mais par
15 exemple à base de niobium.

Ces matériaux ne permettent pas d'obtenir les performances optiques et énergétiques recherchées. En effet, ces matériaux ne présentent pas à la fois un faible facteur solaire (FS ou g), une transmission lumineuse suffisante et une sélectivité élevée.

20 L'objectif de l'invention est de développer un matériau présentant à la fois un aspect argent brillant et des propriétés de contrôle solaire exceptionnelles. Selon l'invention, on cherche donc à minimiser le facteur solaire et à augmenter la sélectivité, tout en gardant une transmission lumineuse adaptée pour permettre une bonne isolation et une bonne vision.

25 La complexité des empilements comprenant trois couches fonctionnelles rend difficile l'amélioration de ces propriétés en réflexion sans nuire aux performances de contrôle solaire.

Il existe donc un besoin de développer un vitrage permettant :

- de minimiser le facteur solaire,
- 30 - d'augmenter la réflexion côté extérieur pour notamment préserver l'intimité (effet « privacy »)
- d'obtenir en réflexion un aspect argent brillant pour l'esthétique,
- de garantir une transmission lumineuse adaptée pour permettre une bonne isolation et une bonne vision.

35 Le demandeur a découvert de manière surprenante qu'en optimisant les épaisseurs des trois couches fonctionnelles et en choisissant un revêtement diélectrique situé entre le substrat et la première couche fonctionnelle relativement épais, on obtient un matériau susceptible de présenter les propriétés recherchées.

L'aspect brillant argent et une réflexion côté extérieur élevée peuvent notamment être obtenus.

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

5 L'invention a pour objet un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de trois couches métalliques fonctionnelles à base d'argent dénommées en partant du substrat première, deuxième et troisième couches fonctionnelles et de quatre revêtements diélectriques dénommés en partant du
10 substrat M1, M2, M3 et M4, 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'épaisseur de la première couche fonctionnelle est inférieure à l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle,
- 15 - l'épaisseur de la première couche fonctionnelle est inférieure à l'épaisseur de la troisième couche fonctionnelle,
- les revêtements diélectriques M1 et M2 ont chacun une épaisseur optique E_{o1} et E_{o2} satisfaisant la relation suivante : $E_{o2} < 1,1 E_{o1}$, de préférence $E_{o2} < E_{o1}$.

L'invention concerne également :

- 20 - le procédé d'obtention d'un matériau selon l'invention,
- le vitrage comprenant au moins un matériau selon l'invention,
- l'utilisation d'un vitrage selon l'invention en tant que vitrage de contrôle solaire pour le bâtiment ou les véhicules,
- un bâtiment ou un véhicule comprenant un vitrage selon l'invention.

25 En modulant les épaisseurs des couches fonctionnelles et des revêtements diélectriques, la transparence du vitrage peut être contrôlée de façon à obtenir des valeurs de TL de l'ordre de 50 %, gamme adaptée tout particulièrement pour les vitrages destinés à être utilisés dans des régions à fort ensoleillement. Mais l'avantage majeur de l'invention est que l'obtention de l'aspect visuel satisfaisant avec notamment
30 des couleurs en réflexion extérieure particulières ainsi que des valeurs de réflexion extérieure suffisamment élevées ne s'opèrent pas au détriment des performances de protection solaire.

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

Toutes les caractéristiques lumineuses présentées dans la description sont obtenues selon les principes et méthodes décrits dans la norme européenne EN 410

se rapportant à la détermination des caractéristiques lumineuses et solaires des vitrages utilisés dans le verre pour la construction.

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

Sauf indication contraire, toutes les valeurs et gammes de valeurs des caractéristiques optiques et thermiques sont données pour un vitrage double constitué d'un substrat de type verre sodo-calcique ordinaire de 6 mm portant l'empilement de couches minces, d'un espace intercalaire de 16 mm rempli d'argon à raison de 90 % et d'air à raison de 10 % et d'un autre substrat de type verre sodo-calcique, non-revêtu, d'une épaisseur de 4 mm. Le substrat revêtu est placé de sorte que l'empilement de couches minces se trouve en face 2 du vitrage. La réflexion extérieure Rext. est observée du côté du substrat comprenant l'empilement, tandis que la réflexion observée du côté du substrat ne comprenant pas l'empilement est désignée comme la réflexion intérieure. La transmission lumineuse (TL) des substrats de type verre sodo-calcique ordinaire, sans empilement est supérieure à 89 %, de préférence de 90 %.

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

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

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).

Au sens de la présente invention, les qualifications « première », « deuxième », « troisième » et « quatrième » pour les couches fonctionnelles ou les revêtements diélectriques sont définies en partant du substrat porteur de l'empilement et en se

référant aux couches ou revêtements de même fonction. Par exemple, la couche fonctionnelle la plus proche du substrat est la première couche fonctionnelle, la suivante en s'éloignant du substrat est la deuxième couche fonctionnelle, etc.

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

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

En choisissant de monter de cette façon le vitrage, le premier revêtement diélectrique (M1) relativement épais est situé entre l'extérieur et toutes les couches fonctionnelles à base d'argent de l'empilement. Il semble de manière surprenante, qu'un tel revêtement, placé à cet endroit permet d'obtenir la combinaison des
20 propriétés recherchées et notamment une réflexion élevée et un aspect argent brillant côté extérieur tout en maintenant les excellentes performances énergétiques et sans nécessiter de modifications substantielles des autres paramètres de l'empilement tels que la nature, l'épaisseur et la séquence des couches le constituant.

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

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

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

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

- les trois couches métalliques fonctionnelles correspondent à la première, à la deuxième et à la troisième couche fonctionnelle métallique définies en partant du substrat,
- le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle sur l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle est compris entre 0,90 et 1,10 en incluant ces valeurs, de préférence 0,95 et 1,05, et/ou
- le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle sur l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle est inférieur à 1,0, de préférence inférieur à 0,99, et/ou
- l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle est, par ordre de préférence croissant, comprise entre 6 et 12 nm, entre 7 et 11 nm, entre 8 et 10 nm, et/ou
- l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle est supérieure à 15 nm, et/ou
- l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle est, par ordre de préférence croissant, comprise entre 13 et 20 nm, entre 14 et 18 nm, entre 15 et 17 nm, et/ou
- l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle est, par ordre de préférence croissant, comprise entre 13 et 20 nm, entre 14 et 18 nm, entre 15 et 17 nm.

Ces plages d'épaisseur pour les couches métalliques fonctionnelles sont les plages pour lesquelles les meilleurs résultats sont obtenus pour une transmission lumineuse en double vitrage d'environ 50 %, une réflexion lumineuse élevée et un facteur solaire bas. On obtient ainsi une sélectivité élevée.

Le vitrage présente une transmission lumineuse inférieure à 60,0 % et/ou une réflexion lumineuse côté extérieur supérieure ou égale à 20,0 %.

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

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

Les couches de blocage sont choisies parmi les couches métalliques à base d'un métal ou d'un alliage métallique, les couches de nitrure métallique, les couches d'oxyde métallique et les couches d'oxynitrure métallique d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le titane, le nickel, le chrome et le niobium telles que Ti, TiN, TiOx, Nb, NbN, Ni, NiN, Cr, CrN, NiCr, NiCrN. Lorsque ces couches de blocage sont déposées sous forme métallique, nitrurée ou oxynitrurée, ces couches peuvent subir une oxydation partielle ou totale selon leur épaisseur et la nature des couches qui les

entourent, par exemple, au moment du dépôt de la couche suivante ou par oxydation au contact de la couche sous-jacente.

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

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

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

- 15 - l'épaisseur optique du premier revêtement diélectrique M1 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 85 à 150 nm, de 100 à 145 nm, de 110 à 140 nm, et/ou
- l'épaisseur physique du premier revêtement diélectrique M1 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 40 à 80 nm, de 50 à 75 nm, de 55 à 70 nm, et/ou
- 20 - l'épaisseur optique du deuxième revêtement diélectrique M2 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 80 à 150 nm, de 90 à 145 nm, de 100 à 135 nm, et/ou
- l'épaisseur physique du deuxième revêtement diélectrique M2 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 40 à 80 nm, de 50 à 75 nm, de 55 à 70 nm, et/ou
- 25 - l'épaisseur optique du troisième revêtement diélectrique M3 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 135 à 220 nm, de 150 à 210 nm, de 160 à 200 nm, et/ou
- l'épaisseur physique du troisième revêtement diélectrique M3 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 60 à 110 nm, de 70 à 105 nm, de 80 à 100 nm, et/ou
- 30 - l'épaisseur optique du quatrième revêtement diélectrique M4 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 65 à 120 nm, de 75 à 110 nm, de 85 à 105 nm, et/ou
- 35 - l'épaisseur physique du quatrième revêtement diélectrique M4 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 30 à 60 nm, de 35 à 55 nm, de 40 à 50 nm.

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

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

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

Les empilements de l'invention peuvent comprendre des couches diélectriques à fonction barrière. On entend par couches diélectriques à fonction barrière, une couche en un matériau apte à faire barrière à la diffusion de l'oxygène et de l'eau à haute température, provenant de l'atmosphère ambiante ou du substrat transparent, vers la couche fonctionnelle. Les matériaux constitutifs de la couche diélectrique à fonction barrière ne doivent donc pas subir de modification chimique ou structurelle à haute

température qui entraînerait une modification de leurs propriétés optiques. La ou les couches à fonction barrière sont de préférence également choisies en un matériau apte à faire barrière au matériau constitutif de la couche fonctionnelle. Les couches diélectriques à fonction barrière permettent donc à l'empilement de subir sans
5 évolution optique trop significative des traitements thermiques du type recuit, trempe ou bombage.

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

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

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

Il est également avantageux d'avoir une couche fonction stabilisante, par exemple, à base d'oxyde de zinc au-dessus d'une couche fonctionnelle, pour en augmenter l'adhésion et s'opposer de manière optimale à la diffusion du côté de
25 l'empilement opposé au substrat.

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

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

Cette couche diélectrique à fonction stabilisante peut avoir une épaisseur d'au moins 4 nm, notamment une épaisseur comprise entre 4 et 10 nm et mieux de 8 à
35 10 nm.

L'empilement de couches minces peut éventuellement comprendre une couche de protection. La couche de protection est de préférence la dernière couche de l'empilement, c'est-à-dire la couche la plus éloignée du substrat revêtu de

l'empilement. Ces couches supérieures de protection sont considérées comme comprises dans le quatrième revêtement diélectrique. Ces couches ont en général une épaisseur comprise entre 2 et 10 nm, de préférence 2 et 5 nm. Cette couche de protection peut être choisie parmi une couche de titane, de zirconium, d'hafnium, de zinc et/ou d'étain, ce ou ces métaux étant sous forme métallique, oxydée ou nitrurée.

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

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

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

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

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 naphtalate (PEN) ;

- les polyacrylates tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ;
- les polycarbonates ;
- les polyuréthanes ;
- les polyamides ;
- 5 - 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) ;
- 10 - 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
15 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.

- 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
20 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.

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

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

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

- 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
35 constitue donc la paroi intérieure du vitrage.

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

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

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

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

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

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

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

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

- a^* compris entre -5,0 et 0,0, de préférence entre -4,0 et 0,0 et/ou
- b^* est compris entre -6,0 et 0,0, de préférence entre -5,0 et -1,0.

Le vitrage de l'invention présente des couleurs en transmission dans le système de mesure de couleur $L^*a^*b^*$ avec a^* compris entre -6,0 et 0,0, de préférence entre -5,0 et 0,0.

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

- un facteur solaire g inférieur ou égal à 27,5 %, de préférence inférieur ou égal à 25,0 %, et/ou

- une transmission lumineuse inférieure à 60,0 %, de préférence comprise entre 40,0 % et 60,0 %, voire comprise entre 45,0 et 55,0 % et/ou
 - une sélectivité élevée, de préférence d'au moins 1,8, d'au moins 1,9 et mieux d'au moins 2,0, et/ou
- 5
- une faible émissivité, notamment inférieure à 1 %, et/ou
 - une réflexion lumineuse côté extérieur, par ordre de préférence croissant, supérieure ou égale à 20,0 %, supérieure ou égale à 25,0 %, supérieure ou égale à 27,5 %, voire supérieure ou égale à 30,0 %, et/ou
 - des couleurs neutres en réflexion extérieure.

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

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

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

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

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

L'empilement peut comprendre également :

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

Exemples

35

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

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

Dans les exemples de l'invention :

- les couches fonctionnelles sont des couches d'argent (Ag),
 - 5 - les couches de blocage sont des couches métalliques en alliage de nickel et de chrome (NiCr),
 - les couches barrières sont à base de nitrure de silicium, dopé à l'aluminium ($\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Al}$),
 - les couches stabilisantes sont en oxyde de zinc dopé aluminium (ZnO).
- 10 Les conditions de dépôt des couches, qui ont été déposées par pulvérisation (pulvérisation dite « cathodique magnétron »), sont résumées dans le tableau 1.

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

At. = atomique

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

Tab. 2	Réf.	Inv.1	Inv.2	Inv.3
Revêtement diélectrique M4	140	43	42	50
- TiZrOx	160	2	2	2
- Si ₃ N ₄	144	33	32	40
- ZnO	142	8	8	8
Couche blocage NiCr	130	0,1	0,1	0,4
Couche fonctionnelle Ag3	120	15,5	15,4	14
Couche blocage NiCr	110	0	0	0,3
Revêtement diélectrique M3	100	84	82	98
- ZnO	108	8	8	8
- Si ₃ N ₄	104	68	66	82
- ZnO	102	8	8	8
Couche blocage NiCr	90	0,6	0,6	0,2
Couche fonctionnelle Ag2	80	15,8	15,6	15,5
Couche blocage NiCr	70	0	0	0,1
Revêtement diélectrique M2	60	56	55	67
- ZnO	68	8	8	8
- Si ₃ N ₄	64	40	39	51
- ZnO	62	8	8	8
Couche blocage NiCr	50	0,1	0,1	0,1
Couche fonctionnelle Ag1	40	7	7	7
Couche blocage NiCr	30	0	0	0,1
Revêtement diélectrique M1	20	56	57	66
- ZnO	28	8	8	8
- Si ₃ N ₄	24	48	49	58
Substrat verre (mm)	10	6	6	6

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

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

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

Chaque couche fonctionnelle métallique 40, 80, 120 est en-dessous et au contact d'une couche de blocage 50, 90 et 130.

Chaque couche fonctionnelle métallique 40, 80, 120 peut être au-dessus d'une couche de blocage 30, 70 et 110 (non représentées sur la figure 1).

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

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

Tab. 3	Inv.1		Inv.2		Inv.3	
	Ep	Eo	Ep	Eo	Ep	Eo
Revêtement diélectrique						
M1	56	113,04	57	115,07	66	133,34
M2	56	112,4	55	110,37	67	134,73
M3	84	169,24	82	165,18	98	197,66
M4	43	87,23	42	85,2	50	101,44
1,1*Eo1	124,34		126,58		146,67	
Eo2 < 1,1*Eo1	Oui		Oui		Oui	
Ag1 < Ag2 et Ag3	Oui		Oui		Oui	
Ag3/Ag2	0,98		0,99		0,90	

Ep : Epaisseur physique (nm) ; Eo : Epaisseur optique (nm).

10 II. Performances « contrôle solaire » et colorimétrie

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

Pour ces doubles vitrages,

- TL indique : la transmission lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 2° Observateur ;
- 20 - a*T et b*T indiquent les couleurs en transmission a* et b* dans le système L*a*b* mesurées selon l'illuminant D65 à 2° Observateur et mesurées perpendiculairement au vitrage ;
- R_lext indique : la réflexion lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 2° Observateur du côté de la face la plus à l'extérieur, la face 1 ;
- 25 - a*R_lext et b*R_lext indiquent les couleurs en réflexion a* et b* dans le système L*a*b* mesurées selon l'illuminant D65 à 2° Observateur du côté de la face la plus à l'extérieur et mesurées ainsi perpendiculairement au vitrage,

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

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

Tab. 4	Valeur cible	Inv.1	Inv.2	Inv.3
Facteurs solaire « g »	≤ 27,5 %	25 %	25 %	25 %
Sélectivité « s »	> 1,8	2,0	2,0	2,0
TL%	≈ 50 %	50	50	50
- a*T	<0	-5,0	-4,9	-1,7
- b*T	-	4,5	3,0	2,5
R _{Le} xt%	>25	30	30	30
- a*R _e xt	<0	-1,0	-1,0	-3,4
- b*R _e xt	<0	-4,0	-2,0	-3,2
R _{Li} nt%	-	26	25	29
- a*R _i nt	<0	-4,0	-4,0	-1,7
- b*R _i nt	<0	-6,4	-4,7	-4,2
- a*g60°	-	-4,0	-4,0	-4,2
- b*g60°	-	-4,4	-3,1	-2,4

10

Selon l'invention, il est possible de réaliser un vitrage comprenant un empilement à trois couches fonctionnelles métalliques qui présente un aspect argent brillant en réflexion côté extérieur, une transmission lumineuse d'environ 50 %, une sélectivité élevée, une réflexion lumineuse élevée et un facteur solaire faible.

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

Les vitrages selon l'invention présentent à la fois un facteur solaire inférieur ou égal à 25 % et une sélectivité supérieure à 1,80. Ces vitrages présentent en plus une réflexion extérieure au moins supérieure à 25 %, voire inférieure à 27,5 %. Ces vitrages ont également des couleurs en transmission neutres.

20

REVENDEICATIONS

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

- l'épaisseur de la première couche fonctionnelle est inférieure à l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle,
- l'épaisseur de la première couche fonctionnelle est inférieure à l'épaisseur de la troisième couche fonctionnelle,
- 15 - les revêtements diélectriques M1 et M2 ont chacun une épaisseur optique E_{o1} et E_{o2} satisfaisant la relation suivante : $E_{o2} < 1,1 E_{o1}$.

2. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle sur l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle est compris entre 0,90 et 1,10 en incluant ces valeurs.

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

- l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle est comprise entre 6 et 12 nm,
- l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle est comprise entre 13 et
25 20 nm,
- l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle est comprise entre 13 et 20 nm.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilement comprend en outre au moins une couche de blocage située au
30 contact d'une couche fonctionnelle choisies parmi les couches métalliques à base d'un métal ou d'un alliage métallique, les couches de nitrure métallique, les couches d'oxyde métallique et les couches d'oxynitrure métallique d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le titane, le nickel, le chrome et le niobium telles qu'une couche de Ti, TiN, TiOx, Nb, NbN, Ni, NiN, Cr, CrN, NiCr, NiCrN.

35 5. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'épaisseur totale de toutes les couches de blocage au contact des couches fonctionnelles est comprise entre 0,1 et 2 nm en incluant ces valeurs.

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

- l'épaisseur optique du premier revêtement diélectrique M1 est comprise de 85 à 150 nm,
- 5 - l'épaisseur optique du deuxième revêtement diélectrique M2 est comprise de 80 à 150 nm,
- l'épaisseur optique du troisième revêtement diélectrique M3 est comprise de 135 à 220 nm,
- 10 - l'épaisseur optique du quatrième revêtement diélectrique M4 est comprise de 65 à 120 nm.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque des revêtements diélectrique comporte au moins une couche diélectrique à fonction barrière à base de composés de silicium et/ou d'aluminium choisis parmi les oxydes tels que SiO_2 et Al_2O_3 , les nitrures de silicium Si_3N_4 et AlN et 15 les oxynitrures SiO_xN_y et AlO_xN_y .

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

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

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

- un premier revêtement diélectrique comprenant au moins une couche diélectrique à 30 fonction barrière et une couche diélectrique à fonction stabilisante,
- éventuellement une couche de blocage,
- une première couche fonctionnelle,
- éventuellement une couche de blocage,
- un deuxième revêtement diélectrique comprenant au moins un couche diélectrique 35 à fonction stabilisante inférieure, une couche diélectrique à fonction barrière et une couche diélectrique à fonction stabilisante supérieure,
- éventuellement une couche de blocage,
- une deuxième couche fonctionnelle,

- éventuellement une couche de blocage,
 - un troisième revêtement diélectrique comprenant au moins un couche diélectrique à fonction stabilisante inférieure, une couche diélectrique à fonction barrière et une couche diélectrique à fonction stabilisante supérieure,
- 5
- éventuellement une couche de blocage,
 - une troisième couche fonctionnelle,
 - éventuellement une couche de blocage,
 - un quatrième revêtement diélectrique comprenant au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante, une couche diélectrique à fonction barrière et éventuellement
- 10
- une couche de protection.
11. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en qu'il présente une transmission lumineuse inférieure à 60,0 % et/ou une réflexion lumineuse côté extérieur supérieure ou égale à 20,0 %.
12. Procédé d'obtention d'un matériau selon l'une des revendications
- 15
- précédentes, dans lequel on dépose les couches de l'empilement par pulvérisation cathodique magnétron.
13. Vitrage comprenant au moins un matériau selon l'une des revendications 1 à 11 précédentes.
14. Vitrage selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'empilement
- 20
- est positionné dans le vitrage de sorte que la lumière incidente provenant de l'extérieur traverse le premier revêtement diélectrique avant de traverser la première couche métallique fonctionnelle.
15. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, caractérisé en qu'il est sous forme de vitrage monolithique, feuilleté ou multiple, en particulier double
- 25
- vitrage ou triple vitrage.

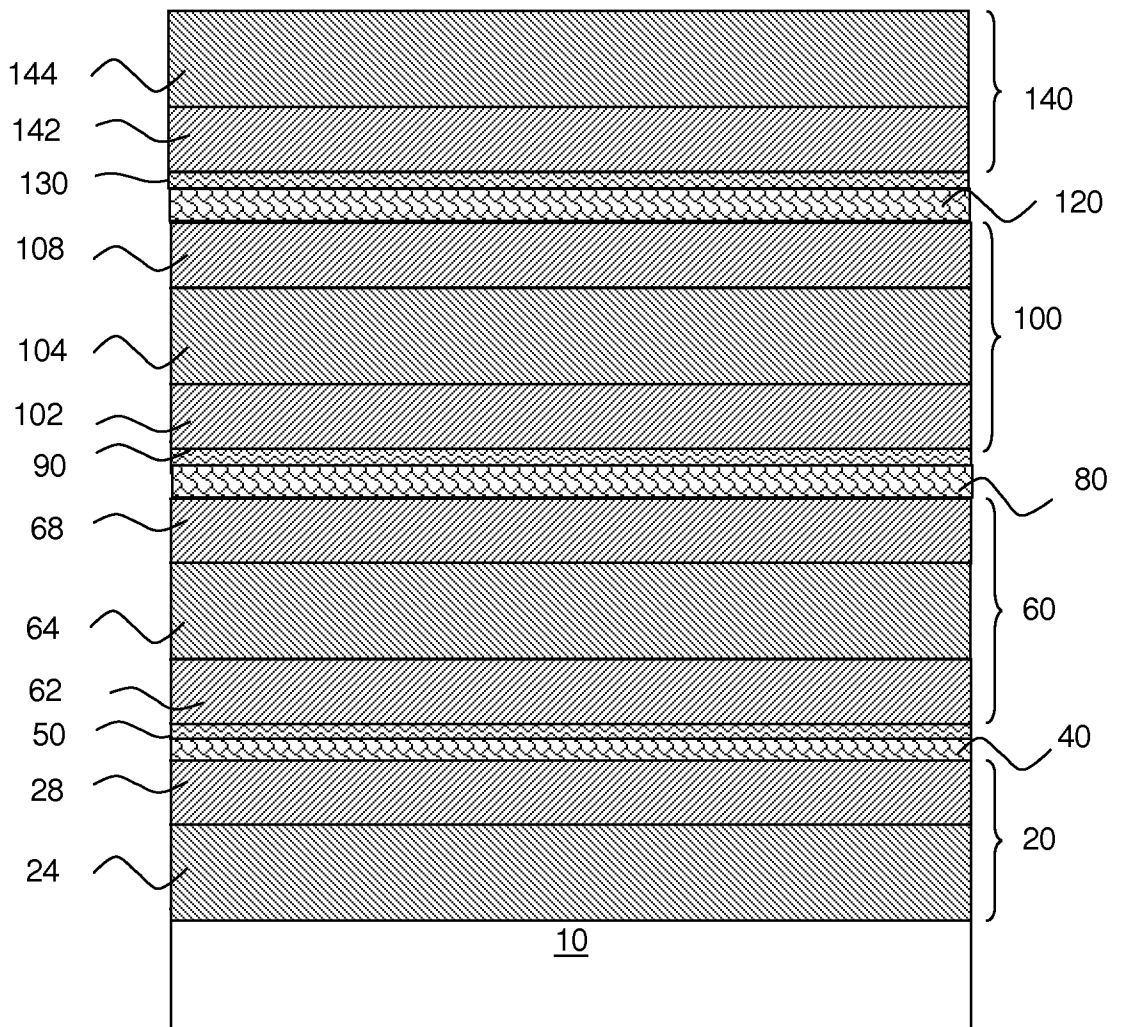


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C17/36
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/177798 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 6 November 2014 (2014-11-06) examples C1-C4	1-15
X	FR 2 985 724 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 19 July 2013 (2013-07-19) examples 2,3; table 1 example 5; table 5	1-5, 12-15
X	WO 2011/147864 A1 (AGC GLASS EUROPE [BE]; HEVESI KADOSA [BE]; SICHA JAN [BE]) 1 December 2011 (2011-12-01) example 30	1-5, 12-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

Date of the actual completion of the international search

29 September 2016

Date of mailing of the international search report

10/10/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Saldamli, Saltuk

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2016/051653

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2014177798	A1	06-11-2014	CN 104619669 A	13-05-2015
			EP 2991944 A1	09-03-2016
			FR 3005048 A1	31-10-2014
			JP 2016520031 A	11-07-2016
			KR 20160004280 A	12-01-2016
			US 2016124119 A1	05-05-2016
			WO 2014177798 A1	06-11-2014

FR 2985724	A1	19-07-2013	CA 2858182 A1	25-07-2013
			CN 104039732 A	10-09-2014
			EA 201491381 A1	30-10-2014
			EP 2804843 A1	26-11-2014
			FR 2985724 A1	19-07-2013
			JP 2015506331 A	02-03-2015
			KR 20140124772 A	27-10-2014
			US 2015004383 A1	01-01-2015
			WO 2013107983 A1	25-07-2013

WO 2011147864	A1	01-12-2011	AU 2011257245 A1	20-12-2012
			BE 1019345 A3	05-06-2012
			BR 112012030033 A2	02-08-2016
			CA 2800252 A1	01-12-2011
			CN 102918433 A	06-02-2013
			EA 201291341 A1	28-06-2013
			EP 2577368 A1	10-04-2013
			JP 5864555 B2	17-02-2016
			JP 2013532306 A	15-08-2013
			SG 185710 A1	28-12-2012
			US 2013057951 A1	07-03-2013
			WO 2011147864 A1	01-12-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051653

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C03C17/36
 ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2014/177798 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 6 novembre 2014 (2014-11-06) exemples C1-C4	1-15
X	FR 2 985 724 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 19 juillet 2013 (2013-07-19) exemples 2,3; tableau 1 exemple 5; tableau 5	1-5, 12-15
X	WO 2011/147864 A1 (AGC GLASS EUROPE [BE]; HEVESI KADOSA [BE]; SICHA JAN [BE]) 1 décembre 2011 (2011-12-01) exemple 30	1-5, 12-15

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 septembre 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/10/2016

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Saldamli, Saltuk

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051653

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014177798	A1	06-11-2014	CN 104619669 A	13-05-2015
			EP 2991944 A1	09-03-2016
			FR 3005048 A1	31-10-2014
			JP 2016520031 A	11-07-2016
			KR 20160004280 A	12-01-2016
			US 2016124119 A1	05-05-2016
			WO 2014177798 A1	06-11-2014

FR 2985724	A1	19-07-2013	CA 2858182 A1	25-07-2013
			CN 104039732 A	10-09-2014
			EA 201491381 A1	30-10-2014
			EP 2804843 A1	26-11-2014
			FR 2985724 A1	19-07-2013
			JP 2015506331 A	02-03-2015
			KR 20140124772 A	27-10-2014
			US 2015004383 A1	01-01-2015
			WO 2013107983 A1	25-07-2013

WO 2011147864	A1	01-12-2011	AU 2011257245 A1	20-12-2012
			BE 1019345 A3	05-06-2012
			BR 112012030033 A2	02-08-2016
			CA 2800252 A1	01-12-2011
			CN 102918433 A	06-02-2013
			EA 201291341 A1	28-06-2013
			EP 2577368 A1	10-04-2013
			JP 5864555 B2	17-02-2016
			JP 2013532306 A	15-08-2013
			SG 185710 A1	28-12-2012
			US 2013057951 A1	07-03-2013
			WO 2011147864 A1	01-12-2011
