



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1009536A5

NUMERO DE DEPOT : 09500698

Classif. Internat. : C03C

Date de délivrance le : 06 Mai 1997

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1934 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 18 Août 1995 à 11H35 à l'Office de la Propriété Industrielle

**ARRETE :**

ARTICLE 1.- Il est délivré à : GLAVERBEL  
chaussée de la Hulpe 166, B-1170 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VANDENBERGHEN Lucienne, GLAVERBEL Centre R. & D., Rue de l'Aurore 2 - B 6040 Jumet.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : SUBSTRAT PORTANT UN REVÊTEMENT ET SON PROCÉDE DE FABRICATION.

INVENTEUR(S) : Depauw Jean-Michel, rue Eugène Toussaint 8, B-1090 Bruxelles / Jette (BE)

PRIORITE(S) 24.08.94 GB GBA 9417112

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 06 Mai 1997  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
WUYTS L  
Directeur.

## Substrat portant un revêtement et son procédé de fabrication

La présente invention se rapporte à un substrat portant un revêtement comprenant un substrat et au moins une couche primaire déposée sur ce dernier et à un procédé de fabrication d'un tel un substrat portant un revêtement.

5 Des substrats portant un revêtement trouvent leur utilisation dans différents domaines, à différentes fins. Ainsi, par exemple, du verre portant un revêtement est utilisé dans des miroirs, dans des produits décoratifs et dans des panneaux de protection solaire, destinés à des bâtiments et à des véhicules. Des  
10 panneaux de protection solaire disponibles commercialement sont formés de feuilles de verre portant un revêtement unique ou multiple. La couche externe est généralement constituée d'un revêtement d'oxyde, de nitrure ou de métal comme par exemple du nitrure de titane, de l'oxyde d'étain, de l'oxyde de titane ou du chrome. Ces couches externes, spécialement lorsqu'elles sont formées par des techniques de dépôt sous vide, sont très minces et sont susceptibles d'attaque  
15 chimique à l'emploi et/ou sont à l'usage relativement sensibles à l'attaque mécanique (résistance à l'abrasion par exemple).

Des substrats portant un revêtement peuvent être soumis à une série de conditions qui tendent à limiter leur durée de vie. Pendant l'entreposage, le transport et leur assemblage en vitrages, de tels substrats portant un  
20 revêtement sont soumis à une action mécanique qui peut avoir pour résultat l'apparition de griffes ou d'autres imperfections. Pendant leur exposition à l'atmosphère ambiante les échantillons revêtus peuvent être soumis à une action chimique par des polluants de l'atmosphère. Les revêtements peuvent également être endommagés par la transpiration provenant du contact avec la peau. Avant  
25 d'être assemblés en vitrages, il est courant de laver le substrat portant le revêtement avec des détergents, qui peuvent également endommager le revêtement.

La durabilité d'un revêtement donné dépend entre autres de la composition du revêtement et de la méthode par laquelle les différentes couches  
30 du revêtement sont déposées. Dans certains cas la composition de la couche externe est telle qu'elle procure une certaine amélioration de la durabilité. Si on désire améliorer la durabilité par augmentation de l'épaisseur de la couche

externe, on a trouvé que ceci provoque généralement des changements dans les propriétés optiques de l'échantillon qui le placent en dehors des limites de tolérances acceptables.

La demande de brevet EP-A-0548972 décrit un produit  
5 fonctionnel, tel qu'un panneau de verre, portant une couche fonctionnelle mince et une couche composite d'un film d'oxyde d'un alliage d'étain et de silicium. L'objet de l'utilisation du film composite d'oxyde est de fournir au produit une résistance à l'usure améliorée. Les exemples montrent tous une teneur élevée en étain de la cathode utilisée pour former la couche composite (dont le rapport vis-  
10 à-vis du silicium n'est pas inférieur à 50:50), en donnant un indice de réfraction relativement élevé (1,69 dans la plupart des exemples, 1,75 dans l'exemple 3). Les exemples se rapportent également à des couches composites relativement épaisses, depuis 5 nm (comme dans l'exemple 8) jusqu'à 93 nm (exemple 3) et il apparaît en fait que le dépôt de couches relativement épaisses de la matière  
15 composite revendiquée est nécessaire pour obtenir un niveau raisonnable de résistance à l'usure. Par exemple, l'épaisseur de 5 nm de la couche composite semble être le minimum pour obtenir une protection satisfaisante de la couche adjacente contre la corrosion extérieure. De plus la combinaison spécifique d'oxydes d'étain et de silicium semble changer les propriétés optiques du produit  
20 jusqu'à un point où l'ajustement des couches adjacentes est nécessaire pour maintenir les propriétés optiques du produit dans son ensemble. De ce fait, l'enseignement du dit document ne rencontre pas l'objectif de protéger une couche superficielle d'un vitrage sans changement de ses propriétés optiques.

Un des objets de la présente invention est de fournir des substrats  
25 portant un revêtement qui présentent une durabilité chimique et/ou mécanique améliorée, tout en minimisant les modifications des propriétés optiques du produit qui en découlent.

On a maintenant trouvé que, de manière surprenante, cet objectif  
peut être atteint par le dépôt particulier d'une couche externe de composés  
30 spécifiques du silicium.

Dès lors, l'invention, dans son premier aspect, se rapporte à un substrat portant un revêtement comprenant un substrat et au moins une couche primaire déposée sur ce dernier, caractérisé en ce qu'il possède une couche complémentaire externe de protection, déposée sur la dite couche primaire par  
35 pulvérisation cathodique, constituée d'une matière dont l'indice de réfraction est inférieur à 1,7 et choisie parmi les oxydes et les oxynitrides de silicium, et les mélanges d'un ou plusieurs oxyde(s), niture(s) et oxyniture(s) de silicium, la dite couche de protection ayant une épaisseur comprise entre 1 et 10 nm.

Dans son second aspect, l'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un substrat portant un revêtement comprenant la formation d'au moins une couche primaire sur un substrat, caractérisé en ce qu'il comprend la formation par pulvérisation cathodique sur la dite couche primaire d'une couche  
5 complémentaire externe de protection constituée d'une matière ayant un indice de réfraction inférieur à 1,7 et choisie parmi les oxydes et les oxynitrides de silicium, et les mélanges d'un ou plusieurs oxyde(s), niture(s) et oxyniture(s) de silicium, la dite couche de protection ayant une épaisseur comprise entre 1 et 10 nm.

10 On a trouvé que la couche de protection améliore la durabilité chimique et/ou mécanique du substrat revêtu. Particulièrement lorsque l'épaisseur de la couche de protection est faible, son effet sur les propriétés optiques du produit peut être minime. Tel est particulièrement le cas lorsque la matière de la couche de protection a un indice de réfraction inférieur à 1,6. Une matière  
15 possédant un indice de réfraction inférieur à 1,55, de préférence compris entre 1,50 et 1,52, et même inférieur à 1,5, est particulièrement avantageuse.

La couche de protection a de préférence une épaisseur comprise entre 2 et 5 nm. Avec une épaisseur inférieure à 2 nm, il y a une amélioration de la durabilité, mais celle-ci n'est pas suffisante pour rencontrer certaines attentes  
20 de qualité commerciale. Il est particulièrement surprenant qu'on puisse obtenir une durabilité améliorée de manière significative avec de telles couches minces de composé de silicium.

L'invention est particulièrement avantageuse lorsque la couche primaire adjacente à la couche de protection est choisie parmi le niture de  
25 titane, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane et le chrome. Des avantages particuliers apparaissent avec des substrats portant un revêtement multi-couches déposé par pulvérisation cathodique. On a trouvé que les substrats portant un revêtement multi-couches comprenant une couche métallique d'argent ou d'or prise en sandwich entre des couches d'oxyde ou de niture métallique  
30 tirent également un avantage d'une couche de protection mince de composés spécifiques de silicium selon l'invention.

Dès lors l'invention procure une amélioration de la qualité de produits vitreux commerciaux portant un revêtement, dans lesquels les propriétés optiques sont bien définies et soumises à des tolérances de fabrication strictes, en  
35 étendant leur durée de vie sans changement significatif de leurs propriétés optiques. L'invention est particulièrement avantageuse en fournissant une couche qui peut protéger de nombreuses variétés de revêtements, particulièrement des revêtements déposés par pulvérisation cathodique sous vide, en améliorant leur

résistance chimique et/ou leur résistance mécanique avec peu ou pas de changement de leurs propriétés optiques. L'invention fournit dès lors une couche de protection applicable universellement, qui est particulièrement avantageuse au point de vue de la fabrication industrielle en série, et de la reproductibilité, de  
5 différents types de revêtements fabriqués en séquence dans la même unité de production.

En se référant à des produits multi-couches contenant de l'argent, il faut noter que, pour des raisons qui concernent le processus de pulvérisation cathodique réactive, l'argent est conventionnellement recouvert d'une mince  
10 couche de métal sacrificiel (une couche "barrière") qui se convertit en oxyde ou en nitrure pendant le processus de revêtement. Ce métal sacrificiel peut être par exemple du titane, du zinc, un alliage nickel/chrome ou de l'aluminium. Une couche barrière similaire peut être placée en-dessous de la couche d'argent. Tandis que ces couches sacrificielles procurent une certaine amélioration de la  
15 durabilité du produit, l'amélioration de la durabilité chimique par augmentation de l'épaisseur des couches sacrificielles réduit la transmission lumineuse du produit. On a trouvé qu'une couche de protection externe de 2 nm de  $\text{SiO}_2$ , par exemple, appliquée par pulvérisation cathodique, peut réduire la sensibilité à l'humidité et à l'endommagement mécanique pendant l'entreposage. Elle peut  
20 réduire la sensibilité à la transpiration lors du contact avec la peau et peut améliorer la durabilité du revêtement lorsque le produit est lavé avec des détergents avant son assemblage en double vitrage, par exemple. Une couche plus épaisse de  $\text{SiO}_2$  peut être appliquée, limitée seulement par les tolérances permises des propriétés optiques du produit.

25 Quoiqu'elle ne souhaite pas être liée par de la théorie, la Demanderesse croit que la couche mince selon l'invention réduit la porosité de la sous-couche et rend de cette manière le produit moins sensible à l'humidité et à l'action des détergents. On croit aussi que la couche mince de composé de silicium a une action lubrifiante, qui contribue à améliorer la durabilité  
30 mécanique du produit.

Quoique des substrats connus portant un revêtement multi-couches peuvent être rendus plus résistants par le remplacement de la couche externe par une couche de nitrures de silicium, spécialement le remplacement d'une couche externe de  $\text{SnO}_2$  ayant une épaisseur de moins de 25 nm par du nitrure de  
35 silicium, on peut obtenir une amélioration supplémentaire de la durabilité selon la présente invention par une couche mince de silice surmontant la couche de nitrure de silicium.

La couche de protection est formée d'une matière choisie parmi les

oxydes et les oxynitrures de silicium, et les mélanges d'un ou plusieurs oxyde(s),  
nitrure(s) et oxynitrure(s) de silicium. C'est-à-dire qu'il n'y a pas d'autres  
composants présents dans cette couche, excepté la présence possible, si un  
processus de pulvérisation cathodique utilisant le silicium pour cathode (cible) le  
5 nécessite, d'une quantité allant jusqu'à 15% en poids, mais de préférence pas  
supérieure à 10% d'un dopant du silicium choisi par exemple parmi l'aluminium,  
le nickel, le bore et le phosphore ou un autre dopant tel le titane ou le zirconium,  
ou leurs mélanges, de telle sorte à former une couche ayant un indice de  
réfraction inférieur à 1,7. Idéalement, la matière de la couche de protection est  
10 de la silice (lequel terme est utilisé ici pour signifier un oxyde de silicium, qu'il soit  
ou non stoechiométriquement  $\text{SiO}_2$ ). Si on utilise une cathode de silicium, il sera  
de préférence aussi pur que possible, afin d'obtenir une couche de silice ou de  
 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , aussi pure que possible, et donc ne devra pas contenir plus de dopant  
que la quantité nécessaire pour obtenir la conductibilité électrique requise par le  
15 processus de dépôt utilisé.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre en  
introduisant le substrat dans une enceinte contenant une source de pulvérisation  
cathodique par magnétron en silicium, pourvue de sas d'entrée et de sortie, d'un  
convoyeur pour le substrat, de sources de puissance, de conduits d'entrée et de  
20 sortie de gaz de pulvérisation. La cathode en silicium contient une petite quantité  
de dopant, par exemple 5% d'aluminium, pour la rendre conductrice de  
l'électricité. Le substrat est acheminé sous la source de pulvérisation activée et  
soumise à une pulvérisation à froid en présence d'oxygène pour donner sur le  
substrat une couche d'oxyde de silicium.

25 En variante de l'utilisation d'une cathode cible en silicium  
contenant une quantité relativement importante d'aluminium pour la rendre  
électriquement conductrice, on peut utiliser une cathode-cible ayant une pureté  
en silicium aussi élevée que possible, compatible avec la conductibilité électrique  
nécessitée par l'équipement de dépôt et son utilisation, de manière à obtenir une  
30 couche d'oxyde de silicium aussi pure que possible et possédant de ce fait un  
indice de réfraction inférieur à 1,5, par exemple de l'ordre de 1,46 à 1,48. Des  
exemples de telles variantes de cathodes comprennent du silicium monocristallin  
dopé au bore pour obtenir une résistivité d'environ  $10^{-2}$  ohm.cm, telles que la  
cathode de silicium dopé avec 65-440 ppm de bore (c-à-d  $> 99,99\%$  Si) avec  
35 une résistivité comprise entre  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-2}$  ohm.cm produite par Gesellschaft  
für Electrometallurgy (de D-90431 Nuremberg, Allemagne). D'autres exemples de  
cathodes utilisent du silicium ayant au moins 99,6% de pureté et en particulier  
contenant 0,05% de fer et 0,06% d'aluminium en tant que dopants. Ces cathodes

sont obtenues par pulvérisation au plasma, telles que celles produites par Vanderstraeten (de B-9800 Deinze, Belgique).

De préférence le substrat comprend une matière vitreuse telle que du verre. D'autres matières sont possibles, y compris des matières plastiques.

5 Le substrat portant le revêtement peut être transparent ou opaque et, dans ce dernier cas, la couche primaire ou une des couches primaires peut être une couche réfléchissante.

10 Les substrats portant un revêtement peuvent être utilisés à différentes fins, comme par exemple des vitrages de bâtiments, spécialement lorsque la face revêtue est exposée à l'environnement, et également des miroirs extérieurs pour véhicules, où de nouveau la face revêtue est exposée.

L'invention sera maintenant décrite plus en détail, en se référant aux exemples non limitatifs suivants.

#### EXEMPLES 1 A 9

15 Le revêtement d'un substrat en verre par du nitrure de titane et de la silice (exemple 1) est effectué comme suit.

20 On introduit une feuille de verre trempé de 6 mm d'épaisseur dans une enceinte contenant 2 sources de pulvérisation cathodique par magnétron plan ayant des cibles respectives en silicium et en titane. L'enceinte est pourvue de sas d'entrée et de sortie, d'un convoyeur pour le substrat, de sources de puissance, de conduits d'entrée et d'évacuation de gaz de pulvérisation. La pression dans l'enceinte est réduite à  $10^{-3}$  Pa. Le silicium de la cathode cible est dopé avec 5% d'aluminium pour la rendre conductrice. Le substrat est transporté sous les sources de pulvérisation alors que la source de titane est activée et pulvérisée à froid en présence d'azote sous une pression effective de dépôt de  $3 \cdot 10^{-1}$  Pa pour donner une couche de nitrure de titane ayant un indice de réfraction  $\eta = 2,4$ ,  $\kappa = 1,4$  à  $\lambda = 550$  nm et une épaisseur géométrique de 22 nm. La source de titane est ensuite désactivée. En fait, par une analyse ultérieure, on trouve que la couche de nitrure de titane contient un léger excédent stoechiométrique de titane.

25  
30

L'azote est purgé du système et on introduit de l'oxygène sous une pression de  $3 \cdot 10^{-1}$  Pa en tant que gaz de pulvérisation. La source de silicium est activée et le substrat est transporté sous elle pour déposer une couche comprenant de l'oxyde de silicium ayant une épaisseur géométrique de 3 nm et un indice de réfraction de 1,52.

35

On procède de manière similaire pour d'autres substrats portant un revêtement (A à 4), comme le montre le tableau 1 ci-dessous, à titre de comparaison avec des substrats revêtus selon l'invention.

Le dépôt de couches métalliques, par exemple d'argent ou de titane, est effectué dans une atmosphère inerte (soit d'azote ou d'argon pour l'argent, mais d'argon seul pour le titane). Le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) est déposé à partir d'une cathode de silicium (dopé de manière à le rendre électriquement conducteur) dans une atmosphère réactive d'azote. ZnO et  $\text{SnO}_2$  sont obtenus à partir d'une cathode de zinc et d'une cathode d'étain respectivement, dans une atmosphère réactive d'oxygène.

TABLEAU 1

	<b>Exemple</b>	<b>Couches du revêtement (épaisseur en nm)</b>
10	A*	TiN(22)
	1	TiN(22)/ $\text{SiO}_2$ (3)
	B*	TiN(22) $\text{SnO}_2$ (15)
	2	TiN(22) $\text{SnO}_2$ (15)/ $\text{SiO}_2$ (3)
	C*	TiN(22)/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ (15)
15	3	TiN(22)/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ (15)/ $\text{SiO}_2$ (3)
	D*	ZnO(35)/Ag(10)/Ti(2)/ZnO(35)
	4	ZnO(35)/Ag(10)/Ti(2)/ZnO(35)/ $\text{SiO}_2$ (2)
	E*	$\text{SnO}_2$ (12)/ZnO(23)/Ag(10)/Ti(2)/ZnO(23)/ $\text{SnO}_2$ (12)
	5	$\text{SnO}_2$ (12)/ZnO(23)/Ag(10)/Ti(2)/ZnO(23)/ $\text{SnO}_2$ (12)/ $\text{SiO}_2$ (2)
20	F*	ZnO(35)/Ag(10)/Zn(3)/ZnO(30)
	6	ZnO(35)/Ag(10)/Zn(3)/ZnO(30)/ $\text{SiO}_2$ (1.5)
	7	ZnO(35)/Ag(10)/Zn(3)/ZnO(30)/ $\text{SiO}_2$ (3)
	G*	ZnO(35)/Ag(10)/Zn(3)/ZnO(15)/ $\text{SiO}_2$ (3)/ZnO(15)
	8	ZnO(35)/Ag(10)/Zn(3)/ZnO(30)/ $\text{SiO}_2$ (10)
25	9	ZnO/ $\text{SnO}_2$ (35)/Ag(10)/Ti(3)/ZnO/ $\text{SnO}_2$ /ZnO(35)/ $\text{SiO}_2$ (5)

\* = exemple comparatif

Ces produits sont soumis à un ou plusieurs parmi une série de tests tels que décrits ci-dessous, choisi(s) selon les applications visées.

### 1.- Test Cleveland de 7 jours.

Le test Cleveland consiste à former une enceinte de verre dans laquelle l'échantillon forme le toit, avec la face revêtue orientée vers l'intérieur. L'enceinte contient de l'eau à une température suffisante pour fournir de la vapeur d'eau à  $50^\circ\text{C}$  dans l'environnement immédiat de l'échantillon. Le toit, étant à une température plus basse, provoque la condensation de vapeur d'eau et le dégoulinement continu d'eau sur la surface revêtue de l'échantillon. La surface revêtue de l'échantillon est ensuite frottée au moyen d'un chiffon pour la sécher. S'il est enlevé par le chiffon, le revêtement n'a pas survécu au test.

**2.- Test au brouillard salin de 7 jours.**

Le test au brouillard salin consiste à pulvériser une solution de NaCl sur des échantillons pour les soumettre en continu à un brouillard salin à environ 35°C.

**5 3.- Test au soufre.**

L'échantillon est entouré d'une atmosphère de dioxyde de soufre contrôlée thermostatiquement à 40°C dans une enceinte fermée pendant 8 heures, ouverte pendant 16 heures et recyclée de cette manière sur un total de 4 fois 24 heures.

**10 4.- Test climatique.**

L'échantillon est entouré d'air dans une enceinte dont la température subit un cycle entre 45°C et 55°C par périodes d'une heure pour un total de 23 heures, suivi d'une heure à 25°C et répété pendant 7 jours.

**5.- Test à la "Lucite".**

15 Dans ce test, on utilise un échantillon de substrat revêtu ayant des dimensions d'au moins 12 cm x 25 cm. L'échantillon est maintenu par des mâchoires de manière que sa surface testée soit disposée au-dessus. On pulvérise sur la surface à tester 100 gr de "Lucite" (de Du Pont de Nemours), une matière en particules ayant une pureté et une granulométrie strictement contrôlées et  
20 consistant en polyméthylmétacrylate. Une feuille de verre non revêtue est ensuite placée sur la surface testée. Une plaque de pression animée d'un mouvement de va-et-vient et portant un poids d'environ 3,938 kg est disposée sur l'ensemble. La plaque effectue un mouvement de va-et-vient de 3000 cycles. Après le test, l'échantillon est enlevé et examiné en transmission et en réflexion à la recherche  
25 des griffes et des marques de fibres.

**6.- Test de lavage.**

L'échantillon à tester est placé sur une surface horizontale et subit le dépôt, à l'aide d'une pipette, de détergent concentré (RBS 50 de Chemical Products Belgium, rue Bollinckx, 271 - 1190 Bruxelles). Après une période  
30 donnée, le point d'impact du détergent est essuyé et l'échantillon est examiné en réflexion. Une valeur faible pour ce test est une indication que le produit pourrait engendrer des défauts s'il est placé dans une machine de lavage et qu'il ne pourrait par conséquent pas être utilisé pour des applications qui nécessitent ce traitement.

**35 Résultats :**

Les résultats des tests, démontrant l'avantage des échantillons 1 à 9 suivant l'invention par rapport aux exemples comparatifs A à G, sont les suivants.

L'exemple 1 satisfait au test Cleveland, au test au soufre et au test à

la Lucite. D'autre part, l'exemple A montre une dégradation du revêtement après le test Cleveland, et produit du halo après le test au soufre. Après le test à la Lucite, on observe dans l'échantillon A différentes griffes et le revêtement s'est décollé par endroits du substrat.

5 Les échantillons selon les exemples 2 et 3 satisfont aux tests Cleveland et de brouillard salin. L'échantillon selon l'exemple B ne satisfait à aucun test. L'échantillon selon l'exemple C présente un léger changement de couleur après le test Cleveland et résiste au test de brouillard salin.

10 La comparaison de couleur est effectuée suivant la méthode Hunter (R S Hunter, The Measurement of Appearance, John Wiley & Sons, NY, NY 1975). Les valeurs des coordonnées de Hunter L, a et b, mesurées soit sur la face verre ou sur la face revêtue du produit, sont établies d'abord pour le substrat revêtu sans couche selon l'invention, et ensuite pour le substrat revêtu avec couche selon l'invention. Dans le cas des exemples B et 2, mesurées en réflexion  
15 depuis la face verre, les valeurs de Hunter L, a et b sont modifiées comme suit :

$$L_{Rg} = 44.7\% \Rightarrow 45.1\%; a = -3.6 \Rightarrow -3.7; b = -10.3 \Rightarrow -10.1.$$

20 Ces variations des valeurs de Hunter sont nettement inférieures aux différences observées d'un point à un autre à la surface d'une grande feuille de verre sur laquelle des couches sont appliquées en séries et sont dès lors nettement dans les tolérances de fabrication admises.

L'exemple D a une transmission lumineuse  $T_L > 85\%$  et une émissivité normale  $< 0.10$ . Ce produit est soumis au test à la Lucite. Après 3000 cycles, on a trouvé que le revêtement de l'exemple D est griffé. On obtient le  
25 même résultat si un revêtement de 10 nm de  $TiO_2$  est déposé sur le ZnO de l'exemple D. Cependant dans l'exemple 4, qui comprend une couche de protection supplémentaire en silice, les griffes du revêtement sont évitées, ce qui indique une amélioration de la résistance à l'abrasion tout en maintenant intactes les propriétés optiques.

30 L'exemple E résiste au test à la Lucite mais est sensible à l'humidité et au détergent. Lorsque l'échantillon selon l'exemple E est soumis au test de lavage, le revêtement est dissous après 2 minutes. D'autre part, l'échantillon selon l'exemple 5 résiste toujours au test de lavage après 10 minutes.

35 Les exemples F et 6 à 8 sont soumis au même test de lavage que celui utilisé pour les exemples E et 5. Avec l'exemple F, qui n'a pas de couche de protection en silice, le revêtement est enlevé après 10 minutes. Avec l'exemple G, où la couche de protection en silice est recouverte d'une autre couche d'oxyde de zinc, le revêtement est enlevé dans la zone de chute du détergent. On peut déjà

noter la dégradation du revêtement après seulement 2 minutes dans ces 2 exemples. L'exemple 6, où la couche de protection a une épaisseur de 1,5 nm, ne présente pas d'enlèvement du revêtement après 10 minutes dans 2 échantillons sur 3, ce qui indique que dans cet exemple on se trouve à la limite de protection du revêtement. Une comparaison des exemples 7 et 8, où la couche protectrice a une épaisseur de 3 nm et 10 nm respectivement montre que cette dernière présente une légère décoloration par rapport à la précédente, ce qui indique qu'on a atteint la limite de changement acceptable des propriétés optiques.

L'exemple 9 est un vitrage à basse émissivité auquel on a ajouté une couche protectrice de silice de 5 nm. Soumis pendant un jour au test de brouillard salin, le revêtement reste intact. Sans couche de silice, le même test provoque l'apparition de tâches blanches dans le revêtement. La couche de silice ne modifie pas de manière significative la longueur d'onde dominante réfléchie, pas plus que la pureté de couleur. Les valeurs des coordonnées de Hunter L, a et b, mesurées en réflexion depuis la face revêtue, modifiées depuis celles du substrat revêtu sans la couche selon l'invention jusqu'à celles du substrat revêtu avec la couche de l'exemple 9 selon l'invention, sont les suivantes :

$$L_{Rc} = 21.9\% \Rightarrow 21.8\%; a = -2.2 \Rightarrow -2.5; b = -5.1 \Rightarrow -5.3.$$

Ces variations sont de nouveau nettement dans les tolérances de fabrication admissibles.

#### EXEMPLES 10 ET 11

Au moyen d'un procédé similaire à celui décrit vis-à-vis des exemples 1 à 9, on prépare d'autres substrats revêtus comme le montre le tableau 2 ci-dessous. Dans ces exemples, la cathode utilisée est constituée de silicium dopé avec 10% d'aluminium.

TABLEAU 2

Exemple	Couches du revêtement (épaisseur en nm)
H*	Cr(40)/SnO <sub>2</sub> (85)
10	Cr(40)/SnO <sub>2</sub> (85)/SiO <sub>2</sub> (3)
I*	Cr(40)
11	Cr(40)SiO <sub>2</sub> (3)

\* = exemple comparatif.

Un test à l'alcool est effectué sur les échantillons H et 10, consistant à frotter vigoureusement un chiffon imbibé d'alcool 50 fois sur la surface de revêtement. Ceci provoque une décoloration de l'échantillon selon l'exemple H, tandis que l'échantillon selon l'exemple 10 reste intact.

Les exemples I et 11 sont soumis à un test "Taber" qui utilise une

machine à abrasion Taber (de Taber Abraser Testing Instruments) qui comprend une table support rotative sur laquelle l'échantillon est fixé. Sur l'échantillon, on applique une meule tournant dans un plan perpendiculaire à la table support. La meule est du type CS10F (caoutchouc chargé de grains abrasifs) et est lestée de 500 g. La transmission lumineuse de l'échantillon est observée avant et après 300 rotations. La transmission lumineuse est 2% avant le test pour les exemples I et 11. Après le test, on observe une augmentation de la transmission lumineuse, à savoir 3,3% pour l'exemple I mais seulement 2,5% pour l'exemple 11, avec des griffes moins visibles.

#### 10 EXEMPLE 12 ET EXEMPLES COMPARATIFS J ET K.

De nouveau au moyen d'une méthode similaire à celle décrite vis-à-vis des exemples 1 à 9, on prépare d'autres substrats revêtus de manière à fournir une comparaison avec l'enseignement de la demande de brevet EP-A-0548972. Dans l'exemple 12 la cathode utilisée est constituée de silicium substantiellement pur (la cathode étant obtenue chez Gesellschaft für  
15 Electrometallurgy).

Exemple	Couches du revêtement (épaisseur en nm)
J*	[verre]/TiN(24)
K*	[verre]/TiN(24)/oxydes de Sn-Si [50:50](5)
20 12	[verre]/TiN(24)/SiO <sub>2</sub> (5)

\* = exemple comparatif.

L'exemple J représente le produit de base. Il a une transmission lumineuse ( $T_L$ ) de 29,16% et une réflexion lumineuse ( $R_L$ ) de 13,8%. Les valeurs des coordonnées de Hunter a et b, mesurées en réflexion depuis la face verre,  
25 sont respectivement -0,75 et -9,7.

L'exemple K est un produit selon EP-A-0548972. Il a une transmission lumineuse ( $T_L$ ) de 29,57% et une réflexion lumineuse ( $R_L$ ) de 14,8%. Les valeurs de ses coordonnées de Hunter a et b, mesurées en réflexion depuis la face verre, sont respectivement -1,15 et -10,4. De telles variations des propriétés optiques, ajoutées aux variations survenant en cours de fabrication, modifient les propriétés optiques d'une manière dépassant les tolérances de fabrication admissibles. Ces tolérances sont imposées pour assurer une qualité de produit uniforme et dépendent fortement des caractéristiques du produit. Dans ce cas, les tolérances sont les suivantes :  $T_L \pm 1,2\%$ ,  $R_L \pm 0,51\%$ ,  $a \pm 0,2$  et  
30  $b \pm 0,4$ . Dans l'exemple K,  $R_L$ , a et b tombent en dehors de ces limites.

Les résultats équivalents pour l'exemple 12 sont : transmission lumineuse ( $T_L$ ) de 29,42% et réflexion lumineuse ( $R_L$ ) de 14,3%. Les valeurs de ses coordonnées de Hunter a et b, mesurées en réflexion depuis la face verre,

sont respectivement -0,95 et -10,0. Ces valeurs sont dans les tolérances de fabrication du produit de base.

On peut également noter qu'une couche de 3 nm d'oxyde Sn:Si 50:50 selon EP-A-0548972 n'est pas suffisante pour obtenir une amélioration  
5 significative de la durabilité de la matière de base revêtue, tandis que 3 nm de silice (SiO<sub>2</sub>) assure une bonne protection qui améliore la durabilité du produit et protège le revêtement de base contre l'usure provoquée par la manipulation et le transport.

### EXEMPLE 13

10 De nouveau au moyen d'un procédé similaire à celui décrit dans les exemples précédents, un panneau anti-solaire possédant une couche d'argent est pourvu d'un revêtement protecteur selon l'invention.

#### **Exemple Couches du revêtement (épaisseur en nm)**

13 [verre]/ZnO(40)/Ag(22)/Ti(3)/(ZnO/SnO<sub>2</sub>/ZnO)(65)/SiO<sub>2</sub>(5)

15 Les propriétés du panneau ainsi revêtu sont comparées avec le panneau avant son revêtement par SiO<sub>2</sub>. La transmission lumineuse (T<sub>L</sub>) du panneau revêtu de SiO<sub>2</sub> est environ 1% inférieure à celle du panneau sans SiO<sub>2</sub> et son facteur solaire (FS) est inchangé. La réflexion lumineuse (R<sub>L</sub>) varie de 40,7% (sans SiO<sub>2</sub>) à 41,5% (avec SiO<sub>2</sub>). Les valeurs de ses coordonnées de  
20 Hunter L, a et b, mesurées en réflexion depuis la face verre, sont modifiées comme suit (sans SiO<sub>2</sub> ⇒ avec SiO<sub>2</sub>) :

$$L_{Rg} = 63,8\% \Rightarrow 64,4\%; a = -2,3 \Rightarrow -2,5; b = -2,7 \Rightarrow -2,3.$$

Ces changements tombent dans les tolérances de fabrication du produit. La couche de SiO<sub>2</sub> améliore de manière significative la durabilité du  
25 produit. Dans le test de lavage en l'absence de couches de SiO<sub>2</sub>, on observe une détérioration de la couleur de la couche de base tandis qu'il n'y a pas de décoloration lorsque la couche de SiO<sub>2</sub> est présente.

## REVENDICATIONS

1. Substrat portant un revêtement comprenant un substrat et au moins une couche primaire déposée sur ce dernier, caractérisé en ce qu'il possède une couche complémentaire externe de protection, déposée sur la dite couche primaire par pulvérisation cathodique, constituée d'une matière dont l'indice de réfraction est inférieur à 1,7 et choisie parmi les oxydes et les oxynitrides de silicium, et les mélanges d'un ou plusieurs oxyde(s), nitrure(s) et oxynitride(s) de silicium, la dite couche de protection ayant une épaisseur comprise entre 1 et 10 nm.
2. Substrat portant un revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la dite couche de protection a un indice de réfraction inférieur à 1,6, de préférence inférieur à 1,55.
3. Substrat portant un revêtement selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la dite couche de protection a une épaisseur comprise entre 2 et 5 nm.
4. Substrat portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche primaire adjacente à la dite couche de protection est choisie parmi le nitrure de titane, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane et le chrome.
5. Substrat portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la matière de la dite couche de protection est  $\text{SiO}_2$ .
6. Substrat portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la dite couche de protection comprend en outre un maximum de 10% en poids d'un oxyde ou d'un oxynitride d'un dopant du silicium.
7. Substrat portant un revêtement selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dit dopant du silicium est choisi parmi l'aluminium, le nickel, le bore et le phosphore.
8. Substrat portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le dit substrat comprend du verre.
9. Substrat portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est transparent.
10. Substrat portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est opaque.
11. Substrat portant un revêtement selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'au moins la dite couche primaire comprend une couche

réfléchissante.

5 12. Procédé de fabrication d'un substrat portant un revêtement comprenant la formation d'au moins une couche primaire sur un substrat, caractérisé en ce qu'il comprend la formation par pulvérisation cathodique sur la dite couche primaire d'une couche complémentaire externe de protection constituée d'une matière ayant un indice de réfraction inférieur à 1,7 et choisie parmi les oxydes de silicium, et les mélanges d'un ou plusieurs oxyde(s) et nitrure(s) de silicium, la dite couche de protection ayant une épaisseur comprise entre 1 et 10 nm.

10 13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que la dite pulvérisation cathodique utilise une cathode de silicium, éventuellement dopé par un dopant choisi parmi l'aluminium, le nickel, le bore et le phosphore.



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 5704  
BE 9500698

<b>DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 501 632 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 2 Septembre 1992 * le document en entier * ---	1,2,4,8, 9,12,13	C03C17/34
A	EP-A-0 536 607 (PPG INDUSTRIES INC) 14 Avril 1993 * page 3 - page 4 * ---	1-13	
A	WO-A-92 02364 (VIRATEC THIN FILMS INC) 20 Février 1992 * page 29; revendication 15 * -----	1-5	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)</b>
			C03C
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		1 Octobre 1996	LIBBERECHT, E
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		..... & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C-88)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

B0 5704  
BE 9500698

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

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

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

01-10-1996

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0501632	02-09-92	JP-A- 4270142	25-09-92
		CA-A- 2060924	22-08-92
		DE-D- 69203754	07-09-95
		DE-T- 69203754	22-02-96
		US-A- 5342675	30-08-94
-----			
EP-A-0536607	14-04-93	JP-A- 5195201	03-08-93
		KR-B- 9502470	20-03-95
		US-A- 5417827	23-05-95
		US-A- 5552180	03-09-96
-----			
WO-A-9202364	20-02-92	US-A- 5091244	25-02-92
		CA-A- 2066043	11-02-92
		EP-A- 0495979	29-07-92
		JP-T- 5502311	22-04-93
		US-A- 5407733	18-04-95
-----			