

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
30 juin 2016 (30.06.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/102901 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/22 (2006.01) C03C 17/36 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/053738

(22) Date de dépôt international :
22 décembre 2015 (22.12.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1463257 23 décembre 2014 (23.12.2014) FR

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

(72) Inventeurs : REYMOND, Vincent; 22, Avenue Gabriel
Péri, 92160 Antony (FR). SCHMIDT, Uwe; Oststrasse 1,
04895 Falkenberg (DE).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; Départe-
ment 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), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : GLAZING COMPRISING A CARBON-BASED UPPER PROTECTIVE LAYER

(54) Titre : VITRAGE COMPRENANT UNE COUCHE DE PROTECTION SUPERIEURE A BASE DE CARBONE

(57) Abstract : The invention relates to a material comprising a transparent substrate coated with a stack of thin layers which act on infrared radiation, comprising at least one functional layer, characterised in that the stack comprises a carbon-based upper protective layer within which the carbon atoms are substantially in an sp² hybridisation state, the protective layer being arranged above at least a portion of the functional layer and having a thickness less than 1 nm.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces agissant sur le rayonnement infrarouge comprenant au moins une couche fonctionnelle, caractérisé en ce que l'empilement comprend une couche de protection supérieure à base de carbone au sein de laquelle les atomes de carbone sont essentiellement dans un état d'hybridation sp², la couche de protection supérieure est déposée au-dessus d'au moins une partie de la couche fonctionnelle et présente une épaisseur inférieure à 1 nm.



WO 2016/102901 A1

VITRAGE COMPRENANT UNE COUCHE DE PROTECTION SUPERIEURE A BASE DE CARBONE

L'invention concerne un matériau et un procédé d'obtention d'un matériau, tel
5 qu'un vitrage, comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces agissant sur le rayonnement infrarouge comprenant au moins une couche fonctionnelle.

Les matériaux comprenant des empilements agissant sur le rayonnement infrarouge sont utilisés dans des vitrages dits « de contrôle solaire » visant à diminuer
10 la quantité d'énergie solaire entrante et/ou dans des vitrages dits « bas émissifs » visant à diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur d'un bâtiment ou d'un véhicule.

Les couches fonctionnelles sont déposées entre des revêtements à base de matériaux diélectriques qui comprennent généralement plusieurs couches
15 diélectriques permettant d'ajuster les propriétés optiques de l'empilement.

On demande actuellement de plus en plus que ces matériaux présentent aussi des caractéristiques esthétiques (qu'ils puissent être galbés), mécaniques (qu'ils soient plus résistants), ou de sécurité (qu'ils ne blessent pas en cas de bris). Cela nécessite de faire subir aux substrats des traitements thermiques. L'empilement de
20 couches minces doit donc être optimisé pour préserver son intégrité et notamment prévenir son altération lors des étapes de transformation diverses telles que des étapes de découpe, de lavage, de façonnage des bords, d'assemblage et/ou de traitements thermiques à température élevée de type trempe, recuit et/ou bombage. Il est courant et pratique de réaliser l'assemblage et/ou les traitements divers sur un lieu
25 autre que celui où est fabriqué le substrat revêtu de l'empilement. Ces substrats subissent donc également des étapes de stockage et de transport.

La résistance mécanique de ces empilements complexes est souvent insuffisante et cela, a fortiori, lorsque les couches fonctionnelles sont des couches métalliques à base d'argent (ou couches d'argent). Cette faible résistance se traduit
30 par l'apparition à court terme de défauts tels que des points de corrosion, des rayures, voire de l'arrachement total ou partiel de l'empilement lors de son utilisation dans des conditions normales. Tous défauts ou rayures, qu'ils soient dus à la corrosion ou à des sollicitations mécaniques, sont susceptibles d'altérer non seulement l'esthétique du substrat revêtu mais également ses performances optiques et énergétiques.

Des couches supérieures de protection sont classiquement utilisées à diverses fins, notamment pour améliorer la résistance aux rayures, la résistance à la corrosion humide et la résistance aux traitements thermiques à température élevée.

5 Dans le cas des vitrages « contrôle solaire » ou « bas émissifs », on cherche en général à ne pas augmenter significativement l'absorption dans le visible. Cette contrainte doit être prise en compte dans le choix des matériaux constituant l'empilement et notamment des couches de protection supérieures.

On connaît par exemple des couches de protection supérieures à base d'oxyde de titane ou d'oxyde mixte de zinc et d'étain. Ces couches supérieures de protection
10 sont peu absorbantes. Cependant, les substrats revêtus de telles couches ne présentent pas une résistance aux rayures suffisante.

Malgré la présence de ces couches de protection, des rayures apparaissent très souvent sur l'empilement. Mais surtout, une fois ces rayures créées sur un substrat, leur visibilité augmente de manière considérable lorsque le substrat est soumis à un
15 traitement thermique de type trempe. L'aptitude à la rayure de tels matériaux est préjudiciable en termes d'esthétisme et de rendement de production. Cela peut entraîner un taux de rebut anormalement élevé, tout particulièrement dans le cas où ces matériaux sont des vitrages bombés/trempés.

Il est également connu d'utiliser des couches de carbone sous forme graphite ou
20 amorphe pour améliorer la résistance aux rayures.

Les couches de carbone amorphe dites DLC (« Diamond-Like-Carbon ») comprennent des atomes de carbone dans un mélange d'état d'hybridation sp^2 et sp^3 . De telles couches ne sont pas déposables par un procédé magnétron classique. Elles sont en général obtenues par dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma
25 (PECVD), par ablation laser, par pulvérisation par arc ou par dépôt par faisceau d'ion.

Les couches de carbone dites « graphite » comprennent des atomes de carbone essentiellement dans un état d'hybridation sp^2 . De telles couches augmentent considérablement l'absorption dans le visible et l'infrarouge du matériau les comprenant. Par conséquent, ces couches sont essentiellement utilisées comme
30 couche de protection temporaire destiné à être éliminées lors d'un traitement thermique, par oxydation en dioxyde de carbone.

Il existe un besoin de protéger efficacement les substrats revêtus d'empilements agissant sur le rayonnement infrarouge comprenant des couches fonctionnelles à base d'argent pendant les étapes de fabrication, de transformation, de transport et/ou de
35 stockage. Il existe également un besoin d'améliorer la résistance aux rayures des

substrats revêtus d'empilement agissant sur le rayonnement infrarouge sans modifier les propriétés optiques telles que l'absorption dans le visible.

Le demandeur a découvert de manière surprenante que l'utilisation d'une couche de protection supérieure à base de carbone de type graphite, d'épaisseur inférieure à 5 1 nm, déposée par pulvérisation cathodique permet d'obtenir une protection à la rayure suffisante.

La résistance aux rayures est améliorée sans modifier les propriétés optiques telles que l'absorption dans le visible. Un matériau comprenant un substrat ainsi revêtu et protégé peut avantageusement indifféremment être utilisé, trempé ou non trempé, 10 même dans des applications nécessitant une transmission lumineuse dans le visible élevée.

L'invention concerne un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces agissant sur le rayonnement infrarouge comprenant au moins une couche fonctionnelle, caractérisé en ce que l'empilement 15 comprend une couche de protection supérieure à base de carbone au sein de laquelle les atomes de carbone sont essentiellement dans un état d'hybridation sp^2 , la couche de protection supérieure est déposée au-dessus d'au moins une partie de la couche fonctionnelle et présente une épaisseur inférieure à 1 nm. Ladite couche fonctionnelle et ladite couche de protection supérieure à base de carbone ne sont pas au contact 20 l'une de l'autre. Ceci signifie qu'il existe au moins une couche intercalée entre ces deux dites couches, avantageusement il s'agit d'au moins une couche diélectrique.

Contrairement aux couches de carbone amorphe de type DLC, cette fine couche de carbone est déposée par simple pulvérisation cathodique. Cette couche de protection anti-rayure permet d'améliorer très significativement la résistance à la 25 rayure tout en étant facile à déposer et à bas coût.

Pour améliorer la résistance à la rayure, les solutions classiques consistent à utiliser des couches dites « dures » qui sont des couches comprenant des matériaux qui présentent une dureté élevée tels que l'oxyde de titane ou le carbone amorphe de type DLC.

30 La couche de protection selon l'invention se distingue nettement de ces couches dites « dures ». Les mécanismes sous-jacents permettant l'obtention d'une bonne protection à la rayure semblent reposer non pas sur la dureté mais sur l'abaissement du coefficient de frottement. La couche de protection assure la fonction de couche anti-friction.

Cet effet est facilement observé en frottant légèrement avec un chiffon ou papier la surface du substrat revêtu de l'empilement. En l'absence de la couche de protection selon l'invention, la surface supérieure de l'empilement « accroche ». Lorsque l'empilement comprend une couche de protection selon l'invention, la surface est

5 « glissante ».

Ces résultats sont confirmés par des mesures tribologiques réalisées avec un indenteur polymérique à base de polypropylène. L'utilisation d'un indenteur polymérique est intéressante car cela permet en plus de rendre compte des phénomènes de frottement pouvant intervenir lors des étapes de transport.

10 En effet, les matériaux sont en général transportés à l'aide de charriots à harpe. Ces charriots à harpe comprennent des cordes métalliques revêtues d'une gaine polymérique contre lesquelles les matériaux sont maintenus. Les contacts entre ces cordes et l'empilement, pouvant intervenir lors de l'insertion des matériaux et/ou lors de leur transport, représentent une des causes principales de la génération de
15 rayures.

Ces mesures tribologiques ont montré que le coefficient de frottement du couple Indenteur polymérique / Matériau revêtu de l'empilement est abaissé lorsque l'empilement comprend une couche de protection selon l'invention. L'amélioration de la résistance à la rayure semble pouvoir être reliée à cette diminution du coefficient de
20 frottement.

La couche de protection supérieure à base de carbone utilisée comprend des atomes de carbone formant des liaisons carbone-carbone essentiellement dans un état d'hybridation sp^2 . On considère que les atomes de carbone de la couche sont essentiellement dans un état d'hybridation sp^2 quand au moins 80 %, au moins 90 %, voire au moins 100 % des atomes de carbone sont dans un état d'hybridation sp^2 .
25 L'hybridation des atomes de carbone peut-être caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La couche de carbone selon l'invention diffère de par cette caractéristique des couches dites DLC qui sont des couches de carbone amorphe éventuellement hydrogéné comprenant des atomes de carbone dans un mélange d'état d'hybridation sp^2 et sp^3 , de préférence essentiellement sp^3 . Les atomes de carbone ne sont pas essentiellement dans un état d'hybridation sp^2 .
30

La couche de protection supérieure à base de carbone comprend au moins 95,0 %, de préférence au moins 96,5 % et mieux au moins 98,0 % en masse de carbone par rapport à la masse de la couche de protection supérieure.
35

La couche de protection supérieure de carbone selon l'invention peut être obtenue par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, par exemple à l'aide d'une cible de graphite. L'atmosphère dans l'enceinte de dépôt comprend un gaz neutre, de préférence de l'argon.

5 Selon un mode de réalisation, la couche de protection supérieure a une épaisseur :

- inférieure à 1,0 nm, inférieure ou égale à 0,9 nm, inférieure à 0,8 nm et/ou
- supérieure ou égale à 0,1 nm, supérieure ou égale à 0,2 nm, supérieure ou égale à 0,5 nm.

10 Selon un mode de réalisation avantageux, la couche de protection supérieure a une épaisseur strictement inférieure à 1,0 nm, de préférence comprise entre 0,2 et 0,8 nm. Ces fines couches de carbone ne modifient pas significativement l'absorption dans le visible. Ces couches ne doivent pas être nécessairement éliminées même lorsque l'on recherche des transmissions lumineuses dans le visible élevées.

15 La couche de protection selon l'invention apporte une amélioration significative de la résistance à la rayure par rapport à des couches de protection classiques à base de dioxyde de titane (TiO_2), d'oxyde mixte de zinc et d'étain (SnZnOx). Cependant, selon un mode de réalisation avantageux, l'empilement comprend en outre une couche de protection inférieure à base de métaux choisis parmi le titane, le zinc, l'étain, le

20 zirconium et/ou le hafnium, ces métaux étant sous forme métallique, oxydée, nitrurée ou oxynitrurée. Cette couche de protection inférieure peut être choisie parmi une couche :

- de titane ; de zirconium ; d'hafnium ; de titane et de zirconium ; de titane, de zirconium et d'hafnium ; de zinc et d'étain ;
- 25 - de nitrure de titane ; de nitrure de zirconium ; de nitrure d'hafnium ; de nitrure de titane et de zirconium ; de nitrure de titane, de zirconium et d'hafnium ;
- d'oxyde de titane ; d'oxyde de zirconium ; d'oxyde d'hafnium ; d'oxyde de titane et de zirconium ; d'oxyde de titane, de zirconium et d'hafnium ; d'oxyde de zinc et d'étain.

30 La couche de protection inférieure a une épaisseur :

- inférieure ou égale à 10 nm, inférieure ou égale à 7 nm, inférieure ou égale à 5 nm, ou inférieure ou égale à 4 nm et/ou
- supérieure ou égale à 1 nm, supérieure ou égale à 2 nm ou supérieure ou égale à 3 nm.

La couche de protection inférieure est de préférence au-contact de la couche de protection supérieure.

La variation de l'absorption lumineuse dans le visible Δ_{abs} induite par la couche de protection supérieure est inférieure à 10 %, de préférence inférieure à 5 % et mieux inférieure à 2 %. La variation est obtenue en mesurant l'absorption lumineuse d'un
5 substrat revêtu d'un empilement ne comprenant pas de couche de protection supérieure (Abs. réf) et d'un même substrat revêtu comprenant la couche protection supérieure (Abs Inv) puis en réalisant le calcul suivant : $\Delta_{\text{Abs}} = (\text{Abs réf} - \text{Abs inv})$.

Toutes les caractéristiques lumineuses présentées dans la présente description
10 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. Par Abs., on entend au sens de la présente description l'absorption à incidence normale, sous l'illuminant D65 avec un champ de vision de 2°.

15 L'utilisation d'une couche supérieure de protection présentant une faible épaisseur conduit à d'excellentes propriétés de résistance aux rayures tout en maintenant l'absorption dans le visible faible.

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

Sauf mention contraire, les épaisseurs évoquées dans le présent document sont des épaisseurs physiques et les couches sont des couches minces. On entend par couche mince, une couche présentant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et
25 100 micromètres.

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
30 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 couches intercalées entre ces deux couches.

35 La couche fonctionnelle est choisie parmi :

- une couche fonctionnelle métallique à base d'argent ou d'un alliage métallique contenant de l'argent,
- une couche fonctionnelle métallique à base de niobium,
- une couche fonctionnelle à base de nitrure de niobium.

5 Les couches fonctionnelles sont de préférence des couches fonctionnelles métalliques à base d'argent.

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

L'épaisseur des couches fonctionnelles, avantageusement à base d'argent est par ordre de préférence croissant comprise de 5 à 20 nm, de 8 à 15 nm.

15 Les couches fonctionnelles telles que par exemple en argent sont déposées entre des revêtements à base de matériaux diélectriques qui comprennent généralement plusieurs couches diélectriques permettant d'ajuster les propriétés optiques de l'empilement. Ces couches diélectriques permettent en outre de protéger la couche fonctionnelle avantageusement en argent des agressions chimiques ou
20 mécaniques. L'empilement de couches minces comprend donc avantageusement au moins une couche métallique fonctionnelle avantageusement à base d'argent, au moins deux revêtements à base de matériaux diélectriques, chaque revêtement comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements à base de matériaux
25 diélectriques.

Les revêtements à base de matériaux diélectriques présentent une épaisseur supérieure à 15 nm, de préférence comprise entre 15 et 50 nm et mieux de 30 à 40 nm.

Les couches diélectriques des revêtements à base de matériaux diélectriques
30 présentent les caractéristiques suivantes seules ou en combinaison :

- elles sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique,
- elles sont choisies parmi les couches diélectriques à fonction barrière ou à fonction stabilisante,
- elles sont choisies parmi les oxydes ou nitrures d'un ou plusieurs éléments choisi(s)
35 parmi le titane, le silicium, l'aluminium, l'étain et le zinc,

- elles ont une épaisseur supérieure à 5 nm, de préférence comprise entre 8 et 35 nm.

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 couches diélectriques à fonction barrière peuvent être à base de composés de silicium et/ou d'aluminium choisis parmi les oxydes tels que SiO_2 , les nitrures tels que le nitrure de silicium Si_3N_4 et les nitrures d'aluminium AlN , et les oxynitrures SiO_xN_y , éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément. Les couches diélectriques à fonction barrière peuvent également être à base d'oxyde de zinc et d'étain.

On entend par couches diélectriques à fonction stabilisante, une couche en un matériau apte à stabiliser l'interface entre la couche fonctionnelle et cette couche. 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. La ou les couches diélectriques à fonction stabilisante sont de préférence des couches d'oxyde de zinc.

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

Selon un mode de réalisation avantageux, l'empilement comprend une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium située au-dessus d'au moins une partie de la couche fonctionnelle. La couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium a une épaisseur :

- inférieure ou égale à 100 nm, inférieure ou égale à 50 nm ou inférieure ou égale à 40 nm, et/ou
- supérieure ou égale à 15 nm, supérieure ou égale à 20 nm ou supérieure ou égale à 25 nm.

La couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium est en-dessous de la couche de protection supérieure.

Selon un mode de réalisation, la couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium est en-dessous de la couche de protection inférieure, de préférence, au-contact de la couche de protection inférieure.

La couche de protection supérieure est de préférence la dernière couche de l'empilement, c'est-à-dire la couche la plus éloignée du substrat revêtu de l'empilement.

Les empilements peuvent comprendre en outre des couches de blocage dont la
5 fonction est de protéger les couches fonctionnelles en évitant une éventuelle dégradation liée au dépôt d'un revêtement à base de matériaux diélectriques ou liée à un traitement thermique. Selon un mode de réalisation, l'empilement comprend au moins une couche de blocage située en-dessous et au-contact d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent et/ou au moins une couche de blocage située
10 au-dessus et au-contact d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

Parmi les couches de blocage traditionnellement utilisées notamment lorsque la couche fonctionnelle est une couche métallique à base d'argent, on peut citer les couches de blocage à base d'un métal choisi parmi le niobium Nb, le tantale Ta, le titane Ti, le chrome Cr ou le nickel Ni ou à base d'un alliage obtenu à partir d'au moins
15 deux de ces métaux, notamment d'un alliage de nickel et de chrome (NiCr).

L'épaisseur de chaque surcouche ou sous-couche de blocage est de préférence :

- d'au moins 0,5 nm ou d'au moins 0,8 nm et/ou
- d'au plus 5,0 nm ou d'au plus 2,0 nm.

20 Un exemple d'empilement convenant selon l'invention comprend :

- un revêtement à base de matériaux diélectriques situé en-dessous de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent, le revêtement pouvant comprendre au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium,
- éventuellement une couche de blocage,
- 25 - une couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- éventuellement une couche de blocage,
- un revêtement à base de matériaux diélectriques situé au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent, le revêtement pouvant comprendre au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium,
- 30 - éventuellement une couche de protection inférieure,
- une couche de protection supérieure.

Les substrats transparents selon l'invention sont de préférence en un matériau rigide minéral, comme en verre, notamment silico-sodo-calcique 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 :

- 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 ;
- les polyimides ;
- les polymères fluorés comme les fluoroesters tels que l'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), l'éthylène de chlorotrifluoroéthylène (ECTFE), les copolymères éthylène-propylène fluores (FEP) ;
- les résines photoréticulables et/ou photopolymérisables, telles que les résines thiolène, polyuréthane, uréthane-acrylate, polyester-acrylate et
- les polythiouréthanes.

L'épaisseur du substrat varie généralement entre 0,5 mm et 19 mm. L'épaisseur du substrat est de préférence inférieure ou égale à 6 mm, voire 4 mm.

- Le matériau, c'est-à-dire le substrat transparent revêtu de l'empilement, n'est donc pas traité thermiquement, mais il peut être destiné à subir un traitement thermique à température élevée choisi parmi un recuit, par exemple par un recuit flash tel qu'un recuit laser ou flammage, une trempe et/ou un bombage. La température du traitement thermique est supérieure à 400 °C, de préférence supérieure à 450 °C, et mieux supérieure à 500 °C. La mise en œuvre ou non d'un traitement thermique sur la matériau selon l'invention dépendra de l'application à laquelle ledit matériau est destiné. Les propriétés du matériau selon l'invention, démontrées ici, à savoir la résistance aux rayures, sont indépendantes d'un quelconque traitement thermique. Le substrat revêtu de l'empilement, formant le matériau selon l'invention, peut donc être bombé et/ou trempé. On dit qu'il est trempable et/ou bombable.

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

Le matériau peut être sous forme de vitrage monolithique, de vitrage feuilleté ou d'un vitrage multiple notamment un double-vitrage ou un triple vitrage.

- L'invention concerne également un procédé de préparation d'un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces

déposées par pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique, le procédé comporte la séquence d'étapes suivantes :

- on dépose sur le substrat transparent au moins une couche fonctionnelle, puis
- on dépose au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium au-dessus de la couche fonctionnelle, puis
- on dépose éventuellement une couche de protection inférieure,
- on dépose une couche de protection supérieure à base de carbone au sein de laquelle les atomes de carbone sont essentiellement dans un état d'hybridation sp^2 , par pulvérisation d'une cible de carbone, de préférence de graphite, la couche de protection supérieure présente une épaisseur inférieure à 1 nm.

Le procédé peut comprendre en outre l'étape pendant laquelle on soumet le substrat revêtu de l'empilement de couches minces à un traitement thermique à une température supérieure à 400 °C, de préférence 500 °C.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation d'un matériau tel que décrit précédemment pour fabriquer un vitrage. Il peut s'agir par exemple d'un vitrage de bâtiment ou de véhicule.

Exemples

Des empilements de couches minces définis ci-après sont déposés sur des substrats en verre sodo-calcique clair d'une épaisseur de 4 mm.

Pour ces exemples, les conditions de dépôt des couches déposées par pulvérisation (pulvérisation dite « cathodique magnétron ») sont résumées dans le tableau 1 ci-dessous.

La couche de carbone de type graphite est déposée par pulvérisation magnétron d'une cible de graphite sous atmosphère comprenant de l'argon à une faible puissance d'environ 10 kW.

Tableau 1	Cibles employées	Pression dépôt	Gaz	Indice*
Si_3N_4	Si:Al (92:8 % en pds)	$2-15 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar:30-60 % - N_2 :40-70 %	2,00
AZO	Zn:Al (2% en pds)	$1.5 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar 91% - O_2 9%	1,90
NiCr	Ni:Cr (80:20 % at.)	$1-5 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar à 100 %	-
Ag	Ag	$2-3 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar à 100 %	-
TiO_2	TiOx	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar 88 % - O_2 12 %	2,32
C	Graphite	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar 100 %	2.25

at. : atomique ; pds : poids ; * : à 550 nm.

Les substrats revêtus d'empilements protégés selon l'invention sont trempables et bombables.

Vitrage		Inv. 1	Inv.2	Comp.
Couche de protection supérieure	C	0,8	0,8	-
Couche de protection inférieure	TiOx	3	1,5	1,5
Revêtement antireflet	Si ₃ N ₄	35	35	35
	ZnO	-	5	5
Couche blocage OB	NiCr	0,4	0,7	0,7
Couche fonctionnelle	Ag	7	10	10
Couche blocage UB	NiCr	0,7	0,7	0,7
Revêtement antireflet	ZnO	-	5	5
	Si ₃ N ₄	35	30	30
Substrat (mm)	verre	4	4	4

5 Afin d'évaluer la résistance mécanique de l'empilement différents tests ont été réalisés sur le matériau selon l'invention :

- Test à la laine d'acier (« steel wool »),
- Test « harp test ».

Le test à la laine d'acier (« steel wool ») et le « harp test » sont deux tests qui consistent à effectuer volontairement des rayures à la surface du matériau sur le côté de l'empilement.

Le test à la laine d'acier consiste à effectuer un certain nombre d'aller-retours en frottant, avec un morceau de laine d'acier, le matériau revêtu du côté de l'empilement, avec une pression constante.

15 Le « harp test » a pour objectif de simuler les conditions de frottement auxquelles un substrat revêtu d'un empilement peut être soumis dans un charriot à harpe. Ce test consiste à frotter le matériau revêtu du côté de l'empilement avec une corde provenant d'un charriot à harpe.

Ces deux tests ont été faits sur des substrats non nettoyés et sur des substrats nettoyés. Les substrats nettoyés subissent, après réalisation des rayures, une étape de nettoyage consistant en plusieurs passages en machine à laver.

Les substrats sont ensuite trempés par exemple pendant 5 minutes à 650 °C. Puis, on apprécie visuellement l'état du matériau.

On attribue une notation en fonction de la graduation suivante :

- 25
- 1 : verre pas ou très peu rayé (0 à 5 rayures),
 - 2 : verre peu rayé (jusqu'à 20 rayures),

- 3 : verre assez rayé (jusqu'à 50 rayures),
- 4 : verre très rayé (nombre de rayures supérieur à 50).

Exemple	Test	Sans nettoyage	Avec nettoyage
Comp.	Steel Wool	4	4
	Harp	3	3
Inv.2	Steel Wool	1	1
	Harp	1	1

- 5 Le matériau selon l'invention satisfait à chacun de ces tests et donne du point de vue de la résistance à la rayure d'excellents résultats. De plus, l'étape de lavage ne modifie pas les bonnes propriétés de résistance à la rayure obtenue.

REVENDEICATIONS

1. Matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces agissant sur le rayonnement infrarouge comprenant au moins une couche fonctionnelle, caractérisé en ce que l'empilement comprend une couche de protection supérieure à base de carbone au sein de laquelle les atomes de carbone sont essentiellement dans un état d'hybridation sp^2 , la couche de protection supérieure est déposée au-dessus d'au moins une partie de la couche fonctionnelle et présente une épaisseur inférieure à 1 nm.
2. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il peut être destiné à subir un traitement thermique.
3. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche fonctionnelle est déposée entre des revêtements à base de matériaux diélectriques.
4. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est non trempé.
5. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est trempable et bombable.
6. Matériau selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement comprend en outre une couche de protection inférieure à base de métaux choisis parmi le titane, le zinc, l'étain, le zirconium et/ou le hafnium, ces métaux étant sous forme métallique, oxydée, nitrurée ou oxynitrurée.
7. Matériau selon la revendication 6 caractérisé en ce que la couche de protection inférieure est choisie parmi une couche :
 - de titane ; de zirconium ; d'hafnium ; de titane et de zirconium ; de titane, de zirconium et d'hafnium ; de zinc et d'étain ;
 - de nitrure de titane ; de nitrure de zirconium ; de nitrure d'hafnium ; de nitrure de titane et de zirconium ; de nitrure de titane, de zirconium et d'hafnium ;
 - d'oxyde de titane ; d'oxyde de zirconium ; d'oxyde d'hafnium ; d'oxyde de titane et de zirconium ; d'oxyde de titane, de zirconium et d'hafnium ; d'oxyde de zinc et d'étain.
8. Matériau selon la revendication 6 ou 7 caractérisé en ce que la couche de protection inférieure a une épaisseur :
 - inférieure ou égale à 4 nm, et/ou
 - supérieure ou égale à 1 nm.

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 caractérisé en ce que la couche de protection supérieure a une épaisseur comprise entre 0,2 et 0,8 nm.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilement comprend une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium située au-dessus d'au moins une partie de la couche fonctionnelle.

11. Matériau selon la revendication 10 caractérisé en ce que la couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium a une épaisseur :

- inférieure ou égale à 50 nm, et/ou
- 10 - supérieure ou égale à 20 nm

12. Matériau selon la revendication 10 ou 11 caractérisé en ce que la couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium est en-dessous de la couche de protection inférieure et au-contact de la couche de protection inférieure.

13. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche fonctionnelle est choisie parmi :

- une couche fonctionnelle métallique à base d'argent ou d'un alliage métallique contenant de l'argent,
- une couche fonctionnelle métallique à base de niobium,
- une couche fonctionnelle à base de nitrure de niobium.

14. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement de couches minces comprend au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, au moins deux revêtements à base de matériaux diélectriques, chaque revêtement comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements à base de matériaux diélectriques.

15. Matériau selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14 caractérisé en ce que l'empilement comprend au moins une couche de blocage située en-dessous et au-contact d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent et/ou au moins une couche de blocage située au-dessus et au-contact d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, la ou les couches de blocage sont à base d'un métal choisi parmi le niobium Nb, le tantale Ta, le titane Ti, le chrome Cr ou le nickel Ni ou à base d'un alliage obtenu à partir d'au moins deux de ces métaux.

16. Matériau selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que l'empilement comprend :

- un revêtement à base de matériaux diélectriques situé en-dessous de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent, le revêtement comprenant au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium,
- éventuellement une couche de blocage,
- 5 - une couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- éventuellement une couche de blocage,
- un revêtement à base de matériaux diélectriques situé au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent, le revêtement comprenant au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium,
- 10 - éventuellement une couche de protection inférieure,
- une couche de protection supérieure.

17. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que le substrat transparent est :

- en verre, notamment silico-sodo-calcique ou
- 15 - en polymère notamment en polyéthylène, en polyéthylène téréphtalate ou en polyéthylène naphthalate.

18. Procédé de préparation d'un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces déposées par pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique, le procédé comporte la séquence d'étapes suivantes :

- on dépose sur le substrat transparent au moins une couche fonctionnelle, puis
- on dépose au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium au-dessus de la couche fonctionnelle, puis
- on dépose éventuellement une couche de protection inférieure,
- 25 - on dépose une couche de protection supérieure à base de carbone au sein de laquelle les atomes de carbone sont essentiellement dans un état d'hybridation sp^2 , par pulvérisation d'une cible de carbone, de préférence de graphite, la couche de protection supérieure présente une épaisseur inférieure à 1 nm.

19. Utilisation d'un matériau, selon l'une des revendications 1 à 17, pour fabriquer un vitrage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/053738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C17/22 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, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/143401 A1 (HUKARI KYLE W [US] ET AL) 31 July 2003 (2003-07-31) paragraph [0015] paragraph [0037] - paragraph [0053]; figure 2 paragraph [0058] paragraph [0060] - paragraph [0062]; figures 4A-4C paragraph [0064] - paragraph [0072]; examples ----- -/--	1-19



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

7 March 2016

Date of mailing of the international search report

17/03/2016

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

Somann, Karsten

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/053738

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/142926 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; REYMOND VINCENT [FR]; KHARCHENKO ANDRIY [FR]; NADAU) 16 December 2010 (2010-12-16) page 18, line 5 - line 22 page 20, line 8 page 21, line 12 - line 16 échantillon 11; page 40, line 4 - page 41, last line; example 3; table 8 -----	1-8, 10-19
X	WO 2010/139908 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; PETER EMMANUELLE [FR]; KHARCHENKO ANDRIY [FR]; NADA) 9 December 2010 (2010-12-09) page 13, line 14 - page 14, line 6 examples 7-11 page 18, line 11 - line 22 -----	1,2,4,5, 17-19
X	CHEN T L ET AL: "Paper;Graphene as an anti-permeation and protective layer for indium-free transparent electrodes;Graphene as an anti-permeation and protective layer for indium-free transparent electrodes", NANOTECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, vol. 23, no. 39, 12 September 2012 (2012-09-12), page 395603, XP020230097, ISSN: 0957-4484, DOI: 10.1088/0957-4484/23/39/395603 2. Experimental details; page 2 page 1, right-hand column, paragraph 2 - page 2, left-hand column, line 2, paragraph 1 -----	1,9
A	Yuda Zhao ET AL: "Electronic Supplementary Information for Highly Impermeable and Transparent Graphene as Ultra-Thin Protection Barrier of Ag thin Films", 20 June 2013 (2013-06-20), XP055223864, Retrieved from the Internet: URL: http://www.rsc.org/suppdata/tc/c3/c3tc30743c/c3tc30743c.pdf [retrieved on 2015-10-27] the whole document -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/053738

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003143401	A1	31-07-2003	
		AU 2003210109 A1	02-09-2003
		CN 1620408 A	25-05-2005
		CN 101092288 A	26-12-2007
		CN 102229471 A	02-11-2011
		EP 1472194 A2	03-11-2004
		EP 2289856 A2	02-03-2011
		HK 1116467 A1	20-07-2012
		RU 2366624 C2	10-09-2009
		RU 2008146334 A	27-05-2010
		US 2003143401 A1	31-07-2003
		US 2005260419 A1	24-11-2005
		US 2010266823 A1	21-10-2010
		WO 03065081 A2	07-08-2003

WO 2010142926	A1	16-12-2010	
		AU 2010258455 A1	02-02-2012
		CA 2762319 A1	16-12-2010
		CN 102803174 A	28-11-2012
		DE 202010018207 U1	24-11-2014
		DE 202010018236 U1	19-11-2014
		EA 201171346 A1	30-05-2012
		EG 26585 A	17-03-2014
		EP 2440503 A1	18-04-2012
		FR 2946639 A1	17-12-2010
		JP 2012529419 A	22-11-2012
		JP 2014156395 A	28-08-2014
		JP 2015157759 A	03-09-2015
		KR 20120037386 A	19-04-2012
		US 2012087005 A1	12-04-2012
		WO 2010142926 A1	16-12-2010

WO 2010139908	A1	09-12-2010	
		AU 2010255583 A1	02-02-2012
		CA 2762312 A1	09-12-2010
		CN 102459110 A	16-05-2012
		DE 202010018224 U1	29-10-2014
		EA 201171299 A1	29-06-2012
		EG 27173 A	31-08-2015
		EP 2438024 A1	11-04-2012
		FR 2946335 A1	10-12-2010
		JP 2012528779 A	15-11-2012
		KR 20120030405 A	28-03-2012
		US 2012094075 A1	19-04-2012
		WO 2010139908 A1	09-12-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053738

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C17/22 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, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2003/143401 A1 (HUKARI KYLE W [US] ET AL) 31 juillet 2003 (2003-07-31) alinéa [0015] alinéa [0037] - alinéa [0053]; figure 2 alinéa [0058] alinéa [0060] - alinéa [0062]; figures 4A-4C alinéa [0064] - alinéa [0072]; exemples -----	1-19
X	WO 2010/142926 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; REYMOND VINCENT [FR]; KHARCHENKO ANDRIY [FR]; NADAU) 16 décembre 2010 (2010-12-16) page 18, ligne 5 - ligne 22 page 20, ligne 8 page 21, ligne 12 - ligne 16 échantillon 11; page 40, ligne 4 - page 41, dernière ligne; exemple 3; tableau 8 ----- -/--	1-8, 10-19
☒ 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 7 mars 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/03/2016
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 Somann, Karsten

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2010/139908 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; PETER EMMANUELLE [FR]; KHARCHENKO ANDRIY [FR]; NADA) 9 décembre 2010 (2010-12-09) page 13, ligne 14 - page 14, ligne 6 exemples 7-11 page 18, ligne 11 - ligne 22 -----	1,2,4,5, 17-19
X	CHEN T L ET AL: "Paper;Graphene as an anti-permeation and protective layer for indium-free transparent electrodes;Graphene as an anti-permeation and protective layer for indium-free transparent electrodes", NANOTECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, vol. 23, no. 39, 12 septembre 2012 (2012-09-12), page 395603, XP020230097, ISSN: 0957-4484, DOI: 10.1088/0957-4484/23/39/395603 2. Experimental details; page 2 page 1, colonne de droite, alinéa 2 - page 2, colonne de gauche, ligne 2, alinéa 1 -----	1,9
A	Yuda Zhao ET AL: "Electronic Supplementary Information for Highly Impermeable and Transparent Graphene as Ultra-Thin Protection Barrier of Ag thin Films", 20 juin 2013 (2013-06-20), XP055223864, Extrait de l'Internet: URL:http://www.rsc.org/suppdata/tc/c3/c3tc30743c/c3tc30743c.pdf [extrait le 2015-10-27] le document en entier -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053738

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003143401	A1	31-07-2003	AU 2003210109 A1	02-09-2003
			CN 1620408 A	25-05-2005
			CN 101092288 A	26-12-2007
			CN 102229471 A	02-11-2011
			EP 1472194 A2	03-11-2004
			EP 2289856 A2	02-03-2011
			HK 1116467 A1	20-07-2012
			RU 2366624 C2	10-09-2009
			RU 2008146334 A	27-05-2010
			US 2003143401 A1	31-07-2003
			US 2005260419 A1	24-11-2005
			US 2010266823 A1	21-10-2010
			WO 03065081 A2	07-08-2003

WO 2010142926	A1	16-12-2010	AU 2010258455 A1	02-02-2012
			CA 2762319 A1	16-12-2010
			CN 102803174 A	28-11-2012
			DE 202010018207 U1	24-11-2014
			DE 202010018236 U1	19-11-2014
			EA 201171346 A1	30-05-2012
			EG 26585 A	17-03-2014
			EP 2440503 A1	18-04-2012
			FR 2946639 A1	17-12-2010
			JP 2012529419 A	22-11-2012
			JP 2014156395 A	28-08-2014
			JP 2015157759 A	03-09-2015
			KR 20120037386 A	19-04-2012
			US 2012087005 A1	12-04-2012
			WO 2010142926 A1	16-12-2010

WO 2010139908	A1	09-12-2010	AU 2010255583 A1	02-02-2012
			CA 2762312 A1	09-12-2010
			CN 102459110 A	16-05-2012
			DE 202010018224 U1	29-10-2014
			EA 201171299 A1	29-06-2012
			EG 27173 A	31-08-2015
			EP 2438024 A1	11-04-2012
			FR 2946335 A1	10-12-2010
			JP 2012528779 A	15-11-2012
			KR 20120030405 A	28-03-2012
			US 2012094075 A1	19-04-2012
			WO 2010139908 A1	09-12-2010
