

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 137 910

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

22 07153

⑤① Int Cl⁸ : C 03 C 17/34 (2022.01), B 32 B 17/06, 7/023

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 12.07.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.01.24 Bulletin 24/03.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société par actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : ABADIE Sacha, BRONSTEIN Yael et
TORRES Alfonso.

⑦③ Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société par actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : Saint-Gobain Recherche.

⑤④ Vitrage antisolaire bleu en réflexion extérieure.

⑤⑦ Article verrier transparent pour vitrage antisolaire,
comprenant au moins un substrat de verre clair muni sur au
moins une de ses faces d'un revêtement constitué par un
empilement de couches minces, ledit revêtement compren-
nant la succession de couches suivantes, à partir de la sur-
face dudit substrat, une première couche à base de nitrure
de silicium d'épaisseur e1 comprise entre 55 nm et 90 nm,
une couche à base de nitrure de silicium et de zirconium
d'épaisseur e2 comprise entre 5 nm et 25 nm, une couche
fonctionnelle à base de niobium, d'épaisseur comprise entre
15 nm et 50 nm, une seconde couche à base de nitrure de
silicium d'épaisseur e3 comprise entre 10 nm et 45 nm,
dans lequel l'empilement ne comprend qu'une couche à
base de niobium et dans lequel la somme des épaisseurs
e1+e2 est comprise entre 60 nm et 110 nm.

FR 3 137 910 - A1



Description

Titre de l'invention : Vitrage antisolaire bleu en réflexion extérieure

- [0001] L'invention concerne les vitrages isolants dits de contrôle solaire, munis d'empilements de couches minces dont au moins l'une est fonctionnelle, c'est-à-dire qu'elle agit sur le rayonnement solaire et/ou thermique essentiellement par réflexion et/ou absorption du rayonnement infrarouge proche (solaire) ou lointain (thermique). La présente invention concerne plus particulièrement les vitrages à couche(s) notamment ceux destinés principalement à l'isolation thermique des bâtiments.
- [0002] On entend par couche(s) "fonctionnelle(s)" ou encore « active(s) », au sens de la présente demande, la (ou les) couche(s) de l'empilement qui confère(nt) à l'empilement l'essentiel de ses propriétés thermiques. Le plus souvent les empilements de couches minces équipant le vitrage lui confèrent des propriétés améliorées de contrôle solaire essentiellement par les propriétés intrinsèques de cette ou ces couche(s) active(s). Une couche fonctionnelle agit sur le flux de rayonnement solaire traversant ledit vitrage, par opposition aux autres couches de l'empilement, généralement en un matériau diélectrique tel que l'oxyde de silicium, l'oxyde de titane ou encore le nitrure de silicium, ayant pour fonction une protection chimique ou mécanique de ladite couche fonctionnelle.
- [0003] De tels vitrages munis d'empilements de couches minces agissent sur le rayonnement solaire incident soit essentiellement par l'absorption du rayonnement incident par la couche fonctionnelle, soit essentiellement par réflexion par cette même couche.
- [0004] Ils sont regroupés sous la désignation de vitrage de contrôle solaire. Ils sont commercialisés et utilisés essentiellement soit pour assurer essentiellement une protection de l'habitation du rayonnement solaire et en éviter une surchauffe, soit essentiellement pour assurer une isolation thermique de l'habitation et éviter les déperditions de chaleur.
- [0005] Par antisolaire, on entend ainsi au sens de la présente invention la faculté du vitrage de limiter le flux énergétique, en particulier le rayonnement Infrarouge solaire (IRS) le traversant depuis l'extérieur vers l'intérieur de l'habitation ou de l'habitable.
- [0006] De manière connue, les propriétés de contrôle solaire d'un vitrage lui sont conférés par un empilement de couches dont au moins l'une est dite fonctionnelle, c'est-à-dire qu'elle possède des propriétés de réflexion et/ou d'absorption des infrarouges tout en laissant passer au moins une partie du rayonnement visible.
- [0007] Pour mesurer les propriétés de contrôle solaire des vitrages, on utilise souvent dans le domaine le facteur solaire noté FS ou g.
- [0008] De manière connue le facteur solaire g est égal au rapport de l'énergie traversant le vitrage (c'est-à-dire entrant dans le local) et de l'énergie solaire incidente. Plus particu-

lièrement, il correspond à la somme du flux transmis directement à travers le vitrage et du flux absorbé par le vitrage (en y incluant les empilements de couches éventuellement présents à l'une de ses surfaces) puis éventuellement réémis vers l'intérieur (le local). On recherche à l'heure actuelle des vitrages présentant un facteur g le plus faible possible et au moins inférieur à 50% (0,5) de préférence inférieur à 40%, ou même inférieur ou égal à 30%.

- [0009] Les empilements les plus performants commercialisés à l'heure actuelle pour arriver à de telles performances incorporent au moins une couche métallique du type argent fonctionnant essentiellement sur le mode de la réflexion d'une majeure partie du rayonnement IR (infrarouge) incident. Ces empilements peuvent être utilisés principalement en tant que vitrages du type bas émissifs (ou low-e en anglais) ou comme vitrage antisolaire. Ces couches sont cependant très sensibles à l'humidité et à l'oxydation. Elles sont donc exclusivement utilisées dans des doubles vitrages, en face 2 ou 3 de celui-ci, pour être protégées de l'humidité. Il n'est ainsi pas possible de déposer de telles couches sur des vitrages simples (aussi appelés monolithiques). Les empilements selon la présente invention ne comprennent pas de telles couches à base d'argent, ou encore à base d'or ou de platine, ou alors en quantités très négligeables, notamment sous forme d'impuretés inévitables.
- [0010] De même les couches fonctionnelles, voire les empilements, des articles verriers selon l'invention sont en principe exempt de nickel ou Cuivre.
- [0011] On connaît également des empilements à propriétés bas émissives ou antisolaire mais basés sur des couches fonctionnelles en oxydes transparents conducteurs (TCO) comme les oxydes mixtes d'étain et d'indium, comme par exemple les empilements décrits dans la publication US2009320824. Cependant, pour obtenir des vitrages dont le facteur solaire est inférieur à 50%, il est nécessaire de déposer des épaisseurs de couches d'au moins 100 nm. Le dépôt de telles couches par les techniques de pulvérisation assistée par magnétron est donc long et coûteux.
- [0012] D'autres empilements à fonction antisolaire ont également été divulgués dans le domaine, comprenant des couches fonctionnelles à base de niobium métallique ou de niobium nitruré, tel que décrit par exemple dans la demande WO01/21540 ou encore dans la demande WO2009/112759.
- [0013] Dans un vitrage selon l'invention, l'empilement dit de contrôle solaire peut être disposé sur la face du vitrage tournée vers l'intérieur du bâtiment ou de l'habitable qu'il équipe et notamment en face 2 d'un vitrage simple, les faces étant numérotées conventionnellement depuis l'extérieur vers l'intérieur.
- [0014] Par côté empilement, on entend alors la face du vitrage sur laquelle est déposée l'empilement. Par côté verre on entend la face du vitrage opposée à celle sur laquelle est déposée l'empilement, en principe non recouverte. Au sens de la présente

invention, les termes « face extérieure » (ou « externe ») et « face intérieure » ou (« interne ») font référence à la position du vitrage lorsque celui-ci équipe le bâtiment ou le véhicule auquel il est destiné.

[0015] On distingue à ce titre :

- [0016] – la réflexion lumineuse extérieure R_{Lext} , c'est-à-dire la réflexion lumineuse mesurée sur la face du vitrage exposée à l'extérieur du bâtiment ou de l'habitacle, et
- la réflexion lumineuse intérieure R_{Lint} , c'est-à-dire la réflexion lumineuse mesurée sur la face du vitrage tournée vers l'intérieur.

[0017] Autrement dit, la réflexion lumineuse intérieure R_{Lint} est mesurée sur la face munie de l'empilement de couches alors que la réflexion lumineuse extérieure R_{Lext} est mesurée sur la face nue du vitrage.

[0018] D'une manière générale, toutes les caractéristiques lumineuses présentées dans la présente description, en particulier, la transmission lumineuse T_L et les réflexions lumineuses R_L , ainsi que le facteur g , sont obtenues selon les principes et méthodes décrits dans la norme NF EN 410 (2011) se rapportant à la détermination des caractéristiques lumineuses et énergétiques des vitrages utilisés dans le verre pour la construction.

[0019] Dans certaines configurations de vitrage pour bâtiment, il est recherché des vitrages présentant également une forte coloration bleue en réflexion externe, c'est-à-dire du côté de la face nue du vitrage, opposée à celle sur lequel l'empilement est déposé.

[0020] Pour obtenir une telle propriété, il est nécessaire que les valeurs de a^* et b^* , et en particulier de b^* , dans le système international L, a^* , b^* (typiquement sous un angle de vision de 10° et sous l'illuminant D_{65}), soit négatives en réflexion interne. Des valeurs proches de 0 sont caractéristiques d'une coloration neutre. Une valeur neutre de a^* ou légèrement négative et des valeurs de b^* négatives traduisent une coloration bleue, la coloration apparaissant d'autant plus bleue que b^* est négatif.

[0021] Pour l'obtention d'une couleur bleue marquée, la valeur de a^* doit idéalement être comprise entre 0 et -5. Des valeurs de a^* inférieures à -5 ne sont pas désirées car elles se traduisent par une couleur cyan tirant sur le vert, esthétiquement moins recherchée. De même la valeur de b^* doit être inférieure à -10 et la plus négative possible pour un meilleur rendu de la couleur bleue.

[0022] Il est également important que le niveau de réflexion du vitrage de ce même côté soit suffisamment important pour que la couleur bleue soit suffisamment visible depuis l'extérieur du bâtiment, même dans des conditions faibles d'ensoleillement. Ainsi il est attendu des valeurs de R_{Lext} supérieures à 20%, ou même supérieure à 25%, pour faire ressortir la couleur bleue du vitrage en vision extérieure.

[0023] Les vitrages comprenant une seule couche fonctionnelle à base de niobium, tels que

décrit dans la demande WO01/21540 présentent une relativement faible réflexion externe et/ou une valeur de b^* positive traduisant une couleur jaune du vitrage.

- [0024] Pour minimiser la réflexion interne et obtenir des valeurs de a^* et b^* proche de 0 en réflexion interne, la demande de brevet WO2009/150343 décrit un empilement comprenant plusieurs couches fonctionnelles à base de niobium éventuellement nitrurées, séparées par des couches de nitrure de silicium. Cependant, cette réalisation ne permet d'obtenir des niveaux de réflexion extérieure suffisamment importants.
- [0025] La publication WO2005/105687 décrit des vitrages de couleur cyan-verte en face extérieure, plutôt que bleue, avec des valeurs de $b^* < -5$ et $a^* < -10$ (voir exemples 3 et 4) ou dont le niveau de la réflexion extérieure est limité, en particulier inférieur à 20 (voir exemples 5 à 8).
- [0026] Il est donc recherché un vitrage antisolaire dont l'empilement permet un aspect bleu marqué en réflexion extérieure. L'objet de la présente invention est de proposer un tel vitrage.
- [0027] En particulier, selon la présente invention, il a été trouvé que l'insertion d'une couche de nitrure de silicium et de zirconium dans un empilement antisolaire dont la couche fonctionnelle est à base de niobium permettait d'obtenir les propriétés recherchées du vitrage et en particulier :
- [0028] – une réflexion lumineuse extérieure R_{Lext} (c'est-à-dire sur la face nue du substrat opposée à celle sur laquelle l'empilement de couches est déposé) supérieure à 20%, et même supérieure à 25%
- un paramètre a^* , en réflexion externe, compris entre 0 et -5,
- une valeur de b^* inférieure à -10.
- [0029] Selon l'invention, les paramètres L , a^* et b^* sont mesurées selon les critères CIE LAB, sous un angle de 10° et avec l'illuminant D65.
- [0030] En outre les articles verriers et vitrages selon l'invention présentent des propriétés de contrôle solaire conformes à celles requises dans le domaine, en particulier un facteur solaire g proche et de préférence inférieur à 50%, voire inférieur à 40% ou même inférieur ou égal à 30%, voire inférieure ou égale à 25% dans certaines configurations.
- [0031] Plus précisément, la présente invention se rapporte à un article verrier transparent pour vitrage antisolaire, comprenant au moins un substrat de verre clair muni sur au moins une de ses faces d'un revêtement constitué par un empilement de couches, ledit revêtement comprenant la succession de couches suivantes, à partir de la surface dudit substrat :
- une première couche à base de nitrure de silicium d'épaisseur e_1 comprise entre 55 nm et 90 nm,
- [0032] - une couche à base de nitrure de silicium et de zirconium d'épaisseur e_2 comprise entre 5 nm et 25 nm,

- [0033] - une couche dite fonctionnelle à base de niobium, d'épaisseur comprise entre 15 nm et 50 nm,
- [0034] - une seconde couche à base de nitrure de silicium d'épaisseur e_3 comprise entre 10 nm et 45 nm,
- [0035] dans lequel l'empilement ne comprend qu'une couche à base de niobium,
- [0036] dans lequel la somme des épaisseurs e_1+e_2 de la première couche à base de nitrure de silicium et de la couche à base de nitrure de silicium et de zirconium est comprise entre 60 et 110 nm, de préférence entre 70 et 100 nm, de préférence encore entre 80 et 90 nm.
- [0037] Selon des modes de réalisations particuliers et préférés de la présente invention, qui peuvent être le cas échéant combinés entre eux :
- [0038] - Le ratio e_1/e_2 est compris entre 3 et 18, de préférence entre 4 et 15, de préférence encore entre 6 et 10.
- [0039] - Le ratio $(e_1+e_2)/e_3$ est supérieur à 3 et de préférence inférieur à 7.
- [0040] - La somme des épaisseurs e_1+e_2 de la première couche à base de nitrure de silicium et de la couche à base de nitrure de silicium et de zirconium est comprise entre 70 nm et 100 nm, de préférence encore entre 80 nm et 90 nm.
- [0041] - La couche à base de nitrure de silicium et de zirconium est directement au contact de la couche à base de niobium.
- [0042] - La couche à base de niobium a une épaisseur comprise entre 20 nm et 40 nm, de préférence encore entre 20 nm et 30 nm.
- [0043] - La première couche à base de nitrure de silicium a une épaisseur comprise entre 65 nm et 90 nm, de préférence entre 70 nm et 80 nm.
- [0044] - La couche à base de nitrure de silicium et de zirconium a une épaisseur comprise entre 6 nm et 20 nm, de préférence encore entre 7 nm et 15 nm.
- [0045] - La deuxième couche à base de nitrure de silicium a une épaisseur comprise entre 15 nm et 40 nm, de préférence entre 20 nm et 30 nm.
- [0046] - La première couche à base de nitrure de silicium est au contact de la surface du substrat et de préférence est au contact de la couche à base de nitrure de silicium et de zirconium.
- [0047] – La couche à base de nitrure de silicium et de zirconium présente un ratio atomique Si/Zr compris entre 1,5 et 6,0, de préférence entre 2,0 et 5,5, ou même très préférentiellement compris entre 2,5 et 5,0.
- [0048] - La couche à base de niobium est constituée uniquement de métaux.
- [0049] - La couche à base de niobium est non nitrurée.
- [0050] - La couche à base de niobium est au moins partiellement nitrurée.
- [0051] - L'empilement comprend, au-dessus de la couche à base de nitrure de silicium, une couche de protection comprenant de l'oxyde de titane, de l'oxyde de zirconium ou un

oxyde de titane et de zirconium, ladite couche ayant une épaisseur inférieure à 10 nm, de préférence inférieure à 5 nm, par exemple comprise entre 1 et 5 nm.

- [0052] - L'empilement comprend ou de préférence est constitué par la succession des couches suivantes, chaque couche étant de préférence au contact direct de la suivante, à partir de la surface dudit substrat :
- [0053] SiN/ SiZrN/Nb/SiN/ éventuellement TiO, ZrO ou TiZrO
- [0054] dans lequel SiN désigne une couche à base de nitrure de silicium, Nb désigne une couche à base de niobium, SiZrN désigne une couche à base de nitrure de silicium et de zirconium, TiO désigne une couche comprenant un oxyde de titane, ZrO désigne une couche comprenant un oxyde de zirconium et TiZrO désigne une couche comprenant un oxyde de titane et de zirconium.
- [0055] - L'empilement ne comprend pas de couches fonctionnelles à base d'Ag, Au, Pt, Cu, Ni ou d'acier inoxydable.
- [0056] – Une couche métallique en titane ou en un alliage métallique contenant du titane est déposée entre la couche à base de niobium et la deuxième couche à base de nitrure de silicium, ladite couche métallique étant directement au contact desdites couches à base de nitrure de silicium et à base de niobium.
- [0057] - L'article est trempé thermiquement et/ou bombé.
- [0058] - L'article présente en réflexion interne au moins un paramètre a^* compris entre 0 et -5, et un paramètre b inférieur à -10, dans le système colorimétrique L, a^* , b^* , sous un angle de 10° et sous l'illuminant D65.
- [0059] - Le substrat en verre clair a une épaisseur comprise entre 2 mm et 10 mm, de préférence entre 3 mm et 8 mm, notamment de 4 mm ou 6 mm.
- [0060] Dans toute la description, les épaisseurs sont des épaisseurs physiques (géométriques), sauf indication contraire.
- [0061] Dans les couches selon l'invention à base de niobium, le niobium représente au moins 50% des atomes métalliques présents dans ladite couche (en particulier hormis l'éventuelle présence d'hétéroatome comme l'azote ou l'oxygène), et de préférence plus de 80 % ou même plus de 90 % des atomes métalliques desdites couches. D'autres éléments métalliques minoritaires peuvent en particulier être présents, comme le zirconium, le titane, le tantale. Par minoritaire on entend que lesdits atomes métalliques sont présents en une quantité inférieure à 30%, de préférence 20% des atomes de niobium.
- [0062] Selon un mode de réalisation privilégié, la couche ne comprend que des métaux, aux impuretés inévitables près.
- [0063] Sans sortir du cadre de l'invention, des hétéroatomes comme l'azote peuvent cependant être présents dans la couche fonctionnelle à base de niobium, bien que cette configuration soit moins préférée pour les propriétés antisolaires. Dans un tel mode de

réalisation, le ratio atomique N/Nb peut varier par exemple entre 0 (exclu) et 1, par exemple entre 0,1 et 0,7.

[0064] De préférence cependant la couche à base de niobium comprend cependant moins de 5% atomique d'azote, ou même l'azote est présent uniquement sous forme d'impuretés inévitables.

[0065] La formulation des couches et en particulier la valeur de x, peut être obtenue classiquement par spectrométrie photoélectronique XPS, selon des techniques bien connues dans le domaine des matériaux.

[0066] La couche à base de niobium peut comprendre en outre une faible quantité d'oxygène, par exemple tel que le rapport atomique O/Nb soit inférieur à 0,2, de préférence inférieur à 0,1 ou même inférieure à 0,05. Selon un mode préféré toutefois, les couches à base de niobium ne comprennent pas d'oxygène autrement que sous forme d'impuretés inévitables.

[0067] Dans les couches selon l'invention à base de nitrure de silicium et de zirconium, le silicium et de zirconium représente ensemble plus de 80 % ou même plus de 90 % des atomes métalliques présents dans lesdites couches, c'est-à-dire en particulier hormis les atomes d'azote. Sur la base d'une formulation $\text{Si}_x\text{Zr}_y\text{N}$, le rapport x/y dans ladite couche (ratio atomique Si/Zr) est compris entre 1,5 et 6,0, et de préférence est compris entre 2,0 et 5,5, ou même compris entre 2,5 et 5,0. De préférence encore, lesdites couches sont constituées essentiellement de nitrure de silicium et de zirconium, mais peuvent comprendre également un autre métal tel que l'aluminium. L'aluminium est utilisé de façon bien connue, dans des proportions pouvant aller jusqu'à 10% atomique, sur la base de la somme des éléments Si, Zr et Al, voire plus et de préférence compris entre 1 et 8% atomique, sur la base de la somme des éléments Si Zr et Al, dans les cibles de silicium servant pour le dépôt de couches par pulvérisation cathodique assisté par un champ magnétique (magnétron).

[0068] Dans les couches selon l'invention à base de nitrure de silicium, le silicium représente plus de 80 % ou même plus de 90 % poids des atomes métalliques présents dans lesdites couches, en particulier hormis les atomes d'azote. De préférence encore, lesdites couches à base de nitrure de silicium sont constituées essentiellement de nitrure de silicium, mais peuvent comprendre également un autre métal tel que l'aluminium. L'aluminium est utilisé de façon bien connue, dans des proportions pouvant aller jusqu'à 10% atomique, sur la base de la somme des éléments Si et Al, voire plus et de préférence compris entre 1 et 8% atomique, sur la base de la somme des éléments Si Zr et Al, dans les cibles de silicium servant pour le dépôt de couches par pulvérisation cathodique assisté par un champ magnétique (magnétron).

[0069] Les revêtements selon l'invention sont de façon classique déposés par des techniques de dépôt du type pulvérisation sous vide assistée par champ magnétique d'une cathode

du matériau ou d'un précurseur du matériau à déposer, souvent appelée technique de la pulvérisation magnétron dans le domaine. Une telle technique est aujourd'hui classiquement utilisée notamment lorsque le revêtement à déposer est constitué d'un empilement plus complexe de couches successives d'épaisseurs de quelques nanomètres ou quelques dizaines de nanomètres.

- [0070] La présente invention se rapporte également à vitrage simple ou un panneau de parement de façade de type allège incorporant un article verrier tel que précédemment décrit.
- [0071] Selon une autre réalisation, l'article verrier selon l'invention et tel que décrit précédemment peut être incorporé à un vitrage multiple tel qu'un double vitrage ou encore un vitrage feuilleté comprenant deux feuilles de verre liés par un feuillet thermo-plastique tel que du PVB.
- [0072] L'article verrier selon l'invention peut également être incorporé à une vitre latérale, une vitre arrière ou un toit pour automobile ou autre véhicule.
- [0073] Par les termes « sous couche » et « surcouche », il est fait référence dans la présente description à la position respective desdites couches par rapport à la couche fonctionnelle comprenant du nitrure de niobium dans l'empilement, ledit empilement étant supporté par le substrat verrier pris comme référence.
- [0074] En particulier, la sous couche est généralement la couche au contact du substrat verrier et la surcouche est la couche la plus externe de l'empilement, tournée à l'opposé du substrat.
- [0075] Les termes « au-dessus » ou « en dessous », sauf mention contraire, s'entendent par référence à la surface du substrat sur lequel est déposé l'empilement.
- [0076] Si l'application plus particulièrement visée par l'invention est le vitrage pour le bâtiment, il est clair que d'autres applications sont envisageables, notamment dans les vitrages de véhicules (mis à part le pare-brise où l'on exige une très haute transmission lumineuse), comme les verres latéraux, le toit-auto, la lunette arrière.
- [0077] L'invention et ses avantages sont décrits avec plus de détails, ci-après, au moyen des exemples non limitatifs ci-dessous, selon l'invention et comparatifs. Dans tous les exemples et la description, les épaisseurs données sont physiques.
- [0078] Tous les substrats sont en verre clair de 6 mm d'épaisseur de type Planilux® commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France.
- [0079] Toutes les couches sont déposées de façon connue par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (souvent appelé magnétron).
- [0080] De façon bien connue, les différentes couches successives sont déposées dans les compartiments successifs du dispositif de pulvérisation cathodique, chaque compartiment étant muni d'une cible métallique spécifique en Si, SiZr ou Nb choisie pour le dépôt d'une couche spécifique de l'empilement.

- [0081] Plus précisément, les couches à base de nitrure de silicium sont déposées dans des compartiments du dispositif à partir d'une cible de silicium comprenant 8% en masse d'aluminium, dans une atmosphère réactive contenant de l'azote (40% Ar et 60% N₂). Les couches à base de nitrure de silicium, notées SiN par commodité, contiennent donc un peu d'aluminium.
- [0082] Les couches à base de nitrure de silicium et de zirconium sont déposées dans un compartiment du dispositif à partir d'une cible métallique constituée de silicium, de zirconium et d'aluminium dans les proportions atomiques 68/27/5. La cible est pulvérisée selon les techniques classiques dans une atmosphère réactive contenant de l'azote et de l'argon (45% Ar et 65% N₂). Les couches en nitrure de silicium et de zirconium selon l'invention, notées SiZrN par commodité, contiennent donc un peu d'aluminium.
- [0083] Les couches de Nb métallique sont obtenues par pulvérisation cathodique assistée par magnétron d'une cible en niobium métallique dans une atmosphère d'argon, selon les conditions bien connues dans le domaine.

Exemples:

- [0084] Dans tous les exemples qui suivent (selon l'invention et comparatifs), le substrat verrier a été recouvert successivement d'un empilement de couches comprenant une couche de niobium métallique entourée par des couches de nitrure de silicium, et éventuellement de nitrure de silicium et de zirconium selon l'invention.
- [0085] Dans les exemples, l'empilement comprend donc la succession des couches suivantes :
- [0086] Verre/SiN/SiZrN/Nb/ Si₃N₄
- [0087] Les détails concernant la constitution et les épaisseurs des couches des différents empilements des exemples 1 à 7 sont reportés dans le tableau 1 qui suit.
- [0088] Les exemples 8 et 9 correspondent à des empilements connus de l'art antérieur, respectivement de WO2005/105687 et de WO01/21540.
- [0089] Toutes les couches sont déposées de façon connue par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (souvent appelé magnétron).
- [0090] De façon bien connue, les différentes couches successives sont déposées dans les compartiments successifs du dispositif de pulvérisation cathodique, chaque compartiment étant muni d'une cible métallique spécifique en Si, ou Nb choisie pour le dépôt d'une couche spécifique de l'empilement.
- [0091] Plus précisément, les couches en nitrure de silicium sont déposées dans un premier compartiment du dispositif à partir d'une cible de silicium métallique (dopé avec 8% en masse d'aluminium), dans une atmosphère réactive contenant de l'azote (40% Ar et 60% N₂). Les couches en nitrure de silicium, notées SiN par commodité, contiennent donc un peu d'aluminium.

- [0092] Les couches de Nb sont obtenues par pulvérisation cathodique assistée par magnétron d'une cible en niobium métallique dans une atmosphère d'argon, selon les conditions bien connues dans le domaine.
- [0093] Les couches en nitrure de silicium et de zirconium sont déposées à partir d'une cible métallique contenant du silicium, du zirconium et de l'aluminium dans les proportions atomiques 68/27/5. La cible est pulvérisée selon les techniques classiques dans une atmosphère réactive contenant de l'azote et de l'argon (45% Ar et 65% N₂ en volume). Les couches en nitrure de silicium et de zirconium selon l'invention, notées SiZrN par commodité, contiennent donc un peu d'aluminium.
- [0094] Les articles verriers ainsi synthétisés selon les techniques classiques sont ensuite chauffés et trempés selon les techniques classiques dans le domaine (chauffage à 620°C pendant 10 minutes suivi d'une trempe).
- [0095] Le tableau 1 ci-dessous regroupe les informations concernant la constitution des empilements antisolaires selon les exemples selon l'invention et comparatifs, depuis la surface du verre :
- [0096] [Tableaux1]

	Epaisseur e ₁ SiN	Epaisseur e ₂ SiZrN	Epaisseur couche Nb	Epaisseur e ₃ SiN	Ratio e ₁ / e ₂	Ratio (e ₁ +e ₂)/e ₃
Exemple 1	75	9	23	22	8,3	3,8
Exemple 2*	55	29	23	22	1,9	3,8
Exemple 3*	35	49	23	22	0,7	3,8
Exemple 4*	15	69	23	22	0,2	3,8
Exemple 5*	50	9	25	22	5,5	2,7
Exemple 6*	85	5	28	50	17	1,8
Exemple 7**	85	-	30	28	-	-
Exemple 8***	10	-	33	27	-	-

- [0097] *comparatifs
- [0098] **exemple 3 de WO2005/105687
- [0099] ***exemple 3 de WO01/21540
- [0100] L'exemple 2 présente une épaisseur e₂ supérieure à 25 nm.
- [0101] Les exemples 3 et 4 présentent un ratio e₁/ e₂ inférieurs à 1.
- [0102] L'exemple 5 présente une épaisseur e₁ inférieure à 55 nm conduisant à un ratio (e₁+e₂)/e₃ inférieur à 3.
- [0103] L'exemple 6 présente une épaisseur e₃ supérieure à 45 nm conduisant à un ratio (e₁+e

e_2/e_3 inférieur à 3.

[0104] L'exemple 7 est l'exemple 3 de la publication antérieure WO2005/105687 et l'exemple 8 est l'exemple 3 de la publication antérieure WO01/21540.

[0105] Les valeurs de transmission lumineuse T_L et de la réflexion lumineuse externe R_{ext} sont mesurées dans la gamme 380 nm à 780 nm selon les méthodes décrites dans la norme NF EN 410 (2011). Cette même norme est également utilisée pour mesurer le facteur solaire g du substrat muni de son empilement. Les valeurs colorimétriques en réflexion externe sont mesurées selon la norme CIE LAB sous un angle de 10° et avec l'illuminant D65.

[0106] Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2 qui suit, en pourcentages :

[0107] [Tableaux2]

	T_L	R_{Lext}	$a^*_{R_{\text{Lext}}}$	$b^*_{R_{\text{Lext}}}$	FS (g) en %
Exemple 1	13	26	-4,2	-13,5	22
Exemple 2*	14	23	-5,2	-11,2	22
Exemple 3*	14	23	-5,9	-11,2	22
Exemple 4*	13	29	-7,8	-14,0	22
Exemple 5*	15	18	1,4	-9	20
Exemple 6*	15	38	-7	-7	-
Exemple 7**	13	32	-7,9	-14,3	-
Exemple 8***	8	44	-2,5	2,8	-

[0108] Les résultats reportés dans le tableau 2 qui précède montrent que le vitrage obtenu à partir de l'exemple 1 selon l'invention présente un facteur solaire de l'ordre de 22%, qui garantit une bonne isolation thermique du bâtiment ou de l'habitable.

[0109] On peut voir sur la base du tableau 2 que le vitrage selon l'exemple 1 selon l'invention présente une couleur bleue et une réflexion externe suffisamment élevée pour que la teinte bleue soit visible, même dans des conditions faibles d'ensoleillement.

[0110] Au contraire les vitrages des exemples comparatifs 2 à 4 présentent une couleur en réflexion cyan qui tend vers le vert, en raison d'une valeur de a^* sensiblement inférieure à -5.

[0111] De même les exemples comparatifs 5 et 6 montrent que des épaisseurs e_1 et e_2 non conformes à la présente invention ne conduisent pas à l'obtention d'un vitrage d'aspect bleu marqué en face extérieure.

[0112] Egalement, les données reportées dans le tableau 2 précédant montre que les vitrages des exemples 7 et 8 selon l'art antérieur ne permettent pas non plus d'obtenir de tels

vitrages.

Revendications

- [Revendication 1] Article verrier transparent pour vitrage antisolaire, comprenant au moins un substrat de verre clair muni sur au moins une de ses faces d'un revêtement constitué par un empilement de couches minces, ledit revêtement comprenant la succession de couches suivantes, à partir de la surface dudit substrat :
- une première couche à base de nitrure de silicium d'épaisseur e_1 comprise entre 55 nm et 90 nm,
 - une couche à base de nitrure de silicium et de zirconium d'épaisseur e_2 comprise entre 5 nm et 25 nm,
 - une couche à base de niobium, d'épaisseur comprise entre 15 nm et 50 nm,
 - une seconde couche à base de nitrure de silicium d'épaisseur e_3 comprise entre 10 nm et 45 nm,
- dans lequel l'empilement ne comprend qu'une couche à base de niobium,
- dans lequel la somme des épaisseurs de la première couche à base de nitrure de silicium et de la couche à base de nitrure de silicium et de zirconium est comprise entre 60 nm et 110 nm.
- [Revendication 2] Article selon la revendication 1 dans lequel le ratio e_1/e_2 est compris entre 3 et 18.
- [Revendication 3] Article selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le ratio $(e_1+e_2)/e_3$ est supérieur à 3 et de préférence inférieur à 7.
- [Revendication 4] Article selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche à base de nitrure de silicium et de zirconium est directement au contact de la couche à base de niobium.
- [Revendication 5] Article selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche à base de niobium a une épaisseur comprise entre 20 nm et 40 nm.
- [Revendication 6] Article selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la première couche à base de nitrure de silicium a une épaisseur comprise entre 70 nm et 90 nm, de préférence entre 60 nm et 85 nm.
- [Revendication 7] Article selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche à base de nitrure de silicium et de zirconium a une épaisseur comprise entre 5 nm et 20 nm.
- [Revendication 8] Article selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la deuxième couche comprenant du nitrure de silicium a une épaisseur

- comprise entre 15 nm et 40 nm, de préférence entre 20 nm et 35 nm.
- [Revendication 9] Article selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la première couche à base de nitrure de silicium est au contact de la surface du substrat et de préférence est au contact de la couche à base de nitrure de silicium et de zirconium.
- [Revendication 10] Article selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche à base de nitrure de silicium et de zirconium présente un ratio atomique Si/Zr compris entre 1,5 et 6,0.
- [Revendication 11] Article selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche à base de niobium est non nitrurée.
- [Revendication 12] Article selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel la couche à base de niobium est au moins partiellement nitrurée.
- [Revendication 13] Article selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'empilement comprend, au-dessus de la couche à base de nitrure de silicium, une couche de protection comprenant de l'oxyde de titane, de l'oxyde de zirconium ou un oxyde de titane et de zirconium, ladite couche ayant de préférence une épaisseur inférieure à 10 nm, de préférence comprise inférieure à 5 nm.
- [Revendication 14] Article selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'empilement comprend ou de préférence est constitué par la succession des couches suivantes, chaque couche étant de préférence au contact direct de la suivante, à partir de la surface dudit substrat :
SiN/ SiZrN/Nb/SiN/ éventuellement TiO, ZrO ou TiZrO
dans lequel SiN désigne une couche à base de nitrure de silicium, Nb désigne une couche à base de niobium, SiZrN désigne une couche à base de nitrure de silicium et de zirconium, TiO désigne une couche comprenant un oxyde de titane, ZrO désigne une couche comprenant un oxyde de zirconium et TiZrO désigne une couche comprenant un oxyde de titane et de zirconium.
- [Revendication 15] Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilement ne comprend pas de couches fonctionnelles à base d'Ag, Au, Pt, Cu, Ni ou d'acier inoxydable.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 909120
FR 2207153

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A, D	WO 2005/105687 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; BELLIOT SYLVAIN [FR]; COUSTET VALERIE [FR]) 10 novembre 2005 (2005-11-10) * revendications; exemples; tableaux * -----	1-15	C03C17/34 B32B17/06 B32B7/023
A	WO 2014/096695 A2 (EUROKERA [FR]) 26 juin 2014 (2014-06-26) * revendications; exemples; tableaux * -----	1-15	
A	WO 2021/094695 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 20 mai 2021 (2021-05-20) * revendications; exemples; tableaux * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C03C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 février 2023		Wrba, Jürgen	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2207153 FA 909120**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **20-02-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005105687 A2		10-11-2005	CN 101061077 A	24-10-2007
			FR 2869606 A1	04-11-2005
			WO 2005105687 A2	10-11-2005

WO 2014096695 A2		26-06-2014	CN 104870389 A	26-08-2015
			DE 202013012145 U1	15-05-2015
			EP 2935137 A2	28-10-2015
			ES 2622715 T3	07-07-2017
			FR 2999563 A1	20-06-2014
			JP 2016507451 A	10-03-2016
			US 2015329414 A1	19-11-2015
			WO 2014096695 A2	26-06-2014

WO 2021094695 A1		20-05-2021	BR 112022001603 A2	24-05-2022
			CO 2022001690 A2	08-04-2022
			EP 4058416 A1	21-09-2022
			FR 3102984 A1	14-05-2021
			WO 2021094695 A1	20-05-2021
