



(51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/34 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/061083

(22) Date de dépôt international :
28 mai 2014 (28.05.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
BE 2013/0402 10 juin 2013 (10.06.2013) BE

(71) Déposant : AGC GLASS EUROPE [BE/BE]; Avenue
Jean Monnet, 4, B-1348 Louvain-La-Neuve (BE).

(72) Inventeurs : HAYASHI, Hideaki; 3-16-31, Shinohara-hi-
gashi, Kohoku-ku, Yokohama, Tokyo 222-0022 (JP). MI-
CHEL, Eric; Rue Hubert Goffin, 175, B-4000 Glain (BE).
TIXHON, Eric; Rue Louis Happart, 45, B-4367 Crisnée
(BE).

(74) Mandataire : LARANGÉ, Françoise; AGC Glass Eu-
rope, Technovation Center, IP Department, Rue Louis Blé-
riot, 12, B-6041 Gosselies (BE).

(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, LT, 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, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : GLASS SUBSTRATE WITH LOW EMISSIVITY

(54) Titre : SUBSTRAT VERRIER À FAIBLE ÉMISSIVITÉ

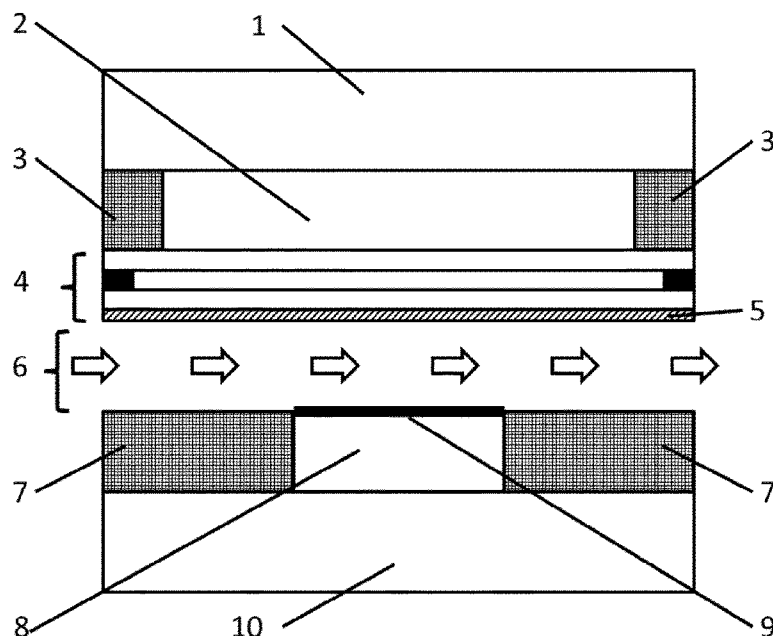


Figure 1

(57) Abstract : The invention pertains
to glass substrates bearing a functional
layer with a low emissivity essentially
made up of tin oxide doped with fluo-
rine, characterized in that the doped tin
oxide layer has a thickness comprised
between 160 and 190 nm and has a
roughness Rq less than or equal to 12
nm.

(57) Abrégé : L'invention porte sur des
substrats verriers portant une couche
fonctionnelle de faible émissivité
constituée essentiellement d'oxyde
d'étain dopé au fluor, caractérisés en ce
que la couche d'oxyde d'étain dopé a
une épaisseur comprise entre 160 et
190nm et présente une rugosité Rq infé-
rieure ou égale à 12nm.



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).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

Publiée :

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

Substrat verrier à faible émissivité

La présente invention a trait à des substrats verriers transparents revêtus de couches basse émissives. Plus particulièrement, l'invention concerne un vitrage comportant une couche basse émissive sur une face exposée à l'extérieur.

Les vitrages selon cette invention peuvent avoir diverses applications. Ils
5 peuvent notamment être utilisés dans le domaine des vitrages automobiles, dans le domaine des vitrages architecturaux et dans le domaine de l'électroménager.

Il est bien connu qu'un vitrage peut se couvrir de buée ou de givre lorsque la température d'une de ses surfaces passe en dessous de la température de condensation de l'air humide à laquelle cette surface est exposée. La formation de
10 buée ou de givre à la surface exposée d'un vitrage isolant est fréquente sur des vitrages multiples isolants à haute performance. De manière générale, pour bon nombre de ces applications, ce sont des vitrages multiples comportant au moins deux vitres en verre. Ces vitres sont disposées à distance l'une de l'autre, définissant un ou plusieurs espaces intermédiaires. Les cas échéant une ou plusieurs vitres comportent
15 une couche d'isolation thermique sur une face orientée vers un espace intermédiaire. Pour d'autres applications, ce sont des simples vitrages ou des vitrages feuilletés. Ceci est particulièrement le cas pour les applications automobiles où la formation de givre à la surface extérieure est particulièrement problématique. Dans le cas des meubles frigorifiques et congélateurs la buée ou le givre se forment à la surface exposée au
20 froid.

Grâce à l'isolation thermique les déperditions de chaleur à travers le vitrage de l'intérieur vers l'extérieur diminuent et en conséquence la probabilité que la température de la surface extérieure du vitrage isolant descende pendant la nuit en dessous du point de condensation augmente. Ceci est particulièrement le cas lorsque
25 le vitrage est exposé au ciel nocturne, dépourvu de nuages.

Il est aussi connu que la température de surface d'un vitrage peut être influencée par la présence d'un revêtement qui la recouvre et en modifie l'émissivité.

La face tournée vers l'extérieur de la vitre extérieure du vitrage multiple peut ainsi être recouverte d'un revêtement bas émissif. Ce revêtement bas émissif a
5 pour effet de diminuer le refroidissement de la face du verre tournée vers l'extérieur. Ainsi le risque que la température de cette surface passe en dessous de la température de condensation de l'air humide à laquelle elle est exposée est diminué. Ce revêtement bas-émissif réduit alors l'apparition de buée ou de givre sur la face extérieure du vitrage isolant, on dit qu'il a un effet anti-buée ou anti-givre.

10 Les revêtements bas émissifs peuvent être déposés par pulvérisation cathodique assistée par magnétron. Ces revêtements comportent alors souvent une ou plusieurs couches d'argent, mais elles peuvent aussi comporter des oxydes dopés. Le désavantage de ces revêtements déposés par pulvérisation cathodique assisté par magnétron est qu'ils sont mécaniquement peu stables et qu'ils nécessitent une étape
15 de procédé supplémentaire tel que par exemple un traitement thermique pour être suffisamment résistants mécaniquement et/ou chimiquement pour une exposition à la face extérieure d'un vitrage.

D'autres procédés connus pour le dépôt de revêtements bas émissifs sont le spray pyrolytique et le dépôt chimique par phase vapeur (CVD, « chemical
20 vapor deposition »). La CVD consiste à envoyer, sur un substrat chaud, des réactifs chimiques ou précurseurs, préalablement vaporisés et qui se décomposent par pyrolyse au contact du substrat chaud.

Ce procédé est couramment appliqué en ligne lors de la production du verre flotté. Dans ce mode de production la réaction des précurseurs gazeux s'effectue
25 dans l'enceinte de formation de la feuille de verre ou immédiatement à la sortie de celle-ci de manière à profiter de la température élevée du substrat. Ce procédé peut

aussi être appliqué sur une ligne séparée ou le verre prédécoupé est réchauffé pour permettre le dépôt des revêtements.

On obtient ainsi des couches minces (de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de nm), notamment d'oxydes, de grand intérêt pratique. Les couches
5 obtenues sont souvent cristallines, denses, d'une grande pureté et généralement très stables chimiquement ainsi que mécaniquement. Cette stabilité est essentielle pour des applications où la couche se trouve exposée.

Des variantes de la CVD, notamment la CVD assistée par plasma peuvent présenter certains avantages tels que le dépôt à plus basse température, des
10 rendements de dépôt plus élevés et un choix de précurseurs différents.

Des produits verriers portant un revêtement bas émissif déposé par CVD sont bien connus. Ils s'agit en général des couches à base d'oxyde d'étain (SnO_2) dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$) ou au fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$). Les couches qui se trouvent sur le marché aujourd'hui ont en général des épaisseurs comprises entre 250 et 500nm. Elles ont une
15 émissivité allant de 0.10 à 0.19 et montrent un bon effet anti-buée dans une large gamme de conditions météorologiques. Cependant ces couches présentent une rugosité importante.

Cette rugosité apporte de nombreux désavantages. Entre autres elle crée un niveau de voile (Haze) important de 0.5 à 1%. Elle augmente aussi la
20 probabilité d'encrassement de la surface lors de l'exposition à l'environnement et rend le nettoyage difficile. La rugosité fait aussi que le contact avec des pièces métalliques laisse des traces ayant l'aspect de griffes lors de manipulations ultérieures. Cette griffabilité importante est par exemple particulièrement problématique lorsque la couche entre en contact avec des rouleaux transporteurs lors de la trempe ou lors du
25 dépôt de couches par pulvérisation magnétron sur la face opposée à la couche d'oxyde

d'étain. Le nettoyage est aussi rendu plus difficile lorsque le coefficient de friction de la surface est trop élevé.

La rugosité de ces couches d'une épaisseur entre 250 et 500nm peut être diminuée par des procédés de polissage connus. Ces procédés peuvent être appliqués directement sur une ligne float ou sur une ligne de polissage séparée. A partir de ces couches on arrive à réduire la rugosité R_q jusqu'à ~7nm. Or à ce niveau de rugosité les traces laissées par le contact de ces couches avec des pièces métalliques sont encore trop importantes. D'autre part le niveau de voile de ces couches descend après polissage difficilement en dessous de 0.3% et reste donc très visible. Il serait possible de lisser davantage ces couches en prolongeant la durée du polissage, mais cela présente d'une part des coûts supplémentaires importants et d'autre part on augmente le risque d'apparition de griffes de polissage. En effet, lorsque la couche se trouve sur la face extérieure d'un multiple vitrage, il est apparu que toutes les faiblesses esthétiques sont beaucoup plus voyantes que pour une couche orientée vers un des espaces intermédiaires d'un vitrage multiple.

Un deuxième désavantage majeur de ces couches est leur faible transmission. Ceci pèse sur la transmission dans le visible et aussi sur le facteur solaire, surtout lorsqu'un substrat verrier revêtu de ces couches est incorporé dans des vitrages multiples à deux vitres ou plus. Dans un double vitrage classique avec une couche isolante déposée par pulvérisation magnétron sur une des faces orientées vers la cavité du double vitrage, le rajout d'une couche anti-buée à base d'oxyde d'étain dopée au fluor d'épaisseur 300nm résulte en une perte de plusieurs pourcents de transmission lumineuse et de facteur solaire. Idéalement le rajout d'une couche anti-buée sur un vitrage multiple devrait avoir un impact minimal sur la transmission, voire aucun impact du tout.

Un troisième désavantage des substrats verriers revêtus de ces couches est la stabilité des couleurs en réflexion à différents angles d'observation. La stabilité

de la couleur, de surcroît neutre, est établie par le calcul de Δa^*b^* en réflexion. Plus cette valeur est faible, plus la neutralité de la couleur est conservée à divers angles d'observation. Les valeurs de $\Delta a^*b^*_{(75^\circ)}$ calculées pour les substrats verriers revêtus de ces couches sont de l'ordre de 3.5 ou plus, ce qui est trop élevé.

5 Le document A. Werner, A. Roos, Optical Materials 30 (2008) p. 968-978 (Werner et al.), décrit des simulations optiques de couches à base d'oxyde d'étain dopé au fluor sur la face externe de vitrages isolants multiples à deux ou trois vitres destinées à limiter la formation de buée. Une couche basse émissive à base d'argent se trouve sur la face de la vitre intérieure du multiple vitrage tournée vers l'espace
10 intermédiaire entre deux vitres. L'effet de la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde d'étain sur l'augmentation de la transmission a été étudiée. Ces couches ont été simulées avec certaines épaisseurs de 50, 100, 150, 200 et 250nm. Les auteurs obtiennent des émissivités de 0.2 à 0.5. L'émissivité de ces couches est donc moins basse que pour les couches plus épaisses que l'on trouve dans le commerce ce qui
15 résulte en une légère réduction de l'effet anti-buée. Les auteurs de cette publication recommandent de compenser la réduction de l'effet anti-buée liée à l'augmentation de l'émissivité par une couche supplémentaire de TiO_2 photocatalytique. Cette couche serait efficace pour étaler à la surface du verre la buée qui s'y forme et empêcherait l'apparition de gouttelettes de buée visibles à l'œil nu.

20 Cette solution est peu satisfaisante pour plusieurs raisons.

Particulièrement la stabilité angulaire des couleurs en réflexion des empilages individuels simulés avec des épaisseurs de telles que décrites dans le document de Werner et al. n'est pas suffisante.

Il s'avère aussi que la simple réduction de l'épaisseur de la couche
25 d'oxyde d'étain résultera dans le procédé de dépôt par CVD en une couche qui est toujours rugueuse avec tous les désavantages que cela entraîne. La couche sera donc

toujours sensible au contact avec des pièces métalliques et aux salissures et difficile à laver.

L'ajout d'une couche de TiO_2 suggéré par les auteurs, même si elle est de faible épaisseur, augmentera sensiblement le coût de production et fait perdre une
5 partie importante de la transmission à cause de la réflexion qui augmente. Cette couche de TiO_2 a aussi pour effet d'augmenter le niveau de voile de l'empilage à cause de son indice de réfraction qui est supérieur à celui du SnO_2 .

Selon un de ses aspects, la présente invention a pour objet un vitrage selon la revendication 1, les revendications dépendantes présentant des modes de
10 réalisation préférés.

L'invention porte sur un substrat verrier revêtu d'un empilage de couches comprenant, dans l'ordre, au moins (i) un substrat transparent, (ii) une sous-couche de neutralisation de couleurs en réflexion et (iii) une couche fonctionnelle, de faible émissivité, constituée essentiellement d'oxyde d'étain dopé au fluor dont
15 l'épaisseur est comprise entre 160nm et 190nm, préférentiellement entre 160nm et 180nm et présente une rugosité R_q inférieure ou égale à 12nm, préférentiellement inférieure ou égale à 7nm, préférentiellement inférieure ou égale à 6nm.

De tels substrats verriers, grâce à la sélection particulière des matériaux constitutifs des couches de l'empilage réalisé sur le substrat de verre, à l'épaisseur de
20 ces couches et à la rugosité de la couche fonctionnelle, peuvent ainsi présenter un ou plusieurs des avantages suivants:

- une transmission dans les longueurs d'onde du visible élevée
- un facteur solaire élevé
- un effet anti-buée significatif

- une couleur neutre en réflexion
- une grande stabilité de la couleur en réflexion à différents angles d'observation.
- une grande stabilité de la couleur en réflexion lors de petites variations de l'épaisseur de la couche
- un faible niveau de voile
- une griffabilité et sensibilité au contact avec des pièces métalliques réduites
- un nettoyage plus facile

10 Ainsi il est possible d'atteindre une transmission lumineuse d'au moins 83.4% (illuminant D65, 2°) et un facteur solaire d'au moins 79.2% (selon la norme EN410 avec la couche en position 1) pour un empilage qui a une émissivité de 0.28 réalisé sur un verre clair de 3.8mm d'épaisseur. Les substrats ainsi revêtus présentent une teinte neutre lorsqu'ils sont examinés en réflexion côté couche, c'est-à-dire que

15 les valeurs de a^* et b^* (valeurs CIELAB $L^*a^*b^*$ - Illuminant D65 - 10°) sont telles que $a^* < 0$, de préférence $-3 \leq a^* \leq -1$, et $b^* < 0$, de préférence. Qui plus est, grâce à la sélection particulière de ce domaine d'épaisseurs de la couche fonctionnelle, cette teinte ne varie quasiment pas avec l'angle d'observation compris entre 8° et 75° et $\Delta a^* b^*_{(75^\circ)}$ est inférieur à 3, de préférence inférieur ou égal à 2.

20 Dans le cadre de l'invention, la neutralité et la stabilité en réflexion sont observées ou mesurées par rapport au côté extérieur d'un bâtiment, c'est-à-dire côté « position 1 ». L'homme du métier trouvera tous les détails et toutes les indications relatifs aux mesures de a^* et b^* dans la littérature, notamment sur la base de travaux de Ray G. Gordon et de R.S. Hunter, tels que décrits dans les brevets US 4,377,613 ; US

4,187,336 et US 4,419,386. La valeur de Δa^*b^* est calculée à partir des valeurs a^* et b^* (valeurs CIELAB $L^*a^*b^*$ - D65 - 10°) mesurées à différents angles d'observation α . L'angle d'observation α (choisi entre 8° et 75°) est l'angle de vue de l'observateur ou de l'outil de mesure par rapport à un axe perpendiculaire au vitrage ($\alpha = 0^\circ$). La valeur

5 Δa^*b^* peut être établie pour différents angles d'observation par exemple des angles de 8°, 20°, 30°, 45° et 75°. Ainsi,

$$\Delta a^*b^*_{(20^\circ)} = [(a^*_{8^\circ} - a^*_{20^\circ})^2 + (b^*_{8^\circ} - b^*_{20^\circ})^2]^{1/2}$$

$$\Delta a^*b^*_{(30^\circ)} = [(a^*_{8^\circ} - a^*_{30^\circ})^2 + (b^*_{8^\circ} - b^*_{30^\circ})^2]^{1/2}$$

$$\Delta a^*b^*_{(45^\circ)} = [(a^*_{8^\circ} - a^*_{45^\circ})^2 + (b^*_{8^\circ} - b^*_{45^\circ})^2]^{1/2}$$

10 $\Delta a^*b^*_{(75^\circ)} = [(a^*_{8^\circ} - a^*_{75^\circ})^2 + (b^*_{8^\circ} - b^*_{75^\circ})^2]^{1/2}$

Le substrat transparent est avantageusement un verre clair ou extra-clair, de diverses épaisseurs, typiquement comprises entre 2 mm et 10 mm. Par verre extra-clair, on entend un verre comprenant une teneur maximale en fer, exprimé sous forme de Fe_2O_3 , inférieure à 0,04% en poids, en particulier inférieure à 0,02% en poids.

15 Par verre clair, on entend un verre comprenant une teneur maximale en fer, exprimé sous forme de Fe_2O_3 , allant de 0,04 à 0,4% en poids. L'utilisation d'un verre extra-clair est particulièrement intéressante pour augmenter davantage la transmission.

La sous-couche a pour fonction de permettre la neutralisation de la couleur en réflexion de la vitre revêtue, c'est-à-dire éviter les couleurs interférentielles

20 en réflexion, pour l'épaisseur de couche fonctionnelle choisie. Elle est de préférence en contact direct avec le substrat verrier et est avantageusement une mono-couche constituée essentiellement d'oxynitrures de silicium, tel que SiO_xN_y , ou d'oxycarbures de silicium, tel que SiO_xC_y , x étant inférieur à 2, dont l'indice de réfraction est avantageusement compris dans la plage allant de 1,65 à 1,75, l'épaisseur de cette

25 couche étant de préférence comprise entre 55 et 95 nm. Les valeurs « x » et « y » sont

choisies pour ajuster les valeurs des indices de réfraction. Alternativement la sous-couche de neutralisation peut être une couche mixte constituée essentiellement d'oxydes de Sn et Si, dont l'épaisseur est comprise entre 55 et 95 nm, avantageusement entre 60 et 90nm et très avantageusement entre 70 et 90nm.

5 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, la sous-couche est une double couche constituée d'une première sous-couche d'un matériau ayant un indice de réfraction plus élevé que celui du verre comme par exemple le TiO_2 , le SnO_2 ou le ZnO, revêtue d'une deuxième sous-couche ayant un indice de réfraction plus bas que la première sous-couche. Cette deuxième sous-couche est par exemple une couche
10 d'un oxyde de silicium, oxycarbure de silicium, tel que SiO_xC_y , ou oxynitride de silicium, tel que SiO_xN_y , x étant inférieur ou égal à 2. L'épaisseur de la première sous-couche est de préférence comprise entre 5 nm et 15 nm lorsqu'il s'agit de TiO_2 et de préférence comprise entre 15 nm et 35 nm lorsqu'il s'agit de SnO_2 ou de ZnO. L'épaisseur de la deuxième sous-couche est de préférence comprise entre 15 nm et 40 nm lorsqu'il
15 s'agit d'un oxyde, oxycarbure, ou oxynitride de silicium.

La couche fonctionnelle de faible émissivité qui, dans des modes de réalisation préférés, se trouve disposée directement au-dessus de la sous-couche de neutralisation est essentiellement constituée de $\text{SnO}_2:\text{F}$. Elle présente avantageusement une émissivité comprise entre 0.20 et 0.50 et elle a une épaisseur
20 comprise entre 160nm et 190nm, préférentiellement entre 160nm et 180nm. Une telle couche est avantageusement fabriquée par des technologies de mise en œuvre classiques, telles que la CVD. Cette couche fonctionnelle présente une rugosité R_q inférieure ou égale à 12nm, préférentiellement inférieure ou égale à 7nm, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 6nm.

25 La rugosité R_q est la moyenne quadratique des écarts de hauteur z sur la surface d'évaluation et mesurés par rapport à la hauteur moyenne $\bar{z}$.

La moyenne quadratique des écarts d'un profil est évaluée par microscope à force atomique (AFM) sur une surface de 10µm fois 10µm en $N = 512$ lignes de $M = 512$ points de mesure selon la formule suivante :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{x=1}^N \sum_{y=1}^M (z(x, y) - \bar{z}(N, M))^2}.$$

5 Les mesures ont été réalisées en mode contact intermittent (tapping mode) avec une sonde de type Bruker NCHV, en Silicium dopé à l'antimoine, de raideur k entre 20 et 80 N/m, avec une fréquence de résonance entre 334 et 401 kHz et dont le rayon nominal de la pointe est de 10 nm.

La couche fonctionnelle confère la valeur de faible émissivité au vitrage
 10 et donc l'effet anti-buée. L'épaisseur choisie de la couche fonctionnelle permet d'obtenir ensemble avec la sous-couche des couleurs en réflexion neutres et particulièrement stables angulairement. De l'épaisseur choisie résulte aussi une transmission plus élevée en comparaison avec les produits anti-buée connus qui ont une épaisseur de couche fonctionnelle plus élevée. En gardant une émissivité entre
 15 0.20 et 0.50, préférentiellement entre 0.20 et 0.40 et encore plus préférentiellement entre 0.20 et 0.30 l'effet anti-buée reste quasiment le même que pour les produits anti-buée connus qui ont une émissivité plus élevée.

On a trouvé que grâce à la sélection particulière d'une épaisseur comprise entre 160nm et 190nm, préférentiellement entre 160nm et 180nm pour
 20 cette couche, une rugosité R_q inférieure ou égale à 12nm, sans mise en œuvre particulière ou traitement particulier de la couche fonctionnelle pouvait être atteinte. Ce niveau de rugosité est proche de celui d'une couche fonctionnelle de $\text{SnO}_2\text{:F}$ d'épaisseur comprise entre 300 et 500 nm ayant subi une étape de traitement supplémentaire, par exemple une étape de polissage.

Le Demandeur a pu montrer que la rugosité des couches fonctionnelles selon l'invention, contrairement aux couches anti-buée déjà connues, peut être amenée à un niveau encore plus bas en ayant par exemple recours à des mises en œuvre particulières de cette couche ou des étapes de traitement particulières. La
5 couche fonctionnelle peut ainsi atteindre des valeurs de R_q inférieures ou égales à 7nm, préférentiellement inférieures ou égales à 6nm, préférentiellement inférieures ou égales à 5 nm

Ainsi, dans un mode de réalisation de l'invention, la rugosité peut être réduite davantage en incluant une présence d'un oxydant autre que l'eau, l'air ou
10 l'oxygène, par exemple l'ozone, le HNO_3 ou le HClO , dans le procédé de dépôt du $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$, dont l'effet est « d'araser » ou d'aplanir la rugosité de cette couche, selon l'enseignement de WO 2010/107998. On peut obtenir ainsi une rugosité R_q qui ne dépasse pas 6nm.

Dans un autre mode de réalisation, utilisé seul ou en combinaison avec
15 le mode de réalisation précédent, un niveau particulièrement faible de rugosité de l'empilage est obtenu suite à une étape de polissage appliquée directement sur une ligne float ou sur une ligne de polissage séparée. On peut obtenir ainsi une rugosité R_q qui ne dépasse pas 5.5nm .

Grâce à cette faible rugosité, obtenue avec ou sans mise en œuvre
20 particulière ou traitement particulier de la couche fonctionnelle, la sensibilité au contact avec des pièces métalliques est particulièrement réduite.

En plus la faible rugosité, obtenue avec ou sans mise en œuvre particulière ou traitement particulier de la couche fonctionnelle, a pour effet de réduire le niveau de voile à un niveau inférieur ou égal à 0.5, voire inférieur ou égal à
25 0.3, voire inférieur ou égal à 0.2% et de limiter fortement la sensibilité de la couche aux salissures.

Le niveau de voile (Haze) a été mesuré suivant la norme ASTM D 1003. La valeur indiquée est le pourcentage de la lumière incidente qui est dévié en passant à travers le substrat verrier.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention a pour objet un
5 procédé selon la revendication 8.

Le procédé de fabrication d'un substrat anti-buée comprend d'abord une étape de dépôt par CVD sur une feuille de verre d'une sous-couche neutralisante. Cette sous-couche peut être constituée d'une seule couche ou d'une double sous-couche. Le dépôt de la sous-couche est suivi du dépôt d'une couche basse émissive,
10 constituée essentiellement d'oxyde d'étain dopé au fluor. Les différentes couches de l'empilage peuvent être déposées directement sur le verre lors de sa production sur une ligne float ou sur une ligne de dépôt de couches séparée.

La phase gazeuse employée pour le dépôt par CVD de la couche d'oxyde d'étain dopée au fluor peut comporter avantageusement de l'acide inorganique dans
15 les précurseurs, tel que HClO ou HNO_3 . En fait il s'est avéré que l'ajout d'un tel acide inorganique, particulièrement d'un oxydant augmente la transmission de la couche et en diminue la rugosité.

Les étapes de dépôt des différentes couches peuvent être suivies d'une ou plusieurs étapes de polissage. Ce polissage peut se faire sur une ligne float, sur une
20 ligne de dépôt de couches ou sur une ligne de polissage séparée.

Le procédé de fabrication des vitrages selon l'invention peut comporter une étape de trempe.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention a pour objet un vitrage isolant multiple. Dans ce vitrage multiple, deux, trois ou quatre feuilles de verre
25 sont assemblées avec des espaces intermédiaires entre chaque feuille de verre. Les

faces des feuilles de verre dans un vitrage multiple sont traditionnellement numérotées en commençant par celle tournée vers l'extérieur du bâtiment ou du véhicule. Le verre le plus extérieur du vitrage isolant porte sur la face tournée vers l'extérieur un revêtement anti-buée selon l'invention. Dans le cas d'un bâtiment le
5 revêtement se trouve donc en position 1.

Nous conserverons cette numérotation tout en sachant que dans le cas des meubles frigorifiques et congélateurs le vitrage est orienté avec le revêtement anti-buée exposée au froid, c'est-à-dire en dernière position selon la numérotation classique.

10 Le verre le plus extérieur du vitrage isolant multiple peut aussi être un vitrage feuilleté comprenant deux substrats verriers unis par une feuille intercalaire du type thermoplastique. Dans ce cas le revêtement anti-buée se trouve sur la face tournée vers l'extérieur du vitrage feuilleté.

Le vitrage feuilleté peut aussi être utilisé tel quel, par exemple dans des
15 applications automobiles.

Dans un mode de réalisation avantageux au moins une des faces d'une ou plusieurs feuilles de verre orientées vers un espace intermédiaire est recouverte d'un empilage de couches minces comportant au moins une couche fonctionnelle ayant des propriétés de réflexion des longueurs d'onde dans l'infrarouge et/ou dans le
20 domaine du rayonnement solaire, par exemple un revêtement à basse émissivité ou un revêtement de contrôle solaire. Ces vitrages multiples forment alors un vitrage multiple qui allie une bonne isolation thermique, un effet anti-buée et une transmission élevée.

La couche fonctionnelle ayant des propriétés de réflexion des longueurs
25 d'onde dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement solaire peut être une couche à base d'oxyde de métal tel que l'indium, l'étain ou le zinc. La couche

fonctionnelle peut aussi être un multicouche incorporant une ou plusieurs couches d'argent.

Des modes de réalisation particuliers de l'invention vont à présent être décrits, en tant qu'exemples.

5 Les exemples selon l'invention 1 à 5 ainsi que les exemples comparatifs 2 et 3 sont des substrats verriers portant des revêtements anti-buée qui ont été réalisés par dépôt CVD d'une sous-couche SiO_x et d'une couche fonctionnelle $\text{SnO}_2:\text{F}$ sur des substrats verriers en verre clair ou verre extra-clair de 3.9mm d'épaisseur. Le dépôt de la couche fonctionnelle $\text{SnO}_2:\text{F}$ s'est fait avec ou sans l'ajout de l'oxydant
10 HNO_3 aux précurseurs. Pour les exemples 2 à 5 et pour l'exemple comparatif 3, le dépôt des couches a été suivi d'une étape de polissage. L'exemple comparatif 1 ne porte pas de revêtement anti-buée. Les exemples comparatifs 2 et 3 sont représentatifs de produits actuellement disponibles dans le commerce.

Le tableau 1 indique pour chaque exemple les épaisseurs des couches, le
15 substrat verrier utilisé, la rugosité et les propriétés optiques obtenues.

Tableau 1

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple Comparatif 1	Exemple comparatif 2	Exemple comparatif 3
Substrat verrier	clair	clair	clair	extra-clair	extra-clair	clair	clair	clair
épaisseur sous-couche	75 nm	75 nm	75 nm	75 nm	75 nm	-	75 nm	75 nm
épaisseur SnO ₂ :F	180 nm	180 nm	160 nm	160 nm	180 nm	-	320 nm	320 nm
addition oxydant	non	non	oui	oui	non		non	non
étape polissage	non	oui	oui	oui	oui		non	oui
émissivité	0,3	0,28	0,42	0,42	0,28		0,14	0,14
flou (haze) [%]	0,20	0,15	0,15	0,15	0,15		0,45	0,35
rugosité R _q	11,1nm	5,2nm	5,0nm				14,7nm	9,0nm
Facteur solaire g (EN410)	80,3	79,2	80,7	84,8	83,2		76,5	76,5
TL (D65, 2°) [%]	83,9	83,4	84,1	85,6	84,9		82,2	82,4
a* T (D65, 10°)	-0,3	-0,6	-0,8	0,0	0,2		0,3	-0,1
b* T (D65, 10°)	1,8	2,1	2,7	2,6	2,0		2,5	2,4
a* RC($\alpha=10^\circ$) (D65, 10°)	-2,5	-1,7	-1,0	-0,8	-1,5		-4,4	-3,3
b* RC($\alpha=10^\circ$) (D65, 10°)	-2,2	-2,3	-5,9	-5,9	-2,3		-1,7	-0,1
$\Delta a^*b^*(75^\circ)$ (D65, 10°)	2,4	0,7	1,7	1,7	0,7		3,9	3,6

Il apparaît clairement que tous les exemples selon l'invention montrent une transmission lumineuse (TL) et un facteur solaire (g) largement supérieurs à ceux des exemples comparatifs portant une couche anti-buée.

Sans aucune mise en œuvre particulière pour réduire la rugosité, une couche anti-buée selon l'invention (exemple 1) montre une rugosité R_q proche de celle d'un produit anti-buée classique ayant subi une étape de polissage (exemple comparatif 3). Par l'addition d'un oxydant tel que le HNO₃ aux précurseurs lors du dépôt de la couche SnO₂:F et par une étape de polissage, des rugosités R_q extrêmement basses sont obtenues.

Ainsi on arrive à descendre le niveau de voile à des valeurs allant de 0.1% à 0.2%. La couleur en réflexion des exemples selon l'invention est non seulement neutre, mais présente aussi une forte stabilité angulaire avec des valeurs de $\Delta a^*b^*(75^\circ)$ en dessous de 3, voire en dessous de 2.

Le tableau 2 montre les propriétés optiques de différents simples vitrages de 3.9mm d'épaisseur avec différentes épaisseurs de SnO₂:F. Ces valeurs ont été obtenues avec l'outil de simulation optique 'CODE thin film analysis and design, version 3.37' de W.Theiss, Hard- and Software for Optical Spectroscopy.

5 Tableau 2

	Exemple Comparatif 4	Exemple Comparatif 5	Exemple 6	Exemple 7
Substrat verrier	clair	clair	clair	clair
épaisseur sous-couche	75 nm	75 nm	75 nm	75 nm
épaisseur SnO ₂ :F	100 nm	250 nm	140 nm	200 nm
simple vitrage				
Facteur solaire g (EN410)	80,6	77,0	80,1	78,5
TL (D65, 2°)	85,8	83,7	85,2	82,8
a* T (D65, 10°)	0,3	1,9	-3,0	-1,1
b* T (D65, 10°)	-3,2	-1,4	-2,2	0,8
a* RC($\alpha=10^\circ$) (D65, 10°)	0,4	2,1	-2,9	1,0
b* RC($\alpha=10^\circ$) (D65, 10°)	-3,2	-1,4	-2,4	0,2
$\Delta a^*b^*(75^\circ)$ (D65, 10°)	3,6	3,3	3,0	2,4

La couleur en réflexion des exemples 6 et 7 selon l'invention est non seulement neutre, mais présente aussi une forte stabilité angulaire avec des valeurs de $\Delta a^*b^*(75^\circ)$ maximales de 3, alors que les variations angulaires de la couleur en réflexion sont plus fortes pour les exemples comparatifs 4 et 5 dont l'épaisseur de SnO₂:F est trop faible ou trop forte.

Plusieurs vitrages multiples ont été réalisés en utilisant les substrats verriers des exemples 1 à 5 et des exemples comparatifs 1 à 3 comme verre le plus extérieur et un ou deux substrats de verres clairs ayant une épaisseur respective de 4 mm. Les substrats verriers sont séparés l'un de l'autre de 15 mm avec un remplissage d'argon à 90%. Le double vitrage A porte en position 2, c'est-à-dire sur la face tournée vers l'intérieur du verre le plus extérieur, un revêtement à basse émissivité commercialisé par AGC Glass Europe sous le nom TopN+. Le double vitrage B porte en

position 2 un revêtement à basse émissivité antisolaire commercialisé par AGC Glass Europe sous le nom EnergyN. Le double vitrage C porte en position 3 un revêtement à basse émissivité antisolaire commercialisé par AGC Glass Europe sous le nom TopN+. Le triple vitrage D porte un revêtement à basse émissivité, commercialisé par AGC Glass Europe sous le nom Tri , en position 2 et en position 5, c'est-à-dire sur la face tournée vers l'intérieur du verre le plus extérieur et sur la face tournée vers l'extérieur du verre le plus intérieur. Le triple vitrage E porte un revêtement à basse émissivité, commercialisé sous le nom TopN+, en position 2 et en position 5, c'est-à-dire sur la face tournée vers l'intérieur du verre le plus extérieur et sur la face tournée vers l'extérieur du verre le plus intérieur.

La couche anti-buée se trouve en position 1, c'est-à-dire sur la face tournée vers l'extérieur du verre le plus extérieur. Les propriétés optiques de ces vitrages sont indiquées dans le tableau 3.

Dans ces vitrages multiples, la comparaison de l'exemple comparatif 1 avec les exemples comparatifs 2 ou 3 montre que l'ajout d'une couche anti-buée classique réduit fortement la transmission lumineuse et le facteur solaire. Par contre les exemples selon l'invention 1 à 5 montrent une transmission lumineuse et un facteur solaire beaucoup plus élevés. En utilisant un substrat verrier tel que les exemples 5 ou 6 comme verre extérieur on arrive presque aux mêmes valeurs de transmission et de facteur solaire que pour un vitrage multiple sans couche anti-buée. Les substrats verriers selon l'invention permettent donc de rajouter une propriété anti-buée aux vitrages isolants connus sans affecter significativement le niveau de transmission lumineuse et de facteur solaire.

Tableau 3

verre le plus extérieur	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple Comparatif 1	Exemple comparatif 2	Exemple comparatif 3
double vitrage A								
Facteur solaire g (EN410)	52,6	51,9	52,6	55,2	54,4	55,5	51,0	51,1
TL (D65, 2°)	73,4	72,9	73,6	75	74,3	78,4	71,8	72,0
a* T (D65, 10°)	-2,2	-2,5	-2,6	-1,9	-1,8	-2,8	-1,7	-2,0
b* T (D65, 10°)	4,3	4,5	5	4,9	4,4	2,9	5,0	4,9
a* RC(a=10°) (D65, 10°)	-2,1	-1,6	-1	-0,6	-1,1	-0,5	-3,3	-2,5
b* RC(a=10°) (D65, 10°)	-4,7	-4,7	-7,3	-7,3	-4,8	-5,3	-4,1	-3,0
double vitrage B								
Facteur solaire g (EN410)	39,5	39,1	39,4	40,7	40,4	41,7	38,7	38,8
TL (D65, 2°)	66,5	66,1	66,6	67,9	67,3	70	65,1	65,2
a* T (D65, 10°)	-3,2	-3,4	-3,6	-2,9	-2,8	-3,8	-2,6	-3,0
b* T (D65, 10°)	5,3	5,5	6	5,9	5,4	4	5,9	5,8
a* RC(a=10°) (D65, 10°)	-3,1	-2,5	-1,9	-1,6	-2,2	-1,5	-4,5	-3,7
b* RC(a=10°) (D65, 10°)	-3,9	-3,9	-6,8	-6,8	-4	-4,1	-3,4	-2,2
double vitrage C								
Facteur solaire g (EN410)	57,1	56,3	57,1	60,3	59,3	60,5	55,2	55,3
TL (D65, 2°)	73,4	72,9	73,6	75,0	74,3	78,4	71,8	72,0
a* T (D65, 10°)	-2,2	-2,4	-2,6	-1,9	-1,7	-2,8	-1,6	-2,0
b* T (D65, 10°)	4,3	4,5	5,0	4,9	4,4	2,9	4,9	4,9
a* RC(a=10°) (D65, 10°)	-1,4	-0,9	-0,4	0,1	-0,5	0,5	-2,7	-1,9
b* RC(a=10°) (D65, 10°)	-5,1	-5,1	-7,7	-7,8	-5,2	-5,8	-4,5	-3,4
triple vitrage D								
Facteur solaire g (EN410)	54,9	54,1	54,9	58,1	57,2	58	52,9	52,9
TL (D65, 2°)	65,8	65,3	65,9	67,2	66,6	70	64,2	64,4
a* T (D65, 10°)	-2,7	-3	-3,1	-2,4	-2,3	-3,3	-2,2	-2,5
b* T (D65, 10°)	4,3	4,5	5	4,9	4,4	2,9	4,9	4,8
a* RC(a=10°) (D65, 10°)	-3,3	-2,9	-2,5	-2	-2,4	-2,5	-4,3	-3,7
b* RC(a=10°) (D65, 10°)	-0,2	-0,2	-2,6	-2,6	-0,2	0,4	0,6	1,6
triple vitrage E								
Facteur solaire g (EN410)	44,8	44,2	44,8	46,9	46,2	47,3	43,5	43,6
TL (D65, 2°)	64,4	64,0	64,6	65,8	65,2	68,6	62,9	63,1
a* T (D65, 10°)	-3,8	-4,1	-4,2	-3,5	-3,4	-4,4	-3,3	-3,6
b* T (D65, 10°)	6,3	6,5	6,9	6,8	6,4	5,1	6,9	6,9
a* RC(a=10°) (D65, 10°)	-1,9	-1,5	-1,1	-0,6	-1,0	-0,6	-2,9	-2,3
b* RC(a=10°) (D65, 10°)	-5,7	-5,6	-7,8	-7,9	-5,8	-6,9	-5,0	-4,0

L'expérience suivante a été faite pour simuler l'apparition de buée sur un vitrage pendant une nuit claire.

5

Le vitrage simple ou multiple est exposé avec une de ses faces à un environnement chaud d'une température d'environ 20°C qui simule l'intérieur d'un bâtiment. L'autre de ses faces (position 1) à un environnement froid d'une

température d'environ 5°C qui simule l'air à l'extérieur du bâtiment. Une plaque portée à -30°C sert à simuler le ciel nocturne.

La Figure 1 montre une coupe transversale à travers le milieu du dispositif utilisé pour l'expérience. Ce dispositif est monté à l'intérieur d'une chambre
5 climatique (non représentée).

Le vitrage à tester (4), de dimensions 800mm fois 800mm, est placé avec sa face intérieure à une distance de 4cm d'une plaque chauffante (1) de même dimensions à l'aide d'un espaceur isolant en polystyrène expansé (EPS) (3) qui forme un cadre de même dimension et de 2cm de largeur. Ceci permet de créer un
10 environnement chaud (2) pour porter la température de la face intérieure du vitrage à 20°C. Ceci simule l'intérieur du bâtiment.

Sur la face extérieure du vitrage on place une plaque isolante en EPS (7) à une distance de 4cm. Deux espaceurs isolants en EPS de 2cm de largeur sont placés le long de deux côtés opposés du vitrage pour porter la plaque isolante en EPS (non
15 représentés). Ceci permet de créer un espace à la surface extérieure du vitrage par lequel on fera circuler à vitesse contrôlée l'environnement froid porté à 5°C (6). Cet environnement froid est l'environnement de la chambre climatique dans laquelle est placée le dispositif. Ceci simule l'air à l'extérieur du bâtiment.

Dans le centre de la plaque en EPS posée au-dessus du vitrage se trouve
20 une ouverture carrée de 200mm fois 200mm (8). Cette ouverture est couverte par une feuille majoritairement transparente au rayonnement de grande longueur d'onde (9). Au-dessus de cette ouverture se trouve une plaque portée à -30°C (10) qui sert à simuler le ciel nocturne.

Le dispositif est pré-conditionné pendant 12 heures avec la plaque
25 chauffante portée à 20°C, l'environnement froid porté à 5°C et circulant à la surface du vitrage avec une vitesse comprise entre 0,3 et 1,0 m/s. Le point de rosée de

l'environnement froid est fixé à 2.8°C. Pendant la période de pré-conditionnement l'ouverture qui permet l'exposition du vitrage à la plaque froide simulant le ciel nocturne est bouchée par un morceau isolant en EPS.

Après la phase de pré conditionnement le vitrage est exposé à la plaque
5 froide portée à -30°C en enlevant le bouchon de l'ouverture carrée (8) et l'évolution de la température de la surface extérieure est enregistrée à l'aide d'un thermocouple fixé au centre de la face extérieure du vitrage. On observe une chute de la température suivie d'une stabilisation de la température. La température est relevée une fois que la stabilisation est atteinte et la présence de buée à la surface extérieure est vérifiée.

10 Comme le montrent les résultats de cette expérience dans le tableau ci-dessous, la formation de buée à la surface d'un vitrage isolant est empêchée grâce à la couche à faible émissivité selon l'invention.

Tableau 4

échantillon	Type de vitrage	Température de surface stabilisée [°C]	présence de buée à la surface extérieure
Exemple comparatif 1	Double vitrage C	0,8	Oui
Exemple comparatif 1	Double vitrage A	0,9	Oui
Exemple comparatif 3	Double vitrage C	4,4	Non
Exemple comparatif 3	Double vitrage A	3,8	Non
Exemple 2	Double vitrage C	3,7	Non
Exemple comparatif 1	Triple vitrage E	0,0	Oui

La griffabilité des empilages de couches selon l'invention a été évaluée
15 grâce à un scléromètre. Dans ce test un trait est tiré à la surface de l'échantillon en déplaçant une pointe en carbure de tungstène sur une certaine distance tout en appliquant une certaine force. L'apparition de griffes est évaluée à l'œil nu. Dans ce cas-ci un scléromètre du type Elcometer 3092 a été utilisé. Sur chaque échantillon 5 traits de 10cm de longueur ont été tirés en appliquant une force constante de 20N.

Tableau 5

	épaisseur SnO ₂ :F	étape polissage	nombre de traits non visibles	nombre de traits légèrement visibles	nombre de traits clairement visibles
Exemple 1	180 nm	non	0	5	0
Exemple 2	180 nm	oui	5	0	0
Exemple Comparatif 2	320 nm	non	0	0	5
Exemple Comparatif 3	320 nm	oui	2	3	0

Comme le montre le tableau 5 ci-dessus la griffabilité, c'est-à-dire la visibilité des traits, diminue avec le polissage. Sur l'exemple comparatif 2 (non-poli) on a 5 traits sur 5 clairement visibles, sur l'Exemple comparatif 3 (poli) on n'a plus que 3 traits légèrement visibles et 2 traits non visibles. Sur l'exemple 1 (non-poli) on a 5 traits sur 5 légèrement visibles, sur l'Exemple 2 (poli) on n'a aucun trait visible.

Comme le montre le tableau 5 ci-dessus la griffabilité diminue aussi avec l'épaisseur de la couche SnO₂:F. Sur l'exemple comparatif 2 (320nm SnO₂:F) on a 5 traits sur 5 clairement visibles, sur l'exemple 1 (180nm SnO₂:F) on a 5 traits sur 5 légèrement visibles. Sur l'Exemple comparatif 3 (320nm SnO₂:F) on n'a que 3 traits légèrement visibles et 2 traits non visibles, sur l'Exemple 2 (180nm SnO₂:F) on n'a aucun trait visible.

L'apparition de griffes au test du scléromètre est réduite voire empêchée grâce aux couches selon l'invention. Ceci semble être dû à la rugosité particulièrement basse.

Le coefficient de friction statique et le coefficient de friction dynamique des empilages de couches selon l'invention ont été mesurés selon la norme ISO8295 :1995 avec comme seule différence que la vitesse du mouvement qui induit le frottement était de 25 mm/min. Les coefficients de friction statique et les coefficients

de friction dynamique ainsi déterminés sont au moins 20%, voire au moins 30%, voire au moins 40% plus bas pour les empilages selon l'invention que pour un verre non recouvert.

REVENDICATIONS

1. Substrat verrier transparent dont une des deux faces porte un revêtement comprenant dans l'ordre: une sous-couche de neutralisation de couleurs en réflexion et une couche fonctionnelle de faible émissivité, constituée essentiellement d'oxyde d'étain dopé au fluor, caractérisé en ce que la couche
5 d'oxyde d'étain dopé a une épaisseur comprise entre 160 et 190nm et présente une rugosité R_q inférieure ou égale à 12nm.
2. Substrat verrier selon la revendication 1, caractérisé en ce que la sous-couche est une mono-couche constituée essentiellement d'oxynitrures de silicium, tel que SiO_xN_y , ou d'oxycarbures de silicium, tel que SiO_xC_y , x étant inférieur à 2,
10 dont l'indice de réfraction est de préférence compris dans la plage allant de 1,65 à 1,75, l'épaisseur de cette couche étant de préférence comprise entre 55 et 95 nm.
3. Substrat verrier selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la sous-couche est une bi-couche constituée de TiO_2 , disposé sur le verre et revêtu
15 d'une couche d'un oxyde de silicium, oxycarbure de silicium, tel que SiO_xC_y , ou oxynitrure de silicium, tel que SiO_xN_y , x étant inférieur ou égal à 2, l'épaisseur de TiO_2 étant de préférence comprise entre 5nm et 15 nm et celle d'un oxyde, oxycarbure, ou oxynitrure de silicium étant de préférence comprise entre 15nm et 40 nm.

4. Substrat verrier selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la première couche est une bi-couche constituée de SnO_2 ou ZnO disposé sur le verre et revêtu d'une couche d'un oxyde, oxycarbure ou oxynitrure de silicium, tel que SiO_xC_y et SiO_xN_y respectivement, x étant inférieur ou égal à 2, l'épaisseur de SnO_2 étant de préférence comprise entre 15nm et 35 nm et celle d'un oxyde, oxycarbure, ou oxynitrure de silicium étant de préférence comprise entre 15nm et 40 nm.
5
5. Substrat verrier selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la sous-couche est une mono-couche mixte notamment constituée essentiellement d'oxydes de Sn et Si, dont l'épaisseur est comprise entre 55 et 95 nm.
10
6. Substrat verrier selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche fonctionnelle est comprise entre 160 et 180 nm.
7. Substrat verrier selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le substrat présente une teneur en fer, exprimé sous forme de Fe_2O_3 , inférieure à 0,04% en poids, en particulier inférieure à 0,02% en poids.
15
8. Procédé de fabrication d'un substrat revêtu tel que défini à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes successives de dépôt par CVD suivantes :
 - a. Dépôt sur une feuille de verre d'une sous-couche de neutralisation choisie parmi les suivantes
20

- i. Une mono-couche d'oxynitrures de silicium ou d'oxycarbures de silicium
 - ii. Une double sous-couche comportant une première sous-couche à haut d'indice entre 1.9 et 2.5 suivie d'une deuxième sous-couche à bas indice de réfraction entre 1.3 et 1.6
 - b. Dépôt sur la sous-couche de neutralisation d'une couche fonctionnelle de faible émissivité d'oxyde de d'étain dopé au fluor d'épaisseur comprise entre 160 et 190nm.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la couche fonctionnelle de faible émissivité d'oxyde de d'étain dopé au fluor est déposée en utilisant un mélange gazeux qui comporte du HNO_3 .
10. Procédé selon les revendication 8 à 9 caractérisé en ce que l'ensemble des étapes de dépôt est suivi d'une étape de polissage.
11. Vitrage isolant multiple formé d'au moins deux substrats verriers disposés de façon à former une ou plusieurs cavités entre les substrats, caractérisé en ce qu'il comprend un substrat verrier selon une des revendications 1 à 7 orienté de sorte que le revêtement se trouve en première ou dernière position.
12. Vitrage isolant multiple selon la revendication 11 caractérisé en ce qu'au moins une des faces de substrats orientées vers une cavité du vitrage multiple est revêtue d'une couche basse émissive.

13. Vitrage isolant multiple selon la revendication 12 caractérisé en ce que la couche basse émissive est une couche d'oxyde d'étain dopé.
14. Vitrage isolant multiple selon la revendication 13 caractérisé en ce que la couche basse émissive est un multicouche à base d'argent.

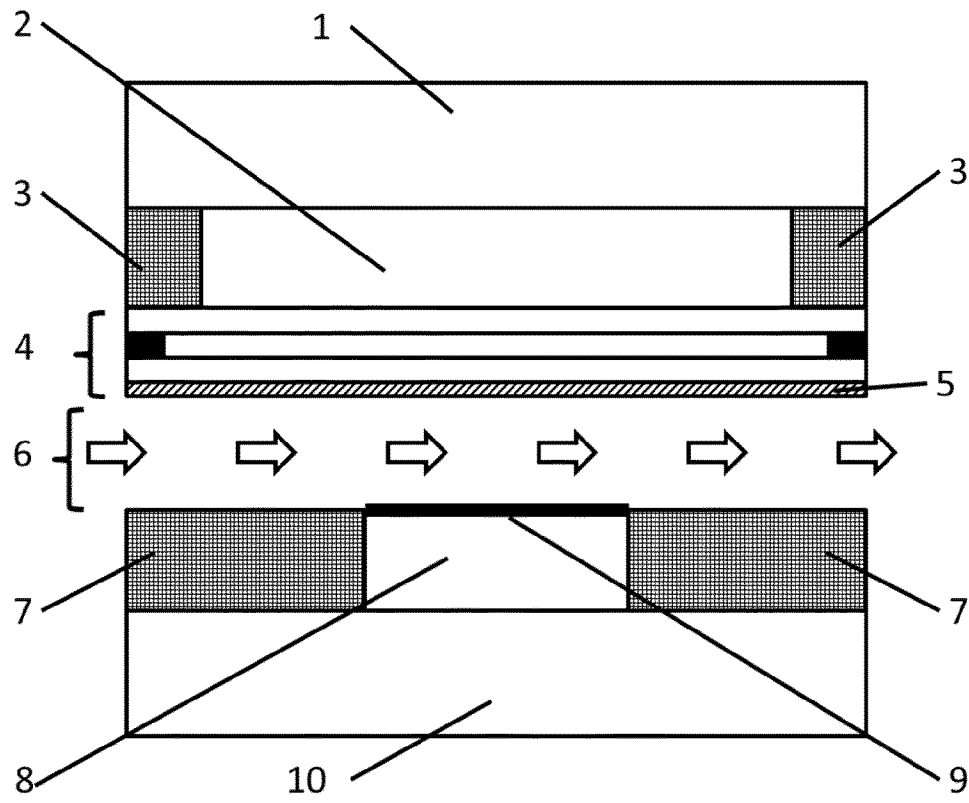


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/061083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C17/34
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/255225 A1 (CORDING CHRISTOPHER R [US] ET AL) 7 October 2010 (2010-10-07) cited in the application	1-3,5,6, 8,9, 11-14
Y	paragraphs [0003], [0014] - [0018], [0025] - [0028], [0044], [0047] - [0055], [0059] - [0070]; claims 1-67; figures 1-3; examples 1-4; table 2 -----	7
X	FR 2 973 023 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 28 September 2012 (2012-09-28)	1,2,8, 11-14
Y	claims 1-16; figure 1; examples 6,9 -----	7
X	US 4 419 386 A (GORDON ROY G [US]) 6 December 1983 (1983-12-06)	1,3,4,6, 8,11-13
Y	column 1, paragraph 9-31 column 2, lines 18-61 claims 1-12; figures 1-3; examples 1-5 -----	7
	-/--	



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

3 July 2014

Date of mailing of the international search report

14/07/2014

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

Wrba, Jürgen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/061083

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/196623 A1 (MCKOWN CLEM S JR [US]) 8 September 2005 (2005-09-08)	1,4-6,8, 10-13
Y	paragraphs [0002], [0004], [0005], [0015], [0016], [0027] - [0035], [0037] - [0060]; claims 1-19 -----	7
Y	WO 2012/160075 A1 (AGC GLASS EUROPE [BE]; TIXHON ERIC [BE]; DIDIER DELPHINE [BE]) 29 November 2012 (2012-11-29)	7
A	page 5, lines 8-12 page 7, lines 5-14 claims 1-15 -----	2-5,9-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/061083

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010255225	A1	07-10-2010	
		AU 2010226575 A1	29-09-2011
		CA 2755003 A1	23-09-2010
		CN 102378682 A	14-03-2012
		EA 201101331 A1	30-04-2012
		EP 2408618 A1	25-01-2012
		JP 2012520784 A	10-09-2012
		KR 20110129455 A	01-12-2011
		MA 33196 B1	02-04-2012
		SG 173911 A1	29-09-2011
		US 2010255225 A1	07-10-2010
		WO 2010107998 A1	23-09-2010
FR 2973023	A1	28-09-2012	
		CN 103443044 A	11-12-2013
		EA 201391386 A1	30-05-2014
		EP 2688853 A1	29-01-2014
		FR 2973023 A1	28-09-2012
		KR 20140009380 A	22-01-2014
		US 2014010976 A1	09-01-2014
		WO 2012131243 A1	04-10-2012
US 4419386	A	06-12-1983	NONE
US 2005196623	A1	08-09-2005	NONE
WO 2012160075	A1	29-11-2012	
		BE 1019988 A3	05-03-2013
		CN 103562152 A	05-02-2014
		EA 201391759 A1	30-04-2014
		EP 2714608 A1	09-04-2014
		US 2014087101 A1	27-03-2014
		WO 2012160075 A1	29-11-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/061083

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C03C17/34
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2010/255225 A1 (CORDING CHRISTOPHER R [US] ET AL) 7 octobre 2010 (2010-10-07) cité dans la demande	1-3,5,6, 8,9, 11-14
Y	alinéas [0003], [0014] - [0018], [0025] - [0028], [0044], [0047] - [0055], [0059] - [0070]; revendications 1-67; figures 1-3; exemples 1-4; tableau 2	7
X	FR 2 973 023 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 28 septembre 2012 (2012-09-28)	1,2,8, 11-14
Y	revendications 1-16; figure 1; exemples 6,9	7
	----- -/--	



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

3 juillet 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/07/2014

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

Wrba, Jürgen

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	US 4 419 386 A (GORDON ROY G [US]) 6 décembre 1983 (1983-12-06)	1,3,4,6, 8,11-13
Y	colonne 1, alinéa 9-31 colonne 2, ligne 18-61 revendications 1-12; figures 1-3; exemples 1-5 -----	7
X	US 2005/196623 A1 (MCKOWN CLEM S JR [US]) 8 septembre 2005 (2005-09-08)	1,4-6,8, 10-13
Y	alinéas [0002], [0004], [0005], [0015], [0016], [0027] - [0035], [0037] - [0060]; revendications 1-19 -----	7
Y	WO 2012/160075 A1 (AGC GLASS EUROPE [BE]; TIXHON ERIC [BE]; DIDIER DELPHINE [BE]) 29 novembre 2012 (2012-11-29)	7
A	page 5, ligne 8-12 page 7, ligne 5-14 revendications 1-15 -----	2-5,9-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/061083

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2010255225 A1	07-10-2010	AU 2010226575 A1 CA 2755003 A1 CN 102378682 A EA 201101331 A1 EP 2408618 A1 JP 2012520784 A KR 20110129455 A MA 33196 B1 SG 173911 A1 US 2010255225 A1 WO 2010107998 A1	29-09-2011 23-09-2010 14-03-2012 30-04-2012 25-01-2012 10-09-2012 01-12-2011 02-04-2012 29-09-2011 07-10-2010 23-09-2010
FR 2973023 A1	28-09-2012	CN 103443044 A EA 201391386 A1 EP 2688853 A1 FR 2973023 A1 KR 20140009380 A US 2014010976 A1 WO 2012131243 A1	11-12-2013 30-05-2014 29-01-2014 28-09-2012 22-01-2014 09-01-2014 04-10-2012
US 4419386 A	06-12-1983	AUCUN	
US 2005196623 A1	08-09-2005	AUCUN	
WO 2012160075 A1	29-11-2012	BE 1019988 A3 CN 103562152 A EA 201391759 A1 EP 2714608 A1 US 2014087101 A1 WO 2012160075 A1	05-03-2013 05-02-2014 30-04-2014 09-04-2014 27-03-2014 29-11-2012