



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

N° 899.060

Classif. Internat.: **C03C**Mis en lecture le: **02-07-1984****LE Ministre des Affaires Economiques,***Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle**Vu le procès-verbal dressé le 2 mars 1984 à 14 h 25*

au Service de la Propriété industrielle

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : **LEYBOLD-HERAEUS GMBH**
Bonner Strasse, 504, Cologne (Allemagne) (R.F.A.)

repr. par le Cabinet Bede à Bruxelles

un brevet d'invention pour Procédé pour la fabrication de vitres d'une transmission élevée dans le domaine du spectre visible et d'une réflexion élevée du rayonnement calorifique

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée en Allemagne (République Fédérale) le 4 mars 1983, n° P 33 07 661.8

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 30 mars 1984

PAR DELEGATION SPECIALE

le Directeur

L. WUYTS

83505.5

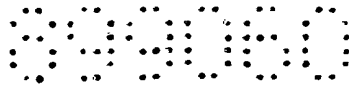
B R E V E T D ' I N V E N T I O N

Procédé pour la fabrication de vitres d'une transmission élevée dans le domaine du spectre visible et d'une réflexion élevée du rayonnement calorifique.

Société dite : LEYBOLD HERAEUS GMBH

C.I.: Demande de brevet de la République Fédérale
d'Allemagne P 33 07 661.8 déposée le 4 mars 1983.

83505.5

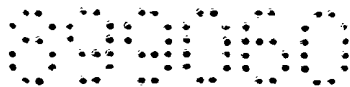


La présente invention concerne un procédé pour la fabrication de vitres d'une transmission élevée dans le domaine du spectre visible et d'une réflexion élevée du rayonnement calorifique par enduction de substrats transparents par pulvérisation cathodique
5 avec une première couche d'oxyde choisi parmi l'oxyde d'indium, l'oxyde d'étain et leurs oxydes mixtes, une seconde couche en argent d'une épaisseur de 5 à 15 nm et une nouvelle couche d'oxyde choisi parmi l'oxyde d'indium, l'oxyde d'étain et leurs oxydes mixtes.

Ces vitres doivent laisser passer une proportion la
10 plus grande possible de lumière visible et retenir une fraction la plus grande possible du rayonnement calorifique dans l'espace qui est limité vers l'extérieur par la vitre concernée. Cette mesure doit empêcher, en particulier en hiver, que l'énergie calorifique coûteuse ne soit irradiée vers l'extérieur. On doit dans ce cas avoir
15 en vue qu'une vitre pour fenêtre non enduite agit vis-à-vis du rayonnement calorifique comme une ouverture. Ces systèmes de couches connus sont donc désignés dans le vocabulaire international comme "couches à faible E" ("low-E-Schichten").

On connaît par la DE-AS 22 21 472 la fabrication d'un
20 vitrage thermiquement isolant par vaporisation sous vide entre autres d'argent et d'aluminium, devant permettre d'atteindre déjà une diminution du coefficient de transmission de 25 à 75% par la couche d'argent, et la couche d'aluminium devant produire une nouvelle diminution du coefficient de transmission de 20 à 50%. Ces couches n'ont
25 pas une transmission élevée dans le domaine visible et les épaisseurs de la couche d'argent et de la couche d'aluminium se situent nettement au-dessus de 50 nm. Il s'agit donc de couches métalliques extraordinairement "épaisses". Par suite de la fabrication par vaporisation, la couche d'aluminium ne se modifie pas notablement pendant
30 le processus de fabrication, même pas si l'on vaporise ultérieurement encore une couche d'oxyde sur le système de couches d'argent-aluminium.

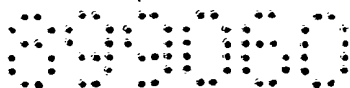
On connaît par la DE-OS 24 07 363 un procédé pour la fabrication d'un vitrage semi-réfléchissant, qui ne possède pas non plus de transmission élevée dans le domaine du spectre visible. Dans la
35 fabrication, on précipite directement des couches métalliques, notamment en argent, sur la vitre et ensuite on précipite par exemple



sur la couche d'argent une couche d'oxyde comme couche protectrice par pulvérisation cathodique. Mais il s'est avéré que l'on ne peut pas obtenir par un procédé de fabrication de ce type une transmission suffisamment élevée; on entend par là un maximum de la courbe de transmission mesurée d'au moins 80%, de préférence au moins 85%.

D'après la DE-OS 31 30 857, il est connu de noyer une couche d'argent, dans la fabrication de vitres thermiquement isolantes, entre deux couches d'oxyde, qui consistent en un matériau choisi parmi l'oxyde de plomb, l'oxyde d'antimoine, l'oxyde de tellure ou un mélange ou alliage de ces matières. Dans ce cas, toutes les couches doivent être appliquées par pulvérisation cathodique. Il s'est cependant avéré que l'on ne peut pas atteindre la transmission élevée désirée dans le spectre visible, même avec un système de couches de ce type. On a même observé que, dans le cas d'une réflexion suffisamment élevée dans le domaine du rayonnement calorifique, la transmission diminuait en raison d'une absorption correspondante; on pouvait aussi observer une dispersion de la lumière dans le cas d'une consommation élevée d'argent par unité de surface.

La couche active proprement dite pour une réflexion thermique élevée est la couche d'argent. Celle-ci doit donc être la plus mince possible et être appliquée avec une distribution de la couche la plus uniforme possible. Des études au microscope électronique ont montré que cette exigence doit aussi être remplie par un procédé de pulvérisation cathodique, en tout cas jusqu'au dépôt de la première couche d'oxyde et de la couche d'argent. Les photographies au microscope électronique montrent jusqu'à ce moment une couche d'argent fermée (homogène) d'épaisseur uniforme. Même les propriétés optiques d'un tel système à deux couches étaient tout à fait bonnes si l'on fait abstraction de l'influence de la dernière couche d'oxyde ou couche protectrice manquante. Dès que cette dernière couche d'oxyde était appliquée par pulvérisation cathodique, on observait une brusque dégradation des propriétés optiques, la transmission ainsi que la réflexion devenant nettement plus mauvaises. Pour élever à nouveau la réflexion du rayonnement calorifique à la valeur souhaitée, on a augmenté la quantité d'argent par unité de surface, ce qui a encore dégradé la transmission.

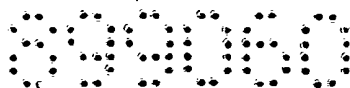


Des études d'un système de couches de ce type au microscope électronique ont conduit au résultat que la couche d'argent, bien évidemment sous l'influence du procédé de pulvérisation cathodique dans l'application de la dernière couche d'oxyde, perdait son homogénéité et se contractait en une sorte d'"îles" d'argent en forme de gouttelettes. Cet effet a aussi été confirmé par des mesures de la résistance superficielle de la couche : lors de l'application de la dernière couche d'oxyde, la résistance superficielle augmentait jusqu'à plusieurs fois sa valeur initiale. Même un épaissement considérable de la couche d'argent ne conduisait à aucune fermeture des interstices entre les "îles d'argent", mais en dernier lieu à un trouble dans la couche, qu'il faut bien évidemment attribuer à une dispersion de la lumière. Il est probable que la cause de la rupture de la couche d'argent doit être recherchée dans la décharge corona réactive lors de l'application de la dernière couche d'oxyde.

L'invention a donc pour objet d'améliorer un procédé du type décrit au début dans un sens tel que la transmission dans le domaine du spectre visible aussi bien que la réflexion dans le domaine du rayonnement calorifique présentent une valeur élevée et surtout extrêmement uniforme, avec une teneur en argent aussi faible que possible par unité de surface de la vitre revêtue. En termes simplifiés, il s'agit donc d'empêcher ou au moins de réduire fortement la rupture ultérieure de la couche d'argent pendant le dépôt de la dernière couche d'oxyde par pulvérisation cathodique.

Le problème posé est résolu par le procédé décrit au début en appliquant directement sur la couche d'argent une couche métallique du groupe de l'aluminium, du titane, du tantale, du chrome, du manganèse et du zirconium, d'une épaisseur comprise entre 1 et 5 nm, avant de pulvériser ensuite l'autre couche d'oxyde.

Un examen de ce système de couches au microscope électronique a montré que l'homogénéité de la couche d'argent est pratiquement complètement conservée. La résistance électrique de couche préalablement mesurée reste aussi pratiquement inchangée. Mais, dès que l'on renonce à la couche intermédiaire de l'un des métaux précédemment mentionnés, le morcellement de la couche d'argent



en files isolées se produit à nouveau et la résistance de couche mesurée s'élève brusquement lors de la pulvérisation de l'oxyde sur l'argent.

Dans le dépôt d'une couche intermédiaire de l'un des
5 métaux précédemment mentionnés (ou également d'un alliage), le maximum de la transmission dans le visible à 550 nm se situait à une valeur relativement très élevée de 87%. Le maximum de la réflexion calorifique à 8, μ m se situait également à une valeur très élevée de 93%. Dès que l'on abandonnait la couche intermédiaire en un métal
10 du groupe précédemment mentionné, le maximum de la transmission dans le visible à environ 480 nm tombait à la valeur de 66% et la réflexion dans l'infrarouge à 8, μ m tombait à 60%.

En ce qui concerne la résistance de couche, on a pu mesurer en utilisant une couche intermédiaire d'un métal du groupe
15 précédemment mentionné une résistance de couche qui se situait dans divers essais entre 6,7 et 8,2 Ω . Dès que l'on abandonnait la couche intermédiaire selon l'invention, la résistance de couche augmentait jusqu'à une valeur non mesurable, qui était supérieure à 10 k Ω . Ceci est aussi un fort indice de la rupture de la couche
20 d'argent lorsque l'on renonce à la couche intermédiaire selon l'invention.

En ce qui concerne l'épaisseur de la couche intermédiaire, qui est comprise entre 1 et 5 nm, il faut encore indiquer que, pour une épaisseur de couche aussi mince, il n'y a pas d'absorption notable, de sorte que la couche métallique concernée n'altère
25 pas elle-même la transmission, ou pas de manière mesurable.

Les examens effectués après la préparation du système de couches total ont montré que la couche intermédiaire d'abord métallique était plus ou moins fortement oxydée après l'application
30 de la couche d'oxyde finale, mais qu'il y avait toujours encore une faible teneur résiduelle en métal. On peut admettre que la couche intermédiaire initialement métallique a fixé dans la pulvérisation de la couche d'oxyde au moins la partie de l'oxygène activé qui aurait conduit sinon à la rupture de la couche d'argent. Des
35 tentatives pour appliquer à la place de la couche intermédiaire métallique une couche d'oxyde du ou des mêmes métaux n'ont pas réussi,



bien évidemment parce que la couche concernée était déjà saturée par l'oxygène.

On a observé comme autres avantages une stabilité élevée du procédé, c'est-à-dire que, d'une part, on produit des couches homogènes, d'autre part, celles-ci étaient toujours repro-
ductibles dans une forte mesure, même dans plusieurs cycles de
procédé mis en oeuvre les uns après les autres. En outre, on a pu
observer une bonne résistance mécanique et chimique du système de
couches. Le réglage de l'épaisseur de couche peut aussi être mis
en oeuvre de manière très simple par une mesure de conductibilité.

Il est particulièrement avantageux selon l'invention que les couches d'oxyde du groupe de l'oxyde d'indium, de l'oxyde d'étain ou de leurs oxydes mixtes aient des teneurs en oxyde de plomb qui soient comprises entre 2 et 15% en poids. Cette addition rend les vitres résistantes, même vis-à-vis du chlore si dangereux pour l'argent, c'est-à-dire que les vitres concernées supportent beaucoup plus longtemps que les produits comparables sans cette mesure le test de projection saline selon la norme SS DIN S0021 habituel parmi les usagers. Ces vitres sont stables plus longtemps que des produits comparables dans une atmosphère qui contient des gaz résiduels industriels.

Il est encore particulièrement avantageux selon l'invention d'ajouter entre 0,001 et 1,0% de nickel aux cibles pour la fabrication de la couche d'argent. Il s'est avéré que cette très faible addition de nickel améliore encore l'uniformité de la couche d'argent, bien évidemment parce que les atomes de nickel servent de germes de condensation pour la couche d'argent.

Des systèmes de couches éprouvés dans la technique, leurs épaisseurs de couches concrètes et des domaines avantageux pour la variation des épaisseurs de couches individuelles sont indiqués dans le tableau ci-après.

Couche n°	Matière de la couche	Epaisseur de la couche (nm)	Domaine avanta- geux (nm)
1.	$\text{SnO}_2, \text{In}_2\text{O}_3$	40	30-50
2.	Ag	10	5-15
3.	Al, Ti, Ta, Cr, Mn, Zr	2	1-5
4.	$\text{SnO}_2, \text{In}_2\text{O}_3$	40	30-50

Des exemples de mise en oeuvre de l'invention sont illustrés plus en détail dans la description qui va suivre en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 représente une coupe d'un système de 5 couches selon l'invention;
- la figure 2 représente à titre comparatif une photographie au microscope électronique d'un système de couches appartenant à l'état de la technique;
- la figure 3 représente une photographie au micro- 10 cope électronique du système de couches selon l'invention;
- la figure 4 représente des courbes de transmission d'une vitre sans revêtement et d'une vitre avec le système oxyde d'étain/argent/aluminium/oxyde d'étain; et
- la figure 5 représente des courbes de transmission 15 pour une vitre non revêtue, un système de couches oxyde d'indium-étain-plomb/argent/aluminium/oxyde d'indium-étain-plomb ainsi qu'un système (comparatif) de couches oxyde d'indium-plomb-étain/argent/oxyde d'indium-plomb-étain.

La figure 1 représente un substrat S qui est formé 20 d'une vitre en verre minéral. Sur le substrat, se trouve une première couche d'oxyde 1 d'une épaisseur de 40 nm, qui consiste en un oxyde du groupe de l'oxyde d'indium, de l'oxyde d'étain ou de leurs oxydes mixtes. Sur cette couche, est appliquée une seconde couche 2 en argent d'une épaisseur de 10 nm. Sur cette couche, a été appliquée une 25 troisième couche 3 (dite couche intermédiaire) d'une épaisseur de 2 nm, qui consiste d'abord en un métal du groupe aluminium, titane, tantale, chrome, manganèse et zirconium. Sur cette couche, est appliquée à son tour une quatrième couche 4 en un ou plusieurs des oxydes qui ont aussi été utilisés pour la première couche 1. Toutes les 30 couches sont appliquées par un procédé de pulvérisation cathodique qui appartient, en ce qui le concerne, à l'état de la technique. La couche 3 est plus ou moins profondément oxydée par le procédé de pulvérisation cathodique; mais elle ne constitue pas un oxyde pur du ou des métaux considérés.

35 La figure 2 représente une photographie au microscope électronique d'un système de couches antérieur, c'est-à-dire d'un

système de couches dans lequel il manque la couche intermédiaire 3 selon la figure 1. Les taches claires représentent des particules d'argent sous forme d'îles, et il est nettement reconnaissable que la portion photographiée est parsemée d'un grand nombre de ces îles.

5 La figure 3 représente une photographie analogue, à la même échelle, mais obtenue avec un système de couches selon l'invention d'après la figure 1. On observe nettement que le nombre des taches est notablement plus faible et que les taches encore présentes sont aussi beaucoup moins nettement marquées. Cet état se
10 rapproche du cas idéal de la couche d'argent absolument homogène, qui est limitée par des faces planes et parallèles, même dans le domaine microscopique.

La figure 4 représente deux courbes de transmission dans le domaine de longueurs d'onde entre environ 380 et 850 nm.
15 La courbe supérieure 5 représente la transmission d'une vitre non revêtue, tandis que la courbe inférieure 6 traduit la transmission d'un système de couches substrat de verre/oxyde d'étain/argent/aluminium/oxyde d'étain. On voit nettement que le maximum de la courbe de transmission se situe à environ 85% dans le voisinage
20 d'une longueur d'onde de 550 nm.

La figure 5 représente également des courbes de transmission et la courbe 5 représente ici aussi une vitre non revêtue. La courbe 7 représente la transmission pour un système de couches substrat de verre/oxyde d'indium-étain-plomb/argent/aluminium/oxyde
25 d'indium-étain-plomb. Les couches d'oxydes concernées ont été fabriquées par pulvérisation réactive d'une cible métallique consistant en 85% d'indium, 10% de plomb et 5% d'étain. Le maximum de transmission est de 87% au voisinage d'environ 520 nm.

La courbe en trait interrompu 8 représente la dépendance
30 spectrale de la transmission lorsqu'on abandonne la couche intermédiaire métallique 3 (figure 1). La photographie au microscope électronique de ce système de couches est représentée dans la figure 2. On voit nettement que la transmission est presque invariable dans un large domaine, mais que, même à l'endroit du maximum se situant à
35 une longueur d'onde d'environ 480 nm, la transmission ne dépasse pas 66%, c'est-à-dire que plus de 1/3 de la lumière solaire serait "avalé" par cette vitre.



Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1

Dans un dispositif de pulvérisation cathodique du type "A 900 H" (fabriqué par la Société Leybold-Heraeus GmbH, Hanau, République Fédérale d'Allemagne), on pulvérise successivement des cibles d'étain, argent, aluminium pur et à nouveau d'étain pur. On utilise comme substrats des vitres de 40 cm x 40 cm qui sont déplacées par rapport aux cibles ou aux cathodes. La pulvérisation de l'étain a lieu en atmosphère réactive, de sorte que des couches d'oxyde d'étain sont précipitées. La pulvérisation de l'argent et de l'aluminium a lieu en atmosphère neutre. Les épaisseurs de couches correspondent aux valeurs indiquées dans le tableau ci-dessus.

La transmission correspond à la courbe 6 de la figure 4.

La résistance superficielle R_s est de $8,2 \Omega$. La photographie au microscope électronique de ce système de couches est représentée à la figure 3.

EXEMPLES 2 à 6

On répète l'essai de l'exemple 1, mais avec cette différence qu'au lieu de l'aluminium on utilise pour la couche 3 (figure 1) successivement des cibles de titane, tantale, chrome, manganèse et zirconium. On obtient dans tous les cas des couches ayant des courbes optiques pratiquement concordantes selon la courbe 6 de la figure 4. Les photographies au microscope électronique correspondent aussi essentiellement à celle de la figure 3.

EXEMPLE 7

On répète l'exemple 1, mais avec cette différence qu'au lieu de la cible d'étain pur on utilise une cible métallique de composition suivante : 85% d'indium, 10% de plomb, 5% d'étain. Les épaisseurs de couches correspondent à nouveau aux valeurs indiquées dans le tableau ci-dessus. La transmission est représentée dans la figure 5 par la courbe 7. La résistance superficielle R_s est de $6,7 \Omega$.

39050

Une étude avec l'essai de projection saline selon la norme SS DIN 50021 donne une résistance extrêmement bonne. Les résultats de l'essai se révèlent même stables au stockage pendant plusieurs mois dans une atmosphère industrielle agressive.

- 5 Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art pourra y apporter des modifications sans sortir du cadre de l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour la fabrication de vitres d'une transmission élevée dans le domaine du spectre visible et d'une réflexion élevée pour le rayonnement calorifique par enduction de substrats
5 transparents par pulvérisation cathodique avec une première couche d'oxyde choisi parmi l'oxyde d'indium, l'oxyde d'étain et leurs oxydes mixtes, une seconde couche en argent d'une épaisseur de 5 à 15 nm et une nouvelle couche d'oxyde choisi parmi l'oxyde d'indium, l'oxyde d'étain et leurs oxydes mixtes, caractérisé en ce que l'on
10 applique directement sur la couche d'argent, avant de pulvériser la nouvelle couche d'oxyde suivante, une couche métallique du groupe de l'aluminium, du titane, du tantale, du chrome, du manganèse et du zirconium, d'une épaisseur comprise entre 1 et 5 nm.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
15 que les couches d'oxydes du groupe de In_2O_3 , SnO_2 ou leurs oxydes mixtes sont appliquées en atmosphère réactive et en ce que les couches métalliques sont appliquées en atmosphère neutre.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
20 que les couches d'oxydes du groupe de In_2O_3 , SnO_2 ou leurs oxydes mixtes sont fabriquées avec des teneurs en oxyde de plomb comprises entre 2 et 15% en poids.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce
que l'on utilise comme cibles pour la préparation des couches d'oxydes un alliage à 80 à 90% d'indium, 5 à 10% d'étain et 2 à 15% de plomb.
- 25 5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce
que l'on utilise comme cibles pour la préparation des couches d'oxydes un alliage à 85 à 98% d'étain et 2 à 15% de plomb.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
que les cibles pour la fabrication de la couche d'argent contiennent
30 entre 0,001 et 1% de nickel.
7. Vitre à transmission élevée dans le spectre visible et à réflexion élevée pour le rayonnement calorifique comportant une première couche d'oxyde du groupe de l'oxyde d'indium, de l'oxyde

d'étain et de leurs oxydes mixtes, une seconde couche en argent d'une épaisseur de 5 à 15 nm et une nouvelle couche d'oxyde du groupe de l'oxyde d'indium, de l'oxyde d'étain et de leurs oxydes mixtes, caractérisée en ce qu'une couche (3) totalement oxydée du
5 groupe de l'aluminium, du titane, du tantale, du chrome, du manganèse, du zirconium, d'une épaisseur de 1 à 5 nm, est présente entre la couche d'argent métallique (2) et l'autre couche d'oxyde (4) du groupe de l'oxyde d'indium, de l'oxyde d'étain et de leurs oxydes mixtes.

- 10 8. Vitre selon la revendication 7, caractérisée par un degré de transmission maximal dans le domaine visible d'au moins 80% et un degré de réflexion maximal dans le domaine du rayonnement calorifique ($\lambda \approx 8, \mu$) d'au moins 85%.
9. Vitre selon la revendication 8, caractérisée par un
15 degré de transmission maximal dans le domaine visible d'au moins 85% et un degré de réflexion maximal dans le domaine du rayonnement calorifique d'au moins 90%.

Bruxelles, le 2 mars 1984
P.Pon. Leybold-Heraeus GmbH
P.Pon. CABINET BEDE, R. van Schoonbeek



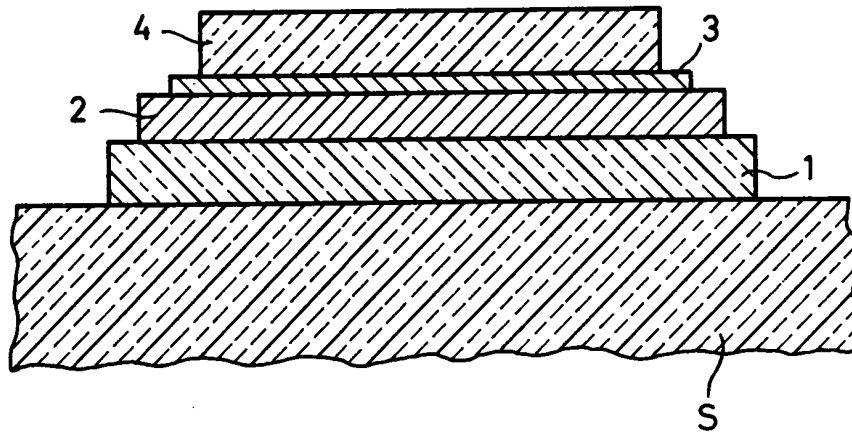


FIG. 1

Bruxelles, le 2 mars 1984
P.Pon. Leybold-Heraeus GmbH
P.Pon. CABINET BEDE, R. van Schoonbeek

S. Hemberger

FIGURE 2



Bruxelles, le 2 mars 1984
P.Pon. Leybold-Heraeus GmbH
P.Pon. CABINET BEDE, R. van Schoonbeek

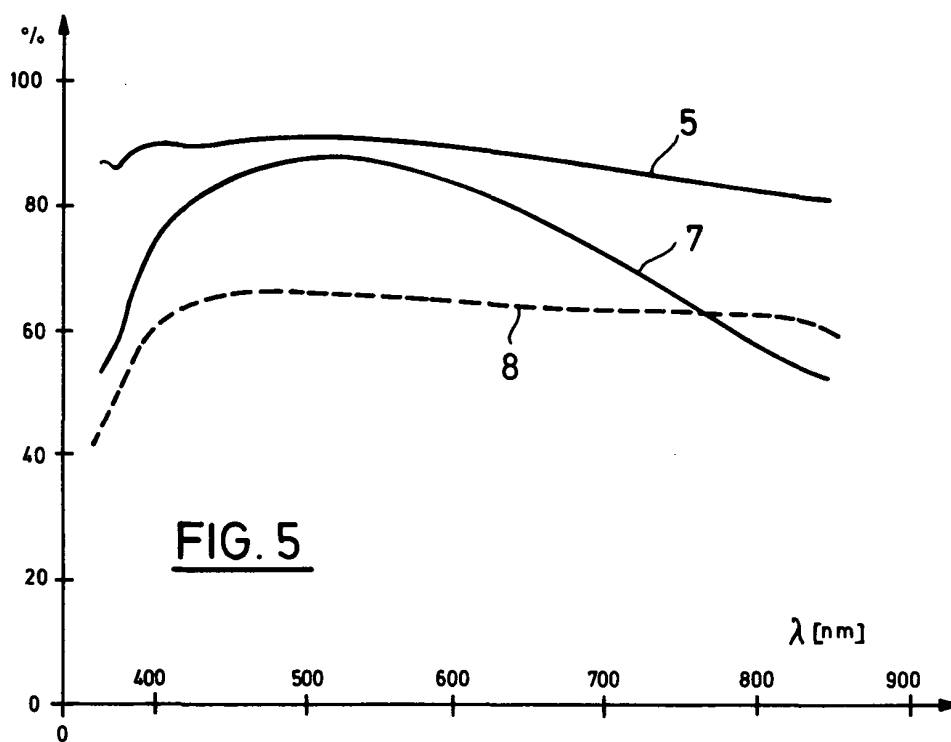
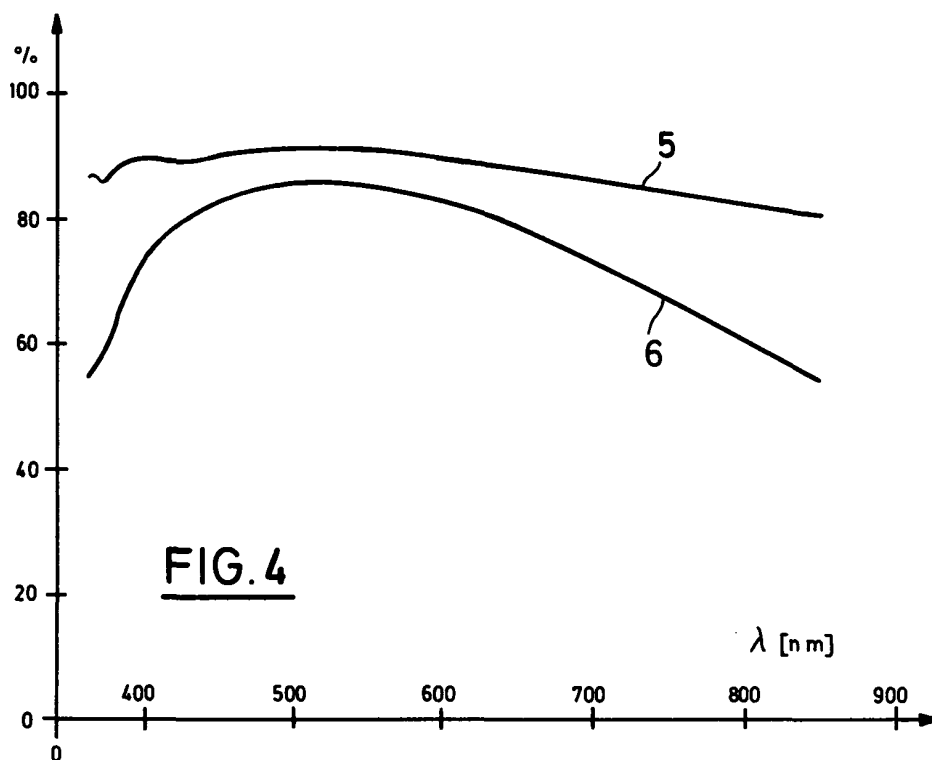
S. Hemblere

FIGURE 3



Bruxelles, le 2 mars 1984
P.Pon. Leybold-Heraeus GmbH
P.Pon. CABINET BEDE, R. van Schoonbeek

S. H. H. H. H.



Bruxelles, le 2 mars 1984
P.Pon. Leybold-Heraeus GmbH
P.Pon. CABINET BEDE, R. van Schoonbeek

S. Hamble