



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2018/11/14
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2020/05/22
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2021/04/30
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2018/052836
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2020/099729

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C03C 17/36* (2006.01)
(71) Demandeur/Applicant:
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE, FR
(72) Inventeur/Inventor:
MAILLAUD, LAURENT, FR
(74) Agent: FASKEN MARTINEAU DUMOULIN LLP

(54) Titre : PROCEDE DE GRAVURE SELECTIVE D'UNE COUCHE OU D'UN EMPILEMENT DE COUCHES SUR
SUBSTRAT VERRIER
(54) Title: METHOD FOR THE SELECTIVE ETCHING OF A LAYER OR A STACK OF LAYERS ON A GLASS
SUBSTRATE

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé de dépôt sur un substrat verrier d'une couche ou d'un empilement minéral(e) fonctionnel(le), comprenant les étapes consistant à déposer sur le substrat une composition liquide de résine photosensible organique réticulable par laser, à réticuler la résine de manière localisée au moyen d'un laser, éliminer la composition liquide non réticulée, déposer sur le substrat ainsi revêtu une couche ou un empilement minéral(e) fonctionnel(le), puis effectuer la combustion de la résine solide réticulée par un traitement thermique, compléter son élimination et celle de la couche ou l'empilement minéral(e) par action mécanique, de manière à obtenir la couche ou l'empilement minéral(e) selon un motif correspondant au négatif de celui réalisé avec la résine solide réticulée; un produit intermédiaire de ce procédé et l'application du vitrage obtenu par ce procédé pour laisser passer les radiofréquences.



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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/099729 A1(43) Date de la publication internationale
22 mai 2020 (22.05.2020)(51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/36 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/052836(22) Date de dépôt international :
14 novembre 2018 (14.11.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]
; 12 place de l'Iris, Tour Saint-Gobain, 92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeur : MAILLAUD, Laurent ; 101 rue du 8 mai 1986, 91300 Massy (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE ; Département Propriété Industrielle, 39 quai Lucien Lefranc, 93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),

européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

(54) Title: METHOD FOR THE SELECTIVE ETCHING OF A LAYER OR A STACK OF LAYERS ON A GLASS SUBSTRATE

(54) Titre : PROCEDE DE GRAVURE SELECTIVE D'UNE COUCHE OU D'UN EMPILEMENT DE COUCHES SUR SUBSTRAT VERRIER

(57) Abstract: The invention concerns a method for depositing a functional mineral layer or stack on a glass substrate, comprising the steps of depositing, on the substrate, a photosensitive laser-crosslinkable organic liquid resin composition, crosslinking the resin in a localised manner by means of a laser, eliminating the non-crosslinked liquid composition, depositing, on the coated substrate, a functional mineral layer or stack, then combusting the crosslinked solid resin by means of a heat treatment, completing its elimination and that of the mineral layer or stack by mechanical action, so as to obtain the mineral layer or stack in a pattern corresponding to the negative of that produced with the crosslinked solid resin; also disclosed is an intermediate product of this method and the application of the glazing obtained by this method to allow the passage of radiofrequencies.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de dépôt sur un substrat verrier d'une couche ou d'un empilement minéral(e) fonctionnel(le), comprenant les étapes consistant à déposer sur le substrat une composition liquide de résine photosensible organique réticulable par laser, à réticuler la résine de manière localisée au moyen d'un laser, éliminer la composition liquide non réticulée, déposer sur le substrat ainsi revêtu une couche ou un empilement minéral(e) fonctionnel(le), puis effectuer la combustion de la résine solide réticulée par un traitement thermique, compléter son élimination et celle de la couche ou l'empilement minéral(e) par action mécanique, de manière à obtenir la couche ou l'empilement minéral(e) selon un motif correspondant au négatif de celui réalisé avec la résine solide réticulée; un produit intermédiaire de ce procédé et l'application du vitrage obtenu par ce procédé pour laisser passer les radiofréquences.

WO 2020/099729 A1

PROCEDE DE GRAVURE SELECTIVE D'UNE COUCHE OU D'UN EMPILEMENT DE COUCHES SUR SUBSTRAT VERRIER

5 L'invention est relative à un vitrage sur lequel on a déposé par un
procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor
Deposition) sous vide, principalement pulvérisation cathodique assistée par
magnétron, dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour
Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ou évaporation ou un procédé
10 de dépôt par voie liquide, de une ou plusieurs couches minces présentant une
structuration spatiale à des échelles pouvant varier de plusieurs cm à moins de
10µm.

Les produits visés sont variés : couches à l'argent (contrôle solaire, bas-
émissif, blindage électromagnétique, chauffant), couches modifiant le niveau de
15 réflexion dans le visible (couches anti-reflet ou miroir), couches électrodes
transparentes ou non, couches électrochromes, électroluminescentes, anti-
irisation, anti-salissure, anti-rayure, magnétiques, couches colorées ou
absorbantes pour modifier la transmittance dans le visible à des fins
esthétiques.

20

Les produits visés sont en particulier les empilements déposés par
pulvérisation magnétron.

On pensera, mais pas de façon exclusive, à des vitrages présentant à la
25 fois un caractère de réflexion des ondes IR proches et/ou lointains comme il est
usuel dans les vitrages à contrôle thermique. La fonction apportée est dans ce
cas, soit la diminution drastique de l'émissivité de la surface du vitrage (isolation
thermique), soit une diminution importante de la quantité d'énergie solaire
traversant l'ensemble du vitrage (contrôle solaire).

30

De même, on considèrera les vitrages recouverts d'une couche
conductrice assurant un rôle d'électrode – par exemple pour une fonction
chauffante (eglass pour les applications bâtiment, pare-brise ou latérale
chauffant(e) pour les applications automobile ou aéronautique) ou pouvant
35 servir d'antenne pour capter des ondes électromagnétiques.

Un cas particulier concerne la bande micro-onde aux alentours du GHz ($100\mu\text{m} < \lambda < 1\text{m}$) qui trouve des applications pour les transmissions radio (GSM, Satellite, Radar ...). En effet la possibilité de structurer la couche à une échelle inférieure à celle de la longueur d'onde donne accès à la gamme des
5 métamatériaux où la transmission électromagnétique peut être modulée.

Pour ces différentes fonctions (antenne, chauffage, contrôle thermique), la couche fortement conductrice et sans mise à la masse, provoque une atténuation significative des ondes électromagnétiques hautes fréquences et il
10 est difficile d'assurer le compromis entre contrôle thermique (ci-dessus le cas de la réduction d'échauffement dans un véhicule) et la bonne réception des signaux de communication. L'atténuation classique sur un pare-brise d'une couche de contrôle thermique peut être par exemple de -30 à -45dB environ entre 0,4 et 5 GHz.

15

Cette compatibilité des fonctions thermiques avec la transparence aux ondes de communication (par exemple 2G/3G/4G) est demandée fortement pour les applications automobiles et de plus en plus pour les bâtiments ne disposant pas de relais.

20

Il existe actuellement deux solutions pour pallier à cette difficulté : la fonction de contrôle thermique peut être apportée non pas par une couche mince conductrice mais par un intercalaire polyvinylbutyral (PVB) ou autre contenant des nanoparticules d'un composé conducteur comme l'oxyde
25 d'indium dopé à l'étain (ITO pour indium tin oxide) par exemple. Dans ce cas, le contrôle thermique est assuré par absorption et non plus réflexion de la partie énergétique du spectre. Cette solution n'est possible que pour le contrôle solaire, et peu efficace par rapport à la solution en réflexion et nécessite un vitrage feuilleté.

30

La deuxième solution consiste à graver la couche à l'argent après dépôt de façon à éliminer sélectivement l'argent sur des bandes suffisamment fines ($100\mu\text{m}$) pour être difficilement perceptibles par l'œil et éloignées les unes des autres de quelques mm selon les longueurs d'onde dont on souhaite favoriser

la transmission. Des motifs complexes peuvent être utilisés pour cette application en pleine face. Des représentants de cette technique sont notamment les documents WO9954961 A1 et WO2014033007 A1.

- 5 En sus, l'efficacité de chauffage d'une couche conductrice dépend de sa résistance de surface ou surfacique R_{sq} ou $R_{\square}$, de la tension entre les électrodes mais aussi de la distance entre les électrodes. Pour les applications bâtiment, cette dépendance pose un problème car, à même source électrique, il faut une résistance électrique du vitrage pour chaque taille de zone chauffante.
- 10 Une solution peut consister à graver une fois de plus par exemple une couche base Ag de façon à moduler sa résistance surfacique globale pour lui permettre d'être compatible avec la distance entre électrodes et la puissance de chauffe surfacique recherchée.
- 15 Enfin, un vitrage à base d'argent peut être fonctionnalisé sous forme d'une antenne à condition d'assurer le découplage électromagnétique de la couche avec le cadre de la voiture par exemple. Cette opération est également assurée par une gravure.
- 20 Les méthodes de gravure sélectives alternatives sont essentiellement issues de l'industrie micro-électronique. Certaines emploient des couches temporaires, d'autres consistent en de la gravure directe.

25 Dans l'industrie micro-électronique, la photolithographie : met en œuvre des couches temporaires pour servir de masque à des attaques acides sélectives. La photo lithographie permet des gravures très fines (45-90 nm aujourd'hui industriellement) mais reste limitée à la taille des masques aujourd'hui limitée par la taille des optiques.

30 La gravure laser de la couche conductrice est assurée par un laser de gravure ponctuelle qui va sublimer l'empilement de couche mince par balayage du faisceau. Cette opération présente une productivité faible sur des vitrages de grande dimension et demande un investissement important au regard des surfaces traitées.

La gravure par impact d'ions ou d'électrons présente les mêmes limitations que la gravure laser en termes de productivité.

D'autres méthodes de gravure viennent de l'impression traditionnelle.

5 A ce jour, les techniques d'impression par jet d'encre restent encore limitées pour les tailles supérieures à 10m² à des temps d'impression supérieure à la minute.

A l'impression par sérigraphie (screen printing) peuvent être préférées d'autres techniques lorsqu'une échelle de résolution plus petite que 50 µm est
10 recherchée : ce procédé procure en effet des qualités de bord relativement médiocres à ces petites échelles.

L'invention a donc pour but la mise à disposition de vitrages fonctionnels laissant passer les radiofréquences. On entend ici par vitrage fonctionnel un
15 vitrage antenne, chauffant, à contrôle thermique, ou similaire, un vitrage à couche(s) électroconductrices ou non, ainsi que tous les autres vitrages mentionnés précédemment. Les radiofréquences sont des ondes électromagnétiques hautes fréquences, aux alentours du GHz, et trouvent des applications dans les transmissions radio (GSM, satellite, radar...), la
20 communication (par exemple 2G/3G/4G).

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de dépôt sur un substrat verrier d'une couche ou d'un empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s), caractérisé en ce qu'il comprend les étapes
25 consistant à

- déposer sur le substrat une composition liquide précurseur d'une résine photosensible essentiellement organique réticulable par laser, à
- réticuler la résine de manière localisée au moyen d'un laser,
- éliminer la composition liquide non réticulée,
- 30 - déposer sur le substrat ainsi revêtu une couche ou un empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s), puis
- soumettre l'ensemble à un traitement thermique de manière à effectuer la combustion de la résine solide réticulée, compléter l'élimination de celle-ci et de la couche ou l'empilement de couches essentiellement minérale(s)

fonctionnelle(s) qui la recouvre par action mécanique telle qu'essuyage au chiffon et/ou souffle gazeux et/ou lavage, le traitement thermique n'étant pas nécessaire si la largeur du motif de résine solide réticulée est au plus égale à 40 μm , de manière à obtenir la couche ou l'empilement de couches
5 essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s) selon un motif correspondant au négatif de celui réalisé avec la résine solide réticulée.

La réticulation de la résine par laser permet de la durcir selon une ligne extrêmement fine, de largeur de l'ordre de quelques dizaines de microns voire moins, en général comprise entre 5 et 100 μm . Dans le cas de lignes de 40 μm
10 de largeur au plus, un traitement thermique n'est pas nécessaire, la ligne de résine organique et la couche ou l'empilement magnétron qui la recouvre peuvent être éliminés uniquement par des techniques d'essuyage, souffle gazeux, lavage... Cependant, un traitement thermique peut être effectué dans ce cas également, en particulier en vue de conférer au substrat verrier des
15 propriétés mécaniques améliorées.

La technique selon l'invention procure une excellente qualité du substrat et surtout des bords de zones non revêtues par le revêtement organique et recouvertes de la ou des couches minérale(s) (netteté, résolution).

Le procédé permet de réaliser sur ligne de production industrielle, sur un
20 substrat de grande surface, un motif de revêtement essentiellement organique. Le temps de cycle réduit permet de valider le caractère applicable industriellement.

Selon des caractéristiques préférées du procédé de l'invention :

- 25
- le dépôt de la composition liquide précurseur d'une résine photosensible est effectué au moyen d'une barre de Mayer, d'un tire-film, d'une tournette, par immersion ou similaire ;
 - la composition liquide précurseur d'une résine photosensible est du type utilisable pour la photolithographie, notamment dans le domaine
30 de la microélectronique, et comprend une résine époxy dans un solvant comme la cyclopentanone, un monomère et/ou oligomère acrylate, époxyacrylate, polyester acrylate, polyuréthane acrylate, composition polyvinylpyrrolidone + EDTA, polyamide, polyvinylbutyral, résine photosensible positive de type diazonaphtoquinone-novolacque,

tout matériau organique réticulable sous rayonnement ultraviolet, infrarouge ou visible, seul(e) ou en mélange de plusieurs d'entre eux (elles) ;

- 5 - la composition liquide précurseur d'une résine photosensible est déposée sur le substrat en une épaisseur comprise entre 1 et 40 μm ; dans le cadre de l'invention, celle-ci peut être considérée comme approximativement équivalente à l'épaisseur de la résine solide après réticulation ; cette épaisseur doit être suffisante pour garantir l'élimination de la couche ou l'empilement magnétron conformément à des bords nets, suffisamment résolus ;
- 10 - le motif de résine solide réticulée comprend des lignes de largeurs comprises entre 5 et 20 μm ; en-dessous de 5 μm , la perte du signal d'ondes électromagnétiques est trop importante pour atteindre le but de l'invention ; au-dessus de 20 μm , notamment à partir de 30, la
- 15 ligne d'ablation de la couche ou de l'empilement magnétron commence à être visible, même difficilement, selon les conditions de lumière, contraste ;
- 20 - pour éliminer la composition liquide non réticulée, on immerge le substrat revêtu dans un bon solvant de la composition liquide non réticulée, puis on l'en extrait, puis du bon solvant est projeté délicatement sur le substrat, puis on lave la surface du substrat en projetant délicatement un solvant tel que l'isopropanol pour en éliminer le bon solvant et au voisinage du motif de résine solide réticulée, puis le substrat et le motif de résine solide réticulée sont
- 25 séchés avec un flux de gaz tel qu'azote ou air ;
- 30 - la couche ou l'empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s) est formé(e) par un procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) sous vide tel que pulvérisation cathodique notamment assistée par magnétron, évaporation ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ou par voie liquide ;

- la couche ou l'empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s) est constitué(e) d'Ag, oxyde conducteur transparent (TCO) tel qu'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), oxyde d'indium dopé au zinc (IZO), ZnO :Al, Ga, stannate de cadmium, Al, Nb, Cu, Au, composé de Si et N tel que Si_3N_4 , empilement diélectrique afférent, seul ou en combinaison de plusieurs d'entre eux ;
- l'épaisseur de la couche ou l'empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s) est au moins dix fois inférieure à celle du motif de résine solide réticulée, et est notamment au plus égale à 300, de préférence 200 et tout particulièrement 150 nm ; cela permet d'en éliminer la fraction recouvrant la résine solide réticulée selon des bords nets, comme déjà mentionné ci-dessus.

Le verre ne pouvant plus être coupé une fois trempé, il peut être, dans certaines applications, par exemple bâtiment, stocké puis découpé, démargé etc... avant trempe. Ce vitrage pourra être vendu comme tel, principalement dans ce cas avec le motif de résine solide réticulée et la couche ou l'empilement magnétron, éliminés ensuite à la trempe chez un transformateur, conformément au procédé de l'invention.

De préférence, le traitement thermique fait partie d'une trempe thermique du substrat verrier. Lors de la trempe, la résine disparaît par combustion et élimine de fait la couche ou l'empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s), éventuellement conductrice(s) aux endroits des motifs de résine, ce qui provoque la gravure sélective recherchée.

Dans une réalisation particulière, le traitement thermique fait partie d'un bombage du substrat verrier, notamment d'un bombage par pressage. Dans ce cas, un traitement thermique préliminaire provoque la combustion de la résine, puis on élimine par tout moyen approprié d'éventuels résidus pulvérulents de combustion de la résine ainsi que la fraction de la couche ou l'empilement magnétron recouvrant le motif de résine réticulée, préalablement à l'entrée en contact des outils de pressage avec le substrat verrier.

Selon une variante du procédé, après le dépôt de la couche ou l'empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s), on dépose à nouveau au moins une séquence résine photosensible essentiellement organique – couche ou empilement de couches

5 essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s). Ce dépôt est de préférence effectué avant le traitement thermique pour la combustion de la résine essentiellement organique la plus proche du substrat, et un traitement thermique ultérieur produira la combustion de plusieurs résines essentiellement

10 organiques superposées ainsi que l'élimination subséquente de plusieurs couches ou empilements de couches essentiellement minérales fonctionnelles les recouvrant. Cependant le dépôt de séquences résine essentiellement organique – couche ou empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s), à partir de la deuxième séquence, après le traitement thermique de combustion de la première résine essentiellement organique et

15 essuyage ou élimination par souffle gazeux de ses résidus organiques et des résidus minéraux les recouvrant, fait également partie de l'invention.

Le substrat verrier obtenu par le procédé de l'invention est également susceptible d'être intégré dans un vitrage feuilleté ou autre produit composite

20 feuilleté, et/ou dans un vitrage multiple.

D'autres objets de l'invention consistent en

- un substrat verrier revêtu d'au moins une séquence constituée
 - d'une résine photosensible essentiellement organique solide réticulée,
 - 25 sur une partie mais non la totalité de sa surface, conformément à un motif comprenant des lignes de largeurs comprises entre 5 et 100 μm et de hauteurs comprises entre 1 et 40 μm ,
 - recouverte d'une couche ou d'un empilement de couches
 - essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s) d'épaisseurs au plus
 - 30 égales à 300 nm, et qui s'étend sensiblement sur toute la surface du substrat ;
- l'application d'un vitrage à couche ou empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s), obtenu par un procédé tel que décrit précédemment, comme vitrage fonctionnel présentant une atténuation

diminuée de la transmission des ondes de fréquences comprises entre 0,4 et 5 GHz; il peut s'agir d'un vitrage de contrôle thermique ou chauffant et transparent (applications automobile, transport et bâtiment), d'un vitrage chauffant à résistance par carré adaptée (automobile, transport et bâtiment),
5 d'un vitrage électroconducteur déjà structuré en antenne (automobile et transport), d'un vitrage de contrôle solaire de sélectivité constante au moins égale à 1,6 et de très haute transmission lumineuse TL, d'un vitrage à masquage à bas coût (alternative au démarginage à la meule), d'un vitrage de type Day Lighting avec TL modulée suivant la hauteur, d'un vitrage à
10 indice négatif dans le domaine des micro-ondes (GHz) pour application antiradar, GSM...., d'un vitrage de grande taille comme substrat avec des électrodes structurées.

L'invention sera mieux comprise à la lumière de l'exemple suivant.

15

Exemple 1

Sur un substrat de 15 cm X 15 cm de verre, de 4 mm d'épaisseur, commercialisé par la Société Saint-Gobain Glass sous la marque enregistrée Planiclear®, on applique par spin-coating (tournette) une épaisseur uniforme
20 d'une composition liquide précurseur d'une résine photosensible organique, commercialisée par la Société MicroChem Corp sous la marque enregistrée MicroChem® SU-8 2015.

Cette composition liquide contient en pourcentages massiques :

- 25
- résine époxy (CAS N° 28906-96-9) : 3-75 %
 - cyclopentanone (CAS N°120-92-3) : 23-96 %
 - sel d'hexafluoroantimonate (CAS N°71449-78-0) : 0,3-5 %
 - carbonate de propylène (CAS N°108-32-7) : 0,3-5 %
 - sel de triarylsulfonium (CAS N° 89452-37-9) : 0,3-5 %.

30 A une vitesse de rotation de spin-coating de 2000 tour/min, on dépose une épaisseur liquide régulière de 21 µm. On utilise un appareil spin-coater de marque enregistrée Semiconductor Production Systems Europe® (SPS), commercialisé sous la référence SPIN150.

On réticule localement la résine au moyen d'un laser commercialisé sous la marque enregistrée Trumpf®, modèle TruMark Station 5000. Le laser est utilisé à une puissance de 100 %, une focale de 4,3 mm, une vitesse de 1000 mm/s et une fréquence de 70 000 Hz.

5 Le substrat, le motif de résine solide réticulée et la résine liquide non réticulée sont placés une minute dans un bain de bon solvant de la résine non réticulée. Il s'agit, en pourcentage massique, de

- plus de 99,5 % d'acétate de 1-méthoxy-2-propanol (CAS N° 108-65-6), et de
- 10 - moins de 0,5 % d'acétate de 2-méthoxy-1-propanol (CAS N° 70657-70-4).

Le substrat, le motif de résine solide réticulée et la résine liquide non réticulée sont ensuite retirés du bain, puis du bon solvant est délicatement projeté au moyen d'une pipette afin de compléter le lavage (retrait) de la résine
15 liquide non réticulée. Le bon solvant est lavé de la surface du substrat et du motif de résine solide réticulée avec de l'isopropanol au moyen d'une pipette. Enfin, le substrat + le motif de résine solide réticulée sont séchés avec un flux d'azote.

Les lignes du motif de résine solide réticulée ont une largeur de
20 30+/-2 µm, et une hauteur de 20+/-5 µm. Le motif de résine réticulée est un réseau à mailles carrées de 3 mm de côté (distance entre les milieux de deux lignes parallèles consécutives).

Un empilement de couches minces est déposé de manière conforme par
25 pulvérisation cathodique assistée par magnétron sur le système verre + motif de résine solide réticulée. Cet empilement de couches minces a la constitution suivante, dans laquelle les épaisseurs sont en nm : Si₃N₄ 20 / SnZnO 6 / ZnO 7 / NiCr 0,5 / Ag 9 / NiCr 0,5 / ZnO 5 / Si₃N₄ 40 / SnZnO 30 / ZnO 5 / NiCr 0,5 / Ag 14 / NiCr 0,5 / ZnO 5 / Si₃N₄ 28. Les couches de ZnO sont non poreuses.
30 Cet empilement à fonction de contrôle thermique est trempable.

Le substrat en verre, le motif de résine solide réticulée et l'empilement de couches minérales sont trempés dans un four de recuit thermique commercialisé sous la marque enregistrée Nabertherm® (modèle N41/H), à

650°C pendant 10 minutes, afin de donner au substrat et son empilement de couches minérales leurs propriétés mécaniques finales. La trempe permet également de retirer partiellement le motif de résine solide réticulée, décollant ainsi les couches minérales qui le recouvrent. Il convient d'appliquer une action

5 mécanique afin de retirer complètement les résidus de résine ; à cet effet, cette action mécanique est suffisante en l'absence du traitement thermique car les lignes du motif de résine solide réticulée ont une largeur inférieure à 40 µm.

Le produit final présente l'empilement de couches minces décrit ci-dessus, structuré selon un motif correspondant au négatif de celui réalisé avec

10 la résine.

On mesure la transmission d'ondes électromagnétiques à travers ce vitrage et à travers un vitrage de comparaison ne se différenciant de celui de l'invention que par la présence de l'empilement de couches minérales magnétron sur toute sa surface.

15 Pour des fréquences de 0,9, respectivement 2,4, respectivement 5 GHz, l'atténuation de transmission du vitrage de l'invention, comportant l'empilement magnétron sauf selon un motif en grille de 3 mm X 3 mm, largeur de ligne de 30 µm, est de -9, respectivement -19, respectivement -25 dB. Pour le vitrage comparatif sans motif en grille démunie de l'empilement magnétron, elle est de -

20 25, respectivement -40, respectivement -54 dB.

Ainsi l'invention met-elle à disposition un vitrage fonctionnel présentant une atténuation diminuée de la transmission des ondes de fréquences comprises entre 0,4 et 5 GHz.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de dépôt sur un substrat verrier d'une couche ou d'un empilement
5 de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s), caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à
- déposer sur le substrat une composition liquide précurseur d'une résine photosensible essentiellement organique réticulable par laser, à
 - réticuler la résine de manière localisée au moyen d'un laser,
 - 10 - éliminer la composition liquide non réticulée,
 - déposer sur le substrat ainsi revêtu une couche ou un empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s), puis
 - soumettre l'ensemble à un traitement thermique de manière à effectuer la combustion de la résine solide réticulée, compléter l'élimination de
 - 15 celle-ci et de la couche ou l'empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s) qui la recouvre par action mécanique telle qu'essuyage au chiffon et/ou souffle gazeux et/ou lavage, le traitement thermique n'étant pas nécessaire si la largeur du motif de résine solide réticulée est au plus égale à 40 μm ,
 - 20 de manière à obtenir la couche ou l'empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s) selon un motif correspondant au négatif de celui réalisé avec la résine solide réticulée.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dépôt de la
25 composition liquide précurseur d'une résine photosensible est effectué au moyen d'une barre de Mayer, d'un tire-film, d'une tournette, par immersion ou similaire.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la composition
30 liquide précurseur d'une résine photosensible est du type utilisable pour la photolithographie, notamment dans le domaine de la microélectronique, et comprend une résine époxy dans un solvant comme la cyclopentanone, un monomère et/ou oligomère acrylate, époxyacrylate, polyester acrylate, polyuréthane acrylate, composition polyvinylpyrrolidone + EDTA, polyamide,

polyvinylbutyral, résine photosensible positive de type diazonaphtoquinone-novolaque, tout matériau organique réticulable sous rayonnement ultraviolet, infrarouge ou visible, seul(e) ou en mélange de plusieurs d'entre eux (elles).

- 5 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition liquide précurseur d'une résine photosensible est déposée sur le substrat en une épaisseur comprise entre 1 et 40 μm .
- 10 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le motif de résine solide réticulée comprend des lignes de largeurs comprises entre 5 et 20 μm .
- 15 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que pour éliminer la composition liquide non réticulée, on immerge le substrat revêtu dans un bon solvant de la composition liquide non réticulée, puis on l'en extrait, puis du bon solvant est projeté délicatement sur le substrat, puis on lave la surface du substrat en projetant délicatement un solvant tel que l'isopropanol pour en éliminer le bon solvant et au voisinage du motif de résine solide réticulée, puis le substrat et le motif de résine solide réticulée sont séchés avec
20 un flux de gaz tel qu'azote ou air.
- 25 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche ou l'empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s) est formé(e) par un procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) sous vide tel que pulvérisation cathodique notamment assistée par magnétron, évaporation ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ou par voie liquide.
- 30 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la couche ou l'empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s) est constitué(e) d'Ag, oxyde conducteur transparent (TCO) tel qu'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), oxyde d'indium dopé au zinc (IZO), ZnO :Al, Ga, stannate

de cadmium, Al, Nb, Cu, Au, composé de Si et N tel que Si_3N_4 , empilement diélectrique afférent, seul ou en combinaison de plusieurs d'entre eux.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche ou l'empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s) est au moins dix fois inférieure à celle du motif de résine solide réticulée, et est notamment au plus égale à 300, de préférence 200 et tout particulièrement 150 nm.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le traitement thermique fait partie d'une trempe thermique du substrat verrier.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le traitement thermique fait partie d'un bombage du substrat verrier.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le bombage est effectué par pressage.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'après le dépôt de la couche ou l'empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s), on dépose à nouveau au moins une séquence résine photosensible essentiellement organique – couche ou empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s).
14. Substrat verrier revêtu d'au moins une séquence constituée
- d'une résine photosensible essentiellement organique solide réticulée, sur une partie mais non la totalité de sa surface, conformément à un motif comprenant des lignes de largeurs comprises entre 5 et 100 μm et de hauteurs comprises entre 1 et 40 μm ;
 - recouverte d'une couche ou d'un empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s) d'épaisseurs au plus égales à 300 nm, et qui s'étend sensiblement sur toute la surface du substrat.

15. Application d'un vitrage à couche ou empilement de couches essentiellement minérale(s) fonctionnelle(s), obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 13, comme vitrage fonctionnel présentant une atténuation diminuée de la transmission des ondes de fréquences comprises
- 5 entre 0,4 et 5 GHz.