

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 479 181

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 06973

(54) Vitrage à spectres de transmission et de réflexion sélectifs.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 03 C 17/36; G 02 B 5/20.

(22) Date de dépôt 28 mars 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 2-10-1981.

(71) Déposant : Société anonyme dite : SAINT-GOBAIN VITRAGE, résidant en France.

(72) Invention de : Sabatino Cohen.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Brot,
83, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

- 1 -

L'invention concerne un vitrage à spectres de transmission et de réflexion sélectifs.

On a déjà proposé, dans la technique, des vitrages semi-réfléchissants, qui, dans le spectre visible, ne 5 transmettent qu'une fraction du rayonnement lumineux et en réfléchissent une autre partie.

Ces vitrages sont utilisés dans les immeubles modernes pour lutter en été contre un ensoleillement excessif.

Il existe de nombreux vitrages de ce type. On peut 10 les réaliser, par exemple, en déposant sur un substrat transparent (verre ou autre) trois couches successives à base de métal.

- la première, ou couche d'ancrage, en un diélectrique, est déposée directement sur le substrat ; elle peut être 15 constituée, par exemple, d'un alliage nickel-chrome ;

- la seconde, qui confère à l'ensemble les propriétés semi-réfléchissantes recherchées, est généralement constituée d'un métal précieux (or), semi-précieux (argent) ou même usuel (cuivre) ;

20 - la troisième couche, ou couche superficielle, est également en un diélectrique ; elle a une double fonction : améliorer les qualités optiques de l'ensemble et protéger la couche semi-réfléchissante de l'atmosphère ambiante ; cette troisième couche est constituée par exemple de 25 sulfure de zinc.

De tels vitrages peuvent être réalisés par des moyens connus, par exemple évaporation thermique sous vide, et ils sont d'un usage courant.

L'invention vise à proposer un vitrage dont les spectres 30 de transmission ou de réflexion, bien que sélectifs, ne soient pas limités aux longueurs d'ondes visibles, mais s'étendent à l'infra-rouge. En outre, l'invention a pour but d'offrir la possibilité de réaliser un vitrage dont la transparence aux radiations visibles soit excellente 35 et dont la réflexion, dans l'infra-rouge thermique, soit aussi élevée que possible, afin de limiter les pertes

d'énergie.

Un autre but de l'invention est de proposer un vitrage dont le spectre de réflexion, plus large que le spectre solaire, puisse être modifié et réglé en jouant sur la 5 composition et l'épaisseur des couches dont est revêtu le substrat transparent.

A cet effet, l'invention a pour objet un vitrage à spectres de transmission et de réflexion sélectifs, comprenant un substrat transparent revêtu d'au moins une couche 10 réfléchissante d'un métal ou d'un alliage, ce vitrage étant caractérisé en ce que la couche réfléchissante est revêtue d'une couche d'un oxyde mixte de cadmium et d'étain.

La Demandereuse a, en effet, établi que des oxydes mixtes de cadmium et d'étain, ne présentant pas nécessairement 15 des propriétés intéressantes de réflexion dans l'infra-rouge thermique, permettant d'obtenir, en association avec des couches métalliques, des vitrages à spectres de transmission et de réflexion sélectifs.

Il avait certes été déjà proposé, dans la technique 20 antérieure, de revêtir des substrats transparents avec du stannate de cadmium (Cd_2SnO_4), en se limitant avec précision au stannate proprement dit, c'est-à-dire à un rapport atomique $\frac{Cd}{Sn}$ égal à 2, ce qui impliquait des processus précis et complexes de dépôt de ce composé.

25 La Demandereuse a constaté, avec surprise, qu'il est possible de réaliser les vitrages conformes à l'invention en faisant varier dans de larges proportions les teneurs de cadmium et d'étain de l'oxyde mixte utilisé et qu'en modifiant le rapport atomique $\frac{Cd}{Sn}$, il est possible de faire 30 varier l'indice de réfraction des couches déposées sur le vitrage. Dans le cadre de l'invention, il est possible de faire varier ce rapport entre 1 et 3.

La Demandereuse a également établi qu'il est possible de diminuer dans des proportions notables l'épaisseur de 35 la couche réfléchissante, ce qui représente un gain appréciable, lorsque l'on réalise cette couche en or ou en

- 3 -

argent. En effet, sans altérer les propriétés réfléchissantes de ces métaux, il est possible, conformément à l'invention, de les déposer en une épaisseur inférieure à 100 Å, alors que, dans la technique des vitrages semi-réfléchissants, on 5 utilise habituellement des couches d'épaisseur très largement supérieure à 100 Å.

La couche superficielle d'oxyde mixte de cadmium et d'étain aura, elle, une épaisseur pouvant aller jusqu'à quelques centaines d'Angströms et, en tout état de cause, 10 inférieure à environ 600 Å.

La couche réfléchissante des vitrages conformes à l'invention pourra être déposée soit directement sur le substrat transparent, soit, de façon connue en soi, sur une couche d'ancrage. La Demanderesse a toutefois établi 15 que l'on peut utiliser avantageusement une couche d'ancrage en oxyde mixte de cadmium et d'étain et, de préférence, en un oxyde identique à celui dont est constituée la couche superficielle. Il est ainsi possible de déposer la couche d'ancrage et la couche superficielle dans une même enceinte, 20 en utilisant le même processus et le même appareillage.

L'épaisseur de cette couche d'ancrage pourra être extrêmement faible (quelques dizaines d'Angströms), dans le cas de vitrages très transparents, ce qui n'est pas avantageux avec les métaux ou alliages généralement utilisés pour les 25 couches d'ancrage. Elle pourra atteindre des épaisseurs plus importantes pour la réalisation de vitrages chauffants (quelques centaines d'Angströms).

Les couches métalliques du vitrage conforme à l'invention, notamment celle ou celles d'oxyde mixte de cadmium 30 et d'étain, peuvent être déposées par des procédés connus, notamment par évaporation thermique ou par pulvérisation cathodique, en diode continue, en radiofréquence ou à magnétron, le substrat et la source pouvant être immobiles ou en mouvement relatif.

35 Les exemples qui suivent illustrent l'invention. Ils n'ont naturellement aucun caractère limitatif.

- 4 -

Dans ces exemples, on se réfèrera aux dessins annexés. Sur ces dessins, les figures 1 à 10 représentent les spectres de transmission (T) et de réflexion (R du côté de la couche d'oxyde mixte de cadmium et d'étain et R' du côté du substrat), exprimés en % du rayonnement incident, en fonction de la longueur d'onde λ , exprimée en microns, pour chacun des vitrages élaborés comme décrit respectivement dans les exemples 1 à 10.

Exemple 1

10 Dans une installation de pulvérisation cathodique comportant une cible circulaire d'or et une cible en alliage cadmium-étain (rapport atomique $\frac{\text{Cd}}{\text{Sn}} = 2$), on commence par déposer sur un substrat en verre du type "float", d'épaisseur 4 mm, une première couche d'oxyde mixte de cadmium et 15 d'étain, par pulvérisation cathodique réactive, dans un mélange argon-oxygène à 20 % en volume d'oxygène, sous une pression de 40 millibars et avec une tension de -930 V, pendant 30 secondes.

Cette première couche a une épaisseur de l'ordre de 20 20 \AA .

On dépose ensuite une couche d'or, sous atmosphère d'argon, avec une pression de 50 millibars et sous une tension de -2150 V. La durée de ce dépôt est de 8 secondes.

Cette seconde couche a une épaisseur d'environ 70 \AA .

25 On dépose enfin une troisième couche constituée d'oxyde mixte de cadmium et d'étain, dans un mélange argon-oxygène à 20 % en volume d'oxygène, la pression étant de 40 millibars, sous une tension de -2050 V, appliquée pendant 125 secondes.

30 Cette troisième couche a une épaisseur d'environ 300 \AA .

La figure 1 représente le spectre T de transmission et les spectres de réflexion, respectivement R du côté de la couche et R' du côté du substrat, du vitrage résultant.

35 Le vitrage ainsi réalisé présente une bonne réflexion

- 5 -

dans l'infra-rouge et une transparence élevée, qui dépasse 78 %, pour le spectre visible.

Exemple 2

On remplace la cible d'or de l'Exemple 1 par une 5 cible en argent. Sur un support constitué par du verre float d'une épaisseur de 4 mm, on dépose successivement :

- une couche d'oxyde mixte cadmium-étain d'une épaisseur de l'ordre de 20 Å, dans un mélange argon (90 % en volume)-oxygène (10 %), à une pression de 40 millibars,

10 la cible d'alliage cadmium-étain étant portée à une tension de -1020 V, pendant 120 secondes ;

- une couche d'argent d'une épaisseur d'environ 100 Å, sous atmosphère d'argon, sous une pression de 40 millibars, la cible d'argent étant portée à -2380 V, pendant 11 secondes ;

15 - enfin, à nouveau, une couche d'oxyde mixte cadmium-étain, d'une épaisseur d'environ 200 Å, sous argon (90 %)-oxygène (10 %), à une pression de 40 millibars, la cible de cadmium-étain étant portée à -3300 V, pendant 24 secondes.

20 La figure 2 représente les spectres de transmission T et de réflexion R et R' du vitrage obtenu. Elle montre qu'un bon pouvoir réflecteur dans l'infra-rouge se trouve associé à une transmission lumineuse particulièrement élevée, puisqu'elle dépasse 84 % .

Exemple 3

Dans cet exemple, on utilise deux cathodes rectangulaires du type magnétron, pour réaliser des dépôts successifs sur un substrat de verre du type "float", d'une 30 épaisseur de 4 mm, en mouvement par rapport aux cibles.

L'une des cibles est constituée par un alliage cadmium-étain (rapport atomique $\frac{Cd}{Sn} = 3$) et l'autre par de l'argent. Un premier passage devant la cible d'alliage cadmium-étain permet d'obtenir une première couche d'oxyde mixte cadmium-étain, dans un mélange argon (80 % en volume)-oxygène 35 (20 %) à une pression de 6 millibars, sous une tension de

- 6 -

cathode de -250 V, avec une vitesse de défilement du substrat de 10 m/h.

La couche suivante est obtenue en faisant défiler le substrat devant la cible d'argent, sous atmosphère d'argon (pression 6 millibars), à une vitesse de 25 m/h, la tension de cathode étant de -185 V.

La dernière couche est à nouveau constituée par un oxyde mixte de cadmium-étain, comme pour le premier dépôt, en appliquant toutefois à la cathode une tension de -285 V, la vitesse de défilement du verre étant de 22 m/h.

Les différentes couches ont une épaisseur comparable à celles des exemples précédentes.

La figure 3 donne les caractéristiques du verre revêtu de ces trois couches. Les performances dans l'infra-rouge sont bonnes et la transmission lumineuse dépasse 83 % .

Exemple 4

On utilise la même configuration que dans l'Exemple 2, en remplaçant la cible d'alliage étain-cadmium avec $\frac{Cd}{Sn} = 2$ par une cible d'alliage étain-cadmium avec $\frac{Cd}{Sn} = 3$.

Sur un support en verre du type "float", muni de deux bandes conductrices en laque d'argent, on dépose successivement :

- une couche d'oxyde mixte cadmium-étain d'une épaisseur de l'ordre de 500 Å, dans un mélange argon (95 % en volume)-oxygène (5 %), sous une pression de 40 millibars, en appliquant une tension de -2320 V sur la cathode pendant 102 secondes ;

- une couche d'argent d'une épaisseur de l'ordre 160 Å sous atmosphère d'argon, sous une pression de 40 millibars, avec une tension de cathode de -2380 V, pendant 18 secondes ;

- enfin, une couche d'oxyde mixte cadmium-étain semblable à la première couche, d'épaisseur identique à celle-ci.

Le support en verre ainsi revêtu est muni de contacts électriques avant d'être assemblé avec une deuxième feuille

- 7 -

de verre identique à la première, à l'aide d'une feuille de polyvinylbutyral d'une épaisseur de 0,76 mm, pour réaliser un vitrage chauffant dont les couches métalliques sont disposées à l'intérieur.

5 La figure 4 illustre les caractéristiques optiques du vitrage obtenu. La résistance électrique des couches déposées est d'environ 5 ohms par carré.

Exemple 5

On utilise l'appareillage de l'Exemple 1, en remplaçant 10 la cible d'or par une cible en cuivre. On dépose sur un verre d'épaisseur 4 mm, une couche de cuivre sous atmosphère d'argon (7 millibars), en appliquant à la cathode une puissance de 200 W en radiofréquence pendant 10 secondes. La couche obtenue a une épaisseur de l'ordre 15 d'un centimètre d'Angströms. On dépose ensuite une couche d'environ 300 Å d'oxyde mixte cadmium-étain, dans un mélange d'argon (90 % en volume) et d'oxygène (10 %) sous une pression de 40 millibars, avec une tension de cathode de -2200 V, appliquée pendant 105 secondes.

20 La figure 5 donne les caractéristiques optiques du vitrage obtenu. Ce vitrage associe une bonne transparence à des caractéristiques de protection contre un ensoleillement excessif.

Exemple 6

25 La cible de cuivre de l'appareillage de l'Exemple 5 est remplacée par une cible en nickel-chrome et on lui applique une puissance en radiofréquence de 200 W, dans une atmosphère d'argon, sous 6 millibars, pendant 125 secondes, pour obtenir une première couche sur un substrat en verre 30 de 4 mm. Une deuxième couche est constituée par un oxyde mixte de cadmium et d'étain et est disposée à partir de la cible en alliage cadmium-étain, dans une atmosphère constituée par un mélange d'argon (90 % en volume)-oxygène (10 %) sous une pression de 40 millibars, avec une tension 35 de -1850 V, appliquée sur la cathode pendant 193 secondes. Cette seconde couche a une épaisseur de l'ordre de 500 Å.

- 8 -

La figure 6 représente les caractéristiques spectro-photométriques du verre revêtu de cette double couche. Ce type de vitrage est particulièrement bien adapté aux régions à fort ensoleillement.

5

Exemple 7

On réalise successivement, dans une première étape, par évaporation thermique sous un vide de 2.10^{-5} Torr, le dépôt d'une couche de nickel-chrome, et d'une couche d'or sur un substrat en verre de 4 mm d'épaisseur. Après le 10 premier dépôt, la transmission à 550 nm est égale à 70 % de la transmission initiale du substrat. Le dépôt d'or réduit cette transmission à 30 %. Une troisième couche d'oxyde mixte de cadmium et d'étain d'une épaisseur d'environ 500 Å est obtenue par pulvérisation cathodique réactive 15 dans une atmosphère d'argon (90 % en volume) et d'oxygène (10 %), à partir d'une cible en alliage cadmium-étain ($\frac{Cd}{Sn} = 2$), la tension de cathode étant de -2960 V et la durée du dépôt de 89 secondes.

La figure 7 représente les caractéristiques spectro-photométriques du verre revêtu de ces trois couches. Le vitrage se distingue par son apparence de miroir, quand on le regarde du côté opposé à la couche, et sa faible transmission énergétique dans le spectre solaire.

Exemple 8

25 On utilise à nouveau l'appareillage de l'Exemple 1 en déposant sur un verre identique une première couche d'oxyde mixte de cadmium et d'étain également identique, puis une couche d'or d'une épaisseur de l'ordre de 200 Å, en appliquant à la cathode correspondante une tension de 30 -2050 V pendant 38 secondes, enfin une troisième couche d'oxyde mixte de cadmium et d'étain, en appliquant pendant 90 secondes une tension de -2700 V à la cible en alliage cadmium-étain. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 500 Å.

35 La figure 8 illustre les caractéristiques spectro-photométriques du verre revêtu de cette triple couche.

- 9 -

Par comparaison avec les spectres de la figure 7, on remarque que, malgré la différence de structure des couches, ce vitrage pourra avoir des domaines d'utilisation assez voisins de ceux de l'exemple précédent.

5

Exemple 9

On renouvelle le processus de l'Exemple 7, mais dans des conditions telles que les niveaux de transmission après les dépôts de nickel-chrome et d'or sont respectivement 80 et 47 %. La troisième couche d'oxyde mixte cadmium-étain 10 est obtenue en appliquant à la cible d'alliage cadmium-étain une tension de -3080 V pendant 75 secondes.

Les caractéristiques spectrophotométriques apparaissent sur la figure 9. Ces vitrages de couleur bleue par réflexion constituent un bon compromis entre la transparence et la 15 protection contre un ensoleillement excessif.

Exemple 10

On renouvelle l'essai de l'Exemple 1, en faisant varier les tensions d'alimentation et les durées de dépôt. Pour la première couche, la tension appliquée à la cathode 20 est de -900 V, pendant une durée de 30 secondes. Pour déposer la seconde couche, on utilise une tension de cathode de -2020 V, pendant une durée de 28 secondes et, enfin, pour la troisième couche, une tension de -2650 V est appliquée pendant 83 secondes.

25 La figure 10 donne les caractéristiques optiques du verre revêtu de cette triple couche. Les domaines d'utilisation de ce vitrage seront assez voisins de ceux de l'exemple précédent, bien que la structure de l'empilement soit différente.

- 10 -

REVENDICATIONS

- 1.- Vitrage à spectres de transmission et de réflexion sélectifs, comprenant un substrat transparent revêtu d'au moins une couche réfléchissante d'un métal ou d'un alliage, 5 ce vitrage étant caractérisé en ce que la couche réfléchissante est revêtue d'une couche d'un oxyde mixte de cadmium et d'étain.
- 2.- Vitrage selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport atomique $\frac{\text{Cd}}{\text{Sn}}$ de l'oxyde mixte de cadmium 10 et d'étain est compris entre 1 et 3.
- 3.- Vitrage selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la couche superficielle d'un oxyde mixte de cadmium et d'étain a une épaisseur comprise entre environ 100 Å et environ 600 Å.
- 15 4.- Vitrage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche réfléchissante a une épaisseur comprise entre environ 50 Å et environ 300 Å.
- 5.- Vitrage selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche réfléchissante est en contact direct avec le substrat transparent.
- 20 6.- Vitrage selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche réfléchissante est portée par une couche d'ancrage.
- 7.- Vitrage selon la revendication 6, caractérisé en ce que la couche d'ancrage est constituée par un oxyde 25 mixte de cadmium et d'étain.
- 8.- Vitrage selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'oxyde mixte de cadmium et d'étain de la couche d'ancrage est le même que celui dont est constituée la 30 couche superficielle.
- 9.- Vitrage selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que la couche d'ancrage en oxyde mixte de cadmium et d'étain a une épaisseur comprise entre environ 10 Å et quelques centaines d'Angströms.

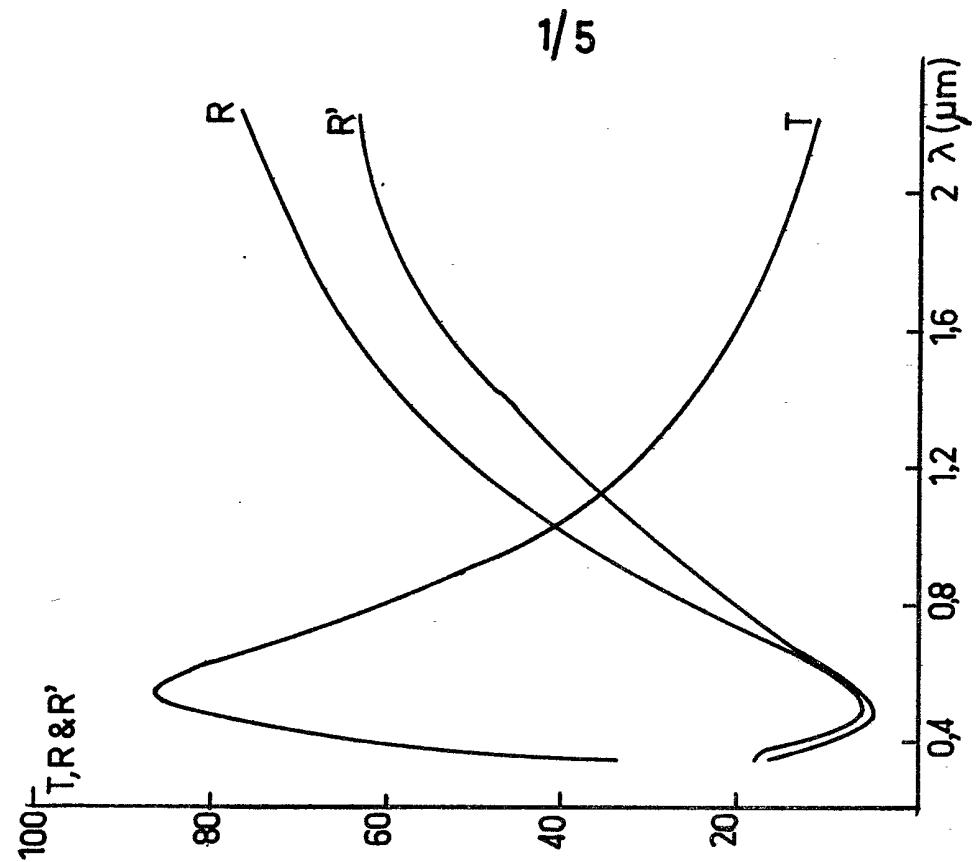


FIG.2

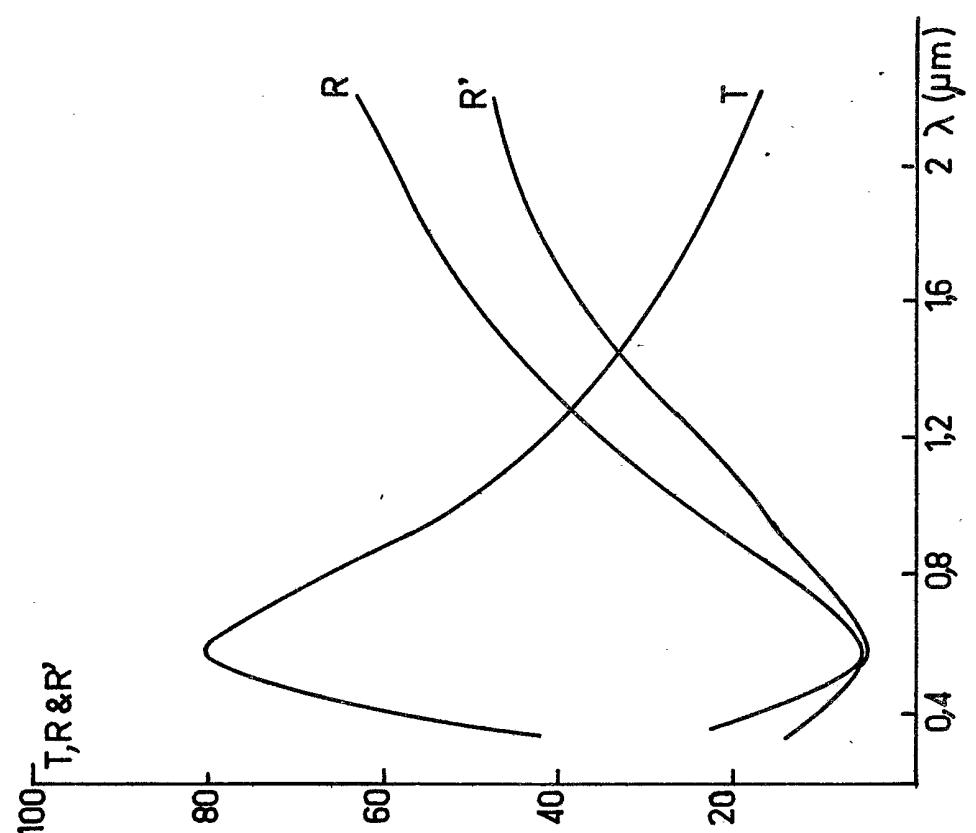


FIG.1

2/5

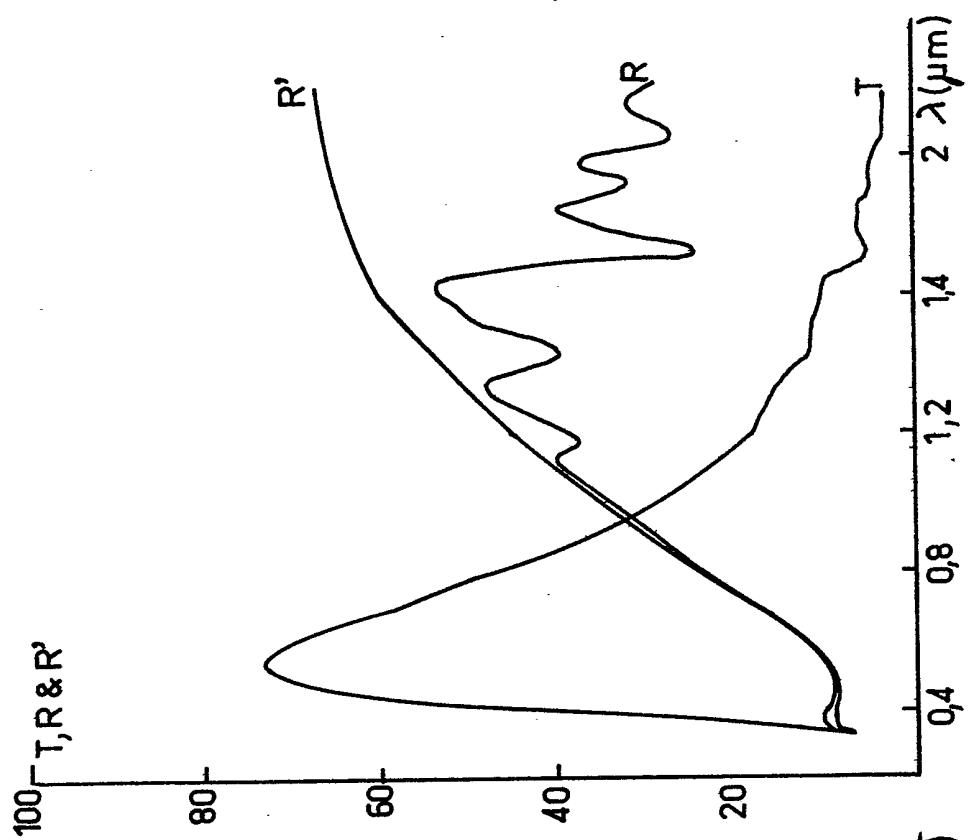


FIG.4

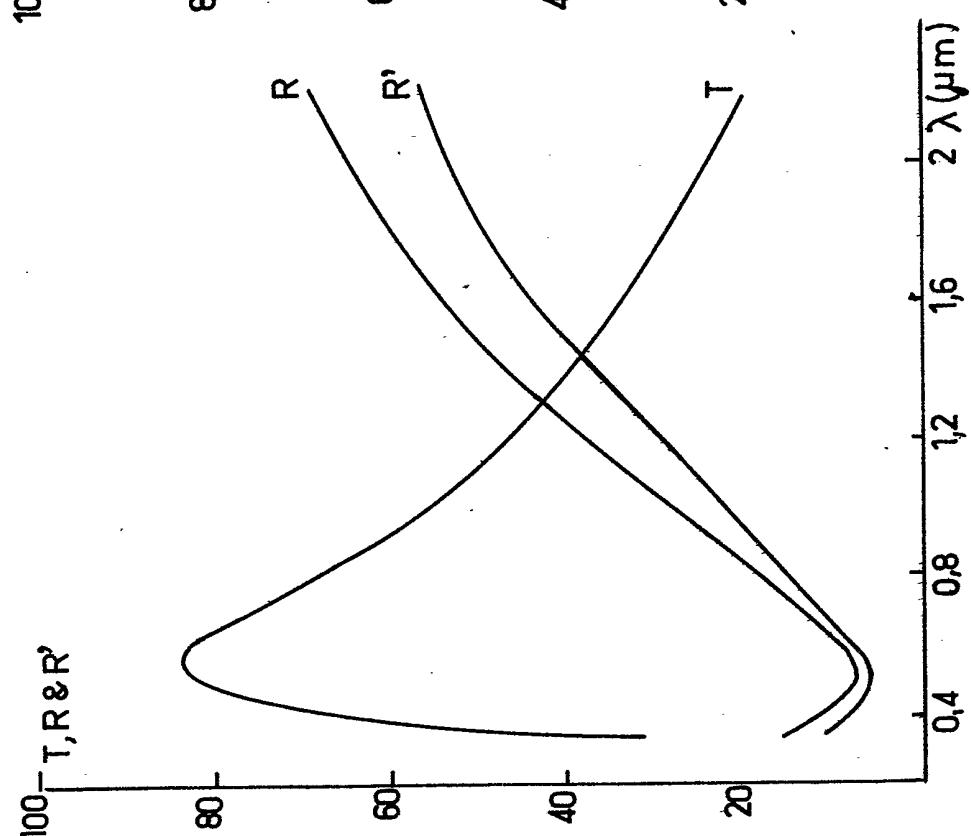


FIG.3

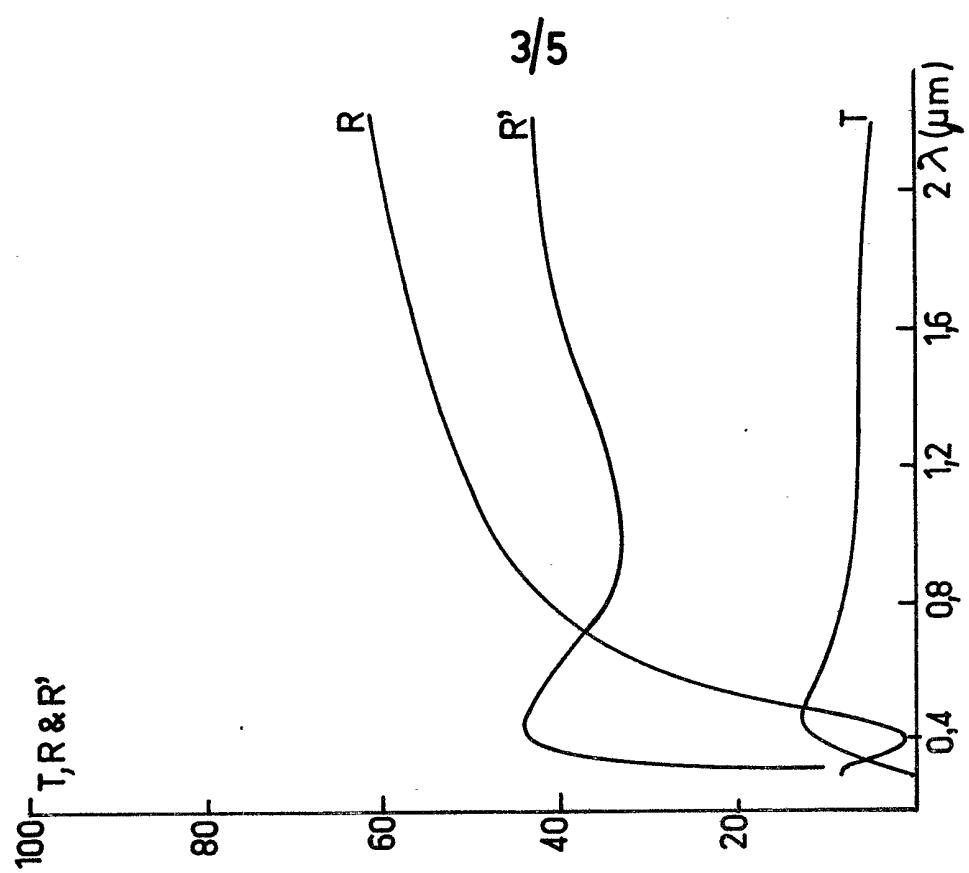


FIG.6

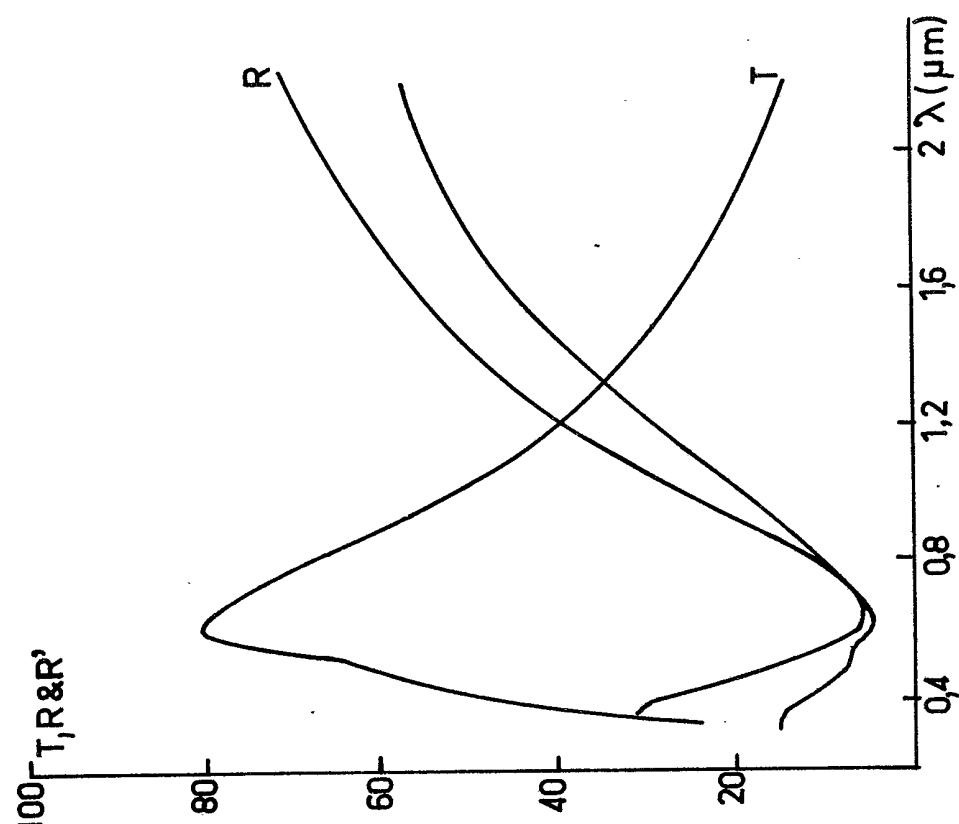


FIG.5

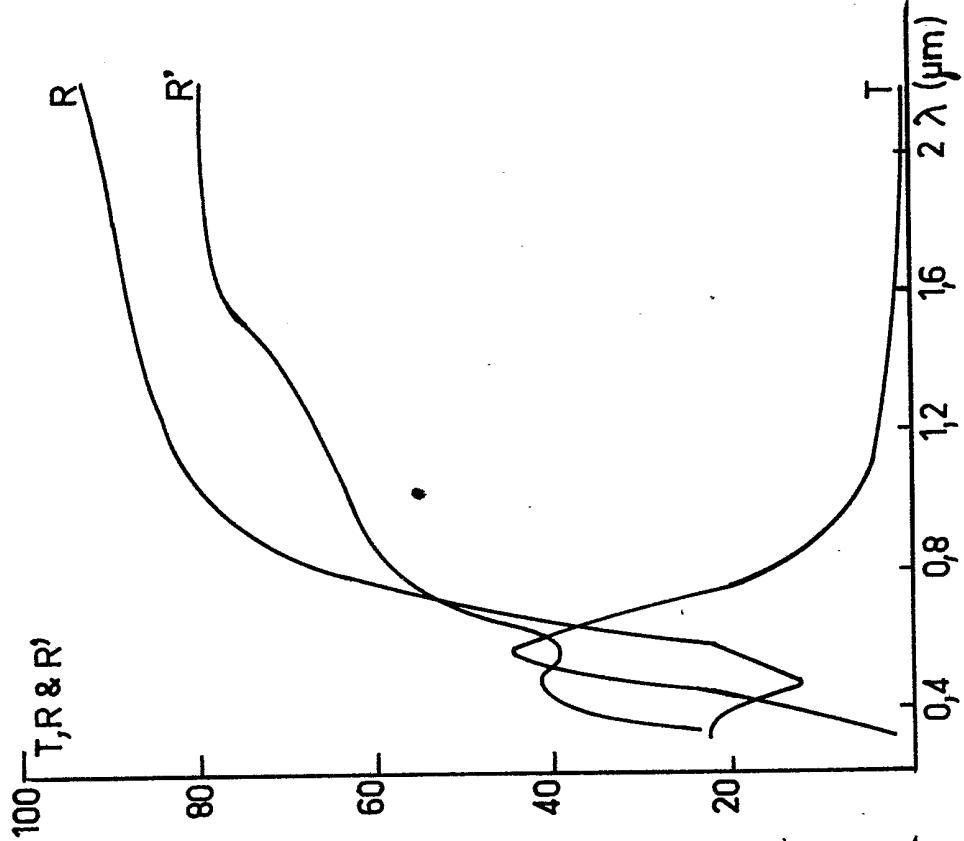
$\frac{4}{5}$ 

FIG.8

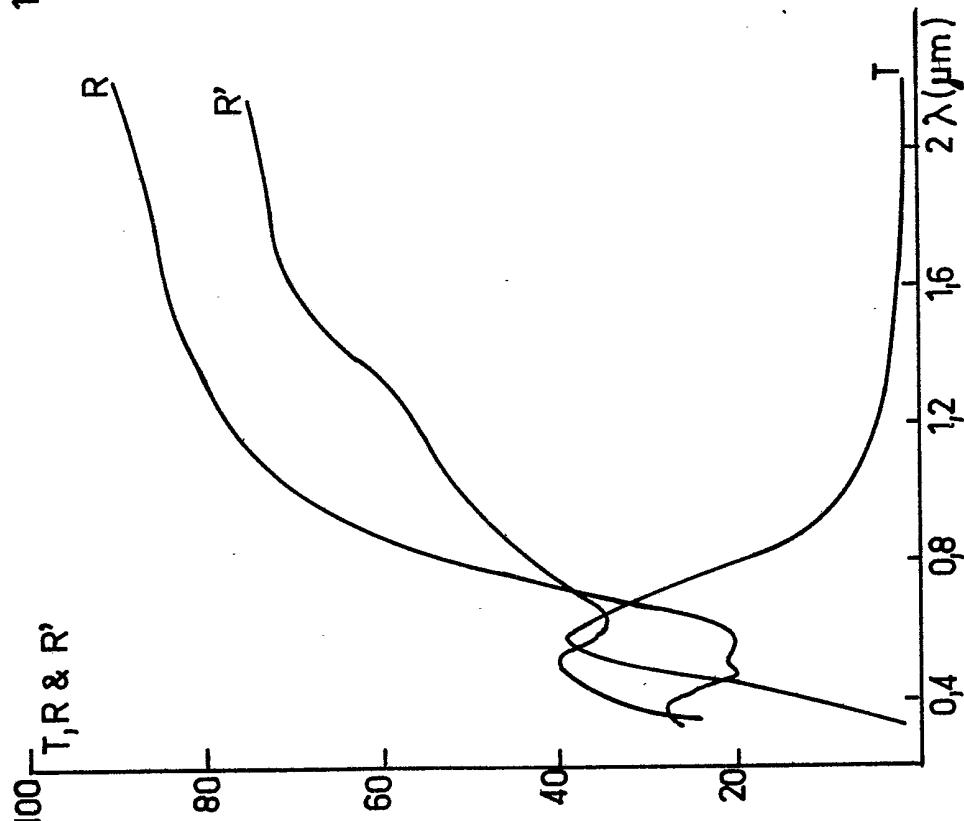


FIG.7

5/5

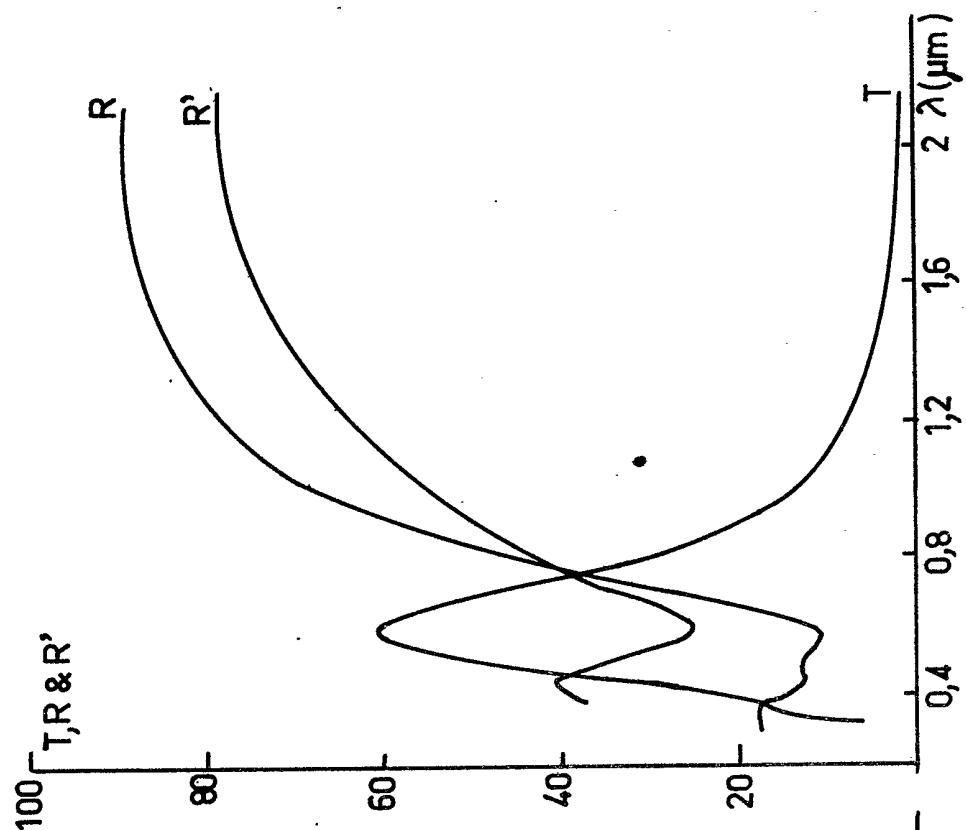


FIG.10

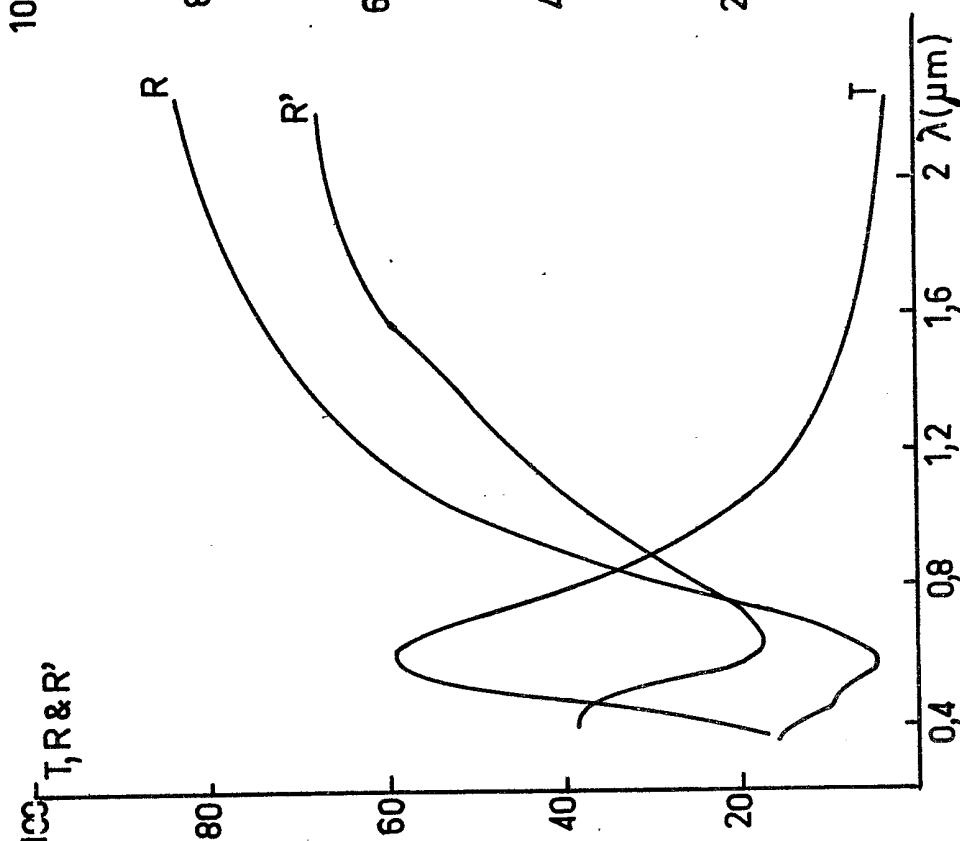


FIG.9