

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ **MATERIAU TRAITE THERMIQUEMENT A PROPRIETES MECANQUES AMELIOREES.**

②② **Date de dépôt :** 16.11.18.

③③ **Priorité :**

⑥⑥ **Références à d'autres documents nationaux
apparentés :**

☐ **Demande(s) d'extension :**

⑦① **Demandeur(s) :** SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
SA — FR.

④③ **Date de mise à la disposition du public
de la demande :** 22.05.20 Bulletin 20/21.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention :** 30.04.21 Bulletin 21/17.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② **Inventeur(s) :** GUIMARD DENIS, SKOLSKI
JOHANN et BELLEMIN JOEL.

⑦③ **Titulaire(s) :** SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE SA.

⑦④ **Mandataire(s) :** SAINT-GOBAIN RECHERCHE.



MATERIAU TRAITE THERMIQUEMENT A PROPRIETES MECANQUES AMELIOREES

L'invention concerne un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent. L'invention concerne également les vitrages comprenant ces matériaux ainsi que l'utilisation de tels matériaux pour fabriquer des vitrages d'isolation thermique et/ou de protection solaire.

Les couches métalliques fonctionnelles à base d'argent (ou couches d'argent) ont des propriétés de conduction électrique et de réflexion des rayonnements infrarouges (IR) avantageuses, d'où leur utilisation dans des vitrages dits « de contrôle solaire » visant à diminuer la quantité d'énergie solaire entrante et/ou dans des vitrages dits « bas émissifs » visant à diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur d'un bâtiment ou d'un véhicule.

Ces couches d'argent sont déposées entre des revêtements à base de matériaux diélectriques comprenant généralement plusieurs couches diélectriques (ci-après « revêtements diélectriques ») permettant d'ajuster les propriétés optiques de l'empilement. Ces couches diélectriques permettent en outre de protéger la couche d'argent des agressions chimiques ou mécaniques.

Les propriétés optiques et électriques des matériaux dépendent directement de la qualité des couches d'argent telle que leur état cristallin, leur homogénéité ainsi que de leur environnement. On entend par « environnement », la nature des couches à proximité de la couche d'argent et la rugosité de surface des interfaces avec ces couches.

Pour améliorer la qualité des couches métalliques fonctionnelles à base d'argent, il est connu d'utiliser des revêtements diélectriques comprenant des couches diélectriques à fonction stabilisante destinées à favoriser le mouillage et la nucléation de la couche d'argent. Des couches diélectriques à base d'oxyde de zinc cristallisé sont notamment utilisées à cette fin. En effet, l'oxyde de zinc déposé par le procédé de pulvérisation cathodique cristallise sans nécessiter de traitement thermique additionnel. La couche à base d'oxyde de zinc peut donc servir de couche de croissance épitaxiale pour la couche d'argent.

Dans ce même objectif, il est également connu d'utiliser des couches de blocage situées entre une couche fonctionnelle et un revêtement diélectrique dont la fonction est de protéger ces couches fonctionnelles d'une éventuelle dégradation lors du dépôt du revêtement diélectrique supérieur et/ou lors d'un traitement thermique. De nombreuses possibilités variant notamment par la nature, le nombre et la position desdites couches de blocage ont été proposées.

L'invention concerne tout particulièrement des empilements devant subir un traitement thermique à température élevée tel qu'un recuit, un bombage et/ou une trempe.

D'une manière générale, les traitements thermiques à température élevée sont susceptibles de rendre les empilements plus sensibles aux rayures. D'autre part, lorsque des rayures sont créées sur un matériau avant traitement thermique, leur visibilité augmente de manière considérable après traitement thermique.

Le demandeur a observé que des empilements comprenant, à proximité d'une couche d'argent, à la fois des couches de blocage choisies parmi certains matériaux et/ou de certaines épaisseurs et des couches diélectriques comprenant du zinc notamment à base d'oxyde de zinc ou à base d'oxyde de zinc et d'étain, présentent, suite au traitement thermique, avantageusement des propriétés de résistance aux rayures améliorées et désavantageusement une résistivité dégradée.

Ces phénomènes semblent en partie liés à des modifications au sein de la couche d'argent induites par la migration d'espèces lors du traitement thermique. Ces modifications impactent non seulement l'aspect visuel mais aussi les propriétés optiques et la conductivité électrique de l'empilement.

Les raisons et mécanismes de la migration d'espèces sont encore mal compris. Leur occurrence semble fortement tributaire de la nature des couches de blocage et des couches diélectriques constituant les revêtements diélectriques situés à proximité de la couche d'argent. La présence de certains matériaux diélectriques dans l'empilement, notamment de certains oxydes, ou de certaines couches de blocage, favorise la migration de certaines espèces, notamment le relargage d'éléments zinc métalliques à proximité de la couche d'argent, via la réduction des couches diélectriques comprenant du zinc.

L'amélioration de la résistance aux rayures pourrait être due au dopage de la couche d'argent par du zinc.

La dégradation de la résistivité pourrait être due à la présence d'éléments zinc métalliques ou à des défauts liés au zinc situés à l'interface supérieure ou inférieure de la couche d'argent et/ou aux joints de grain de la couche d'argent.

La présence d'éléments zinc métalliques dans la couche d'argent semble permettre d'améliorer la durabilité au détriment de la résistivité.

Fort de cette observation, le demandeur s'est intéressé aux effets de l'insertion volontaire d'une couche métallique à base de zinc dans des empilements fragiles du point de vue de la résistance aux rayures et destinés à subir un traitement thermique. L'objectif est d'obtenir, en ajoutant directement les éléments zinc métalliques, l'effet positif sur la résistance aux rayures. En procédant ainsi, l'amélioration ne dépend plus

de la création d'espèces mobiles de zinc métallique par réduction de la couche comprenant du zinc.

Le demandeur a ainsi découvert que de manière surprenante la présence d'une couche métallique à base de zinc située à proximité mais séparée de la couche d'argent par une ou plusieurs couches intermédiaires d'oxyde permet non seulement d'améliorer significativement la résistance aux rayures des empilements à l'argent, mais également de réduire drastiquement la corrosion à chaud et la corrosion à froid en milieux humide.

L'invention concerne donc un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent et au moins deux revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques, caractérisé en ce que l'empilement comprend au moins une couche métallique à base de zinc située au-dessus ou en dessous d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent et séparée de cette couche métallique fonctionnelle à base d'argent par au moins une couche intermédiaire d'oxyde à base d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le zinc, le titane, le zirconium, l'étain, le niobium, le magnésium, l'hafnium et le nickel.

La présence d'une couche de zinc métallique à proximité de la couche d'argent provoque lors du traitement thermique la migration d'éléments zinc métalliques dans la couche d'argent suite au traitement thermique.

La présence d'une ou plusieurs couches intermédiaires d'oxyde selon l'invention séparant la couche à base d'argent de la couche de zinc métallique semble permettre de ralentir la diffusion du zinc métallique à travers la couche d'argent et donc de maintenir plus longtemps les éléments zinc métalliques au contact de la couche d'argent, c'est à dire aux joints de grain ou aux interfaces.

La migration contrôlée d'éléments zinc métalliques dans la couche d'argent suite au traitement thermique permet d'améliorer la résistance à la rayure après traitement thermique peu importe la structure de l'empilement. La couche métallique à base de zinc permet donc d'améliorer la résistance mécanique.

Une explication sur l'effet bénéfique lié à la présence d'une couche intermédiaire d'oxyde à proximité de la couche d'argent est la suivante.

Les couches d'argent sont des couches polycristallines, c'est à dire composées d'une pluralité de grains monocristallins d'argent. Lors du traitement thermique, un réarrangement s'opère conduisant à une diminution du nombre de grains et une augmentation de la taille des grains.

Il est possible que les espèces métalliques de zinc diffusent très efficacement dans l'empilement, c'est-à-dire à des températures inférieures aux températures auxquelles se produit ce réarrangement.

Prenons le cas où la couche métallique à base de zinc est située directement au-dessus de la couche d'argent. Si les éléments zinc métalliques diffusent à ces températures plus basses, en l'absence de couche intermédiaire d'oxyde, ils pourraient facilement traverser la couche d'argent sans être retenus suffisamment. Dans ce cas, l'effet sur la modification de la mécanique et la résistivité serait moindre.

En revanche, lorsqu'une couche intermédiaire d'oxyde est insérée entre les couches d'argent et de zinc, la couche intermédiaire d'oxyde pourrait faire barrière et freiner la diffusion des éléments zinc métalliques. Cela permettrait de conserver des éléments zinc métalliques dans la couche d'argent lorsque sont atteintes les températures plus élevées de réarrangement de la couche d'argent. Les éléments zinc métalliques seraient alors retenus à proximité de la couche d'argent.

La couche intermédiaire d'oxyde peut être directement au contact de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

Selon des modes de réalisation avantageux, l'empilement peut comprendre au moins une couche de blocage, notamment une surcouche et/ou une sous couche de blocage située immédiatement au contact de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent, choisies parmi les couches métalliques à base d'un métal ou d'un alliage métallique, les couches de nitrure métallique, les couches d'oxyde métallique et les couches d'oxynitrure métallique d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le titane, le nickel, le chrome, le tantale et le niobium.

Une couche de blocage située au-dessus d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent est appelée surcouche de blocage. Une couche de blocage située en-dessous d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent est appelée sous-couche de blocage.

La présence d'une couche de blocage au contact de la couche d'argent semble également permettre de ralentir la diffusion du zinc métallique à travers la couche d'argent et donc de maintenir plus longtemps les éléments zinc métalliques au contact de la couche d'argent.

La couche intermédiaire d'oxyde peut être séparée de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent par au moins une couche de blocage. La couche métallique à base de zinc peut donc être séparée de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent par au moins une couche de blocage.

L'invention permet donc la mise au point d'un matériau comprenant un substrat revêtu d'un empilement comprenant au moins une couche fonctionnelle à base

d'argent présentant, suite à un traitement thermique de type bombage, trempe ou recuit :

- une aptitude à être rayée plus faible et
- une résistance à la corrosion à chaud et à froid significativement améliorée.

Ces améliorations apportées à des empilements, sans autre optimisation, sont toutefois accompagnées d'une dégradation de la résistivité et de l'absorption.

La présente invention convient donc plus particulièrement pour des applications où :

- l'obtention d'une basse émissivité n'est pas critique et /ou
- une augmentation de l'absorption n'est également pas critique ou peut être compensée par d'autres moyens tels qu'une diminution de l'épaisseur des couches de blocage ou une diminution de l'absorption induite par des couches « plus » absorbantes situées à une position quelconque de l'empilement.

La solution de l'invention convient tout particulièrement dans le cas d'empilements à plusieurs couches fonctionnelles à base d'argent, notamment les empilements à deux ou trois couches fonctionnelles qui sont particulièrement fragiles du point de vue des rayures.

La présente invention convient également tout particulièrement dans le cas d'empilements à une seule couche fonctionnelle à base d'argent destinés à des applications où les empilements sont fortement sujets à la corrosion à froid en milieu humide. C'est notamment le cas de simple vitrage comprenant des empilements à une seule couche d'argent utilisés comme vitrage pour porte de réfrigérateur.

L'invention concerne également :

- un vitrage comprenant un matériau selon l'invention,
- un vitrage comprenant un matériau selon l'invention monté sur un véhicule ou sur un bâtiment, et
- le procédé de préparation d'un matériau ou d'un vitrage selon l'invention,
- l'utilisation d'un vitrage selon l'invention en tant que vitrage de contrôle solaire et/ou bas émissif pour le bâtiment ou les véhicules,
- un bâtiment, un véhicule ou un dispositif comprenant un vitrage selon l'invention.

Dans toute la description le substrat selon l'invention est considéré posé horizontalement. L'empilement de couches minces est déposé au-dessus du substrat. Le sens des expressions « au-dessus » et « en-dessous » et « inférieur » et « supérieur » est à considérer par rapport à cette orientation. A défaut de stipulation spécifique, les expressions « au-dessus » et « en-dessous » ne signifient pas nécessairement que deux couches et/ou revêtements sont disposés au contact l'un de l'autre. Lorsqu'il est précisé qu'une couche est déposée « au contact » d'une autre

couche ou d'un revêtement, cela signifie qu'il ne peut y avoir une (ou plusieurs) couche(s) intercalée(s) entre ces deux couches (ou couche et revêtement).

Toutes les caractéristiques lumineuses décrites sont obtenues selon les principes et méthodes de la norme européenne EN 410 se rapportant à la détermination des caractéristiques lumineuses et solaires des vitrages utilisés dans le verre pour la construction.

Un vitrage pour le bâtiment délimite en général deux espaces, un espace qualifié d'« extérieur » et un espace qualifié d'« intérieur ». On considère que la lumière solaire entrant dans un bâtiment va de l'extérieur vers l'intérieur.

Selon l'invention, les caractéristiques lumineuses sont mesurées selon l'illuminant D65 à 2° perpendiculairement au matériau monté dans un double vitrage :

- TL correspond à la transmission lumineuse dans le visible en %,
- R_{ext} correspond à la réflexion lumineuse extérieure dans le visible en %, observateur côté espace extérieur,
- R_{int} correspond à la réflexion lumineuse intérieure dans le visible en %, observateur coté espace intérieur,
- a*T et b*T correspondent aux couleurs en transmission a* et b* dans le système L*a*b*,
- a*R_{ext} et b*R_{ext} correspondent aux couleurs en réflexion a* et b* dans le système L*a*b*, observateur côté espace extérieur,
- a*R_{int} et b*R_{int} correspondent aux couleurs en réflexion a* et b* dans le système L*a*b*, observateur côté espace intérieur.

Les caractéristiques préférées qui figurent dans la suite de la description sont applicables aussi bien au matériau selon l'invention que, le cas échéant, au vitrage ou au procédé selon l'invention.

L'empilement est déposé par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique (procédé magnétron). Selon ce mode de réalisation avantageux, toutes les couches de l'empilement sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique.

Sauf mention contraire, les épaisseurs évoquées dans le présent document sont des épaisseurs physiques et les couches sont des couches minces. On entend par couche mince, une couche présentant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et 100 micromètres.

Dans les paragraphes suivants, les couches métalliques à base de zinc sont définies telles qu'elles sont obtenues lors du dépôt, c'est à dire avant traitement thermique. Dans la mesure où le traitement thermique induit la migration d'éléments zinc métallique dans l'empilement, il n'est pas possible de déterminer avec certitude,

selon les épaisseurs déposées, comment est modifiée cette couche de zinc métallique suite au traitement thermique.

On entend par « couche métallique », une couche ne comprenant pas plus de 30 %, 20 % ou 10 % d'oxygène et/ou d'azote en pourcentage atomique dans la couche.

Les couches sont déposées sous forme métallique. Suite au dépôt et avant traitement thermique, elles ne devraient pas contenir plus de 10 % d'oxygène et/ou d'azote. Cependant, selon la nature de la couche déposée directement au-dessus, ces couches métalliques à base de zinc sont susceptibles de subir une oxydation partielle pouvant conduire à des proportions d'oxygène ou d'azote plus élevées. Ces proportions sont toutefois inférieures à 30 ou 20 %. En tout état de cause, au moins une partie en épaisseur de ces couches métalliques à base de zinc n'est pas oxydée ou nitrurée.

Les couches métalliques à base de zinc, (avant traitement thermique), comprennent, au moins 20 %, au moins 30 %, au moins 40 %, au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 %, au moins 90 %, au moins 95 %, au moins 96 %, au moins 97 %, au moins 98 %, au moins 99 % ou 100 % en masse de zinc par rapport à la masse de la couche métallique à base de zinc.

Les couches métalliques à base de zinc peuvent être choisies parmi :

- les couches métalliques de zinc,
- les couches métalliques de zinc dopées,
- les couches métalliques à base d'alliage de zinc.

Selon l'invention, on entend par « couche métallique de zinc », des couches métalliques de zinc pur pouvant tout de même comprendre quelques impuretés. Dans ce cas, la masse totale de zinc représente au moins 99 % en masse de la masse de la couche métallique à base de zinc.

Selon l'invention, les couches de zinc dopées comprennent au moins 90,0 %, au moins 95 %, au moins 96 %, au moins 97 % ou au moins 98 % en masse de zinc de la masse de la couche métallique à base de zinc.

Les couches de zinc dopées peuvent être choisies parmi les couches à base de zinc et d'au moins un élément choisi parmi le titane, le nickel, l'aluminium, l'étain, le niobium, le chrome, le magnésium, le cuivre, le silicium, l'argent ou l'or.

Selon l'invention, les couches à base d'alliage de zinc, comprennent au moins 20 %, au moins 30 %, au moins 40 %, au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 % ou au moins 90 % en masse de zinc de la masse de la couche métallique à base de zinc.

Les couches à base d'alliage de zinc peuvent être choisies parmi les couches à base de zinc et d'au moins un élément choisi parmi le titane, le nickel, le chrome,

l'étain. A titre d'exemple, on peut citer les alliages binaires de zinc et de titane tels que Zn_2Ti ou les alliages ternaires à base de zinc, de nickel et de chrome tels que $ZnNiCr$.

L'épaisseur de la couche métallique à base de zinc est comprise de 0,2 à 10 nm.

L'épaisseur de la couche métallique à base de zinc, peut être :

- supérieure ou égale à 0,2 nm, supérieure ou égale à 0,5 nm, supérieure ou égale à 1,0 nm, supérieure ou égale à 1,2 nm ou supérieure ou égale à 1,5 nm, et/ou
- inférieure ou égale à 10 nm, inférieure ou égale à 8 nm, inférieure ou égale à 7 nm, inférieure ou égale à 6 nm, inférieure ou égale à 5 nm ou inférieure ou égale à 4 nm.

Selon l'invention, la couche métallique à base de zinc est séparée de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent par au moins une couche intermédiaire d'oxyde à base d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le zinc, le titane, le zirconium, l'étain, le niobium, le magnésium, le hafnium et le nickel, de préférence parmi le titane, le zinc et l'étain.

Selon l'invention, une couche intermédiaire d'oxyde « à base d'un ou plusieurs éléments », signifie que la couche comprend au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 % en masse desdits un ou plusieurs éléments par rapport à la masse totale de tous les éléments constituant la couche à base d'oxyde à l'exclusion de l'oxygène et de l'azote.

De préférence, la couche intermédiaire d'oxyde est choisie parmi les couches à base d'oxyde de zinc, à base d'oxyde de titane, à base d'oxyde d'étain ou à base d'oxyde de nickel.

Selon l'invention, une couche à base d'oxyde d'un élément, signifie que la couche comprend au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 % en masse dudit élément par rapport à la masse totale de tous les éléments constituant la couche à base d'oxyde à l'exclusion de l'oxygène et de l'azote.

L'épaisseur d'une couche intermédiaire à base d'oxyde telle que définie ci-dessus, peut par exemple être :

- supérieure ou égale à 0,5 nm, supérieure ou égale à 1 nm, supérieure ou égale à 2 nm, supérieure ou égale à 3 nm, supérieure ou égale à 4 nm, supérieure ou égale à 5 nm, supérieure ou égale à 6 nm, supérieure ou égale à 7 nm, supérieure ou égale à 8 nm ou supérieure ou égale à 9 nm, et/ou
- inférieure ou égale à 25 nm, inférieure ou égale à 20 nm, inférieure ou égale à 15 nm, inférieure ou égale à 13 nm, inférieure ou égale à 12 nm, inférieure ou égale à 11 nm, inférieure ou égale à 10 nm, inférieure ou égale à 9 nm, inférieure ou égale à 8 nm.

L'épaisseur de l'unique ou de toutes les couches séparant la couche intermédiaire d'oxyde et la couche métallique fonctionnelle à base d'argent est comprise entre 0 et 15,0 nm.

L'épaisseur de toutes les couches séparant la couche métallique fonctionnelle à base d'argent de la couche métallique à base de zinc peut être :

- supérieure ou égale à 0,5 nm, supérieure ou égale à 1 nm, supérieure ou égale à 2 nm, supérieure ou égale à 3 nm, supérieure ou égale à 4 nm, supérieure ou égale à 5 nm, supérieure ou égale à 6 nm, supérieure ou égale à 7 nm, supérieure ou égale à 8 nm ou supérieure ou égale à 9 nm et/ou
- inférieure ou égale à 25 nm, inférieure ou égale à 20 nm, inférieure ou égale à 15 nm, inférieure ou égale à 13 nm, inférieure ou égale à 12 nm, inférieure ou égale à 11 nm, inférieure ou égale à 10 nm, inférieure ou égale à 9 nm ou inférieure ou égale à 8 nm.

La couche métallique à base de zinc peut être directement au contact de la couche intermédiaire d'oxyde.

Selon un mode de réalisation avantageux, la couche intermédiaire d'oxyde est une couche cristallisée telle qu'une couche d'oxyde de zinc. En effet, il semble que les couches cristallisées permettent une diffusion plus grande d'éléments métalliques via leurs joints de grain.

Les couches à base d'oxyde de zinc, également utilisées et appelées couche « stabilisante » ou « de mouillage », sont en général des couches diélectriques cristallisées.

Les couches à base d'oxyde de zinc, peuvent comprendre, au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 %, au moins 90 %, au moins 95 %, au moins 96 %, au moins 97 %, au moins 98 %, au moins 99 % ou 100 % en masse de zinc par rapport à la masse totale de tous les éléments constituant la couche à base d'oxyde de zinc à l'exclusion de l'oxygène et de l'azote.

Pour être correctement cristallisées par dépôt par pulvérisation cathodique, les couches à base d'oxyde de zinc comprennent avantageusement au moins 80 %, voire au moins 90 % en masse de zinc par rapport à la masse totale de tous les éléments constituant la couche à base d'oxyde de zinc à l'exclusion de l'oxygène et de l'azote.

Les couches à base d'oxyde de zinc peuvent comprendre un ou plusieurs éléments choisis parmi l'aluminium, le titane, le niobium, le zirconium, le magnésium, le cuivre, l'argent, l'or, le silicium, le molybdène, le nickel, le chrome, le platine, l'indium, l'étain et l'hafnium, de préférence l'aluminium.

A priori, la couche à base d'oxyde de zinc n'est pas nitrurée, cependant des traces peuvent exister.

La couche à base d'oxyde de zinc comprend, par ordre de préférence croissant, au moins 80 %, au moins 90 %, au moins 95 %, au moins 98 %, au moins 100 %, en masse d'oxygène par rapport à la masse totale de l'oxygène et de l'azote.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, la couche intermédiaire d'oxyde est une couche à base d'oxyde de titane.

Les couches à base d'oxyde de titane, comprennent, au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 %, au moins 90 %, au moins 95 %, au moins 96 %, au moins 97 %, au moins 98 %, au moins 99 % ou 100 % en masse de titane par rapport à la masse totale de tous les éléments constituant la couche à base d'oxyde de zinc à l'exclusion de l'oxygène et de l'azote.

Les couches à base d'oxyde de titane peuvent comprendre un ou plusieurs éléments choisis parmi l'aluminium, le zinc, le niobium, le zirconium, le magnésium, le cuivre, l'argent, l'or, le silicium, le molybdène, le nickel, le chrome, le platine, l'indium, l'étain et l'hafnium, de préférence l'aluminium.

A priori, la couche à base d'oxyde de titane n'est pas nitrurée, cependant des traces peuvent exister.

La couche à base d'oxyde de titane comprend, par ordre de préférence croissant, au moins 80 %, au moins 90 %, au moins 95 %, au moins 98 %, au moins 100 %, en masse d'oxygène par rapport à la masse totale de l'oxygène et de l'azote.

L'empilement peut comprendre au moins une surcouche de blocage, de préférence située immédiatement au contact de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

L'empilement peut comprendre au moins une sous couche de blocage, de préférence située immédiatement au contact de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

Les couches de blocage sont choisies parmi les couches métalliques à base d'un métal ou d'un alliage métallique, les couches de nitrure métallique, les couches d'oxyde métallique et les couches d'oxynitrure métallique d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le titane, le nickel, le chrome, le tantale et le niobium telles que Ti, TiN, TiOx, Nb, NbN, Ni, NiN, Cr, CrN, NiCr, NiCrN.

Lorsque ces couches de blocage sont déposées sous forme métallique, nitrurée ou oxynitrurée, ces couches peuvent subir une oxydation partielle ou totale selon leur épaisseur et la nature des couches qui les entourent, par exemple, au moment du dépôt de la couche suivante ou par oxydation au contact de la couche sous-jacente.

Les couches de blocage sont de préférence choisies parmi les couches métalliques notamment d'un alliage de nickel et de chrome (NiCr) ou de titane.

Chaque couche de blocage présente une épaisseur comprise entre 0,1 et 5,0 nm. L'épaisseur de ces couches de blocage peut être :

- d'au moins 0,1 nm, d'au moins 0,2 nm, d'au moins 0,5 nm et/ou
- d'au plus 5,0 nm, d'au plus 4,0 nm, d'au plus 3,0 nm, d'au plus 2,0 nm.

Lorsque la couche d'oxyde intermédiaire est choisie parmi une couche à base d'oxyde de nickel, à base d'oxyde de titane ou à base d'oxyde de niobium, cette couche peut également assurer la fonction de couche de blocage.

De préférence, la ou les couches métalliques à base de zinc sont situées au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

De préférence, la ou les couches métalliques à base de zinc sont situées au-dessus d'une couche d'argent et au-dessus d'une sur-couche de blocage. Dans cette configuration la couche métallique à base de zinc est située au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent et est séparée de cette couche par au moins une surcouche de blocage.

Cependant, d'autres configurations sont possibles.

La couche métallique à base de zinc peut être située :

- au-dessus d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, la couche de zinc métallique est séparée de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent par au moins une couche intermédiaire d'oxyde (séquence Ag // couche intermédiaire d'oxyde // Zn),
- au-dessus d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, la couche de zinc métallique est séparée de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent par au moins une surcouche de blocage et une couche intermédiaire d'oxyde (séquence Ag//Couche de blocage // couche intermédiaire d'oxyde // Zn),
- en-dessous d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, la couche de zinc métallique est séparée de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent par au moins une couche intermédiaire d'oxyde (séquence Zn/ couche intermédiaire d'oxyde //Ag),
- en-dessous d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, la couche de zinc métallique est séparée de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent par au moins une surcouche de blocage et une couche intermédiaire d'oxyde (séquence Zn//Couche de blocage// couche intermédiaire d'oxyde // Ag).

L'épaisseur physique de toutes les éventuelles couches séparant la couche à base de zinc métallique et la couche fonctionnelle est comprise entre 1 et 15,0 nm, voire entre 2 et 15 nm, voire entre 5 et 10 nm.

Toutes les configurations selon lesquelles la couche métallique à base de zinc est située au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent présentent, pour une épaisseur optimisée, une résistivité avant traitement thermique non dégradée par rapport à un empilement ne comprenant pas la couche métallique à base de zinc.

Selon l'invention, on entend par une résistivité non dégradée une variation de résistivité imputable à la présence de la couche de zinc non supérieure à 15%, de préférence non supérieure à 10 %.

La configuration selon laquelle la couche métallique à base de zinc est située au-dessus et séparée de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent par une surcouche de blocage et par une couche intermédiaire d'oxyde semble donner de bons résultats.

Il est également possible d'utiliser une sous couche de blocage. L'utilisation de la sous-couche de blocage permet d'améliorer la résistance mécanique. On combine alors une sous-couche de blocage située en-dessous d'une couche d'argent et une couche métallique à base de zinc située au-dessus et séparée de la couche d'argent par une couche intermédiaire d'oxyde et éventuellement ou par une sur-couche de blocage.

Les configurations selon lesquelles la couche métallique à base de zinc est située en-dessous et à proximité de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent, présentent une résistivité avant traitement thermique dégradée. Une possible explication est que la couche de zinc sous la couche d'argent augmente la rugosité de l'interface inférieure de la couche d'argent.

Selon l'invention, on entend par « couche située à proximité de », une couche située, par ordre de préférence croissant à moins de 15 nm, à moins de 10 nm, à moins de 5 nm, à moins de 4 nm, à moins de 3 nm, à moins de 2 nm d'une autre couche.

Les modes de réalisation suivants sont particulièrement avantageux car donnent les meilleurs résultats :

- la couche métallique à base de zinc est séparée de la couche d'argent par au moins une couche de blocage et par une couche intermédiaire d'oxyde,
- la couche métallique à base de zinc est située au-dessus de la couche d'argent,
- l'empilement comprend une surcouche de blocage située immédiatement au contact de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

Les couches métalliques à base de zinc, pour être efficaces, doivent permettre la diffusion d'éléments zinc métalliques vers la couche d'argent. Il est probable que si ces couches de zinc sont séparées de la couche d'argent :

- par une ou plusieurs couches diélectriques trop épaisses, par exemple des couches d'oxyde de zinc et d'étain trop épaisses et/ou
- par une ou plusieurs couches diélectriques à fonction barrière telles des couches de nitrures de silicium et/ou d'aluminium et/ou de zirconium,

la diffusion de ces éléments zinc métalliques sera fortement réduite voir empêchée. La couche métallique à base de zinc devient alors inefficace du point de vue de l'amélioration de propriétés mécaniques.

Selon l'invention, l'empilement comprend au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

La couche métallique fonctionnelle à base d'argent, avant ou après traitement thermique, comprend au moins 95,0 %, de préférence au moins 96,5 % et mieux au moins 98,0 % en masse d'argent par rapport à la masse de la couche fonctionnelle.

De préférence, la couche métallique fonctionnelle à base d'argent avant traitement thermique comprend moins de 1,0 % en masse de métaux autres que de l'argent par rapport à la masse de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

Après traitement thermique, la couche métallique fonctionnelle à base d'argent est susceptible de comprendre une proportion de zinc. Une mesure du dopage en zinc peut être réalisée par exemple par analyse microsonde de Castaing (ElectroProbe MicroAnalyzer ou EPMA en anglais) ou par mesure par sonde atomique tomographique (« Atom Probe Tomography »).

L'épaisseur de la couche fonctionnelle à base d'argent est comprise de 5 à 25 nm.

L'empilement de couches minces comprend au moins une couche fonctionnelle et au moins deux revêtements diélectriques comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques.

L'empilement de couches minces peut comprendre au moins deux couches fonctionnelles métalliques à base d'argent et au moins trois revêtements diélectriques comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques.

L'empilement de couches minces peut comprendre au moins trois couches fonctionnelles et au moins quatre revêtements diélectriques comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques.

L'invention n'est pas limitée à l'insertion d'une seule couche métallique à base de zinc. Il est bien évidemment possible d'avoir une couche métallique à base de zinc à proximité d'au moins deux couches fonctionnelles à base d'argent, voire de chaque couche fonctionnelle à base d'argent.

Un empilement peut donc comprendre une ou plusieurs couches métalliques à base de zinc.

Un empilement comprenant au moins deux couches fonctionnelles métalliques à base d'argent peut comprendre au moins deux couches métalliques à base de zinc à proximité d'au moins deux couches fonctionnelles métalliques à base d'argent.

Il est également possible, dans des empilements à plusieurs couches fonctionnelles à base d'argent que chaque couche fonctionnelle métallique à base d'argent se trouve à proximité d'une couche fonctionnelle métallique à base de zinc.

L'empilement est situé sur au moins une des faces du substrat transparent.

Par « revêtement diélectrique » au sens de la présente invention, il faut comprendre qu'il peut y avoir une seule couche ou plusieurs couches de matériaux différents à l'intérieur du revêtement. Un « revêtement diélectrique » selon l'invention comprend majoritairement des couches diélectriques. Cependant, selon l'invention ces revêtements peuvent comprendre également des couches d'autre nature notamment des couches absorbantes par exemple métalliques.

On considère qu'un « même » revêtement diélectrique se situe :

- entre le substrat et la première couche fonctionnelle,
- entre chaque couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- au-dessus de la dernière couche fonctionnelle (la plus éloignée du substrat).

Par « couche diélectrique » au sens de la présente invention, il faut comprendre que du point de vue de sa nature, le matériau est « non métallique », c'est-à-dire n'est pas un métal. Dans le contexte de l'invention, ce terme désigne un matériau présentant un rapport n/k sur toute la plage de longueur d'onde du visible (de 380 nm à 780 nm) égal ou supérieur à 5. n désigne l'indice de réfraction réel du matériau à une longueur d'onde donnée et k représente la partie imaginaire de l'indice de réfraction à une longueur d'onde donnée ; le rapport n/k étant calculé à une longueur d'onde donnée identique pour n et pour k .

L'épaisseur d'un revêtement diélectrique correspond à la somme des épaisseurs des couches le constituant.

Les revêtements diélectriques présentent une épaisseur supérieure à 15 nm, de préférence comprise entre 15 et 200 nm.

Les couches diélectriques des revêtements diélectriques présentent les caractéristiques suivantes seules ou en combinaison :

- elles sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique,
- elles sont choisies parmi les oxydes ou nitrures d'un ou plusieurs éléments choisi(s) parmi le titane, le silicium, l'aluminium, le zirconium, l'étain et le zinc,
- elles ont une épaisseur supérieure à 2 nm, de préférence comprise entre 2 et 100 nm.

Les couches diélectriques peuvent être des couches qualifiées de couches cristallisées appelées également couche stabilisante ou de mouillage telles que définies ci-dessus. Ces couches sont en général à base d'oxyde de zinc.

De préférence, le revêtement diélectrique situé directement en-dessous de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent comporte au moins une couche diélectrique cristallisée, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.

Dans tous les empilements, le revêtement diélectrique le plus proche du substrat est appelé revêtement inférieur et le revêtement diélectrique le plus éloigné du substrat est appelé revêtement supérieur. Les empilements à plus d'une couche d'argent comprennent également des revêtements diélectriques intermédiaires situés entre le revêtement inférieur et supérieur.

De préférence, les revêtements inférieurs ou intermédiaires comprennent une couche diélectrique cristallisée à base d'oxyde de zinc située directement au contact de la couche métallique à base d'argent ou séparée par une sous couche de blocage.

De préférence, les revêtements intermédiaires ou supérieurs comprennent une couche diélectrique cristallisée à base d'oxyde de zinc située directement au contact de la couche métallique à base d'argent ou séparée par une surcouche de blocage.

Ces couches d'oxyde de zinc ont une épaisseur :

- d'au moins 1,0 nm, d'au moins 2,0 nm, d'au moins 3,0 nm, d'au moins 4,0 nm, d'au moins 5,0 nm, et/ou
- d'au plus 25 nm, d'au plus 10 nm, d'au plus 8,0 nm.

Les couches diélectriques peuvent présenter une fonction barrière. On entend par couches diélectriques à fonction barrière (ci-après couche barrière), une couche en un matériau apte à faire barrière à la diffusion de l'oxygène et de l'eau à haute température, provenant de l'atmosphère ambiante ou du substrat transparent, vers la couche fonctionnelle. De telles couches diélectriques sont choisies parmi les couches :

- à base de composés de silicium et/ou d'aluminium et/ou de zirconium choisis parmi les oxydes tels que SiO_2 , les nitrures tels que le nitrure de silicium Si_3N_4 et les nitrures d'aluminium AlN , et les oxynitrures SiO_xN_y , éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément,
- à base d'oxyde de zinc et d'étain,
- à base d'oxyde de titane.

De préférence, chaque revêtement comporte au moins une couche diélectrique constituée :

- d'un nitrure ou d'un oxynitrure d'aluminium et/ou de silicium et/ou de zirconium ou
- d'un oxyde mixte de zinc et d'étain, ou
- d'un oxyde de titane.

De préférence, chaque revêtement diélectrique comporte au moins une couche diélectrique à fonction barrière à base d'un nitrure d'aluminium et/ou de silicium et/ou de zirconium. De préférence, la somme des épaisseurs de toutes les couches diélectriques à fonction barrière à base d'un nitrure d'aluminium et/ou de silicium et/ou de zirconium dans chaque revêtement diélectrique est supérieure ou égale à 15 nm, voire supérieure ou égale à 20 nm.

Ces couches diélectriques ont, par ordre de préférence croissant, une épaisseur :

- inférieure ou égale à 40 nm, inférieure ou égale à 30 nm, inférieure ou égale à 25 nm, et/ou
- supérieure ou égale à 5 nm, supérieure ou égale à 10 nm ou supérieure ou égale à 15 nm.

L'empilement de couches minces peut éventuellement comprendre une couche de protection. La couche de protection est de préférence la dernière couche de l'empilement, c'est-à-dire la couche la plus éloignée du substrat revêtu de l'empilement (avant traitement thermique). Ces couches ont en général une épaisseur comprise entre 0,5 et 10 nm, de préférence 1 et 5 nm. Cette couche de protection peut être choisie parmi une couche de titane, de zirconium, d'hafnium, de silicium, de zinc et/ou d'étain, ce ou ces métaux étant sous forme métallique, oxydée ou nitrurée.

Selon un mode de réalisation, la couche de protection est à base d'oxyde de zirconium et/ou de titane, de préférence à base d'oxyde de zirconium, d'oxyde de titane ou d'oxyde de titane et de zirconium.

Le substrat revêtu de l'empilement ou l'empilement seulement est destiné à subir un traitement thermique. Cependant, la présente invention concerne également le substrat revêtu non traité thermiquement.

L'empilement peut ne pas avoir subi un traitement thermique à une température supérieure à 500 °C, de préférence 300 °C.

L'empilement peut avoir subi un traitement thermique à une température supérieure à 300 °C, de préférence 500 °C.

Les traitements thermiques sont choisis parmi un recuit, par exemple par un recuit thermique rapide (« Rapid Thermal Process ») tel qu'un recuit laser ou lampe flash, une trempe et/ou un bombage. Le recuit thermique rapide est par exemple décrit dans la demande WO2008/096089.

La température de traitement thermique (au niveau de l'empilement) est supérieure à 300 °C, de préférence supérieure à 400 °C, et mieux supérieure à 500 °C.

Le substrat revêtu de l'empilement peut être un verre bombé ou trempé.

Les substrats transparents selon l'invention sont de préférence en un matériau rigide minéral, comme en verre, ou organiques à base de polymères (ou en polymère).

Les substrats transparents organiques selon l'invention peuvent également être en polymère, rigides ou flexibles. Des exemples de polymères convenant selon l'invention comprennent, notamment :

- le polyéthylène,
- les polyesters tels que le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutylène téréphtalate (PBT), le polyéthylène naphtalate (PEN) ;
- les polyacrylates tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ;
- les polycarbonates ;
- les polyuréthanes ;
- les polyamides ;
- les polyimides ;
- les polymères fluorés comme les fluoroesters tels que l'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), l'éthylène de chlorotrifluoroéthylène (ECTFE), les copolymères éthylène-propylène fluores (FEP) ;
- les résines photoréticulables et/ou photopolymérisables, telles que les résines thiolène, polyuréthane, uréthane-acrylate, polyester-acrylate et
- les polythiouréthanes.

Le substrat est de préférence une feuille de verre ou de vitrocéramique.

Le substrat est de préférence transparent, incolore (il s'agit alors d'un verre clair ou extra-clair) ou coloré, par exemple en bleu, gris ou bronze. Le verre est de préférence de type silico-sodo-calcique, mais il peut également être en verre de type borosilicate ou alumino-borosilicate.

Selon un mode de réalisation préféré, le substrat est en verre, notamment silico-sodo-calcique ou en matière organique polymérique.

Le substrat possède avantageusement au moins une dimension supérieure ou égale à 1 m, voire 2 m et même 3 m. L'épaisseur du substrat varie généralement entre 0,5 mm et 19 mm, de préférence entre 0,7 et 9 mm, notamment entre 2 et 8 mm, voire entre 4 et 6 mm. Le substrat peut être plan ou bombé, voire flexible.

L'invention concerne également un vitrage comprenant au moins un matériau selon l'invention. L'invention concerne un vitrage pouvant être sous forme de vitrage monolithique, feuilleté ou multiple, en particulier double vitrage ou triple vitrage.

Un vitrage monolithique comporte 2 faces, la face 1 est à l'extérieur du bâtiment et constitue donc la paroi extérieure du vitrage, la face 2 est à l'intérieur du bâtiment et constitue donc la paroi intérieure du vitrage.

Un vitrage multiple comprend au moins un matériau selon l'invention et au moins un substrat additionnel, le matériau et le substrat additionnel sont séparés par au

moins une lame de gaz intercalaire. Le vitrage réalise une séparation entre un espace extérieur et un espace intérieur.

Un double vitrage comporte 4 faces, la face 1 est à l'extérieur du bâtiment et constitue donc la paroi extérieure du vitrage, la face 4 est à l'intérieur du bâtiment et constitue donc la paroi intérieure du vitrage, les faces 2 et 3 étant à l'intérieur du double vitrage.

Un vitrage feuilleté comporte au moins une structure de type premier substrat / feuille(s) / deuxième substrat. La feuille polymérique peut notamment être à base de polyvinylbutyral PVB, éthylène vinylacétate EVA, polyéthylène téréphtalate PET, polychlorure de vinyle PVC. L'empilement de couches minces est positionné sur l'une au moins des faces d'un des substrats.

Ces vitrages peuvent être montés sur un bâtiment ou un véhicule.

Ces vitrages peuvent être montés sur des dispositifs tels que des portes de four ou de réfrigérateur.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemples

I. Préparation des substrats : Empilements, conditions de dépôt

Des empilements de couches minces définis ci-après sont déposés sur des substrats en verre sodo-calcique clair d'une épaisseur de 2 ou 4 mm.

Dans les exemples de l'invention :

- les couches fonctionnelles sont des couches d'argent (Ag),
- les couches de blocage sont des couches métalliques en alliage de nickel et de chrome (NiCr),
- les couches diélectriques sont à base de nitrure de silicium dopé à l'aluminium (Si_3N_4 : Al), d'oxyde de titane et d'oxyde de zinc (ZnO).

Les conditions de dépôt des couches, qui ont été déposées par pulvérisation (pulvérisation dite « cathodique magnétron »), sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1	Cible employée	Pression de dépôt	Gaz
Ag	Ag	8.10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %
Zn	Zn	2.10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %
NiCr	Ni:Cr à 80%:20% en poids	2.10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %
Si ₃ N ₄	Si:Al à 92%:8% en poids	2.10 ⁻³ mbar	Ar /(Ar + N ₂) à 55 %
ZnO	Al :ZnO (5% Al en poids)	2.10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %

Les tableaux ci-dessous listent les matériaux et les épaisseurs physiques en nanomètres (sauf autres indications) de chaque couche ou revêtement qui constitue les empilements en fonction de leurs positions vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement.

Matériaux	Couches	Réf. 1	Réf. 2	Emp. 1	Emp.2
Revêtement diélectrique	Si ₃ N ₄	30	30	30	30
	Zn	-	-	2	2
	ZnO	5	5	5	5
Couche blocage OB	NiCr	0	1	0	1
Couche fonctionnelle	Ag	10	10	10	10
Couche blocage UB	NiCr	-	-	-	-
Revêtement diélectrique	ZnO	5	5	5	5
	Si ₃ N ₄	20	20	20	20
Substrat (mm)	verre				

Matériaux	Couches	Réf. 3	Réf. 4	Emp. 3	Emp.4
Revêtement diélectrique	Si ₃ N ₄	30	30	30	30
	Zn	-	-	2	2
	TiO _x	5	5	5	5
Couche blocage OB	NiCr	0	1	0	1
Couche fonctionnelle	Ag	10	10	10	10
Couche blocage UB	NiCr	-	-	-	-
Revêtement diélectrique	ZnO	5	5	5	5
	Si ₃ N ₄	20	20	20	20
Substrat (mm)	verre				

Matériaux	Couches	Réf. 5	Emp. 5
Revêtement diélectrique	Si ₃ N ₄	21	21
	Zn	-	2
	ZnO	5	5
Couche blocage OB	NiCr	1	1
Couche fonctionnelle	Ag	18	18
Couche blocage UB	NiCr	1	1
Revêtement diélectrique	ZnO	5	5
	Si ₃ N ₄	77	77
	ZnO	5	5
	Zn	0	2
Couche blocage OB	NiCr	1	1
Couche fonctionnelle	Ag	11	11
Couche blocage UB	NiCr	1	1
Revêtement diélectrique	ZnO	5	5
	Si ₃ N ₄	36	36
Substrat (mm)	verre		

II. Propriétés mécaniques

Des tests Erichsen à la Pointe (EST) dans les conditions suivantes ont été réalisés :

- EST : Ce test consiste à appliquer une pointe (pointe de Van Laar, bille d'acier) à une force donnée (en Newton) pour réaliser une rayure dans l'empilement et

éventuellement de reporter la largeur des rayures. Le test EST (sans autre qualificatif) est réalisé sans traitement thermique.

- EST-TT : Ce test consiste à réaliser un test EST suivi d'un traitement thermique dans les conditions suivantes : Force appliquée : 0,3 N, 0,5 N, 0,8 N, 1N, 3 N ou 5 N; Traitement thermique, 10 minutes à une température de 650 °C,
- TT-EST : Ce test consiste à réaliser un traitement thermique suivi d'un test EST dans les conditions suivantes : Traitement thermique, 10 minutes à une température de 650 °C ; Force appliquée : 0,3 N, 0,5 N, 0,8 N, 1N, 3 N ou 5 N.

1. Résistances mécanique

Les tests TT-EST et EST-TT sont réalisés. On mesure la largeur des rayures obtenues. On observe une diminution de la largeur des rayures et de la visibilité des rayures pour les matériaux selon l'invention (Emp. 1, Emp. 2, Emp. 3, Emp. 4 et Emp 5) par rapport aux matériaux de référence (Réf. 1, Réf. 2, Réf. 3 Réf. 4 et Réf. 5).

L'amélioration apportée par la couche métallique à base de zinc sur la diminution de la largeur des rayures est significative au vu des exemples.

Dans des modes de réalisation alternatifs, une amélioration pourrait être observée pour des gammes d'épaisseur de zinc métallique plus faibles.

2. Observations microscopiques : Corrosion à chaud

La morphologie des couches est analysée par microscopie optique. Des images des rayures après test EST-TT ont été réalisées.

Les rayures, lorsqu'elles sont présentes, sont beaucoup plus fines pour les matériaux selon l'invention (Emp. 1, Emp. 2, Emp. 3, Emp. 4 et Emp. 5) que pour les matériaux de référence (Réf. 1, Réf. 2, Réf. 3 Réf. 4 et Réf. 5). Mais surtout, les rayures des matériaux selon l'invention comprenant une couche métallique à base de zinc ne sont pas corrodées. Ce résultat est observé pour des empilements à une couche fonctionnelle ou à plusieurs couches fonctionnelles.

Ces observations montrent clairement que l'incorporation du zinc métallique assure deux fonctions. Cela améliore la résistance à la résistance aux rayures mais également drastiquement la résistance à la corrosion à chaud.

3. Observation microscopique : Corrosion à froid

Des tests haute humidité (Test HH) ont été réalisés. Ces tests consistent à placer les matériaux pendant 5 et 20 jours à 90% d'humidité et 50° C.

Les tests ont été réalisés sur des matériaux non traités thermiquement (BT) et sur des matériaux traités thermiquement (AT). Les appréciations suivantes sont données :

- « 0 » : pas de points de corrosion,
- « + » : quelques points de corrosion,
- « ++ » : points de corrosion visibles,
- « +++ » : Beaucoup de points de corrosion.

Les empilements de référence sans traitement thermique présente des défauts de corrosion visibles à l'œil après 5 jours de test HH (++). La densité des points de corrosion augmente après 20 jours de test HH (+++ ; Réf. 1, Réf. 2, Réf. 3 Réf. 4 et Réf. 5).

Pour les matériaux selon l'invention sans traitement thermique, la présence d'une couche métallique à base de zinc prévient la formation de points de corrosion. On n'observe pas de points de corrosion après 5 jours et uniquement quelques points après 20 jours (+ ; Emp. 1, Emp. 2, Emp. 3, Emp. 4 et Emp. 5).

L'incorporation d'une couche métallique à base de zinc augmente de manière significative la résistance à la corrosion à froid.

Les empilements de référence traités thermiquement deviennent complètement flous après 20 jours. La caractérisation au microscope optique après 5 jours montre une densité très élevée de défauts micrométriques en plus des larges défauts de corrosion déjà observés pour le matériau non traité thermiquement.

Pour les matériaux selon l'invention traités thermiquement, la présence d'une couche métallique à base de zinc prévient la formation de flou lié à la corrosion à froid.

Selon l'invention, on observe grâce à l'incorporation d'une couche métallique à base de zinc une amélioration significative de la résistance à la corrosion à froid aussi bien sur les matériaux traités thermiquement que non traités thermiquement.

III. Evaluation de la dégradation de la résistivité et de l'absorption

La résistance carré R_{sq} , correspondant à la résistance rapportée à la surface, est mesurée par induction avec un Nagy SMR-12. La résistance carrée a été mesurée avant traitement thermique (BT) et après des traitements thermiques (AT).

Les empilements de référence (sans couche de zinc métallique) présentent une diminution de la résistivité suite au traitement thermique. Ce gain en résistivité est égal à environ 30% à 650 °C.

Lorsque l'on ajoute une couche métallique à base de zinc, la résistivité est dégradée.

L'absorption augmente suite à l'ajout d'une couche métallique à base de zinc.

IV. Conclusion

Les exemples selon la présente invention montrent que l'insertion d'une couche métallique à base de zinc améliore drastiquement les propriétés mécaniques avec notamment une réduction de la visibilité des rayures avant et après traitement thermique (résultat tests EST, EST-TT et TT-EST). L'incorporation de la couche métallique à base de zinc conduit également à une forte diminution de la corrosion à chaud, voir à sa suppression comme le prouve les résultats au test EST-TT.

La solution de l'invention permet donc :

- d'obtenir une excellente résistance aux rayures,
- d'améliorer significativement la résistance à la corrosion à chaud,
- d'améliorer significativement la résistance à la corrosion à froid.

En revanche, l'utilisation d'une telle couche impacte la résistivité et l'absorption.

REVENDICATIONS

1. Matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent et au moins deux revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques, caractérisé en ce que l'empilement comprend au moins une couche métallique à base de zinc située au-dessus ou en dessous d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent et séparée de cette couche métallique fonctionnelle à base d'argent par au moins une couche intermédiaire d'oxyde à base d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le zinc, le titane, le zirconium, l'étain, le niobium, le magnésium, l'hafnium et le nickel, l'épaisseur de toutes les couches séparant la couche métallique fonctionnelle à base d'argent de la couche métallique à base de zinc est inférieure ou égale à 25 nm.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche intermédiaire d'oxyde est choisie parmi les couches à base d'oxyde de zinc, à base d'oxyde de titane, à base d'oxyde de d'étain ou à base d'oxyde de nickel.

3. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de toutes les couches séparant la couche métallique fonctionnelle à base d'argent de la couche métallique à base de zinc est supérieure ou égale à 0,5 nm.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de toutes les couches séparant la couche métallique fonctionnelle à base d'argent de la couche métallique à base de zinc est inférieure ou égale à 15 nm.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilement comprend au moins une couche de blocage, notamment une surcouche et/ou une sous couche de blocage située immédiatement au contact de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent, choisies parmi les couches métalliques à base d'un métal ou d'un alliage métallique, les couches de nitrure métallique, les couches d'oxyde métallique et les couches d'oxynitrure métallique d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le titane, le nickel, le chrome, le tantale et le niobium.

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche métallique à base de zinc est séparée de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent par au moins une couche de blocage.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche métallique à base de zinc est située au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilement comprend une surcouche de blocage située immédiatement au contact de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

5 9. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche métallique à base de zinc est comprise de 0,2 à 10 nm.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les couches métalliques à base de zinc comprennent au moins 20 % en masse de zinc par rapport à la masse de la couche métallique à base de zinc.

10 11. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque revêtement diélectrique comporte au moins une couche diélectrique à fonction barrière à base d'un nitrure d'aluminium et/ou de silicium et/ou de zirconium.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement n'a pas subi un traitement thermique à une température supérieure à 500 °C, de préférence 300 °C.

15 13. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que l'empilement a subi un traitement thermique à une température supérieure à 300 °C, de préférence 500 °C.

20 14. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat est en verre, notamment silico-sodo-calciq ou en matière organique polymérique.

15. Vitrage comprenant un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisé en ce qu'il est sous forme de vitrage monolithique, feuilleté ou multiple, en particulier double vitrage ou triple vitrage.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 2002/034641 A1 (EBISAWA JUNICHI [JP] ET
AL) 21 mars 2002 (2002-03-21)

FR 3 036 701 A1 (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
[FR]) 2 décembre 2016 (2016-12-02)

EP 1 077 203 A1 (H R GLASS COATINGS B V
[NL]) 21 février 2001 (2001-02-21)

DE 10 2005 038139 A1 (SAINT GOBAIN [DE])
15 février 2007 (2007-02-15)

WO 2016/192569 A2 (SAINT-GOBAIN GLASS
FRANCE [FR]; HUANG DE [CN] ET AL.)
8 décembre 2016 (2016-12-08)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT