



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C03C 17/36	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/29347 (43) Date de publication internationale: 25 mai 2000 (25.05.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02764 (22) Date de dépôt international: 10 novembre 1999 (10.11.99) (30) Données relatives à la priorité: 198 52 358.0 13 novembre 1998 (13.11.98) DE (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SCHICHT, Heinz [DE/DE]; Dorfstrasse 72, D-06925 Bethau (DE). SCHMIDT, Uwe [DE/DE]; Oststrasse 7, D-04895 Falkenberg/Elster (DE). KAISER, Wilfried [DE/DE]; Strasse des Friedens 52, D-04860 Torgau (DE). SCHINDLER, Herbert [DE/DE]; Pablo-Neruda-Ring 51, D-04860 Torgau (DE). (74) Mandataires: RENOUS CHAN, Véronique etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).		(81) Etats désignés: CA, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: GLAZING PROVIDED WITH A LOW EMISSIVE STACK OF LAYERS (54) Titre: VITRAGE MUNI D'UN EMPILEMENT DE COUCHES BAS-ÉMISSIF (57) Abstract The invention concerns a transparent substrate provided with a stack of layers with thermal properties, in particular for solar or low emissive control. The stack comprises at least a functional layer based on silver enclosed by two dielectric material coats, with fine metallic layers between the functional layer and one at least of the dielectric material coats: D₁/ZnO/Ag/AlM/D₂/ZnM'O with AlM an aluminium alloy; ZnM'O a mixed oxide of zinc and another metal at least; D₁ and D₂ a layer or superposition of layers comprising at least a layer of metal oxide or silicon and metal nitride or mixed silicon and metal nitride. (57) Abrégé L'invention a pour objet un substrat transparent muni d'un empilement de couches à propriétés thermiques, notamment de contrôle solaire ou bas-émissif. L'empilement comprend au moins une couche fonctionnelle à base d'argent entourée de deux revêtements en matériau diélectrique, avec la présence de couches fines métalliques entre la couche fonctionnelle et l'un au moins des revêtements en matériau diélectrique: D₁/ZnO/Ag/AlM/D₂/ZnM'O avec AlM un alliage à l'aluminium; avec ZnM'O un oxyde mixte de zinc et d'un autre métal au moins; avec D₁ et D₂ une couche ou une superposition de couches comprenant au moins une couche en oxyde métallique ou en nitrure de silicium et de métal ou en nitrure mixte de silicium et de métal.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

VITRAGE MUNI D'UN EMPILEMENT DE COUCHES BAS-EMISSIF

5

L'invention concerne des empilements de couches minces à propriétés thermiques, notamment de contrôle solaire, bas-émissif, disposés sur des substrats transparents pour en faire des vitrages pour le bâtiment ou les véhicules. Il s'agit de substrats organiques du type polyacrylate, polyméthacrylate de méthyle, ou, préférentiellement, de substrats en verre. L'invention concerne plus particulièrement les empilements de couches aptes à supporter des traitements thermiques à température élevée, par exemple d'au moins 500 à 550°C qui sont utilisés pour traiter le verre en vue de le bomber, de le recuire et/ou de le tremper.

Les empilements concernés utilisent des couches fonctionnelles à base d'argent, entourées de revêtements en matériau diélectrique (notamment pour diminuer la réflexion lumineuse), avec éventuellement des couches métalliques dites "blocker" ou "sacrificielles" entre la couche fonctionnelle et l'un au moins des revêtements en diélectrique.

Les vitrages muni d'un empilement de couches bas-émissif permettent d'augmenter l'isolation thermique. Dans le cas de vitrages d'isolation, on peut presque complètement supprimer, grâce à l'utilisation de verres ayant une émissivité de $\varepsilon \leq 0,1$, sur la face tournée vers la lame de gaz intermédiaire, l'échange radiatif entre les surfaces en verre. Il devient de ce fait possible de fabriquer des vitrages isolants ayant une valeur K de 1,1 W/m²K. Des vitrages ayant des empilements optimaux de couches bas-émissifs doivent, d'autre part, également présenter une transmission énergétique globale la plus élevée possible, c'est-à-dire une valeur g aussi élevée que possible, pour pouvoir utiliser l'énergie solaire dans le bilan énergétique. Sur le plan optique, la couleur de réflexion du vitrage doit être relativement neutre, proche de celles du vitrage isolant

classique, et on cherche aussi à obtenir une transmission lumineuse la plus élevée possible.

Des empilements de couches, qui remplissent toutes au moins partiellement ces conditions, ont déjà été étudiées selon différentes
5 variantes, et ont en principe la structure générale rappelée plus haut.

Dans l'ensemble de ce texte, on fera référence au substrat transparent sous le nom de verre, étant entendu que cela peut englober également les substrats en polymère organiques. Il ne s'agit que du verre au sens littéral quand un traitement thermique qu'il est seul apte à
10 supporter (bombage, trempe vers 550-650°C) est mentionné.

De plus en plus, il est nécessaire de mettre au point des vitrages ayant des empilements de couches à faible émissivité de ce genre, qui peuvent être soumises à un traitement thermique de précontrainte, pour augmenter la résistance à la flexion des verres et pour conférer aux verres
15 des propriétés de sécurité. Dans ce but, il faut chauffer les vitres en verre à une température de plus de 550 à 650°C, c'est-à-dire à leur température de ramollissement, et ensuite il faut les refroidir brutalement, quand il s'agit d'une trempe. On impose alors aux couches des sollicitations particulièrement élevées qui ne sont pas toujours supportées sans
20 détérioration par les empilements bas-émissifs connus. En cas de sollicitation thermique, il se produit en particulier souvent des modifications de couche, qui proviennent notamment de phénomènes d'oxydation et/ou de diffusion à l'interface entre les différentes couches.

Une importance particulière revient, lors d'un traitement thermique
25 de ce genre, aux deux couches métalliques sacrificielles adjacentes à la couche d'argent. Du document DE 19632788 A1, on connaît un empilement de couches approprié à des verres bombés et/ou précontraints (trempés), dans lequel les couches métalliques sacrificielles se composent au-dessus et au-dessous de la couche d'argent à chaque
30 fois d'un alliage AlMgMn et présentent une épaisseur de 5 à 10 nm. Au moins une des couches anti-réflexion diélectriques peut être formée de plusieurs oxydes différents des métaux Sn, Zn, Ti, Si ou Bi. Dans le cas de

ce système de couches connu, on protège certes la couche d'argent contre la corrosion et la détérioration grâce aux deux couches d'agents bloqueurs spéciales aux températures élevées du traitement thermique, mais on ne parvient cependant pas à obtenir de façon satisfaisante simultanément
5 une transmission lumineuse très élevée, une émissivité très faible et la neutralité de couleur souhaitée.

Le but de l'invention est de mettre au point un empilement de couches qui présente une transmission lumineuse globale élevée, une émissivité extrêmement faible et une couleur de réflexion neutre, et ceci
10 même après avoir subi un traitement thermique modéré ou très élevé, notamment un traitement à plus de 550°C pour bomber / tremper ou recuire le verre porteur de l'empilement.

L'invention a pour objet un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches à propriétés thermiques,
15 notamment de contrôle solaire ou bas-émissif, notamment apte à subir les traitements thermiques mentionnés plus haut et qui comprend au moins une couche fonctionnelle à base d'argent entourée de deux revêtements en matériau diélectrique, avec la présence de couches (fines) métalliques entre la couche fonctionnelle et l'un au moins des deux revêtements.
20 L'empilement de l'invention se caractérise par la séquence suivante :



- avec AlM un alliage à l'aluminium contenant au moins un des éléments suivants : Mg, Mn, Cu, Zn, Ni, Si,
 - avec ZnM'O un oxyde mixte de zinc et d'un autre métal au moins, ayant
25 de préférence une structure de spinelle,
 - avec D₁ et D₂ une couche ou une superposition de couches comprenant au moins une couche en oxyde métallique comme SnO₂, Bi₂O₃, TiO₂, ZnO ou en nitrure de silicium ou de métal comme Si₃N₄ ou AlN ou en nitrure mixte de silicium et de métal comme SiAlN ou SiZrN.
- 30 (Au sens de l'invention, les formulations AlM, ZnM'O, SiAlN, SiZrN, ne préjugent pas de la stoechiométrie de chacun des éléments et ont été adoptées par souci de simplicité dans le texte. Il va de soi qu'il faut

comprendre Al_zM_y , $Zn_xM'_yO_z$, etc...). On entend par couches "fines" des couches déposées sous forme essentiellement métalliques et d'épaisseur significativement plus faible que celle de la couche d'argent, de l'ordre de 0.5 à 5 nm par exemple, et qui sont susceptibles d'être partiellement oxydées/modifiées lors du dépôt ou lors d'un traitement thermique postérieur au dépôt. On les désigne souvent sous le terme de couches "sacrificielles" (au-dessus de l'argent) ou de couches "blocker" (au-dessus et/ou en dessous de l'argent).

Avantageusement, D_1 et/ou D_2 sont des couches unique, double ou triple. Il peut s'agir, dans un mode de réalisation préféré, d'une superposition de trois couches, dont une couche à bas indice de réfraction, inférieur à 1,75 et même à 1,65 (1.45 -1,63) comme SiO_2 et/ou Al_zO_y encadrée par deux couches d'indice de réfraction plus élevé, par exemple supérieur à 1,9 (2-2.5) comme les matériaux évoqués plus haut : Bi_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , Si_3N_4 , AlN , $SiAlN$, $SiZrN$.

Avantageusement, l'alliage d'aluminium $AlMe$ comprend de 45 à 99% en poids d'Al, et 55 à 1% en poids d'un ou plusieurs autres métaux ou assimilés comme le silicium. Il peut notamment s'agir d'un alliage ayant au moins 80% d'Al, notamment de 90 à 98% d'Al, de 2 à 3% de Zn et de 0 à 3% de Mg. Un exemple est un alliage comportant environ 94% d'Al, 5% de Zn et 1% de Mg.

De préférence, une couche métallique est insérée entre la couche de ZnO sous la couche d'argent et ladite couche d'argent. Elle est de préférence en Zn. Elle peut aussi être en d'autres métaux comme Sn, Ti, NiCr.

De préférence l'oxyde mixte de zinc $ZnM'O$ est obtenu par pulvérisation cathodique réactive à partir d'une cible en alliage métallique contenant Zn, Sn et Al et/ou Sb, notamment selon les proportions en poids suivantes :

- 60 à 80% de Zn, notamment 68%,
- 20 à 40% de Sn, notamment 30%,
- 1 à 5% d'Al ou de Sb, notamment 2%.

Généralement, on peut considérer que ces proportions sont à peu de choses près conservées dans la couche d'oxyde mixte ainsi obtenue. Il est préférable que la proportion de Zn par rapport aux autres métaux dans la couche soit d'au moins 50%, et de préférence d'au plus 75 à 80%, ce qui permet de réaliser une structure spinelle. Avec une quantité trop importante en zinc, on risque de former des grains de ZnO et d'affecter la durabilité chimique de la couche ; le troisième élément, Al ou Sb permettrait de "doper" les grains de ZnO et les rendre ainsi plus résistants à l'humidité. Le fait est que la couche de l'invention est particulièrement dure et sert ainsi de surcouche dure de protection vis-à-vis du reste de l'empilement.

L'invention propose trois modes de réalisation non limitatifs, sur verre notamment, d'empilements :

- ① - $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Zn}/\text{Ag}/\text{AlZnMg}/\text{SnO}_2/\text{ZnSnAlO}$
- ② - $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Zn}/\text{Ag}/\text{AlZnMg}/\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{ZnSnAlO}$
- ③ - $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Zn}/\text{Ag}/\text{AlZnMg}/\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2/\text{ZnSnAlO}$

avec AlZnMg, ZnSnAlO ne préjugant pas des proportions relatives entre les différents éléments de chacune des deux types de couches. A noter qu'on peut remplacer Al par Sb dans la couche en oxyde mixte de zinc.

L'invention a également pour objet le vitrage monolithique (un seul substrat rigide), feuilleté ou multiple incorporant le substrat revêtu décrit plus haut.

L'invention concerne donc un empilement de couches à structure de couches suivante :

Verre - MeO - ZnO - Zn - Ag - AlMe - MeO - ZnMeO, MeO étant un oxyde métallique comme SnO_2 , Bi_2O_3 , TiO_2 ou ZnO, AlMe étant un alliage d'aluminium ayant un ou plusieurs des éléments Mg, Mn, Cu, Zn et Si en tant que constituant d'alliage, et ZnMeO étant un oxyde composite, contenant du ZnO, du type spinelle.

Dans ces modes de réalisation, ce n'est que grâce à l'interaction des diverses couches, à savoir la couche métallique de Zn (optionnelle) en tant que couche métallique sacrificielle inférieure, l'alliage d'Al en tant que

couche métallique sacrificielle supérieure, et une couche anti-réflexion supérieure avec une couche partielle en un oxyde mixte, contenant du ZnO avantageusement à structure de spinelle, que l'on réalise un empilement de couches susceptible de bombage/trempe, qui remplit
5 toutes les exigences pour ce qui concerne l'émissivité extrêmement faible, la transmission lumineuse et la neutralité de couleur en réflexion, et qui peut être fabriqué, de surcroît, dans des installations de dépôt industrielles sans problème technologique, et d'une manière économique.

Il est certes connu, par exemple du document DE 19607611 C1,
10 que des empilements de couches, dans lesquels les couches anti-réflexion diélectriques se composent de ZnO, peuvent être soumis à des sollicitations thermiques élevées et sont appropriés pour la précontrainte du verre. La pulvérisation cathodique de ZnO pose souvent problème, lors du fonctionnement pratique dans la chambre de pulvérisation : il se forme
15 plus de dépôts que pour d'autres oxydes métalliques, lesquels dépôts perturbent le processus de pulvérisation cathodique et conduisent à des couches défectueuses. Cet inconvénient est minimisé pour l'empilement de couches selon l'invention du fait que, pour la formation des couches antiréflexion, ZnO est utilisé dans une moindre mesure, pour la formation
20 de couche partielle, alors que les autres couches partielles sont formées à partir d'autres oxydes, comme par exemple SnO₂, qui présentent un bien meilleur comportement lors du procédé de pulvérisation cathodique. (On utilise ici le terme "partielle" pour indiquer que le ZnO ne constitue pas toute l'épaisseur des revêtements en diélectrique de part et d'autre de la
25 couche d'argent.)

On utilise de préférence, pour l'alliage d'aluminium formant la couche métallique sacrificielle supérieure, des alliages ayant une teneur en Al de 45 à 99 % en poids.

Une composition préférée de l'oxyde mixte de zinc de type spinelle
30 selon l'invention comprend de 35 à 70% en poids de Zn, de 29 à 64,5% en poids de Sn et de 0,5 à 6,5% en poids d'au moins un des éléments suivants : Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb, Ta.

Des perfectionnements avantageux seront ci-après détaillés à l'aide d'exemples de réalisation non limitatifs.

Exemple de comparaison et exemple de réalisation

Il faut soumettre à une précontrainte thermique des verres pourvus d'un système de couches, les verres revêtus devant présenter, après la précontrainte, les mêmes propriétés optiques, que le système de couches verre - 25 nm de SnO_2 - 8 nm de ZnO - 13,3 nm d'Ag - 2 nm de CrNi - 44 nm de SnO_2 (exemple de comparaison), lorsqu'il n'est pas soumis à un traitement thermique consécutif. Les verres revêtus précontraints doivent en effet pouvoir être utilisés dans des façades à côté de verres revêtus avec le système de couches cité, l'émissivité et les propriétés optiques ne devant pas se différencier significativement les uns des autres en termes de transmission et de réflexion lumineuses.

Pour évaluer leurs propriétés, on effectue avec des verres flottés d'une épaisseur de 6 mm pourvus du système de couches de comparaison susnommé, les mesures suivantes :

- ↪ mesure de la transmission lumineuse T_L à 550 nm ;
- ↪ mesure des propriétés de couleurs en réflexion dans le système L, a^* , b^*
- ↪ mesure de la résistance superficielle électrique et
- ↪ mesure de l'émissivité.

On dépose, sur un verre flotté non précontraint d'une épaisseur de 6 mm, l'empilement de couches connu précité, et on fait les mesures citées à trois endroits répartis sur la surface du verre. On obtient les valeurs moyennes suivantes :

- ↪ $T_{550} = 81,49 \%$
- ↪ $a^* = -0,32$
- ↪ $b^* = -7,81$
- ↪ $R = 4,44 \Omega/\square$
- ↪ $\varepsilon = 4,9 \%$

Grâce à une augmentation de l'épaisseur de la couche métallique sacrificielle en CrNi de 2 nm à environ 5 nm, on peut modifier la structure de couches citée dans une telle mesure que le système de couches résiste

à un échauffement à environ 680°C et à un traitement de précontrainte subséquent sans destruction de la couche d'argent. Avant le traitement thermique, la transmission lumineuse à cause de la couche métallique sacrificielle plus épaisse, n'est que d'environ $T_L = 69 \%$.

5 Après le traitement thermique et le traitement de précontrainte, on mesure à nouveau les propriétés citées et on obtient en moyenne les valeurs suivantes :

↪ $T_{550} = 80,2 \%$

↪ $a^* = +2,1$

10 ↪ $b^* = -4,98$

↪ $R = 3,4 \Omega/\square$

↪ $\varepsilon = 3,95 \%$

La transmission lumineuse et les valeurs de couleur, en particulier la valeur a^* , se situent au-delà des valeurs limite admissibles. Les verres
15 manifestent de surcroît, en réflexion en lumière rasante, un voile rouge relativement fort.

EXEMPLE DE REALISATION 1

Dans le cas de cet exemple de réalisation selon l'invention, on munit un verre flotté d'une épaisseur de 6 mm du système de couches suivant :

20 Verre - 25 nm de SnO_2 - 8 nm de ZnO - 4 nm de Zn - 13,5 nm d'Ag - 3 nm de AlZnMg - 40 nm de SnO_2 - 4 nm de $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{O}_n$:

↪ la cible qui est pulvérisée pour faire la couche sacrificielle en AlZnMg est à base d'un alliage comprenant 94% en poids d'Al, 6% en poids de Zn et 1% en poids de Mg ; la couche obtenue a une composition très proche
25 de celle de la cible,

↪ pour faire la couche mixte d'oxyde de zinc, on utilise une cible comprenant 68% de Zn, 30% de Sn et 2% d'Al en poids.

Les mesures effectuées avant un traitement thermique en trois endroits différents de la couche conduisent aux valeurs moyennes
30 suivantes :

↪ $T_{550} = 83,1 \%$

↪ $a^* = -0,4$

$$\hookrightarrow b^* = -7,2$$

$$\hookrightarrow R = 4,2 \, \Omega/\square$$

$$\hookrightarrow \varepsilon = 4,69 \, \%$$

Les valeurs mesurées se situent en deçà des valeurs limite
5 prédéterminées : les verres avec cette structure de couches peuvent être
disposés sans traitement thermique subséquent à coté de verres avec le
système de couches de comparaison, sans qu'ils puissent être différenciés
visuellement de ces derniers.

Quand les verres ayant ce système de couches doivent subir une
10 précontrainte thermique, l'épaisseur de la couche métallique sacrificielle
en AlZnMg est à augmenter dans une mesure telle que la transmission du
système de couches soit réduite à la valeur de 70% ; son épaisseur est
alors d'environ 7 nm. La structure de couches reste pour le reste
inchangée. Grâce à la couche métallique sacrificielle plus épaisse, les
15 valeurs de couleur se modifient, pour une mesure à trois endroits
différents, en moyenne comme suit :

$$\hookrightarrow a^* = 0,31$$

$$\hookrightarrow b^* = -12,37$$

Les verres pourvus de la couche métallique sacrificielle plus épaisse
20 sont soumises au même traitement thermique et au même traitement de
précontrainte que le système de couches de comparaison. On mesure
ensuite à nouveau sur divers échantillons les propriétés citées. Les
mesures indiquent en moyenne les valeurs suivantes :

$$\hookrightarrow T_{550} = 83,5 \, \%$$

$$25 \quad \hookrightarrow a^* = -0,4$$

$$\hookrightarrow b^* = -7,0$$

$$\hookrightarrow R = 2,9 \, \Omega/\square$$

$$\hookrightarrow \varepsilon = 3.36 \, \%$$

Après la précontrainte, les valeurs optiques se situent en deçà des
30 valeurs limite prédéterminées. L'empilement de couches ne manifeste
aucun défaut. En lumière rasante, aucun voile rouge n'est visible, même

dans des conditions difficiles. La résistance superficielle électrique et l'émissivité sont extrêmement faibles.

EXEMPLE DE REALISATION 2

Un verre flotté de 6 mm prévu pour être ensuite traité
5 thermiquement est muni de l'empilement de couches suivant :

Verre - 20 nm de SnO_2 - 16 nm de ZnO - 4 nm de Zn - 13,5 nm d'Ag - 7
nm de AlZnMg - 25 nm de SnO_2 - 15 nm de SiO_2 - 8 nm de SnO_2 - 4 nm
de ZnSnAlO :

→ pour faire les couches en AlZnMg et en ZnSnAlO , on utilise les mêmes
10 cibles qu'à l'exemple 1,

→ pour faire la couche en SiO_2 , on utilise une cible en silicium contenant
éventuellement un peu d'Al ou de Ni. Par exemple, la cible peut contenir
de 6 à 10% en poids d'Al, ou de 6 à 9% en poids de Ni. Cet ajout favorise
le procédé de pulvérisation, réalisé de préférence avec des cathodes
15 rotatives.

Avant traitement thermique, les mesures de transmission
lumineuse, a^* et b^* en trois points donnent les résultats suivants :

→ T_{550} = 70%

→ a^* = +2,64

20 → b^* = -0,11

le verre revêtu est ensuite chauffé à sa température de
ramollissement pour être bombé. Les mesures sont faites à nouveau en
différents points, on obtient :

→ T_{550} = 84,5%

25 → a^* = -0,86

→ b^* = -2,9

les valeurs de résistance de surface et d'émissivité sont
pratiquement les mêmes que pour le premier exemple de réalisation. Les
valeurs colorimétriques mesurées montrent que l'intensité de la couleur
30 en réflexion est encore amoindrie, on a une encore plus grande neutralité
de couleur en réflexion.

De façon générale, on peut considérer comme avantageux de régler l'épaisseur de la couche sacrificielle sous l'argent entre 1 et 6 nm, notamment entre 3 et 5 nm.

De la même manière, il est avantageux de choisir l'épaisseur de la
5 couche sacrificielle sur l'argent à base d'alliage à l'aluminium d'au moins 1 ou 2 nm, notamment d'au moins 3 jusqu'à 10 nm.

En ce qui concerne la surcouche d'oxyde mixte, une gamme d'épaisseurs satisfaisante peut être d'au moins 2 nm, notamment de 3 à 8 nm, par exemple 3 à 6 nm.

REVENDICATIONS

1. Substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches à propriétés thermiques, notamment de contrôle solaire ou bas-émissif, notamment apte à subir des traitements thermiques à température élevée, l'empilement comprenant au moins une couche fonctionnelle à base d'argent entourée de deux revêtements en matériau diélectrique, avec la présence de couches fines métalliques entre la couche fonctionnelle et l'un au moins des revêtements en matériau diélectrique, **caractérisé en ce que** l'empilement comprend la séquence :



- ↪ avec AlM un alliage à l'aluminium contenant au moins un des éléments suivants : Mg, Mn, Cu, Zn, Ni, Si,
- ↪ avec ZnM'O un oxyde mixte de zinc et d'un autre métal au moins, ayant de préférence une structure de spinelle,
- ↪ avec D₁ et D₂ une couche ou une superposition de couches comprenant au moins une couche en oxyde métallique comme SnO₂, Bi₂O₃, TiO₂, ZnO ou en nitrure de silicium et de métal ou en nitrure mixte de silicium et de métal comme Si₃N₄, AlN, SiAlN ou SiZrN.

2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** D₁ et/ou D₂ est une superposition de trois couches, dont une couche à bas indice, inférieur à 1,75 comme SiO₂ et/ou Al₂O₃ encadrée par deux couches d'indice supérieur à 1,9 comme SnO₂, Bi₂O₃, TiO₂, ZnO, Si₃N₄, AlN, SiAlN ou SiZrN.

3. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'alliage d'aluminium AlMe comprend de 45 à 99% en poids d'aluminium et de 55 à 1% en poids d'un ou plusieurs autres métaux ;

4. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'alliage d'aluminium AlMe comprend plus de 80% d'aluminium, notamment de 90 à 98% d'aluminium, de 2 à 8% de zinc et de 0 à 3% de magnésium, par exemple environ 94% d'Al, 5% de Zn et 1% de Mg.

5. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'une** couche métallique est insérée entre la couche de ZnO sous la couche d'argent et ladite couche d'argent, notamment en Zn.

6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'oxyde mixte de zinc $ZnM'O$ est obtenu par pulvérisation cathodique réactive à partir d'une cible en alliage métallique contenant Zn, Sn et Al et/ou Sb, notamment selon les proportions en poids suivantes : 60 à 80% de Zn, notamment environ 68%, 20 à 40% de Sn, notamment environ 30%, et 1 à 5% d'Al ou de Sb, notamment environ 2%.

7. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement présente la séquence de couches suivantes :

$SnO_2/ZnO/Zn/Ag/AlZnMg/SnO_2/ZnSnAlO$ ou $ZnSnSbO$

8. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement présente la séquence de couches suivantes :

$SnO_2/ZnO/Zn/Ag/AlZnMg/SnO_2/SiO_2/SnO_2/ZnSnAlO$ ou $ZnSnSbO$

9. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement présente la séquence de couches suivantes :

$SnO_2/ZnO/Zn/Ag/AlZnMg/SnO_2/Al_2O_3/SnO_2/ZnSnAlO$ ou $ZnSnSbO$

10. Vitrage monolithique, feuilleté ou multiple incorporant le substrat revêtu selon l'une des revendications précédentes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/02764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C17/36

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 877 005 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 11 November 1998 (1998-11-11) examples	1-10
A	EP 0 751 099 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2 January 1997 (1997-01-02) exemple comparatif 2, table 3	1-10
A	DD 288 822 A (TORGAU FLACHGLAS) 16 November 1995 (1995-11-16) example 3	1-10
A	EP 0 824 091 A (ARCON FLACHGLAS VEREDLUNG GMBH ; FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 18 February 1998 (1998-02-18) cited in the application the whole document	1-10
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 February 2000

Date of mailing of the international search report

29/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Somann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/02764

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	DE 197 32 978 C (VER GLASWERKE GMBH) 19 November 1998 (1998-11-19) page 3, line 1 - line 4 examples -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. .onal Application No

PCT/FR 99/02764

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0877005	A	11-11-1998	DE 19719542 C	19-11-1998
EP 0751099	A	02-01-1997	CA 2179853 A	27-12-1996
			DE 69604132 D	14-10-1999
			JP 9085893 A	31-03-1997
			US 5763064 A	09-06-1998
DD 288822	A	16-11-1995	NONE	
EP 0824091	A	18-02-1998	DE 19632788 A	19-02-1998
DE 19732978	C	19-11-1998	EP 0894774 A	03-02-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den .e Internationale No

PCT/FR 99/02764

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C17/36

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

CIB 7 C03C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 877 005 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 11 novembre 1998 (1998-11-11) exemples ----	1-10
A	EP 0 751 099 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2 janvier 1997 (1997-01-02) exemple comparatif 2, tableau 3 ----	1-10
A	DD 288 822 A (TORGAU FLACHGLAS) 16 novembre 1995 (1995-11-16) exemple 3 ----	1-10
A	EP 0 824 091 A (ARCON FLACHGLAS VEREDLUNG GMBH ;FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 18 février 1998 (1998-02-18) cité dans la demande le document en entier ----- -/-	1-10

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 février 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/02/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Somann, K

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. a Internationale No

PCT/FR 99/02764

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,A	DE 197 32 978 C (VER GLASWERKE GMBH) 19 novembre 1998 (1998-11-19) page 3, ligne 1 - ligne 4 exemples -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem ☐ Internationale No

PCT/FR 99/02764

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0877005	A	11-11-1998	DE 19719542 C	19-11-1998
EP 0751099	A	02-01-1997	CA 2179853 A	27-12-1996
			DE 69604132 D	14-10-1999
			JP 9085893 A	31-03-1997
			US 5763064 A	09-06-1998
DD 288822	A	16-11-1995	AUCUN	
EP 0824091	A	18-02-1998	DE 19632788 A	19-02-1998
DE 19732978	C	19-11-1998	EP 0894774 A	03-02-1999