

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
10 décembre 2015 (10.12.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/185848 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C03C 17/00 (2006.01) C03C 23/00 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01) C23C 14/58 (2006.01)
C03C 17/36 (2006.01) C03C 17/23 (2006.01)
C03C 17/42 (2006.01) C03C 17/25 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2015/051451

(22) Date de dépôt international :

2 juin 2015 (02.06.2015)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1455151 6 juin 2014 (06.06.2014) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
[FR/FR]; 18 avenue d'Alsace, 92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs : KHARCHENKO, Andriy; 2 rue Maurice
Berteaux, Bâtiment 8, 91120 Palaiseau (FR). NGHIEM,
Bernard; 8 Chemin du Tour de Ville, 60190 Arsy (FR).
NADAUD, Nicolas; 97 rue de la Santé, 75013 Paris (FR).
CANOVA, Lorenzo; 4 rue Duvivier, 75007 Paris (FR).
HUIGNARD, Arnaud; 3 allée du Carmel, 60200 Com-
piègne (FR).

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

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : METHOD FOR OBTAINING A SUBSTRATE COATED WITH A FUNCTIONAL LAYER BY USING A SACRIFICIAL LAYER

(54) Titre : PROCÉDÉ D'OBTENTION D'UN SUBSTRAT REVÊTU D'UNE COUCHE FONCTIONNELLE À L'AIDE D'UNE COUCHE SACRIFICIELLE

(57) Abstract : The invention concerns a method for obtaining a material comprising a substrate coated on at least a part of at least one of the faces of same with at least one functional layer, said method comprising: -a step of depositing the or each functional layer, then -a step of depositing a sacrificial layer on said at least one functional layer, then -a step of heat treatment by means of radiation chosen from laser radiation or radiation from at least one flash lamp, said radiation having at least one treatment wavelength of between 200 and 2500nm, said sacrificial layer being in contact with the air during said heat treatment step, then -a step of eliminating the sacrificial layer by using a solvent, said sacrificial layer being a monolayer and being such that, before heat treatment, it absorbs at least a part of said radiation at said at least one treatment wavelength, and after heat treatment, it is likely to be eliminated by dissolution and/or dispersion in said solvent.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat revêtu sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'au moins une couche fonctionnelle, ledit procédé comprenant: -une étape de dépôt de la ou chaque couche fonctionnelle puis -une étape de dépôt d'une couche sacrificielle sur ladite au moins une couche fonctionnelle, puis -une étape de traitement thermique au moyen d'un rayonnement choisi parmi un rayonnement laser ou un rayonnement issu d'au moins une lampe flash, ledit rayonnement possédant au moins une longueur d'onde de traitement comprise entre 200 et 2500nm, ladite couche sacrificielle étant au contact de l'air durant cette étape de traitement thermique, puis -une étape d'élimination de la couche sacrificielle à l'aide d'un solvant, ladite couche sacrificielle étant une monocouche et étant telle qu'avant traitement thermique elle absorbe au moins une partie dudit rayonnement à ladite au moins une longueur d'onde de traitement et qu'après traitement thermique elle est susceptible d'être éliminée par dissolution et/ou dispersion dans ledit solvant.



WO 2015/185848 A1

PROCÉDE D'OBTENTION D'UN SUBSTRAT REVÊTU D'UNE COUCHE FONCTIONNELLE À L'AIDE D'UNE COUCHE SACRIFICIELLE

5 L'invention se rapporte à l'obtention de substrats revêtus d'au moins une couche fonctionnelle.

Certaines couches fonctionnelles nécessitent des traitements thermiques, soit pour améliorer leurs propriétés, soit même pour leur conférer leur
10 fonctionnalité. On peut citer à titres d'exemples les couches fonctionnelles bas-émissives à base d'argent ou d'oxydes transparents conducteurs (TCO) dont l'émissivité et la résistivité électrique sont abaissées suite à des traitements thermiques. Des couches photocatalytiques à
15 base d'oxyde de titane sont également plus actives après traitement thermique, car ce dernier favorise la croissance cristalline. Des traitements thermiques permettent également de créer de la porosité dans des couches à base de silice pour abaisser leur facteur de réflexion
20 lumineuse.

On connaît de la demande WO 2010/139908 une méthode de traitement thermique au moyen d'un rayonnement, notamment un rayonnement laser infrarouge focalisé sur la couche. Un tel traitement permet de chauffer très
25 rapidement la couche sans échauffer le substrat de manière significative. Typiquement, la température en tout point de la face du substrat opposée à celle portant la couche ne dépasse pas 150°C, voire 100°C durant le traitement. D'autres types de rayonnement, comme celui issu de lampes
30 flash sont également utilisables dans le même but.

Certaines couches absorbent toutefois très peu le rayonnement infrarouge, de sorte que la majeure partie de

l'énergie du rayonnement traverse le matériau sans l'échauffer de manière significative. Les procédés connus ne peuvent alors être utilisés.

La demande WO2012/022874 décrit un procédé dans lequel une couche soluble à base d'halogénures ou de sulfates est déposée sur la couche à traiter, et peut être surmontée d'une couche absorbant le rayonnement infrarouge.

La présente invention a pour but d'améliorer ce type de techniques en proposant un procédé simplifié où une couche unique, appliquée sur le substrat avant traitement thermique, joue à la fois le rôle de couche sacrificielle et de couche absorbante. La Demanderesse a en effet découvert que certains matériaux, capables d'absorber le rayonnement lumineux et infrarouge et de le restituer sous forme de chaleur aux couches sous-jacentes, étaient, après traitement thermique, solubles ou dispersibles dans des solvants aqueux ou alcooliques et ne nécessitaient de ce fait pas la présence d'une sous-couche soluble pour pouvoir être éliminés par lavage après traitement.

La présente invention a donc pour objet un procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat revêtu sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'au moins une couche fonctionnelle, ledit procédé comprenant :

- une étape de dépôt de la ou chaque couche fonctionnelle puis
- une étape de dépôt d'une couche sacrificielle sur ladite au moins une couche fonctionnelle, puis
- une étape de traitement thermique au moyen d'un rayonnement choisi parmi un rayonnement laser ou un rayonnement issu d'au moins une lampe flash, ledit rayonnement possédant au moins une longueur d'onde de traitement comprise entre 200 et 2500 nm, ladite couche

sacrificielle étant au contact de l'air durant cette étape de traitement thermique, puis

- une étape d'élimination de la couche sacrificielle à l'aide d'un solvant.

5 La couche sacrificielle est avantageusement une monocouche et est telle qu'avant traitement thermique elle est susceptible d'absorber au moins une partie dudit rayonnement à ladite au moins une longueur d'onde de traitement et qu'après traitement thermique elle est
10 susceptible d'être éliminée par dissolution et/ou dispersion dans ledit solvant.

L'invention a également pour objet un matériau susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention.

15 Toutes les caractéristiques ou tous les modes de réalisation décrits ci-après s'appliquent aussi bien au procédé qu'au matériau obtenu.

20 Le procédé selon l'invention permet d'améliorer l'efficacité du traitement thermique au moyen d'une couche sacrificielle absorbante, qui est ensuite éliminée au moyen d'un solvant. L'utilisation d'un revêtement sacrificiel monocouche permet de proposer un procédé simple et peu coûteux par rapport à l'utilisation de revêtements sacrificiels multicouches tels que décrits dans WO 2012/022874.

25 Le solvant est avantageusement aqueux. Il peut par exemple s'agir d'eau, notamment d'eau acidifiée, par exemple à l'aide d'acide acétique, d'acide citrique ou de tout autre acide. Le solvant peut également être un alcool, par exemple de l'éthanol ou du propanol.

30 L'étape d'élimination de la couche sacrificielle met en œuvre le contact de la couche sacrificielle avec le solvant. Ce contact peut s'accompagner ou non d'un traitement mécanique automatisé ou manuel de la couche

sacrificielle, par exemple au moyen de brosses, de chiffons etc... L'étape d'élimination de la couche sacrificielle peut par exemple être réalisée dans une installation de lavage du verre, notamment du type couramment utilisé dans les
5 ateliers de fabrication ou de transformation du verre. L'étape d'élimination de la couche sacrificielle peut notamment être réalisée dans une machine à laver le verre.

L'étape d'élimination de la couche sacrificielle peut être réalisée juste après l'étape de traitement
10 thermique, à proximité de l'installation de traitement thermique.

L'étape d'élimination peut alternativement être réalisée ultérieurement ou à distance de l'installation de traitement thermique. La couche sacrificielle peut en effet
15 jouer un rôle de protection mécanique de la couche fonctionnelle lors de son transport ou de sa manutention. A titre d'exemple, lorsque le matériau est destiné à être utilisé dans la fabrication d'un vitrage, le matériau peut être livré encore revêtu de sa couche sacrificielle à un
20 atelier de transformation, et la couche sacrificielle peut être éliminée dans cet atelier, soit avant l'étape de transformation (découpe, insertion dans un vitrage isolant...) soit pendant ou à l'issue de la transformation.

Le substrat est de préférence en verre ou en
25 vitrocéramique. Il est de préférence transparent, incolore (il s'agit alors d'un verre clair ou extra-clair) ou coloré, par exemple en bleu, gris, vert ou bronze. Par verre extra-clair, on entend un verre dont la teneur pondérale en oxyde de fer est d'au plus 0,02% et dont le
30 facteur de transmission lumineuse est d'au moins 90%. Le verre est de préférence de type silico-sodo-calcique, mais il peut également être en verre de type borosilicate ou alumino-borosilicate, notamment pour les applications à haute température (portes de four, inserts de cheminée,

vitrages anti-feu). 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 0,1 mm et 19 mm, de préférence entre 0,7 et 9 mm, notamment
5 entre 1 et 6 mm, voire entre 2 et 4 mm.

Le substrat de verre est de préférence du type flotté, c'est-à-dire susceptible d'avoir été obtenu par un procédé consistant à déverser le verre fondu sur un bain d'étain en fusion (bain « float »). Dans ce cas, le
10 revêtement à traiter peut aussi bien être déposé sur la face « étain » que sur la face « atmosphère » du substrat. On entend par faces « atmosphère » et « étain », les faces du substrat ayant été respectivement en contact avec l'atmosphère régnant dans le bain float et en contact avec
15 l'étain fondu. La face étain contient une faible quantité superficielle d'étain ayant diffusé dans la structure du verre. Le substrat de verre peut également être obtenu par laminage entre deux rouleaux, technique permettant en particulier d'imprimer des motifs à la surface du verre.

20 L'expression « sur » ou « au-dessus » doit se comprendre en ce que la couche sacrificielle est plus éloignée du substrat que la couche fonctionnelle. Cette expression ne préjuge toutefois pas d'un éventuel contact direct entre les deux couches.

25 La couche sacrificielle absorbe de préférence au moins une partie du rayonnement à au moins une longueur d'onde de traitement comprise entre 800 et 1300 nm. De préférence, l'absorption de la couche sacrificielle à au moins une longueur d'onde de traitement est d'au moins 15%,
30 notamment 20% et même 25 ou 30%. L'absorption peut de manière connue être déduite de mesures réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre.

L'absorption de la ou chaque couche fonctionnelle à la ou chaque longueur d'onde de traitement est de

préférence d'au plus 10%, notamment 5%. C'est notamment pour ce type de couches que le recours à une couche sacrificielle absorbante est le plus utile.

La couche fonctionnelle apporte de préférence au
5 substrat revêtu au moins une fonctionnalité choisie parmi une faible émissivité, une faible résistivité électrique, un effet antireflet, une fonction autonettoyante ou de facilité de nettoyage.

La couche fonctionnelle peut être la seule couche
10 déposée sur le substrat (en plus de la couche sacrificielle). Alternativement, la couche fonctionnelle peut être comprise dans un empilement de couches minces. Dans la suite du texte, on qualifie de « revêtement » l'ensemble comprenant les couches fonctionnelle(s) et
15 sacrificielle(s) ainsi que le cas échéant toute autre couche déposée sur la même face du substrat.

L'épaisseur physique de la ou de chaque couche fonctionnelle est typiquement comprise entre 1 nm et 5 μ m, notamment entre 2 nm et 2 μ m, plus particulièrement entre
20 10 nm et 1 μ m.

Selon un mode de réalisation préféré, la (ou au moins une) couche fonctionnelle est une couche à base de silice. Ce type de couches absorbe peu dans le domaine de longueurs d'onde considéré, en particulier dans le proche
25 infrarouge, si bien qu'en l'absence de couche sacrificielle absorbante le traitement thermique est inefficace.

La couche à base de silice est de préférence, après traitement thermique, essentiellement constituée voire constituée de silice. La couche à base de silice est
30 avantageusement antireflets, au sens où le facteur de réflexion lumineuse côté couche est d'au plus 6%, notamment 5% après traitement thermique, lorsque la couche est déposée sur une seule face du substrat (la valeur tient

donc compte de la réflexion de la face opposée non revêtue, qui est d'environ 4%).

Selon une première variante, la couche à base de silice comprend avant traitement thermique du silicium, de l'oxygène, du carbone et éventuellement de l'hydrogène, ces deux derniers éléments étant au moins partiellement éliminés lors du traitement thermique de manière à obtenir une couche poreuse essentiellement constituée de silice. Cette couche est préférentiellement déposée par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible en silicium ou en silice ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma en utilisant comme précurseur de silicium un composé organométallique tel que par exemple l'hexamethyldisiloxane.

Selon une deuxième variante, la couche à base de silice comprend avant traitement thermique une matrice de silice et des agents porogènes, ces derniers étant éliminés lors du traitement thermique de manière à obtenir une couche poreuse essentiellement constituée de silice. Les agents porogènes sont de préférence organiques, notamment polymériques, par exemple en polyméthacrylate de méthyle, leur taille moyenne étant de préférence comprise dans un domaine allant de 20 à 200 nm. Cette couche est préférentiellement déposée par un procédé du type sol-gel.

Selon un autre mode de réalisation préféré, la (ou au moins une) couche fonctionnelle est une couche à base d'oxyde de titane, notamment une couche constituée ou essentiellement constituée d'oxyde de titane.

Les couches minces à base d'oxyde de titane ont la particularité d'être autonettoyantes, en facilitant la dégradation des composés organiques sous l'action de rayonnements ultraviolets (phénomène de photocatalyse) et l'élimination des salissures minérales (poussières) sous l'action d'un ruissellement d'eau. Le dioxyde de titane

cristallisé sous la forme anatase est bien plus efficace en termes de dégradation des composés organiques que le dioxyde de titane amorphe ou cristallisé sous la forme rutile ou brookite. L'oxyde de titane peut éventuellement être dopé par un ion métallique, par exemple un ion d'un métal de transition, ou par des atomes d'azote, de carbone, de fluor.... L'oxyde de titane peut également être sous-stœchiométrique ou sur-stœchiométrique en oxygène (TiO_2 ou TiO_x).

La couche à base d'oxyde de titane est préférentiellement déposée par pulvérisation cathodique magnétron. Cette technique ne permet toutefois pas d'obtenir des couches très actives, car l'oxyde de titane qu'elles contiennent est peu voire pas cristallisé. Le traitement thermique est alors nécessaire pour conférer des propriétés autonettoyantes appréciables.

Afin d'améliorer encore la cristallisation de ces couches, il est possible de prévoir directement sous la couche à base d'oxyde de titane une sous-couche ayant pour effet de favoriser la croissance cristalline de l'oxyde de titane, notamment sous forme anatase. Il peut notamment s'agir d'une sous-couche en ZrO_2 , telle que décrite dans la demande WO 02/40417, ou encore une sous-couche favorisant la croissance hétéro-épitaxiale de l'oxyde de titane sous forme anatase, telle que décrite par exemple dans la demande WO 2005/040058, notamment une couche en BaTiO_3 ou SrTiO_3 . D'autres sous-couches peuvent être insérées entre le substrat et la couche en dioxyde de titane. Il peut par exemple s'agir de couches barrières à la migration des alcalins, notamment de couches à base de SiO_2 , de SiOC , d'alumine Al_2O_3 , de nitrure de silicium Si_3N_4 .

D'autres couches fonctionnelles peuvent être traitées selon l'invention. On peut citer à titre non-limitatif des couches métalliques, notamment d'argent ou de

molybdène, ou encore des couches d'oxyde, notamment d'oxyde transparent électro-conducteur (par exemple des couches d'oxyde d'étain et d'indium, des couches d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ou au gallium, des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor ou à l'antimoine etc...).

La couche fonctionnelle peut être obtenue par tout type de procédé de dépôt de couche mince. Il peut par exemple s'agir de procédés de type sol-gel, pyrolyse (liquide ou solide), dépôt chimique en phase vapeur (CVD), notamment assisté par plasma (APCVD), éventuellement sous pression atmosphérique (APPECVD), évaporation, pulvérisation cathodique, notamment assistée par un champ magnétique (procédé magnétron). Dans ce dernier procédé, un plasma est créé sous un vide poussé au voisinage d'une cible comprenant les éléments chimiques à déposer. Les espèces actives du plasma, en bombardant la cible, arrachent lesdits éléments, qui se déposent sur le substrat en formant la couche mince désirée. Ce procédé est dit « réactif » lorsque la couche est constituée d'un matériau résultant d'une réaction chimique entre les éléments arrachés de la cible et le gaz contenu dans le plasma. L'avantage majeur de ce procédé réside dans la possibilité de déposer sur une même ligne un empilement très complexe de couches en faisant successivement défiler le substrat sous différentes cibles, ce généralement dans un seul et même dispositif.

La couche sacrificielle peut être à base organique et/ou minérale. Elle est choisie pour sa capacité d'une part à absorber le rayonnement utilisé pour le traitement thermique et ainsi permettre le chauffage de la couche fonctionnelle et d'autre part à être facilement éliminée au moyen d'un solvant.

La couche sacrificielle peut changer de nature chimique lors du traitement thermique. Dans certains modes

de réalisation la couche sacrificielle telle que déposée n'est pas soluble dans un solvant, mais le devient après le traitement thermique.

Selon un premier mode de réalisation préféré, la
5 couche sacrificielle est une couche d'un métal choisi parmi Zn et Mg, qui s'oxyde au moins partiellement lors du traitement thermique, ou une couche d'oxyde sous-stœchiométrique en oxygène de zinc ou de magnésium.

Cette couche est de préférence déposée par
10 pulvérisation cathodique magnétron.

Après oxydation au moins partielle en ZnO_x ou MgO_x , la couche sacrificielle peut être aisément éliminée par un simple contact avec une solution aqueuse acide. A titre d'exemple, une solution aqueuse contenant 2 à 5% d'acide
15 acétique ou d'acide citrique permet d'éliminer rapidement de telles couches.

L'épaisseur de ce type de couche sacrificielle est de préférence comprise dans un domaine allant de 5 à 50 nm, notamment de 5 à 20 nm.

20 Selon un deuxième mode de réalisation, la couche sacrificielle est une couche à base organique contenant des colorants ou des pigments.

On entend par « à base organique » le fait que la couche comprend au moins 30%, notamment 50% en poids de
25 matière organique.

La couche à base organique est de préférence déposée par des techniques de dépôt par voie liquide à partir d'encres, ou plus généralement de solutions liquides contenant des colorants ou pigments d'origine organique, végétale ou minérale dispersés ou dissous dans un solvant.
30

Des pigments absorbant le rayonnement infrarouge sont notamment du noir de carbone, du noir de fumée, de l'oxyde de fer ou de chrome, des spinelles de chrome (par

exemple FeCr_2O_4 , MgCr_2O_4 , ZnCr_2O_4) ou encore des sels d'ytterbium. Des pigments absorbant le rayonnement ultraviolet sont notamment choisis parmi les sels métalliques, l'oxyde ou le sulfure de de cérium.

5 Des colorants absorbant le rayonnement infrarouge sont notamment choisis parmi la cyanine, les complexes métalliques (Ni, Fe, Pt, Pd...) à ligand dithiolène, les complexes organométalliques de l'ytterbium. Des colorants absorbant le rayonnement ultraviolet sont notamment choisis
10 parmi la rhodamine, la phtalocyanine, la coumarine, la fluorescéine.

La couche à base organique peut être déposée par diverses techniques connues, telles que le dépôt par enduction, par pulvérisation, au rouleau, au rideau etc..

15 Après traitement thermique, la couche à base organique peut être aisément éliminée par simple lavage avec un solvant approprié. Il est entendu que dans le cas d'une couche sacrificielle à base organique, certains de ses constituants tels que les pigments peuvent rester
20 insolubles dans le solvant sans nuire pour autant à l'élimination totale de ladite couche sacrificielle.

Dans un mode de réalisation préféré, le procédé est un procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat revêtu sur au moins une partie d'au moins une de ses faces
25 d'une couche de silice poreuse, ledit procédé comprenant :

- une étape de dépôt d'une couche à base de silice contenant du silicium, de l'oxygène, du carbone et éventuellement de l'hydrogène, puis
- une étape de dépôt d'une couche sacrificielle d'un métal
30 choisi parmi Zn et Mg ou d'une couche sacrificielle à base organique contenant des colorants ou des pigments, sur la couche à base de silice, puis

- une étape de traitement thermique au moyen d'un rayonnement laser ou d'un rayonnement issu d'au moins une lampe flash, ledit rayonnement possédant au moins une longueur d'onde comprise entre 200 et 2500 nm, l'étape de traitement thermique éliminant au moins partiellement le carbone et l'hydrogène de la couche à base de silice de manière à former une couche poreuse essentiellement constituée de silice, ladite couche sacrificielle étant au contact de l'air durant cette étape de traitement thermique, puis
- une étape d'élimination de la couche sacrificielle à l'aide d'un solvant.

Le traitement thermique met en œuvre un rayonnement laser ou un rayonnement issu d'au moins une lampe flash, ledit rayonnement possédant une longueur d'onde de traitement comprise entre 200 et 2500 nm, de préférence comprise entre 800 et 1300 nm.

Durant toute l'étape de traitement thermique, la température en tout point de la face du substrat opposée à celle portant la couche fonctionnelle est de préférence d'au plus 150°C, notamment 100°C et même 50°C.

La température maximale subie par chaque point de la couche fonctionnelle lors du traitement thermique est de préférence d'au moins 300°C, notamment 350°C, voire 400°C, et même 500°C ou 600°C. Pendant le l'étape de traitement thermique, chaque point de la couche fonctionnelle est soumis à cette température maximale pendant une période n'excédant généralement pas une seconde, de préférence 0.5 secondes.

Selon un premier mode de réalisation préféré, le rayonnement est issu d'au moins une lampe flash.

De telles lampes se présentent généralement sous la forme de tubes en verre ou en quartz scellés et remplis

d'un gaz rare, munis d'électrodes à leurs extrémités. Sous l'effet d'une impulsion électrique de courte durée, obtenue par décharge d'un condensateur, le gaz s'ionise et produit une lumière incohérente particulièrement intense. Le spectre d'émission comporte généralement au moins deux raies d'émission ; il s'agit de préférence d'un spectre continu présentant un maximum d'émission dans le proche ultraviolet et s'étendant jusqu'au proche infrarouge. Dans ce cas, le traitement thermique met en œuvre un continuum de longueurs d'onde de traitement.

La lampe est de préférence une lampe au xénon. Elle peut également être une lampe à l'argon, à l'hélium ou au krypton. Le spectre d'émission comprend de préférence plusieurs raies, notamment à des longueurs d'onde allant de 160 à 1000 nm.

La durée du flash est de préférence comprise dans un domaine allant de 0,05 à 20 millisecondes, notamment de 0,1 à 5 millisecondes. Le taux de répétition est de préférence compris dans un domaine allant de 0,1 à 5 Hz, notamment de 0,2 à 2 Hz.

Le rayonnement peut être issu de plusieurs lampes disposées côte à côte, par exemple 5 à 20 lampes, ou encore 8 à 15 lampes, de manière à traiter simultanément une zone plus large. Toutes les lampes peuvent dans ce cas émettre des flashes de manière simultanée.

La ou chaque lampe est de préférence disposée transversalement aux plus grands côtés du substrat. La ou chaque lampe possède une longueur de préférence d'au moins 1 m notamment 2 m et même 3 m de manière à pouvoir traiter des substrats de grande taille.

Le condensateur est typiquement chargé à une tension de 500 V à 500 kV. La densité de courant est de préférence d'au moins 4000 A/cm². La densité d'énergie totale émise

par les lampes flash, rapportée à la surface du revêtement, est de préférence comprise entre 1 et 100 J/cm², notamment entre 1 et 30 J/cm², voire entre 5 et 20 J/cm².

Selon un deuxième mode de réalisation préféré, le
5 rayonnement est un rayonnement laser, notamment un rayonnement laser focalisé sur la couche fonctionnelle sous la forme d'au moins une ligne laser.

Le rayonnement laser est de préférence généré par des modules comprenant une ou plusieurs sources laser ainsi
10 que des optiques de mise en forme et de redirection.

Les sources laser sont typiquement des diodes laser ou des lasers fibrés, notamment des lasers à fibre, à diodes ou encore à disque. Les diodes laser permettent d'atteindre de manière économique de fortes densités de
15 puissance par rapport à la puissance électrique d'alimentation, pour un faible encombrement. L'encombrement des lasers fibrés est encore plus réduit, et la puissance linéique obtenue peut être encore plus élevée, pour un coût toutefois plus important. On entend par lasers fibrés des
20 lasers dans lesquels le lieu de génération de la lumière laser est déporté spatialement par rapport à son lieu de délivrance, la lumière laser étant délivrée au moyen d'au moins une fibre optique. Dans le cas d'un laser à disque, la lumière laser est générée dans une cavité résonnante
25 dans laquelle se trouve le milieu émetteur qui se présente sous la forme d'un disque, par exemple un disque mince (d'environ 0,1 mm d'épaisseur) en Yb:YAG. La lumière ainsi généré est couplée dans au moins une fibre optique dirigée vers le lieu de traitement. Les lasers à fibre ou à disque
30 sont de préférence pompés optiquement à l'aide de diodes laser.

Le rayonnement issu des sources laser est de préférence continu.

La longueur d'onde du rayonnement laser, donc la longueur d'onde de traitement, est de préférence comprise dans un domaine allant de 800 à 1300 nm, notamment de 800 à 1100 nm. Des diodes laser de puissance émettant à une ou
5 plusieurs longueurs d'onde choisie parmi 808 nm, 880 nm, 915 nm, 940 nm ou 980 nm se sont révélées particulièrement bien appropriées. Dans le cas d'un laser à disque, la longueur d'onde de traitement est par exemple de 1030 nm (longueur d'onde d'émission pour un laser Yb :YAG). Pour un
10 laser à fibre, la longueur d'onde de traitement est typiquement de 1070 nm.

Dans le cas de lasers non fibrés, les optiques de mise en forme et de redirection comprennent de préférence des lentilles et des miroirs, et sont utilisées comme
15 moyens de positionnement, d'homogénéisation et de focalisation du rayonnement.

Les moyens de positionnement ont pour but le cas échéant de disposer selon une ligne les rayonnements émis par les sources laser. Ils comprennent de préférence des
20 miroirs. Les moyens d'homogénéisation ont pour but de superposer les profils spatiaux des sources laser afin d'obtenir une puissance linéique homogène tout au long de la ligne. Les moyens d'homogénéisation comprennent de préférence des lentilles permettant la séparation des
25 faisceaux incidents en faisceaux secondaires et la recombinaison desdits faisceaux secondaires en une ligne homogène. Les moyens de focalisation du rayonnement permettent de focaliser le rayonnement sur le revêtement à traiter, sous la forme d'une ligne de longueur et de
30 largeur voulues. Les moyens de focalisation comprennent de préférence un miroir focalisant ou une lentille convergente.

Dans le cas de laser fibrés, les optiques de mise en forme sont de préférence regroupées sous la forme d'une

tête optique positionnée à la sortie de la ou chaque fibre optique.

Les optiques de mise en forme desdites têtes optiques comprennent de préférence des lentilles, des miroirs et des prismes et sont utilisées comme moyens de transformation, d'homogénéisation et de focalisation du rayonnement.

Les moyens de transformation comprennent des miroirs et/ou des prismes et servent à transformer le faisceau circulaire, obtenu en sortie de la fibre optique, en un faisceau non circulaire, anisotrope, en forme de ligne. Pour cela les moyens de transformation augmentent la qualité du faisceau selon l'un de ses axes (axe rapide, ou axe de la largeur l de la ligne laser) et diminuent la qualité du faisceau selon l'autre (axe lent, ou axe de la longueur L de la ligne laser).

Les moyens d'homogénéisation superposent les profils spatiaux des sources laser afin d'obtenir une puissance linéique homogène tout au long de la ligne. Les moyens d'homogénéisation comprennent de préférence des lentilles permettant la séparation des faisceaux incidents en faisceaux secondaires et la recombinaison desdits faisceaux secondaires en une ligne homogène.

Enfin, les moyens de focalisation du rayonnement permettent de focaliser le rayonnement au niveau du plan de travail, c'est-à-dire dans le plan du revêtement à traiter, sous la forme d'une ligne de longueur et de largeur voulues. Les moyens de focalisation comprennent de préférence un miroir focalisant ou une lentille convergente.

Lorsqu'une seule ligne laser est utilisée, la longueur de la ligne est avantageusement égale à la largeur du substrat. Cette longueur est typiquement d'au moins 1 m,

notamment 2 m et même 3 m. On peut également utiliser plusieurs lignes, disjointes ou non, mais disposées de manière à traiter toute la largeur du substrat. Dans ce cas, la longueur de chaque ligne laser est de préférence d'au moins 10 cm ou 20 cm, notamment comprise dans un domaine allant de 30 à 100 cm, notamment de 30 à 75 cm, voire de 30 à 60 cm.

On entend par « longueur » de la ligne la plus grande dimension de la ligne, mesurée sur la surface du revêtement dans la première direction, et par « largeur » la dimension selon la seconde direction. Comme il est d'usage dans le domaine des lasers, la largeur w de la ligne correspond à la distance (selon cette seconde direction) entre l'axe du faisceau (où l'intensité du rayonnement est maximale) et le point où l'intensité du rayonnement est égale à $1/e^2$ fois l'intensité maximale. Si l'axe longitudinal de la ligne laser est nommé x , on peut définir une distribution de largeurs selon cet axe, nommée $w(x)$.

La largeur moyenne de la ou chaque ligne laser est de préférence d'au moins 35 micromètres, notamment comprise dans un domaine allant de 40 à 100 micromètres ou de 40 à 70 micromètres. Dans l'ensemble du présent texte on entend par « moyenne » la moyenne arithmétique. Sur toute la longueur de la ligne, la distribution de largeurs est étroite afin de limiter autant que faire se peut toute hétérogénéité de traitement. Ainsi, la différence entre la largeur la plus grande et la largeur la plus petite vaut de préférence au plus 10% de la valeur de la largeur moyenne. Ce chiffre est de préférence d'au plus 5% et même 3%.

Les optiques de mise en forme et de redirection, notamment les moyens de positionnement, peuvent être ajustées manuellement ou à l'aide d'actuateurs permettant de régler leur positionnement à distance. Ces actuateurs

(typiquement des moteurs ou des cales piézoélectriques) peuvent être commandés manuellement et/ou être réglés automatiquement. Dans ce dernier cas, les actionneurs seront de préférence connectés à des détecteurs ainsi qu'à une

5 boucle de rétroaction.

Au moins une partie des modules laser, voire leur totalité est de préférence disposée en boîte étanche, avantageusement refroidie, notamment ventilée, afin d'assurer leur stabilité thermique.

10 Les modules laser sont de préférence montés sur une structure rigide, appelée « pont », à base d'éléments métalliques, typiquement en aluminium. La structure ne comprend de préférence pas de plaque de marbre. Le pont est de préférence positionné de manière parallèle aux moyens de

15 convoyage de sorte que le plan focal de la ou chaque ligne laser reste parallèle à la surface du substrat à traiter. De préférence, le pont comprend au moins quatre pieds, dont la hauteur peut être individuellement ajustée pour assurer un positionnement parallèle en toutes circonstances.

20 L'ajustement peut être assuré par des moteurs situés au niveau de chaque pied, soit manuellement, soit automatiquement, en relation avec un capteur de distance. La hauteur du pont peut être adaptée (manuellement ou automatiquement) pour prendre en compte l'épaisseur du

25 substrat à traiter, et s'assurer ainsi que le plan du substrat coïncide avec le plan focal de la ou chaque ligne laser.

La puissance linéique de la ligne laser est de préférence d'au moins 300 W/cm, avantageusement 350 ou

30 400 W/cm, notamment 450 W/cm, voire 500 W/cm et même 550 W/cm. Elle est même avantageusement d'au moins 600 W/cm, notamment 800 W/cm, voire 1000 W/cm. La puissance linéique est mesurée à l'endroit où la ou chaque ligne laser est focalisée sur le revêtement. Elle peut être

mesurée en disposant un détecteur de puissance le long de la ligne, par exemple un puissance-mètre calorimétrique, tel que notamment le puissance-mètre Beam Finder S/N 2000716 de la société Coherent Inc. La puissance est
5 avantageusement répartie de manière homogène sur toute la longueur de la ou chaque ligne. De préférence, la différence entre la puissance la plus élevée et la puissance la plus faible vaut moins de 10% de la puissance moyenne.

10 La densité d'énergie fournie au revêtement est de préférence d'au moins 20 J/cm², voire 30 J/cm².

Les puissances et densités d'énergies élevées permettent de chauffer le revêtement très rapidement, sans échauffer le substrat de manière significative.

15 Comme mentionné précédemment, la température maximale subie par chaque point du revêtement lors du traitement thermique est de préférence d'au moins 300°C, notamment 350°C, voire 400°C, et même 500°C ou 600°C. La température maximale est notamment subie au moment où le
20 point du revêtement considéré passe sous la ligne laser ou est irradié par le flash de lampe flash. A un instant donné, seuls les points de la surface du revêtement situés sous la ligne laser ou sous la lampe flash et dans ses environs immédiats (par exemple à moins d'un millimètre)
25 sont normalement à une température d'au moins 300°C. Pour des distances à la ligne laser (mesurées selon la direction de défilement) supérieures à 2 mm, notamment 5 mm, y compris en aval de la ligne laser, la température du revêtement est normalement d'au plus 50°C, et même 40°C ou
30 30°C.

Chaque point du revêtement subit le traitement thermique (ou est porté à la température maximale) pendant une durée avantageusement comprise dans un domaine allant de 0,05 à 10 ms, notamment de 0,1 à 5 ms, ou de 0,1 à 2 ms.

Dans le cas d'un traitement au moyen d'une ligne laser, cette durée est fixée à la fois par la largeur de la ligne laser et par la vitesse de déplacement relatif entre le substrat et la ligne laser. Dans le cas d'un traitement au
5 moyen d'une lampe flash, cette durée correspond à la durée du flash.

Le rayonnement laser est en partie réfléchi par le revêtement à traiter et en partie transmis au travers du substrat. Pour des raisons de sécurité, il est préférable
10 de disposer sur le chemin de ces rayonnements réfléchis et/ou transmis des moyens d'arrêt du rayonnement. Il s'agira typiquement de boîtiers métalliques refroidis par circulation de fluide, notamment d'eau. Pour éviter que le rayonnement réfléchi n'endommage les modules laser, l'axe
15 de propagation de la ou chaque ligne laser forme un angle préférentiellement non-nul avec la normale au substrat, typiquement un angle compris entre 5 et 20°.

Afin de renforcer l'efficacité du traitement, il est préférable qu'au moins une partie du rayonnement laser
20 (principal) transmise au travers du substrat et/ou réfléchi par le revêtement soit redirigée en direction dudit substrat pour former au moins un rayonnement laser secondaire, qui de préférence impacte le substrat au même endroit que le rayonnement laser principal, avec
25 avantageusement la même profondeur de foyer et le même profil. La formation du ou de chaque rayonnement laser secondaire met avantageusement en œuvre un montage optique ne comprenant que des éléments optiques choisis parmi les miroirs, les prismes et les lentilles, notamment un montage
30 optique constitué de deux miroirs et d'une lentille, ou d'un prisme et d'une lentille. En récupérant au moins une partie du rayonnement principal perdu et en le redirigeant vers le substrat, le traitement thermique s'en trouve considérablement amélioré. Le choix d'utiliser la partie du

rayonnement principal transmise au travers du substrat (mode « transmission ») ou la partie du rayonnement principal réfléchi par le revêtement (mode « réflexion »), ou éventuellement d'utiliser les deux, dépend de la nature
5 de la couche et de la longueur d'onde du rayonnement laser.

Lorsque le substrat est en déplacement, notamment en translation, il peut être mis en mouvement à l'aide de tous moyens mécaniques de convoyage, par exemple à l'aide de bandes, de rouleaux, de plateaux en translation. Le système
10 de convoyage permet de contrôler et réguler la vitesse du déplacement. Le moyen de convoyage comprend de préférence un châssis rigide et une pluralité de rouleaux. Le pas des rouleaux est avantageusement compris dans un domaine allant de 50 à 300 mm. Les rouleaux comprennent de préférence des
15 bagues métalliques, typiquement en acier, recouvertes de bandages en matière plastique. Les rouleaux sont de préférence montés sur des paliers à jeu réduit, typiquement à raison de trois rouleaux par palier. Afin d'assurer une parfaite planéité du plan de convoyage, le positionnement
20 de chacun des rouleaux est avantageusement réglable. Les rouleaux sont de préférence mus à l'aide de pignons ou de chaînes, de préférence de chaînes tangentielles, entraînés par au moins un moteur.

La vitesse du mouvement de déplacement relatif entre
25 le substrat et la ou chaque source de rayonnement (notamment la ou chaque ligne laser) est avantageusement d'au moins 2 m/min, notamment 5 m/min et même 6 m/min ou 7 m/min, ou encore 8 m/min et même 9 m/min ou 10 m/min. Selon certains modes de réalisation, en particulier lorsque
30 l'absorption du rayonnement par le revêtement est élevée ou lorsque le revêtement peut être déposé avec de grandes vitesses de dépôt, la vitesse du mouvement de déplacement relatif entre le substrat et la source de rayonnement (notamment la ou chaque ligne laser ou lampe flash) est

d'au moins 12 m/min ou 15 m/min, notamment 20 m/min et même 25 ou 30 m/min. Afin d'assurer un traitement qui soit le plus homogène possible, la vitesse du mouvement de déplacement relatif entre le substrat et la ou chaque source de rayonnement (notamment la ou chaque ligne laser ou lampe flash) varie lors du traitement d'au plus 10% en relatif, notamment 2% et même 1% par rapport à sa valeur nominale.

De préférence, la ou chaque source de rayonnement (notamment ligne laser ou lampe flash) est fixe, et le substrat est en mouvement, si bien que les vitesses de déplacement relatif correspondront à la vitesse de défilement du substrat.

Le dispositif de traitement thermique peut être intégré dans une ligne de dépôt de couches, par exemple une ligne de dépôt par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (procédé magnétron), ou une ligne de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), notamment assistée par plasma (PECVD), sous vide ou sous pression atmosphérique (APPECVD). La ligne comprend en général des dispositifs de manutention des substrats, une installation de dépôt, des dispositifs de contrôle optique, des dispositifs d'empilage. Les substrats défilent, par exemple sur des rouleaux convoyeurs, successivement devant chaque dispositif ou chaque installation.

Le dispositif de traitement thermique est de préférence situé juste après l'installation de dépôt du revêtement, par exemple à la sortie de l'installation de dépôt. Le substrat revêtu peut ainsi être traité en ligne après le dépôt du revêtement, à la sortie de l'installation de dépôt et avant les dispositifs de contrôle optique, ou après les dispositifs de contrôle optique et avant les dispositifs d'empilage des substrats.

Le dispositif de traitement thermique peut aussi être intégré à l'installation de dépôt. Par exemple, le laser ou la lampe flash peut être introduit dans une des chambres d'une installation de dépôt par pulvérisation cathodique, notamment dans une chambre où l'atmosphère est raréfiée, notamment sous une pression comprise entre 10^{-6} mbar et 10^{-2} mbar. Le dispositif de traitement thermique peut aussi être disposé en dehors de l'installation de dépôt, mais de manière à traiter un substrat situé à l'intérieur de ladite installation. Il suffit de prévoir à cet effet un hublot transparent à la longueur d'onde du rayonnement utilisé, au travers duquel le rayonnement viendrait traiter la couche. Il est ainsi possible de traiter une couche (par exemple une couche d'argent) avant le dépôt subséquent d'une autre couche dans la même installation.

Que le dispositif de traitement thermique soit en dehors de ou intégré à l'installation de dépôt, ces procédés « en ligne » sont préférables à un procédé en reprise dans lequel il serait nécessaire d'empiler les substrats de verre entre l'étape de dépôt et le traitement thermique.

Les procédés en reprise peuvent toutefois avoir un intérêt dans les cas où la mise en œuvre du traitement thermique selon l'invention est faite dans un lieu différent de celui où est réalisé le dépôt, par exemple dans un lieu où est réalisée la transformation du verre. Le dispositif de traitement thermique peut donc être intégré à d'autres lignes que la ligne de dépôt de couches. Il peut par exemple être intégré à une ligne de fabrication de vitrages multiples (doubles ou triples vitrages notamment), à une ligne de fabrication de vitrages feuilletés, ou encore à une ligne de fabrication de vitrages bombés et/ou trempés. Les vitrages feuilletés ou bombés ou trempés

peuvent être utilisés aussi bien en tant que vitrages bâtiment ou automobile. Dans ces différents cas, le traitement thermique selon l'invention est de préférence réalisé avant la réalisation du vitrage multiple ou
5 feuilleté. Le traitement thermique peut toutefois être mis en œuvre après réalisation du double vitrage ou du vitrage feuilleté.

Le dispositif de traitement thermique est de préférence disposé dans une enceinte close permettant de
10 sécuriser les personnes en évitant tout contact avec le rayonnement et d'éviter toute pollution, notamment du substrat, des optiques ou de la zone de traitement.

L'invention a également pour objet un matériau susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention.

15 Un tel matériau peut ensuite être intégré à un vitrage, par exemple un vitrage multiple (double, triple...). Dans le cas des couches à base d'oxyde de titane autonettoyantes, le matériau peut notamment constituer la première feuille d'un vitrage multiple, la couche
20 fonctionnelle étant positionné en face 1 dudit vitrage. Un tel matériau peut encore être intégré à une cellule photovoltaïque. Dans le cas des couches à base de silice antireflets telles que mentionnées précédemment, le matériau qui en est revêtu peut former la face avant d'une
25 cellule photovoltaïque.

L'invention est illustrée à l'aide des exemples de réalisation non limitatifs qui suivent.

Sur une face principale d'un substrat en verre silico-sodo-calcique obtenu par le procédé float puis
30 découpé selon une forme rectangulaire de longueur $L = 6$ m et de largeur $l = 3,3$ m, on a déposé par voie liquide sol-gel une couche en silice de 150 nm d'épaisseur contenant

45% en volume de billes de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) d'environ 70 nm de diamètre.

Les coordonnées colorimétriques en réflexion de cette couche sont les suivantes : $L^* = 30,45$; $a^* = 0,03$;
5 $b^* = -1,13$, pour un facteur de réflexion lumineuse de 8% (tenant compte de la réflexion de la face non-revêtue). Ce type de couches est destiné à former une couche de silice poreuse antireflets après élimination des microbilles de PMMA.

10 Au-dessus de la couche en silice a été déposé au rouleau un revêtement d'environ 5 μm d'épaisseur constitué d'une encre d'imprimante à jet d'encre commercialisée sous la référence LF-140 BLACK par la société Mimaki Engineering et absorbant dans le proche infrarouge.

15 On a ensuite traité le substrat ainsi revêtu à l'aide d'une ligne laser formée à partir de sources laser de type diodes laser InGaAs, sources quasi-continues émettant à une longueur d'onde comprise entre 900 et 1000 nm. La ligne laser a une longueur de 3,3 m, égale à la
20 largeur l du substrat, et une largeur moyenne de 50 μm .

Le substrat était disposé sur un convoyeur à rouleaux de manière à défiler selon une direction X, parallèlement à sa longueur. La ligne laser était fixe et positionnée au-dessus de la surface revêtue du substrat
25 avec sa direction longitudinale Y s'étendant perpendiculairement à la direction X de défilement du substrat, c'est-à-dire selon la largeur du substrat, en s'étendant sur toute cette largeur.

La position du plan focal de la ligne laser était
30 ajustée pour se situer dans l'épaisseur de la couche d'encre lorsque le substrat était positionné sur le convoyeur, la puissance surfacique de la ligne laser au niveau du plan focal étant de 10^5 W/cm^2 .

On a fait défiler le substrat sous la ligne laser à une vitesse de 8 m/min.

Après traitement l'encre a été enlevée par passage dans une machine à laver.

5 Les coordonnées colorimétriques après traitement sont les suivantes : $L^* = 27,80$; $a^* = -0,18$; $b^* = 0,65$, pour un facteur de réflexion lumineuse de 5%, valeurs correspondant aux valeurs obtenues après un traitement de trempe thermique.

10 Dans un exemple comparatif, le même traitement thermique a été appliqué à la même couche de silice, mais non recouverte par une encre. Dans ce cas, les billes de PMMA ne sont pas éliminées par le traitement, si bien que les caractéristiques en réflexion sont inchangées.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un matériau comprenant un
5 substrat revêtu sur au moins une partie d'au moins une de
ses faces d'au moins une couche fonctionnelle, ledit
procédé comprenant :

- une étape de dépôt de la ou chaque couche fonctionnelle
puis
- 10 - une étape de dépôt d'une couche sacrificielle sur ladite
au moins une couche fonctionnelle, puis
- une étape de traitement thermique au moyen d'un
rayonnement choisi parmi un rayonnement laser ou un
rayonnement issu d'au moins une lampe flash, ledit
15 rayonnement possédant au moins une longueur d'onde de
traitement comprise entre 200 et 2500 nm, ladite couche
sacrificielle étant au contact de l'air durant cette étape
de traitement thermique, puis
- une étape d'élimination de la couche sacrificielle à
20 l'aide d'un solvant,

ladite couche sacrificielle étant une monocouche et
étant telle qu'avant traitement thermique elle est
susceptible d'absorber au moins une partie dudit
rayonnement à ladite au moins une longueur d'onde de
25 traitement et qu'après traitement thermique elle est
susceptible d'être éliminée par dissolution et/ou
dispersion dans ledit solvant.

2. Procédé selon l'une des revendications
précédentes, tel que le solvant est aqueux.

30 3. Procédé selon l'une des revendications
précédentes, tel que le substrat est en verre ou en
vitrocéramique.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que l'absorption de la ou chaque couche fonctionnelle à la ou chaque longueur d'onde de traitement est d'au plus 10%, notamment 5%.

5 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel qu'au moins une couche fonctionnelle est une couche à base de silice.

6. Procédé selon la revendication précédente, tel que la couche à base de silice comprend avant traitement
10 thermique une matrice de silice et un agent porogène organique, et ledit agent porogène est éliminé lors du traitement thermique de manière à obtenir une couche poreuse essentiellement constituée de silice.

7. Procédé selon la revendication précédente, tel
15 que l'agent porogène organique est un polymère.

8. Procédé selon la revendication précédente, tel que l'agent porogène organique est du poly(méthacrylate de méthyle).

9. Procédé selon la revendication 4, tel qu'au moins
20 une couche fonctionnelle est une couche à base d'oxyde de titane.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que la couche sacrificielle est une couche d'un métal choisi parmi Zn et Mg, qui s'oxyde au moins
25 partiellement lors du traitement thermique, ou une couche d'oxyde sous-stœchiométrique en oxygène de zinc ou de magnésium.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, tel que la couche sacrificielle est une couche à base organique
30 contenant des colorants ou des pigments.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que pendant l'étape de traitement thermique, chaque point de la couche fonctionnelle est

soumis à une température maximale d'au moins 300°C pendant une période n'excédant pas une seconde.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que le rayonnement est un rayonnement
5 laser focalisé sur la couche fonctionnelle sous la forme d'au moins une ligne laser.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/051451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C03C17/00 C03C17/34 C03C17/36 C03C17/42 C03C23/00
C23C14/58 C03C17/23 C03C17/25

ADD.

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)

C03C C23C

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2013/115468 A1 (KHARCHENKO ANDRIY [FR]) 9 May 2013 (2013-05-09) [0001]-[0003], [0006]-[0010], [0024]-[0028], [0030]-[0039], [0044] ; revendications 1, 3, 6, 8, 18 -----	1-13
Y	US 2009/123654 A1 (PETRMICHL RUDOLPH HUGO [US] ET AL) 14 May 2009 (2009-05-14) Fig. 3 ; [0002], [0027], [0030], [0035]-[0039], [0042] -----	1-13
Y	US 2010/101649 A1 (HUIGNARD ARNAUD [FR] ET AL) 29 April 2010 (2010-04-29) [0004], [0008], [0018], [0019], [0026]-[0032], [0053]-[0055], [0063], [0142]-[0153], [0166]-[0167], [183]-[0184] ----- -/-	5-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

3 September 2015

Date of mailing of the international search report

11/09/2015

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Deckwerth, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/051451

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2005/181219 A1 (DEPAUW JEAN-MICHEL [BE] ET AL) 18 August 2005 (2005-08-18) [0006], [0007], [0010]-[0012], [0014] ; revendication 6 -----	11
A	FR 2 981 346 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 19 April 2013 (2013-04-19) page 4, l. 19-p. 5, l. 13; p. 6, l. 4-8; p. 7, l. 16-p. 8, l. 26; p. 10, l. 13-34; claim 1 -----	1-13
A	FR 2 976 577 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 21 December 2012 (2012-12-21) p. 12, l. 3-p. 14, l. 12; claims 1,8,9,13,14 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/051451

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013115468	A1	09-05-2013	CA 2806269 A1 23-02-2012
		CN 103003214 A 27-03-2013	
		EA 201390169 A1 28-06-2013	
		EP 2598454 A1 05-06-2013	
		ES 2523931 T3 02-12-2014	
		FR 2963342 A1 03-02-2012	
		JP 5346143 B2 20-11-2013	
		JP 2013533201 A 22-08-2013	
		KR 20130041268 A 24-04-2013	
		US 2013115468 A1 09-05-2013	
		WO 2012022874 A1 23-02-2012	
US 2009123654	A1	14-05-2009	EP 2323956 A1 25-05-2011
		RU 2011111692 A 10-10-2012	
		US 2009123654 A1 14-05-2009	
		US 2012052212 A1 01-03-2012	
		WO 2010024960 A1 04-03-2010	
US 2010101649	A1	29-04-2010	BR PI0718842 A2 04-02-2014
		CN 101626989 A 13-01-2010	
		CN 103553357 A 05-02-2014	
		CN 103921507 A 16-07-2014	
		EP 2089331 A2 19-08-2009	
		EP 2423171 A1 29-02-2012	
		EP 2423172 A1 29-02-2012	
		EP 2423173 A1 29-02-2012	
		FR 2908406 A1 16-05-2008	
		JP 5689600 B2 25-03-2015	
		JP 2010509175 A 25-03-2010	
		JP 2015120632 A 02-07-2015	
		KR 20090082217 A 29-07-2009	
		US 2010101649 A1 29-04-2010	
		WO 2008059170 A2 22-05-2008	
US 2005181219	A1	18-08-2005	AU 2003252608 A1 02-02-2004
		EP 1380553 A1 14-01-2004	
		EP 1521726 A1 13-04-2005	
		US 2005181219 A1 18-08-2005	
		WO 2004007387 A1 22-01-2004	
FR 2981346	A1	19-04-2013	AU 2012324666 A1 05-06-2014
		CA 2849422 A1 25-04-2013	
		CN 103874667 A 18-06-2014	
		DE 202012013088 U1 27-10-2014	
		EA 201490810 A1 30-07-2014	
		EP 2768785 A1 27-08-2014	
		FR 2981346 A1 19-04-2013	
		JP 2015505790 A 26-02-2015	
		KR 20140088520 A 10-07-2014	
		US 2014272465 A1 18-09-2014	
		WO 2013057428 A1 25-04-2013	
FR 2976577	A1	21-12-2012	CN 103619772 A 05-03-2014
		EA 201490034 A1 30-04-2014	
		EP 2720986 A1 23-04-2014	
		FR 2976577 A1 21-12-2012	
		JP 2014522906 A 08-09-2014	
		KR 20140041734 A 04-04-2014	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/051451

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 2014120341 A1	01-05-2014
		WO 2012172266 A1	20-12-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051451

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE			
INV.	C03C17/00	C03C17/34	C03C17/36
	C23C14/58	C03C17/23	C03C17/25
ADD.			
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)			
C03C C23C			
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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)			
EPO-Internal, WPI Data			
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents		no. des revendications visées
Y	US 2013/115468 A1 (KHARCHENKO ANDRIY [FR]) 9 mai 2013 (2013-05-09) [0001]-[0003], [0006]-[0010], [0024]-[0028], [0030]-[0039], [0044] ; revendications 1, 3, 6, 8, 18 -----		1-13
Y	US 2009/123654 A1 (PETRMICHL RUDOLPH HUGO [US] ET AL) 14 mai 2009 (2009-05-14) Fig. 3 ; [0002], [0027], [0030], [0035]-[0039], [0042] -----		1-13
Y	US 2010/101649 A1 (HUIGNARD ARNAUD [FR] ET AL) 29 avril 2010 (2010-04-29) [0004], [0008], [0018], [0019], [0026]-[0032], [0053]-[0055], [0063], [0142]-[0153], [0166]-[0167], [183]-[0184] ----- -/-		5-8
☒ 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		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
3 septembre 2015		11/09/2015	
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, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Deckwerth, Martin	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2005/181219 A1 (DEPAUW JEAN-MICHEL [BE] ET AL) 18 août 2005 (2005-08-18) [0006], [0007], [0010]-[0012], [0014] ; revendication 6 -----	11
A	FR 2 981 346 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 19 avril 2013 (2013-04-19) page 4, l. 19-p. 5, l. 13; p. 6, l. 4-8; p. 7, l. 16-p. 8, l. 26; p. 10, l. 13-34; revendication 1 -----	1-13
A	FR 2 976 577 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 21 décembre 2012 (2012-12-21) p. 12, l. 3-p. 14, l. 12; revendications 1,8,9,13,14 -----	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051451

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2013115468	A1	09-05-2013	CA 2806269 A1	23-02-2012
			CN 103003214 A	27-03-2013
			EA 201390169 A1	28-06-2013
			EP 2598454 A1	05-06-2013
			ES 2523931 T3	02-12-2014
			FR 2963342 A1	03-02-2012
			JP 5346143 B2	20-11-2013
			JP 2013533201 A	22-08-2013
			KR 20130041268 A	24-04-2013
			US 2013115468 A1	09-05-2013
			WO 2012022874 A1	23-02-2012
US 2009123654	A1	14-05-2009	EP 2323956 A1	25-05-2011
			RU 2011111692 A	10-10-2012
			US 2009123654 A1	14-05-2009
			US 2012052212 A1	01-03-2012
			WO 2010024960 A1	04-03-2010
US 2010101649	A1	29-04-2010	BR PI0718842 A2	04-02-2014
			CN 101626989 A	13-01-2010
			CN 103553357 A	05-02-2014
			CN 103921507 A	16-07-2014
			EP 2089331 A2	19-08-2009
			EP 2423171 A1	29-02-2012
			EP 2423172 A1	29-02-2012
			EP 2423173 A1	29-02-2012
			FR 2908406 A1	16-05-2008
			JP 5689600 B2	25-03-2015
			JP 2010509175 A	25-03-2010
			JP 2015120632 A	02-07-2015
			KR 20090082217 A	29-07-2009
			US 2010101649 A1	29-04-2010
			WO 2008059170 A2	22-05-2008
US 2005181219	A1	18-08-2005	AU 2003252608 A1	02-02-2004
			EP 1380553 A1	14-01-2004
			EP 1521726 A1	13-04-2005
			US 2005181219 A1	18-08-2005
			WO 2004007387 A1	22-01-2004
FR 2981346	A1	19-04-2013	AU 2012324666 A1	05-06-2014
			CA 2849422 A1	25-04-2013
			CN 103874667 A	18-06-2014
			DE 202012013088 U1	27-10-2014
			EA 201490810 A1	30-07-2014
			EP 2768785 A1	27-08-2014
			FR 2981346 A1	19-04-2013
			JP 2015505790 A	26-02-2015
			KR 20140088520 A	10-07-2014
			US 2014272465 A1	18-09-2014
			WO 2013057428 A1	25-04-2013
FR 2976577	A1	21-12-2012	CN 103619772 A	05-03-2014
			EA 201490034 A1	30-04-2014
			EP 2720986 A1	23-04-2014
			FR 2976577 A1	21-12-2012
			JP 2014522906 A	08-09-2014
			KR 20140041734 A	04-04-2014

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR2015/051451

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date de publication

Membre(s) de la
famille de brevet(s)

Date de publication

US	2014120341	A1	01-05-2014
WO	2012172266	A1	20-12-2012
