

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/080141 A1

(43) Date de la publication internationale
30 mai 2014 (30.05.2014)

- (51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/36 (2006.01) *E06B 3/36* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/052830
- (22) Date de dépôt international :
22 novembre 2013 (22.11.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1261191 23 novembre 2012 (23.11.2012) FR
- (71) Déposants : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
[FR/FR]; 18 Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
C.N.R.S. [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75016 Paris
(FR).
- (72) Inventeurs : ALZATE, Lina; 17 rue Sauffroy, F-75017
Paris (FR). DALMAS, Davy; 7 Avenue Boticelli, F-78400
Chatou (FR). BARTHEL, Etienne; 7 rue Auguste Dem-
mier, F-92340 Bourg La Reine (FR). NICOLAS, David;
246 Boulevard Raspail, F-75014 Paris (FR). GEORGES,
Benoît; 82 rue de Paris, F-91120 Palaiseau (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; Dépar-
tement Propriété Industrielle, 39 Quai Lucien Lefranc, F-
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, LT, 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, 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).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : SUBSTRATE EQUIPPED WITH A MULTILAYER COMPRISING A PARTIAL METAL FILM, GLAZING UNIT AND PROCESS

(54) Titre : SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A COUCHE METALLIQUE PARTIELLE, VITRAGE ET PROCEDE

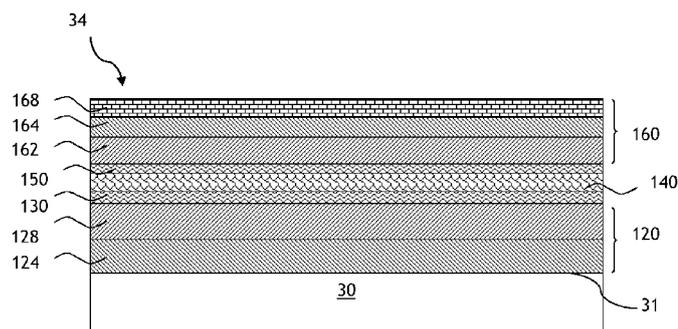


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a substrate (30) coated on one face (31) with a thin-film multilayer (34) comprising at least one functional metal film (140) based on silver or made of silver and two antireflection coatings (120, 160), said antireflection coatings each comprising at least one antireflection layer (124, 164), said functional film (140) being placed between the two antireflection coatings (120, 160), characterised in that said functional metal film (140) is a discontinuous film providing a degree of surface coverage comprised between 50% and 90% or even between 53% and 83%.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2014/080141 A1



Publiée :

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

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

L'invention se rapporte à un substrat (30) revêtu sur une face (31) d'un empilement de couches minces (34) comportant au moins une couche fonctionnelle métallique (140) à base d'argent ou en argent et deux revêtements antireflet (120, 160), lesdits revêtements antireflet comportant chacun au moins une couche antireflet (124, 164), ladite couche fonctionnelle (140) étant disposée entre les deux revêtements antireflet (120, 160), caractérisé en ce que ladite couche fonctionnelle métallique (140) est une couche discontinue présentant un taux d'occupation surfacique compris entre 50 % et 98 %, voire entre 53 % et 83 %.

SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A COUCHE METALLIQUE PARTIELLE, VITRAGE ET PROCEDE

- 5 L'invention concerne un substrat transparent notamment en un matériau rigide minéral comme le verre, ledit substrat étant revêtu d'un empilement de couches minces comprenant une ou plusieurs couches fonctionnelles pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde.
- 10 L'invention concerne plus particulièrement un substrat, notamment un substrat verrier transparent, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de « n » couches fonctionnelles métalliques, notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de « (n + 1) » revêtements antireflet, avec n nombre
- 15 entier ≥ 1 , de manière à ce que la ou chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements antireflet. Chaque revêtement antireflet comporte au moins une couche antireflet et chaque revêtement étant, de préférence, composé d'une pluralité de couches, dont une couche au moins, voire chaque couche, est une couche antireflet. La notion de couche
- 20 antireflet est ici synonyme de celle de couche diélectrique ; la notion de couche diélectrique étant utilisée surtout par opposition à la notion de couche fonctionnelle métallique, qui par sa nature métallique ne peut pas être diélectrique.

L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation de tels substrats

25 pour fabriquer des vitrages d'isolation thermique et/ou de protection solaire. Ces vitrages peuvent être destinés aussi bien à équiper les bâtiments que les véhicules, en vue notamment de diminuer l'effort de climatisation et/ou d'empêcher une surchauffe excessive (vitrages dits « de contrôle solaire ») et/ou diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur (vitrages dits

30 « bas émissifs ») entraînée par l'importance toujours croissante des surfaces vitrées dans les bâtiments et les habitacles de véhicules.

Ces substrats peuvent en particulier être intégrés dans des dispositifs électroniques et l'empilement peut alors servir d'électrode pour la conduction d'un courant (dispositif éclairant, dispositif d'affichage, panneau

voltaïque, vitrage électrochrome, ...) ou peuvent être intégrés dans des vitrages présentant des fonctionnalités particulières, comme par exemple des vitrages chauffants.

Un type d'empilement de couches connu pour conférer aux substrats de
5 telles propriétés est constitué d'une couche métallique fonctionnelle à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment une couche fonctionnelle métallique à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent ou complètement en argent.

Dans ce type d'empilement, la couche fonctionnelle se trouve ainsi
10 disposée entre deux revêtements diélectrique antireflet comportant chacun en général plusieurs couches qui sont chacune en un matériau antireflet du type nitrure et notamment nitrure de silicium ou d'aluminium ou oxyde.

Un revêtement de blocage est toutefois intercalé parfois entre un ou
15 chaque revêtement antireflet et la couche métallique fonctionnelle, le revêtement de blocage disposé sous la couche fonctionnelle en direction du substrat la protège lors d'un éventuel traitement thermique à haute température, du type bombage et/ou trempe et le revêtement de blocage disposé sur la couche fonctionnelle à l'opposé du substrat protège cette
20 couche d'une éventuelle dégradation lors du dépôt du revêtement antireflet supérieur et lors d'un éventuel traitement thermique à haute température, du type bombage et/ou trempe.

Actuellement, il est généralement souhaité que chaque couche
fonctionnelle métallique soit une couche complète, c'est-à-dire soit
25 constituée sur la totalité de sa surface et sur la totalité de son épaisseur du matériau métallique considéré.

L'homme du métier considère que pour un matériau donné (par exemple
l'argent), dans les conditions habituelles de dépôt de ce matériau, une
couche complète n'est obtenue qu'à partir d'une certaine épaisseur
30 seulement.

L'énergie d'adhésion entre une couche d'argent complète et les couches antireflet est très faible, de l'ordre de 1 J/m^2 environ, et l'énergie d'adhésion entre deux antireflet est cinq à neuf fois plus élevée que celle entre l'argent et une autre couche. L'énergie d'adhésion d'un empilement

comportant au moins une couche fonctionnelle en argent ou à base d'argent est donc limitée par cette faible énergie d'adhésion d'une couche fonctionnelle métallique complète avec les autres matériaux.

Les inventeurs se sont intéressés à la possibilité de déposer des empilements de couches minces avec une ou plusieurs couches fonctionnelles métalliques et avec pour la couche fonctionnelle métallique unique ou toutes ces couches fonctionnelles métalliques lorsqu'il y en a plusieurs, une épaisseur inférieure à l'épaisseur minimum requise pour obtenir une couche complète dans les conditions considérées.

Les inventeurs ont ainsi constaté que, bien évidemment, la résistance par carré de l'empilement était plus élevée qu'avec les mêmes empilements à couche(s) fonctionnelle(s) complète(s), mais que cette résistance par carré pouvait tout de même permettre certaines applications.

Surtout, les inventeurs ont constaté que l'énergie d'adhésion de l'empilement était alors plus élevée que ce que les modèles théoriques prévoient.

Les inventeurs ont alors constatés que des résistances mécaniques très élevées, et même, encore plus surprenant, des résistances chimiques très élevées, pouvaient être obtenues pour des empilements comportant une seule couche fonctionnelle métallique et cette couche fonctionnelle métallique étant discontinue ainsi que pour des empilements comportant plusieurs couches fonctionnelles métalliques et toutes ces couches fonctionnelles métalliques étant discontinues.

En outre, les inventeurs ont constaté que les empilements ainsi réalisés étaient transparents, sans voile (« haze ») ou sans irisation, et avec des couleurs, tant en transmission qu'en réflexion, qui pouvaient être similaires à celles obtenues avec les empilements à couche(s) fonctionnelle(s) métallique(s) complète(s).

Enfin, les inventeurs ont constatés que ces excellentes propriétés de résistances mécanique et chimique étaient conservées même si le substrat revêtu de l'empilement subissait un traitement thermique de bombage, trempe ou recuit.

Cette constatation ouvre ainsi la voie à l'utilisation de ce type d'empilement pour des applications pour lesquelles il est acceptable qu'une

couche fonctionnelle métallique, ou chaque couche fonctionnelle métallique, présente une résistance par carré relativement haute (par exemple supérieure à 10 Ω /carré) et pour lesquelles la haute énergie d'adhésion, qui a un effet favorable sur la résistance mécanique, voire parfois sur la résistance chimique, est un avantage important.

Dans le cadre de l'exemple ci-dessus, il est alors possible de réaliser un empilement de couches minces qui présente, certes, une résistance par carré plus élevée que si la, certaines, ou toutes les couches fonctionnelles de l'empilement étaient complètes, mais qui est particulièrement résistant et peut alors être utilisé dans des régions où les conditions climatiques engendrent de fortes contraintes.

L'invention a ainsi pour objet, dans son acception la plus large, un substrat revêtu sur une face d'un empilement de couches minces comportant au moins une couche fonctionnelle métallique à base d'argent ou en argent et deux revêtements antireflet, lesdits revêtements antireflet comportant chacun au moins une couche antireflet, une dite couche fonctionnelle étant disposée entre les deux revêtements antireflet ; ce substrat étant remarquable en ce que ladite (c'est-à-dire la seule couche fonctionnelle métallique de l'empilement lorsque l'empilement comporte une seule couche fonctionnelle métallique à base d'argent ou en argent), ou chaque (c'est-à-dire toutes les couches fonctionnelles métalliques de l'empilement lorsque l'empilement comporte plusieurs couches fonctionnelles métalliques à base d'argent ou en argent) couche fonctionnelle métallique est une couche discontinue présentant un taux d'occupation surfacique compris entre 50 % et 98 %, voire entre 53 % et 83 %, voire entre 63 % et 83 %.

Selon l'invention, la couche fonctionnelle ainsi déposée, ou chaque couche fonctionnelle ainsi déposée est une couche auto-structurée présentant une structuration sous la forme d'ilots connectés entre eux, avec des zones non couvertes entre les ilots.

Comme la couche fonctionnelle métallique lorsqu'elle est l'unique couche fonctionnelle métallique de l'empilement ou chaque couche fonctionnelle métallique lorsqu'il y a plusieurs couches fonctionnelles

métalliques dans l'empilement n'est pas continue, cela permet d'avoir un contact direct entre les couches qui entourent la ou chaque couche fonctionnelle métallique à base d'argent ou en argent. Ces zones ont une adhésion forte. Une fissure éventuelle développée à l'interface la plus faible, donc celle entre l'argent et la couche adjacente, devra aussi se propager entre les deux couches antireflet pour avancer, ce qui demande une énergie plus élevée. C'est donc de cette façon que l'énergie d'adhésion globale de l'empilement se voit considérablement améliorée.

Il est important que l'empilement de couches minces ne comporte aucune couche fonctionnelle métallique à base d'argent ou en argent qui soit continue car la présence d'au moins une telle couche continue diminue l'énergie d'adhésion aux deux interfaces de cette couche fonctionnelle métallique continue ou de chaque couche fonctionnelle métallique continue et diminue en conséquence les propriétés de résistance de l'ensemble de l'empilement par un phénomène de « maillon faible ».

Par « couche discontinue » au sens de la présente invention, il faut comprendre que lorsqu'est considéré un carré de dimensions quelconques à la surface de l'empilement selon l'invention, alors, dans ce carré, la couche fonctionnelle discontinue n'est présente que sur 50 % à 98 % de la surface du carré, voire sur 53 % à 83 % de la surface du carré, voire respectivement sur 63 % à 83 %.

Le carré considéré est situé dans une partie principale du revêtement ; il ne s'agit pas dans le cadre de l'invention de réaliser un bord particulier ou un contour particulier qui serait ensuite caché pour l'utilisation finale.

La discontinuité est telle qu'il est possible de mesurer une résistance par carré non infinie par la technique habituelle. Il s'agit ainsi d'obtenir une couche fonctionnelle discontinue (ou chaque couche fonctionnelle discontinue) pour laquelle (ou lesquelles) les amas de matière métallique qui constitue la couche sont séparés par des volumes d'absence complète de cette matière mais sont connectés entre eux.

Selon l'invention, ce type d'empilement à couche(s) fonctionnelle(s) auto-structuré présente une énergie d'adhésion supérieure par rapport aux empilements à couche(s) fonctionnelle(s) continue(s) et leurs propriétés optiques (transmission lumineuse, réflexion lumineuse et émissivité) sont

diminuées tout en restant dans des gammes acceptables pour certaines applications spécifiques, principalement pour les régions à climats chauds ou tempérés) pour lesquels, un niveau d'émissivité de l'ordre de 20% à 30 % peu convenir.

5

Par « revêtement » au sens de la présente invention, il faut comprendre qu'il peut y avoir une seule couche ou plusieurs couches de matériaux différents à l'intérieur du revêtement.

10 Par « empilement », il faut comprendre un ensemble de couches minces déposées les unes sur les autres, sans interposition entre ces couches d'un substrat minéral (comme du verre) ou organique (comme une feuille de matière plastique).

Comme habituellement, par « couche à base d'un matériau » il faut comprendre que la couche est constituée majoritairement de ce matériau, 15 c'est-à-dire que l'élément chimique du matériau, ou le cas échéant le produit du matériau considéré dans sa formule stœchiométrique stable, constitue au moins 50 %, en pourcentage atomique de la couche considérée.

Comme habituellement aussi, par « couche antireflet » au sens de la présente invention, il faut comprendre que du point de vue de sa nature, le 20 matériau est « non métallique », c'est-à-dire n'est pas un métal. Dans le contexte de l'invention, ce terme désigne un matériau présentant un rapport n/k sur toute la plage de longueur d'onde du visible (de 380 nm à 780 nm) égal ou supérieur à 5.

Il est rappelé que n désigne l'indice de réfraction réel du matériau à une 25 longueur d'onde donnée et k représente la partie imaginaire de l'indice de réfraction à une longueur d'onde donnée ; le rapport n/k étant calculé à une longueur d'onde donnée.

Les valeurs d'indice de réfraction indiquées dans le présent document sont les valeurs mesurées comme habituellement à la longueur d'onde de 550 30 nm.

Selon l'invention, ladite, ou chaque couche fonctionnelle métallique discontinue peut présenter une épaisseur e :

- $1,0 \leq e \leq 4,5$ nm, voire $1,0 \leq e \leq 4,0$ nm ; ou $2,0 \leq e \leq 4,5$ nm, voire $2,0 \leq e \leq 4,0$ nm, déposée sur une couche à base de dioxyde de titane TiO_2 , ou

- $1,0 \leq e \leq 4,5$ nm, voire $1,0 \leq e \leq 4,0$ nm ; ou $2,0 \leq e \leq 4,5$ nm, voire $2,0 \leq e \leq 4,0$ nm, déposée sur une couche à base d'oxyde de zinc et d'étain SnZnO_x , ou
- 5 - $1,0 \leq e \leq 5,0$ nm, voire $1,0 \leq e \leq 4,5$ nm ; ou $2,0 \leq e \leq 5,0$ nm, voire $2,0 \leq e \leq 4,5$ nm, déposée sur une couche à base d'oxyde de zinc ZnO , ou
- $1,0 \leq e \leq 7,0$ nm, voire $1,0 \leq e \leq 6,0$ nm ; ou $2,0 \leq e \leq 7,0$ nm, voire $2,0 \leq e \leq 6,0$ nm, déposée sur une couche à base de nitrure de silicium Si_3N_4 , ou
- 10 - $1,0 \leq e \leq 5,0$ nm, voire $1,0 \leq e \leq 4,0$ nm ; ou $2,0 \leq e \leq 5,0$ nm, voire $2,0 \leq e \leq 4,0$ nm, déposée sur une couche à base de nickel.

De préférence, l'empilement selon l'invention est déposé directement sur la face du substrat.

Pour un empilement selon l'invention comportant une seule couche fonctionnelle métallique discontinue :

- 15 - Dans une version particulière de l'invention, ledit revêtement antireflet disposé entre la face et ladite couche fonctionnelle métallique comporte une couche antireflet d'indice moyen en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 1,8 et 2,2, cette couche étant de préférence à base d'oxyde. Cette couche
- 20 antireflet d'indice moyen peut présenter une épaisseur physique comprise entre 5 et 35 nm.
- Il est possible par ailleurs que ledit revêtement antireflet disposé sous ladite couche fonctionnelle métallique comporte une couche antireflet d'indice haut en un matériau présentant un indice de réfraction
- 25 compris entre 2,3 et 2,7, cette couche antireflet d'indice haut étant de préférence à base d'oxyde et/ou cette couche antireflet d'indice haut présentant de préférence une épaisseur physique comprise entre 5 et 25 nm.
- Dans une autre version particulière de l'invention, ledit revêtement
- 30 antireflet disposé au-dessus de ladite couche fonctionnelle métallique à l'opposé de la face comporte une couche antireflet d'indice moyen en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 1,8 et 2,2, cette couche étant de préférence à base d'oxyde. Cette couche

antireflet d'indice moyen présente, de préférence, une épaisseur physique comprise entre 5 et 35 nm.

Il est possible par ailleurs que ledit revêtement antireflet disposé au-dessus de ladite couche fonctionnelle métallique comporte une couche antireflet d'indice haut en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 2,3 et 2,7, cette couche antireflet d'indice haut étant de préférence à base d'oxyde et/ou cette couche antireflet d'indice haut présentant de préférence une épaisseur physique comprise entre 5 et 25 nm. Ledit empilement peut comporter uniquement deux couches fonctionnelles métalliques discontinues à base d'argent ou en argent et trois revêtements antireflet, chaque couche fonctionnelle métallique étant disposée entre deux revêtements antireflet.

Ledit empilement peut comporter uniquement trois couches fonctionnelles métalliques discontinues à base d'argent ou en argent et quatre revêtements antireflet, chaque couche fonctionnelle métallique discontinue étant disposée entre deux revêtements antireflet.

Pour un empilement selon l'invention comportant plusieurs couches fonctionnelles métalliques discontinues :

- Dans une version particulière de l'invention, ledit revêtement antireflet disposé entre la face et la première, ou sous chaque, couche fonctionnelle métallique comporte une couche antireflet d'indice moyen en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 1,8 et 2,2, cette couche étant de préférence à base d'oxyde. Cette couche antireflet d'indice moyen peut présenter une épaisseur physique comprise entre 5 et 35 nm.
- Il est possible par ailleurs que ledit revêtement antireflet disposé sous la première, ou sous chaque, couche fonctionnelle métallique comporte une couche antireflet d'indice haut en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 2,3 et 2,7, cette couche antireflet d'indice haut étant de préférence à base d'oxyde et/ou cette couche antireflet d'indice haut présentant de préférence une épaisseur physique comprise entre 5 et 25 nm.
- Dans une autre version particulière de l'invention, ledit revêtement antireflet disposé au-dessus de la dernière, ou au-dessus de chaque,

couche fonctionnelle métallique à l'opposé de la face comporte une couche antireflet d'indice moyen en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 1,8 et 2,2, cette couche étant de préférence à base d'oxyde. Cette couche antireflet d'indice moyen présente, de préférence, une épaisseur physique comprise entre 5 et 35 nm.

- Il est possible par ailleurs que ledit revêtement antireflet disposé au-dessus de la dernière, ou au-dessus de chaque, couche fonctionnelle métallique comporte une couche antireflet d'indice haut en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 2,3 et 2,7, cette couche antireflet d'indice haut étant de préférence à base d'oxyde et/ou cette couche antireflet d'indice haut présentant de préférence une épaisseur physique comprise entre 5 et 25 nm.

Dans une autre version particulière de l'invention, au moins une couche fonctionnelle est déposée directement sur un revêtement de sous-blocage disposé entre la couche fonctionnelle et le revêtement antireflet sous-jacent à la couche fonctionnelle et/ou au moins une couche fonctionnelle est déposée directement sous un revêtement de sur-blocage disposé entre la couche fonctionnelle et le revêtement antireflet sus-jacent à la couche fonctionnelle et le revêtement de sous-blocage et/ou le revêtement de sur-blocage comprend une couche fine à base de nickel ou de titane présentant une épaisseur physique e' telle que $0,2 \text{ nm} \leq e' \leq 2,5 \text{ nm}$.

La dernière couche du revêtement antireflet sus-jacent, celle la plus éloignée du substrat, peut être à base d'oxyde, et est de préférence alors déposée sous stœchiométrique ; elle peut être notamment à base de dioxyde de titane (en TiO_x) ou à base d'oxyde mixte de zinc et d'étain (en $\text{Sn}_z\text{Zn}_y\text{O}_x$).

L'empilement peut ainsi comporter une dernière couche (« overcoat » en anglais), c'est-à-dire une couche de protection, déposée de préférence sous stœchiométrique. Cette couche se retrouve oxydée pour l'essentiel stœchiométriquement dans l'empilement après le dépôt.

L'invention concerne en outre un vitrage multiple comportant au moins deux substrats qui sont maintenus ensemble par une structure de châssis, ledit vitrage réalisant une séparation entre un espace extérieur et un espace

intérieur, dans lequel au moins une lame de gaz intercalaire est disposée entre les deux substrats, un substrat étant selon l'invention.

Dans une variante particulière, l'empilement selon l'invention est positionné en face 4 du vitrage.

5 Le vitrage selon l'invention incorpore au moins le substrat porteur de l'empilement selon l'invention, éventuellement associé à au moins un autre substrat. Chaque substrat peut être clair ou coloré. Un des substrats au moins notamment peut être en verre coloré dans la masse. Le choix du type de coloration va dépendre du niveau de transmission lumineuse recherché et/ou
10 de l'aspect colorimétrique recherché pour le vitrage une fois sa fabrication achevée.

Le vitrage selon l'invention peut présenter une structure feuilletée, associant notamment au moins deux substrats rigides du type verre par au moins une feuille de polymère thermoplastique, afin de présenter une
15 structure de type verre/empilement de couches minces/feuille(s)/verre / feuille de verre. Le polymère peut notamment être à base de polyvinylbutyral PVB, éthylène vinylacétate EVA, polyéthylène téréphtalate PET, polychlorure de vinyle PVC.

L'invention concerne en outre l'utilisation d'au moins une couche
20 fonctionnelle métallique à base d'argent ou en argent et deux revêtements antireflet pour réaliser un substrat revêtu d'un empilement de couches minces et notamment un substrat selon l'invention, ladite (c'est-à-dire la seule couche fonctionnelle métallique de l'empilement lorsque l'empilement comporte une seule couche fonctionnelle métallique à base d'argent ou en
25 argent), ou chaque (c'est-à-dire toutes les couches fonctionnelles métalliques de l'empilement lorsque l'empilement comporte plusieurs couches fonctionnelles métalliques à base d'argent ou en argent) couche fonctionnelle métallique étant une couche discontinue présentant un taux d'occupation surfacique compris entre 50 % et 98 %, voire entre 53 % et 83 %, voire entre 63
30 % et 83 %.

L'invention concerne en outre un procédé de dépôt d'au moins une couche fonctionnelle métallique à base d'argent ou en argent et deux revêtements antireflet pour réaliser un substrat revêtu d'un empilement de couches minces et notamment un substrat selon l'invention, ladite (c'est-à-

dire la seule couche fonctionnelle métallique de l'empilement lorsque l'empilement comporte une seule couche fonctionnelle métallique à base d'argent ou en argent), ou chaque (c'est-à-dire toutes les couches fonctionnelles métalliques de l'empilement lorsque l'empilement comporte
5 plusieurs couches fonctionnelles métalliques à base d'argent ou en argent) couche fonctionnelle métallique étant une couche discontinue présentant un taux d'occupation surfacique compris entre 50 % et 98 %, voire entre 53 % et 83 %, voire entre 63 % et 83 %.

10 Avantageusement, la présente invention permet ainsi de réaliser un empilement de couches minces monocouche fonctionnelle présentant, déposé sur un substrat transparent, une transmission lumineuse dans le visible $T_L > 50$ % et une réflexion lumineuse dans le visible R_L (côté empilement) inférieure à 20 % avec des couleurs relativement neutres en transmission et en réflexion,
15 tout en présentant une émissivité inférieure à celle du substrat seul.

Avantageusement, la présente invention permet ainsi de réaliser un empilement de couches minces à 1, 2, 3, 4, voire plus encore, couche(s) fonctionnelle(s) métallique(s) dans lequel toutes les couches fonctionnelles métalliques à base d'argent ou en argent de l'empilement sont discontinues
20 afin que l'empilement présente une résistance mécanique élevée et/ou une résistance chimique élevée.

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent des exemples non limitatifs suivants, illustrés à l'aide des figures ci-jointes
25 illustrant :

- en figure 1, un empilement monocouche fonctionnelle selon l'invention, la couche fonctionnelle discontinue étant déposée directement sur un revêtement de sous-blocage et directement sous un revêtement de sur-blocage ;
- 30 - en figure 2, une solution de double vitrage incorporant un empilement monocouche fonctionnelle selon la figure 1 ;
- en figure 3, les images en MET binaire, de gauche à droite, pour une couche fonctionnelle en argent présentant un taux d'occupation surfacique de 53 % à 98 % ;

- en figure 4, l'énergie d'adhésion A_d , en J/m^2 , mesurée pour les quatre cas de couche discontinue de la figure 3 et comparée à la valeur théorique, G_m , selon les modèles, pour ces mêmes quatre cas, en fonction de la fraction de surface d'argent (« Silver Surface Fraction », SFF, en anglais)
5 c'est-à-dire le taux d'occupation surfacique ;
- en figure 5, la transmission lumineuse dans le visible T_L , en triangles noirs, et la réflexion lumineuse dans le visible R_L , en rectangles noirs, d'un empilement de couches minces de type Z en fonction de l'épaisseur e de la couche d'argent ;
- 10 - en figure 6, l'émissivité théorique en triangles noirs inversé et l'émissivité mesurée, en ronds noirs, d'un empilement de couches minces de type Z en fonction de l'épaisseur e de la couche d'argent ainsi que du substrat seul, sans empilement ;
- en figure 7, la transmission lumineuse dans le visible T_L , en
15 losanges noirs d'un empilement de couches minces de type Y en fonction de l'épaisseur e de la couche d'argent pour un gradient allant de 1,0 à 8,0 nm et en carrés noirs pour d'un empilement de couches minces de type Y en fonction de l'épaisseur e de la couche d'argent pour un gradient allant de 0,0 à 2,0 nm ;
- 20 - en figure 8, l'absorption lumineuse dans l'infrarouge Abs , en losanges noirs d'un empilement de couches minces de type Y en fonction de l'épaisseur e de la couche d'argent pour un gradient allant de 1,0 à 8,0 nm et en carrés noirs pour d'un empilement de couches minces de type Y en fonction de l'épaisseur e de la couche d'argent pour un gradient allant de 0,0
25 à 2,0 nm ;
- en figure 9, la réflexion lumineuse dans le visible R_L , en losanges noirs d'un empilement de couches minces de type Y en fonction de l'épaisseur e de la couche d'argent pour un gradient allant de 1,0 à 8,0 nm et en carrés noirs pour d'un empilement de couches minces de type Y en fonction de
30 l'épaisseur e de la couche d'argent pour un gradient allant de 0,0 à 2,0 nm ;
- en figure 10, le spectre d'absorption d'un empilement de couches minces de type Y en fonction de la longueur d'onde λ et en fonction de l'épaisseur e de la couche d'argent ;

- en figure 11, la résistance par carré R en ohms par carré des empilements des exemples 1 à 4 en fonction de l'épaisseur de la couche d'argent ;
- en figure 12, l'absorption infrarouge A_b des empilements des exemples 1 à 4 en fonction de l'épaisseur de la couche d'argent ;
- en figure 13, la couleur en transmission ct dans le diagramme Lab , des empilements des exemples 1 à 4, en fonction de l'épaisseur de la couche d'argent ; et
- en figure 14, la couleur en réflexion Cr dans le diagramme Lab , côté empilement, des empilements des exemples 1 à 4, en fonction de l'épaisseur de la couche d'argent
- en figure 15, la transmission lumineuse dans le visible T_L , en tirets, et la réflexion lumineuse dans le visible R_L , en trait plein, de l'exemple 6, en fonction de l'épaisseur e de la couche d'argent ;
- en figure 16, l'absorption dans l'infrarouge de l'exemple 6, en fonction de l'épaisseur e de la couche d'argent ;
- en figure 17, l'émissivité, en tirets, et la résistance par carré, en trait plein, de l'exemple 6, en fonction de l'épaisseur e de la couche d'argent ;
- en figure 18, un empilement bicouche fonctionnelle selon l'invention, chacune des deux couches fonctionnelles discontinues étant déposée directement sur un revêtement antireflet et directement sous un revêtement antireflet ; et
- en figure 19, un empilement tri-couches fonctionnelles selon l'invention, chacune des trois couches fonctionnelles discontinues étant déposée directement sur un revêtement antireflet et directement sous un revêtement antireflet.

Dans les figures 1, 2, 18 et 19, les proportions entre les épaisseurs des différentes couches ou des différents éléments ne sont pas rigoureusement respectées afin de faciliter leur lecture.

La figure 1 illustre une structure d'un empilement monocouche fonctionnelle selon l'invention déposé sur un substrat verrier, transparent, et plus précisément sur une face de ce substrat, dans laquelle la couche

fonctionnelle 140 unique, à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent et de préférence uniquement en argent, est disposée entre deux revêtements antireflet, le revêtement antireflet sous-jacent 120 situé en dessous de la couche fonctionnelle 140 en direction du substrat 30 et le
5 revêtement antireflet sus-jacent 160 disposé au-dessus de la couche fonctionnelle 140 à l'opposé du substrat 30.

Ces deux revêtements antireflet 120, 160, comportent chacun au moins une couche antireflet 124, 164.

Eventuellement, d'une part la couche fonctionnelle 140 peut être
10 déposée directement sur un revêtement de sous-blocage 130 disposé entre le revêtement antireflet sous-jacent 120 et la couche fonctionnelle 140 et d'autre part la couche fonctionnelle 140 peut être déposée directement sous un revêtement de sur-blocage 150 disposé entre la couche fonctionnelle 140 et le revêtement antireflet sus-jacent 160.

15 Les couches de sous et/ou sur-blocage, bien que déposées sous forme métalliques et présentées comme étant des couches métalliques, sont dans la pratique des couches oxydées car leur fonction première est de s'oxyder au cours du dépôt de l'empilement afin de protéger la couche fonctionnelle.

Ce revêtement antireflet 160 peut se terminer par une couche de
20 protection optionnelle 168, en particulier à base d'oxyde, notamment sous stœchiométrique en oxygène.

Lorsqu'un empilement monocouche fonctionnelle est utilisé dans un vitrage multiple 100 de structure double vitrage, comme illustré en figure 2, ce vitrage comporte deux substrats 10, 30 qui sont maintenus ensemble par
25 une structure de châssis 90 et qui sont séparés l'un de l'autre par une lame de gaz intercalaire 15.

Le vitrage réalise ainsi une séparation entre un espace extérieur ES et un espace intérieur IS.

L'empilement selon l'invention, du fait de sa résistance mécanique
30 élevée, peut être positionné en face 4 (sur la feuille la plus à l'intérieur du bâtiment en considérant le sens incident de la lumière solaire entrant dans le bâtiment et sur sa face tournée vers l'intérieur).

La figure 2 illustre ce positionnement (le sens incident de la lumière solaire entrant dans le bâtiment étant illustré par la double flèche) en face 4

d'un empilement 34 de couches minces positionné sur une face extérieure 31 du substrat 30 en contact avec l'espace extérieur ES, l'autre face 29 du substrat 30 étant en contact avec la lame de gaz intercalaire 15.

Toutefois, il peut aussi être envisagé que dans cette structure de double vitrage, l'un des substrats présente une structure feuilletée ; toutefois, il n'y a pas de confusion possible car dans une telle structure, il n'y a pas de lame de gaz intercalaire.

Dans un premier temps, les travaux réalisés ont porté sur un empilement de type Z, présentant la structure : Substrat / ZnO / Ag / ZnO avec chaque couche de ZnO présentant une épaisseur de 10 nm, puis sur un empilement de type Y, présentant la structure : Substrat / ZnO / Ag / ZnO avec chaque couche de ZnO présentant une épaisseur de 5 nm, puis cinq séries d'exemples ont été réalisés pour tester différents matériaux d'encadrement d'une couche discontinue et enfin, un exemple d'empilement complet a été réalisé.

Pour tous les empilements ci-après, les conditions de dépôt des couches sont :

Couche	Cible employée	Pression de dépôt	Gaz
Si ₃ N ₄ :Al	Si:Al à 92:8 % wt	1,5.10 ⁻³ mbar	Ar / (Ar + N ₂) à 45 %
TiO _x	TiO ₂	1,5.10 ⁻³ mbar	Ar / (Ar + O ₂) à 90 %
TiO ₂	TiO ₂	1,5.10 ⁻³ mbar	Ar / (Ar + O ₂) à 45 %
SnZnO _x	SnZn à 60:40 % wt	1,5.10 ⁻³ mbar	Ar / (Ar + O ₂) à 43 %
ZnO	ZnO	1,5.10 ⁻³ mbar	Ar / (Ar + O ₂) à 83 %
NiCr	NiCr à 80:20 % wt	2.10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %
Ag	Ag	8.10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %

Les couches déposées peuvent ainsi être classées en trois catégories :

- i- couches en matériau diélectrique/antireflet, présentant un rapport n/k sur toute la plage de longueur d'onde du visible supérieur en 5 : Si₃N₄:Al, TiO_x, TiO₂, ZnO, SnZnO_x
- ii- couches fonctionnelles métalliques en matériau à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire : Ag
- iii- couches de sur-blocage et sous-blocage destinées à protéger la couche fonctionnelle contre une modification de sa nature lors

du dépôt de l'empilement : Ni, NiCr ; leur influence sur les propriétés optiques et énergétiques est en général ignoré lorsqu'elles présentent une épaisseur faible (égale ou inférieure à 2 nm).

5 Dans tous les exemples l'empilement de couches minces a été déposé sur un substrat en verre sodo-calcique clair d'une épaisseur de 4 mm de la marque Planilux, distribué par la société SAINT-GOBAIN.

Pour ces empilements,

10 - R indique : la résistance par carré de l'empilement, en ohms par carré ;

- Ab indique l'absorption dans le domaine des infrarouges ;

- T_L indique : la transmission lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 2° ;

15 - R_L indique : la réflexion lumineuse côté verre (surface du substrat opposée à celle sur laquelle est déposée l'empilement) dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 2° ;

- Ct indique la couleur en transmission a^* et b^* dans le système LAB mesurées selon l'illuminant D65 à 2° ;

20 - Cr indique la couleur en réflexion a^* et b^* dans le système LAB mesurées selon l'illuminant D65 à 2°, côté du substrat revêtu (face 31).

25 Selon l'invention, une couche fonctionnelle métallique 140 est une couche discontinue qui présente un taux d'occupation surfacique (proportion de la surface de la couche qui est située juste sous la couche fonctionnelle et qui est couverte par la couche fonctionnelle métallique) compris entre 50 % et 98 %.

La figure 3 montre, de gauche à droite :

30 - un taux d'occupation surfacique de 53 % obtenu avec une épaisseur d'argent de 2 nm,

- un taux d'occupation surfacique de 63 % obtenu avec une épaisseur d'argent de 3 nm,

- un taux d'occupation surfacique de 84 % obtenu avec une épaisseur d'argent de 4 nm,

- un taux d'occupation surfacique de 98 % obtenu avec une épaisseur d'argent de 5 nm,

obtenus pour un empilement Z de couches minces présentant la structure : Substrat / ZnO / Ag / ZnO, chaque couche de ZnO présentant une épaisseur de 10 nm.

Dans le présent document, lorsqu'il est fait référence à l'épaisseur e d'une couche fonctionnelle discontinue, il ne s'agit pas de l'épaisseur mesurée dans les zones couvertes par la couche fonctionnelle ou d'une épaisseur moyenne, mais de l'épaisseur qui serait obtenue si la couche fonctionnelle était continue.

Cette valeur est accessible en considérant la vitesse de dépôt de la couche (ou plus précisément la vitesse de défilement du substrat dans l'enceinte de dépôt de la couche fonctionnelle métallique), la quantité de matière pulvérisée par unité de temps, ainsi que la surface sur laquelle est opérée le dépôt. Cette épaisseur est très pratique car elle permet une comparaison directe avec les couches fonctionnelles continues.

L'épaisseur e est ainsi l'épaisseur qui serait mesurée si la couche déposée était continue.

En pratique, si habituellement, dans les mêmes conditions de dépôt par pulvérisation magnétron (très faible pression, composition de la cible, vitesse de défilement du substrat, puissance électrique à la cathode) l'épaisseur de la couche fonctionnelle est de 10 nm, il faut et il suffit, de diminuer la vitesse de défilement du substrat de moitié pour obtenir une épaisseur de couche fonctionnelle qui est de la moitié, c'est-à-dire de 5 nm.

Sur cette figure 3, il s'agit de ce qui a été observé par microscopie électronique à transmission, MET, illustré en mode binaire (noir - blanc). Sur les quatre morceaux de cette figure, l'argent est en blanc et le ZnO en noir.

Il a été constaté que pour un empilement Z de ce type, l'énergie d'adhésion est à peu près constante pour une épaisseur d'argent supérieure à 5 nm : cette énergie est comprise entre 1,0 et 1,5 J/m², ce qui est assez faible.

La figure 4 montre l'énergie d'adhésion qui a été mesurée, G_e (courbe avec les points noirs), pour l'empilement Z, dans les quatre cas ci-dessus de couche fonctionnelle métallique 140 discontinue : cette énergie d'adhésion

est toujours supérieure à l'énergie d'adhésion constatée pour une épaisseur d'argent supérieure à 5 nm.

En outre, cette énergie de liaison mesurée G_e est supérieure à l'énergie de liaison théorique G_m (courbe avec les carrés blancs), telle que calculée par les modèles à disposition dans la littérature scientifique.

La figure 5 montre, par les triangles noirs, la transmission lumineuse T_L , de l'empilement de type Z, en fonction de l'épaisseur e de la couche fonctionnelle métallique en argent : cette transmission lumineuse reste dans une plage intéressante de 60 à 80 % pour une épaisseur d'argent égale ou inférieure à 5 nm, c'est-à-dire pour un taux d'occupation surfacique compris entre 50 % et 98 %.

La figure 5 montre par ailleurs, par les rectangles noirs, la réflexion lumineuse R_L , de l'empilement de type Z, en fonction de l'épaisseur e de la couche fonctionnelle métallique en argent : cette réflexion lumineuse reste dans une plage intéressante de 10 à 20 % pour une épaisseur d'argent égale ou inférieure à 5 nm, c'est-à-dire pour un taux d'occupation surfacique compris entre 50 % et 98 %.

La figure 6 montre à titre indicatif l'émissivité d'un substrat seul, ϵ_G , sans revêtement : c'est la ligne horizontale située à environ 90 %.

La figure 6 montre par ailleurs qu'il est possible de mesurer avec l'empilement de type Z une émissivité ϵ_Z (ronds noirs), qui est inférieure à celle du substrat seul pour une épaisseur d'argent égale ou inférieure à 5 nm, c'est-à-dire pour un taux d'occupation surfacique compris entre 50 % et 98 %.

Le tableau 1 ci-après résume les émissivités mesurées pour les empilements de type Z en fonction de l'épaisseur de la couche d'argent et du taux d'occupation surfacique :

Couche d'argent	Emissivité ε (%)	Taux d'occupation surfacique (%)
2 nm	88,7	53
3 nm	49,3	63
4 nm	23,9	84
5 nm	15,7	98

Tableau 1

Les calculs théoriques montrent qu'il est possible d'obtenir avec l'empilement de type Z une émissivité ε_z (triangles noirs inversés), qui est inférieure à celle du substrat seul pour une épaisseur d'argent égale ou inférieure à 5 nm, c'est-à-dire pour un taux d'occupation surfacique compris entre 50 % et 98 %, tout en étant supérieure à celle constatée.

Ainsi, les figures 5 et 6 montrent qu'il est possible de réaliser un empilement de type Z présentant une réflexion lumineuse relativement faible, une transmission lumineuse relativement élevée et une émissivité un peu élevée, mais qui peut être utile pour certaines applications, alors même que l'énergie d'adhésion est très élevée, comme visible en figure 4.

Pour tenter de mieux comprendre les phénomènes observés sur les empilements de type Z, un second empilement, appelé « de type Y » a été testé, présentant la structure : Substrat / ZnO / Ag / ZnO avec chaque couche de ZnO présentant une épaisseur de 5 nm et pour cet empilement de type Y, des gradients d'argent d'une part entre 1,0 et 8,0 nm et d'autre part entre 0 et 2,0 nm ont été testés.

Il a été observé que l'absorption augmente de manière continue entre 0 et 2,0 nm pour passer de 2% (absorption du verre nu) à une absorption comprise entre 20 et 23%. Comme précédemment, l'absorption diminue ensuite fortement entre 2 et 6 nm d'argent pour atteindre les valeurs de 5-6%. Il est également intéressant de noter qu'une part du niveau d'absorption est liée à un niveau de réflectivité croissant pour les faibles épaisseurs d'Ag.

Ceci implique qu'il serait possible de moduler légèrement le niveau d'absorption en ajustant les effets d'interférence optique.

Par ailleurs, il a été observé qu'entre 0 et environ 2 nm la teinte de l'empilement de type Y devient de plus en plus bleu avec (en référence au système Lab) une très forte décroissance du b^* . Entre environ 2 et environ 4 nm l'évolution se modifie drastiquement pour aller dans les rouges avec une forte augmentation du a^* et du b^* . Enfin entre environ 4 et environ 8 nm les couleurs se réorientent vers des bleus/neutres. Une interprétation de ces évolutions peut être donnée en regardant l'évolution du spectre d'absorption en fonction de l'épaisseur d'argent, en figure 10 :

- aux très faibles épaisseurs d'argent (1,0 et 2,5 nm) le spectre d'absorption présente un pic dont la position se décale vers les rouges en augmentant l'épaisseur d'Ag, passant de 675 nm pour 1 nm à 695 nm pour 2,5 nm ; Ce pic correspond certainement aux plasmons de surface des « nano-objets » d'Ag ;

- de 2,5 nm à 4,0 nm, la position du pic d'absorption se décale vers les bleus passant de 695 nm à 535 nm et perd fortement en intensité ; Parallèlement, le niveau d'absorption dans le rouge/proche-IR reste élevé ; Cette gamme d'épaisseur correspond à une couche d'argent discontinue présentant un taux d'occupation surfacique compris entre 50 % et 83 % ;

- enfin de 6,0 à 8,0 nm, le niveau d'absorption diminue fortement au profit d'une réflexion plus élevée : il s'agit de la gamme d'épaisseur pour laquelle la couche d'argent est continue.

La résistance par carré des empilements de type Y a été mesurée localement. Pour ce type d'empilement il a été possible de mesurer des résistances par carré à partir de 3,0 nm, indiquant le début de percolation du film d'Ag.

Cinq séries d'exemples ont été réalisées, numérotés 1 à 5, pour tester différentes épaisseurs de couche fonctionnelle en fonction de la nature de la couche choisie directement dessous en direction du substrat (appelée « couche de mouillage » 128) et différents paramètres ont été mesurés pour chaque série d'exemple.

Pour ces exemples, les deux revêtements antireflet 120, 160 comportent chacun une couche antireflet 124, 164.

Le tableau 2 ci-après illustre les épaisseurs géométriques ou physiques (et non pas les épaisseurs optiques) en nanomètres de chacune des couches

5 des exemples 1 à 5 :

Couche	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
164	ZnO 20 nm				
140	Ag 1-12 nm				
128	TiO _x 5 nm	SnZnO _x 5 nm	ZnO 5 nm	Si ₃ N ₄ :Al 5 nm	NiCr 2 nm
124	Si ₃ N ₄ :Al 20 nm				

Tableau 2

La couche antireflet 124 de tous les exemples et la couche de mouillage 128 de l'exemple 4 sont à base de nitrure de silicium et plus précisément sont en Si₃N₄:Al (appelé « SiN » dans les figures 11 à 14) ; elles sont déposées à partir d'une cible métallique en silicium dopée à 8 % en masse d'aluminium.

La couche antireflet 164 de tous les exemples et la couche de mouillage 128 de l'exemple 3 sont à base d'oxyde de zinc et plus précisément sont en ZnO (appelé « AZO » dans les figures 11 à 14) ; elles sont déposées à partir d'une cible céramique constituée d'oxyde de zinc ZnO ; toutefois, il est possible d'utiliser par exemple une cible métallique pour réaliser une pulvérisation réactive en présence d'oxygène.

Le tableau 3 ci-après résume les épaisseurs maximales pour la couche fonctionnelle en argent, qui ont permis de réaliser une couche fonctionnelle discontinue, en fonction de la nature de la couche située juste dessous :

Couche 128	Epaisseur e pour la couche 140	Epaisseur e préférée pour la couche 140	Epaisseur e plus préférée pour la couche 140
Ex. 1 : TiO _x	$1,8 \leq e \leq 5,0$ nm	$1,8 \leq e < 5,0$ nm	$1,8 \leq e \leq 4,5$ nm
Ex. 2 : SnZnO _x	$1,8 \leq e \leq 4,5$ nm	$1,8 \leq e < 4,5$ nm	$1,8 \leq e \leq 4,0$ nm
Ex. 3 : ZnO	$1,8 \leq e \leq 5,0$ nm	$1,8 \leq e < 5,0$ nm	$1,8 \leq e \leq 4,5$ nm
Ex. 4 : Si ₃ N ₄ :Al	$1,8 \leq e \leq 7,0$ nm	$1,8 \leq e < 7,0$ nm	$1,8 \leq e \leq 5,0$ nm
Ex. 5 : NiCr	$1,8 \leq e \leq 5,0$ nm	$1,8 \leq e < 5,0$ nm	$1,8 \leq e \leq 4,0$ nm

Tableau 3

Il a été constaté que des transmissions lumineuses T_L assez élevées (supérieures à 50 %) et des réflexions lumineuses R_L assez faibles (égales ou inférieures à 20 %) pouvaient être obtenues :

Couche 128	Epaisseur e pour la couche 140	Epaisseur e préférée pour la couche 140	Epaisseur e plus préférée pour la couche 140
Ex. 1 : TiO _x	$68,4 \leq T_L \leq 73,1$ $13,7 \leq R_L \leq 18,4$	$68,4 \leq T_L \leq 71,2$ $14,3 \leq R_L \leq 18,4$	$68,4 \leq T_L \leq 69$ $15,5 \leq R_L \leq 18,4$
Ex. 2 : SnZnO _x	$66,2 \leq T_L \leq 69,9$ $14,1 \leq R_L \leq 17,6$	$66,2 \leq T_L \leq 68,7$ $15,0 \leq R_L \leq 17,6$	$66,2 \leq T_L \leq 68,7$ $15,6 \leq R_L \leq 17,6$
Ex. 3 : ZnO	$64,1 \leq T_L \leq 68,1$ $16,2 \leq R_L \leq 17,7$	$63,1 \leq T_L \leq 68,1$ $16,6 \leq R_L \leq 17,7$	$63,1 \leq T_L \leq 68,1$ $16,6 \leq R_L \leq 17,7$
Ex. 4 : Si ₃ N ₄ :Al	$59,4 \leq T_L \leq 64,1$ $13,6 \leq R_L \leq 20,0$	$59,4 \leq T_L \leq 64,1$ $14,4 \leq R_L \leq 20,0$	$59,4 \leq T_L \leq 64,1$ $15,6 \leq R_L \leq 20,0$

5

Tableau 4

Il a été constaté en outre, que :

- la résistance par carré R des empilements pouvait présenter des valeurs raisonnables (inférieures à 200 Ω par carré), comme visible en figure 11,

- l'absorption pouvait être relativement faible (inférieure ou égale à 25 %), comme visible en figure 12,
- la couleur en transmission C_t pouvait être dans le bleu-vert (a^* négatif ou faiblement positif), comme visible en figure 13, et
- 5 - la couleur en réflexion C_r pouvait être dans le bleu-vert (a^* négatif ou faiblement positif), comme visible en figure 14.

Les couleurs, tant en transmission qu'en réflexion n'ont pas été optimisées pour les essais, mais les règles d'optimisation en fonction des épaisseurs des couches antireflet semblent être les mêmes que pour les empilements à couches fonctionnelles métalliques complètes (ou continues).

Pour conforter ces observations, une série d'exemple a été réalisée sur la base de l'exemple 6 présentant la structure et les épaisseurs géométriques ou physiques en nanomètres (et non pas les épaisseurs optiques) suivantes, en référence à la figure 1 :

Couche	Matériau	Ex. 6
164	$\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Al}$	40
162	$\text{ZnO}:\text{Al}$	5
140	Ag	1 à 8
128	$\text{ZnO}:\text{Al}$	10
124	$\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Al}$	15

Tableau 5

Cet exemple 6 présente une structure d'empilement bas-émissif trempable type, en se basant sur l'exemple 3 qui comporte une couche de mouillage, sous la couche fonctionnelle, en ZnO et en suivant l'enseignement de la demande de brevet européen N° EP 718 250, c'est-à-dire en prévoyant de chaque côté de l'ensemble ZnO/Ag, une couche barrière en nitrure de silicium.

Le premier test réalisé est le test HH (Haute Humidité). Cela consiste à mettre dans une enceinte climatique les échantillons pendant toute la durée souhaitée (7 jours, 14 jours et 56 jours) et les retirer sans éteindre la chambre pour les observer. Pour les épaisseurs 1, 2, 3, 4 et 5 nm d'Ag, peu de

défauts apparaissent et n'évoluent dans le temps. Contrairement à 6, 7 et 8 nm où de la corrosion apparaît dès 7 jours de test et ne fait que s'accroître.

Il a été constaté que plus les épaisseurs d'argent sont faibles et mieux l'empilement résiste au test de résistance mécanique EST, tel que pratiqué habituellement. Pour les épaisseurs d'Ag de 1 et 2 nm, la première rayure se révèle à 7 N, comparé à 8 nm d'Ag, où la révélation se fait dès 0,3 N. Ces résultats sont cohérents avec l'augmentation de l'énergie d'adhésion observée lors des premiers essais.

Après un recuit à 650°C pendant 10 min (pour les tests ESTTT) simulant un traitement thermique de bombage ou de trempe, les observations restent similaires. Pour des épaisseurs d'Ag plus faibles, les rayures apparaissent plus rapidement. Pour les épaisseurs d'Ag de 1 et 2 nm, la première rayure se révèle à 3 N, comparé à 8 nm d'Ag, où la révélation se fait dès 0,1 N.

Pour évaluer les « performances » optiques de la série d'exemples 6, la transmission lumineuse dans le visible et la réflexion lumineuse dans le visible en fonction de l'épaisseur d'argent sont indiquées à la figure 15, l'absorption lumineuse en fonction de l'épaisseur d'argent est indiquée en figure 16 et la résistance par carré en fonction de l'épaisseur d'argent en figure 17.

L'absorption lumineuse croît entre 1 et 3 nm d'argent jusqu'à des valeurs relativement importantes (de l'ordre de 16 à 18 %), puis décroît après 3 nm pour atteindre des valeurs proches des valeurs « usuelles » d'empilements bas-émissifs classiques à couche d'argent continue, d'épaisseur de 6 à 8 nm. La décroissance de l'absorption après 3 nm est concomitante avec l'augmentation de réflexion lumineuse.

Il a été constaté qu'à partir de 3 nm, il est possible de mesurer des résistances par carré inférieures à 100 Ohms/carré. La courbe de résistance par carré en fonction de l'absorption montre une augmentation rapide de l'absorption pour des résistances par carré comprises entre 5 et 40 Ohms/carré. Cette absorption se stabilise ensuite autour de la valeur maximum d'environ 20 %.

Par ailleurs, il a été remarqué qu'aux faibles épaisseurs d'Ag (1 à 4 nm), la couleur en transmission se situe dans le bleu.

Les figures 18 et 19 illustrent respectivement une structure d'un empilement 35 bicouches fonctionnelles selon l'invention et une structure d'un empilement 36 tri-couches fonctionnelles selon l'invention, déposées sur un substrat 30 verrier, transparent, et plus précisément sur une face 31 de ce substrat 30.

Chaque couche fonctionnelle 140, 180, 220, à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent et de préférence uniquement en argent, est disposée entre deux revêtements antireflet, un revêtement antireflet sous-jacent 120, 160, 200 situé en dessous de chaque couche fonctionnelle 140, 180, 220 en direction du substrat 30 et un revêtement antireflet sus-jacent 160, 200, 240 disposé au-dessus de chaque couche fonctionnelle 140, 180, 220 à l'opposé du substrat 30.

Chaque revêtement antireflet 120, 160, 200, 240 comportent au moins une couche antireflet 124, 164, 204, 244.

Pour explorer l'application de la découverte relative à la forte énergie d'adhésion des couches fonctionnelles métalliques à base d'argent ou en argent qui sont discontinues, selon l'invention, trois exemples ont été réalisés, présentant la structure et les épaisseurs géométriques ou physiques en nanomètres (et non pas les épaisseurs optiques) suivantes, en référence aux figures 1, 18 et 19 :

Couche	Matériau	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9
244	TiO ₂			28
220	Ag			4,5
204	TiO ₂		20	20
180	Ag		4,5	4,5
164	TiO ₂	11	56	55
140	Ag	4,5	4,5	4,5
124	TiO ₂	10	11,7	20

Tableau 6

Les couches antireflet 124, 164, 204 et 244 en dioxyde de titane TiO_2 déposées présentent un indice optique (à 550 nm) de 2,4.

Ces empilements ont été déposés sur un substrat en verre clair d'une épaisseur de 4 mm.

- 5 Il a été constaté que ces exemples 7 à 9 présentent aussi une augmentation de l'énergie d'adhésion par rapport à l'énergie d'adhésion théorique.

10 Le tableau suivant présente les principales caractéristiques optiques des exemples 7 à 9 et compare ces caractéristiques à celle d'un empilement (ex. 10) de contrôle solaire par absorption, comprenant une couche fonctionnelle unique nitruré, en NbN d'une épaisseur de 1,5 nm, encadrée au-dessous en direction du substrat en verre d'une épaisseur de 4 mm par une couche à base de nitrure de silicium d'une épaisseur de 10 nm et au-dessus, par une couche à base de nitrure de silicium d'une épaisseur de 30 nm.

15

	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10
g	64	54,8	49,9	69,1
R (ohms/carré)	40	20	13,5	
T_L	70	61,5	55,2	66,6
Ct - a*	-3,5	-4	-1,6	-0,7
Ct - b*	2,7	0	-1,24	3
R_L	15	14,9	11,95	19,1
Cr - a*	2,3	-0,3	-12	-1
Cr - b*	-15	-15,5	-20	-4
s	1,09	1,12	1,11	0,96

Tableau 7

Il a ainsi été constaté qu'il est possible de réaliser :

- un empilement monocouche fonctionnelle métallique à couche fonctionnelle discontinue (ex. 7),

- un empilement bicouches fonctionnelles métalliques à deux couches fonctionnelles discontinues (ex. 8),

- un empilement tri-couches fonctionnelles métalliques à trois couches fonctionnelles discontinues (ex. 9),

5 qui présentent une transmission lumineuse dans le visible moyenne (entre 50 % et 70 %) et qui est dans la même gamme que celle de l'exemple 10, ainsi qu'une sélectivité s moyenne (de l'ordre de 1,1) et qui est dans la même gamme que celle de l'exemple 10.

10 En outre, les couleurs obtenues, tant en transmission (C_t) qu'en réflexion (C_r), sont dans les gammes recherchées : bleu, bleu-vert.

La présente invention est décrite dans ce qui précède à titre d'exemple. Il est entendu que l'homme du métier est à même de réaliser différentes variantes de l'invention sans pour autant sortir du cadre du brevet tel que
15 défini par les revendications.

REVENDICATIONS

1. Substrat (30) revêtu sur une face (31) d'un empilement de couches minces (34, 35, 36) comportant au moins une couche fonctionnelle métallique (140, 180, 220) à base d'argent ou en argent et deux revêtements antireflet (120, 160, 200, 240), lesdits revêtements antireflet comportant chacun au moins une couche antireflet (124, 164, 204, 244), une dite couche fonctionnelle (140) étant disposée entre les deux revêtements antireflet (120, 160), *caractérisé en ce que* ladite, ou chaque, couche fonctionnelle métallique (140, 180, 220) est une couche discontinue présentant un taux d'occupation surfacique compris entre 50 % et 98 %, voire entre 53 % et 83 %.

2. Substrat (30) selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* ladite, ou chaque, couche fonctionnelle métallique (140, 180, 220) discontinue présente une épaisseur e :

- $1,0 \leq e \leq 4,5$ nm, voire $1,0 \leq e \leq 4,0$ nm, déposée sur une couche à base de dioxyde de titane TiO_2 , ou
- $1,0 \leq e \leq 4,5$ nm, voire $1,0 \leq e \leq 4,0$ nm, déposée sur une couche à base d'oxyde de zinc et d'étain SnZnO_x , ou
- $1,0 \leq e \leq 5,0$ nm, voire $1,0 \leq e \leq 4,5$ nm, déposée sur une couche à base d'oxyde de zinc ZnO , ou
- $1,0 \leq e \leq 7,0$ nm, voire $1,0 \leq e \leq 6,0$ nm, déposée sur une couche à base de nitrure de silicium Si_3N_4 , ou
- $1,0 \leq e \leq 5,0$ nm, voire $1,0 \leq e \leq 4,0$ nm, déposée sur une couche à base de nickel.

3. Substrat (30) selon la revendication 1 ou 2, *caractérisé en ce que* le revêtement antireflet (120) disposé entre la face (31) et une première ou l'unique couche fonctionnelle métallique (140) discontinue comporte une couche antireflet (124) d'indice moyen en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 1,8 et 2,2 à 550 nm, cette couche antireflet (124) d'indice moyen étant de préférence à base d'oxyde et/ou cette couche antireflet (124) d'indice moyen présentant de préférence une épaisseur physique comprise entre 5 et 35 nm.

4. Substrat (30) selon la revendication 1 ou 2, *caractérisé en ce que* le revêtement antireflet (120, 160, 200) disposé sous chaque couche fonctionnelle métallique (140, 180, 220) discontinue comporte une couche antireflet (124, 164, 204) d'indice moyen en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 1,8 et 2,2 à 550 nm, cette couche antireflet (124, 164, 204) d'indice moyen étant de préférence à base d'oxyde et/ou cette couche antireflet (124, 164, 204) d'indice moyen présentant de préférence une épaisseur physique comprise entre 5 et 35 nm.

5. Substrat (30) selon la revendication 1 ou 2, *caractérisé en ce que* ledit revêtement antireflet (120) disposé entre la face (31) et une première ou l'unique couche fonctionnelle métallique (140) discontinue comporte une couche antireflet (124) d'indice haut en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 2,3 et 2,7 à 550 nm, cette couche antireflet (124) d'indice haut étant de préférence à base d'oxyde et/ou cette couche antireflet (124) d'indice haut présentant de préférence une épaisseur physique comprise entre 5 et 25 nm.

6. Substrat (30) selon la revendication 1 ou 2, *caractérisé en ce que* le revêtement antireflet (120, 160, 200) disposé sous chaque couche fonctionnelle métallique (140, 180, 220) discontinue comporte une couche antireflet (124, 164, 204) d'indice haut en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 2,3 et 2,7 à 550 nm, cette couche antireflet (124, 164, 204) d'indice haut étant de préférence à base d'oxyde et/ou cette couche antireflet (124, 164, 204) d'indice haut présentant de préférence une épaisseur physique comprise entre 5 et 25 nm.

7. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, *caractérisé en ce que* le revêtement antireflet (160) disposé au-dessus d'une première ou l'unique couche fonctionnelle métallique (140) discontinue, à l'opposé de la face (31), comporte une couche antireflet (164) d'indice moyen en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 1,8 et 2,2 à 550 nm, cette couche antireflet (164) d'indice moyen étant de préférence à base d'oxyde et/ou cette couche antireflet (164) d'indice moyen présentant de préférence une épaisseur physique comprise entre 5 et 35 nm.

8. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le revêtement antireflet (160, 200, 240) disposé au-dessus de chaque couche fonctionnelle métallique (140, 180, 220) discontinue à l'opposé de la face (31) comporte une couche antireflet (164, 204, 244) d'indice moyen en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 1,8 et 2,2 à 550 nm, cette couche antireflet (164, 204, 244) d'indice moyen étant de préférence à base d'oxyde et/ou cette couche antireflet (164) d'indice moyen présentant de préférence une épaisseur physique comprise entre 5 et 35 nm.

9. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le revêtement antireflet (160) disposé au-dessus d'une première ou l'unique couche fonctionnelle métallique (140) discontinue, à l'opposé de la face (31), comporte une couche antireflet (164) d'indice haut en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 2,3 et 2,7 à 550 nm, cette couche antireflet (164) d'indice haut étant de préférence à base d'oxyde et/ou cette couche antireflet (164) d'indice haut présentant de préférence une épaisseur physique comprise entre 5 et 25 nm.

10. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le revêtement antireflet (160, 200, 240) disposé au-dessus de chaque couche fonctionnelle métallique (140, 180, 220) discontinue à l'opposé de la face (31) comporte une couche antireflet (164, 204, 244) d'indice haut en un matériau présentant un indice de réfraction compris entre 2,3 et 2,7 à 550 nm, cette couche antireflet (164, 204, 244) d'indice haut étant de préférence à base d'oxyde et/ou cette couche antireflet (164, 204, 244) d'indice haut présentant de préférence une épaisseur physique comprise entre 5 et 25 nm.

11. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** ledit empilement (35) comporte deux couches fonctionnelles métalliques (140, 180) à base d'argent ou en argent et trois revêtements antireflet (120, 160, 200), chaque couche fonctionnelle métallique étant disposée entre deux revêtements antireflet.

12. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** ledit empilement (36) comporte trois couches fonctionnelles métalliques (140, 180, 220) à base d'argent ou en argent et quatre revêtements antireflet (120, 160, 200, 240), chaque couche
5 fonctionnelle métallique étant disposée entre deux revêtements antireflet.

13. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** au moins une dite couche fonctionnelle (140, 180, 220) est déposée directement sur un revêtement de sous-blocage (130) disposé entre cette couche fonctionnelle (140, 180, 220) et le revêtement
10 antireflet (120) sous-jacent à cette couche fonctionnelle et/ou au moins une dite couche fonctionnelle (140, 180, 220) est déposée directement sous un revêtement de sur-blocage (150) disposé entre cette couche fonctionnelle (140, 180, 220) et le revêtement antireflet (160) sus-jacent à cette couche fonctionnelle **et en ce que** le revêtement de sous-blocage (130)
15 et/ou le revêtement de sur-blocage (150) comprend une couche fine à base de nickel ou de titane présentant une épaisseur physique e' telle que $0,2 \text{ nm} \leq e' \leq 2,5 \text{ nm}$.

14. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** la dernière couche (168) de l'empilement (34, 35, 36),
20 celle la plus éloignée du substrat (30), est à base d'oxyde, déposée de préférence sous stœchiométrique, et notamment est à base de dioxyde de titane ou à base d'oxyde mixte de zinc et d'étain.

15. Vitrage multiple (100) comportant au moins deux substrats (10, 30) qui sont maintenus ensemble par une structure de châssis (90), ledit vitrage
25 réalisant une séparation entre un espace extérieur (ES) et un espace intérieur (IS), dans lequel au moins une lame de gaz intercalaire (15) est disposée entre les deux substrats, un substrat (30) étant selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

16. Procédé de dépôt d'au moins une couche fonctionnelle
30 métallique (140, 180, 220) à base d'argent ou en argent, et deux revêtements antireflet (120, 160) pour réaliser un substrat (30) revêtu d'un empilement de couches minces (34, 35, 36) selon l'une quelconque des revendications 1 à 14,

ladite, ou chaque, couche fonctionnelle métallique (140, 180, 220) étant une couche discontinue présentant un taux d'occupation surfacique compris entre 50 % et 98 %, voire entre 53 % et 83 %.

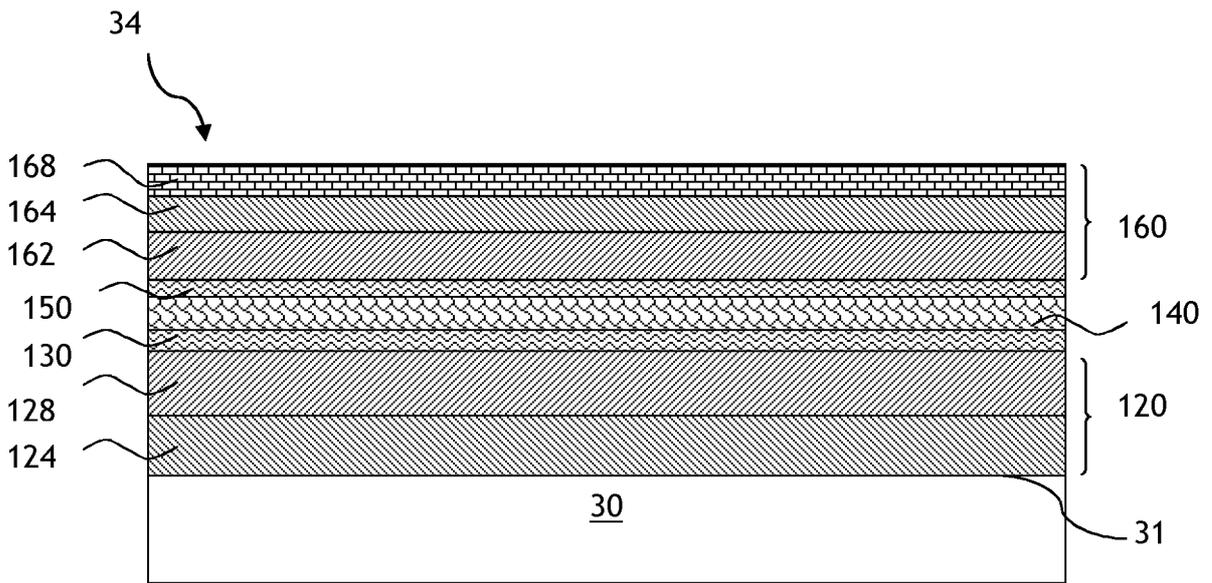


Fig. 1

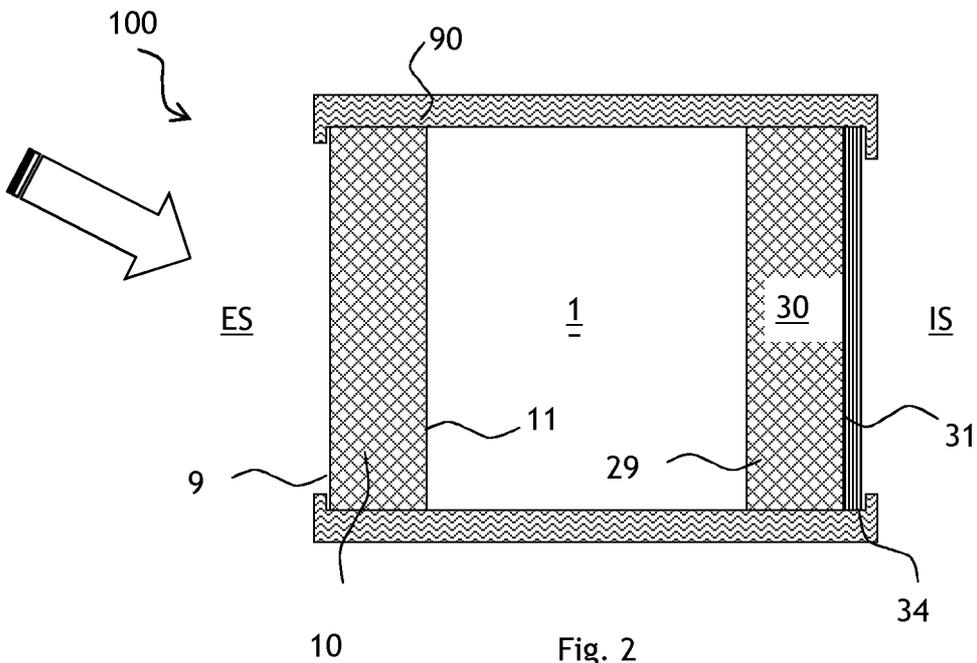
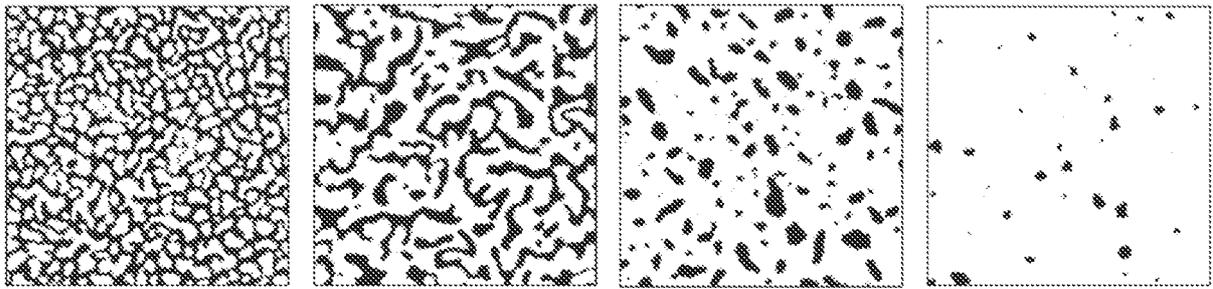


Fig. 2



50 nm

Fig. 3

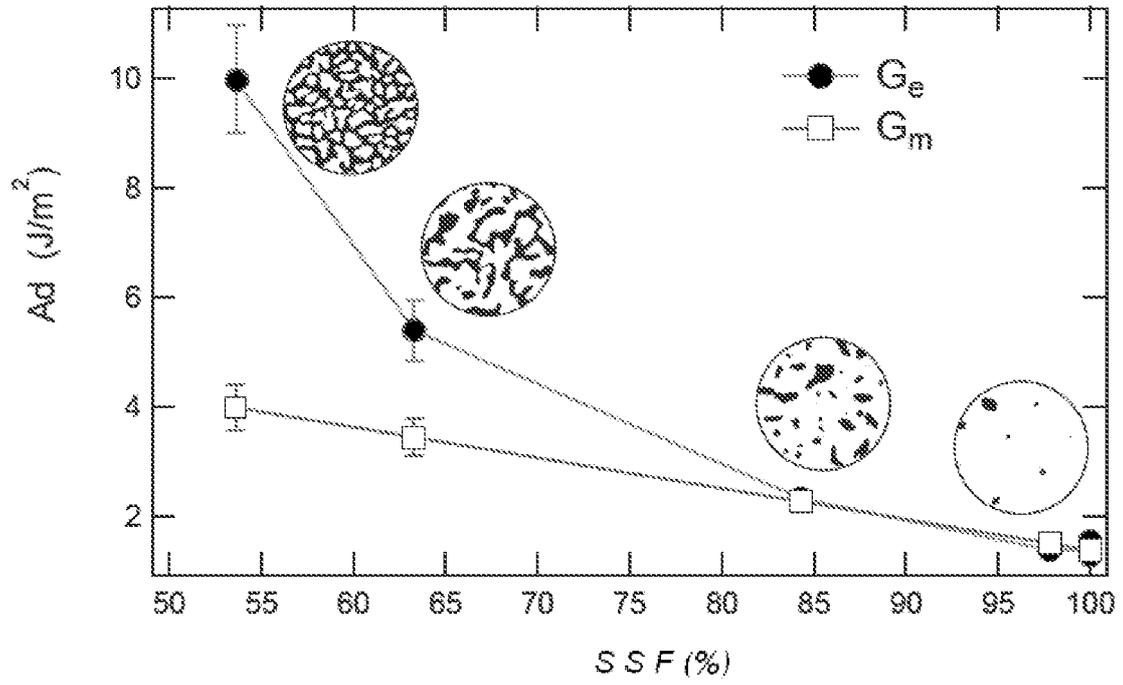


Fig. 4

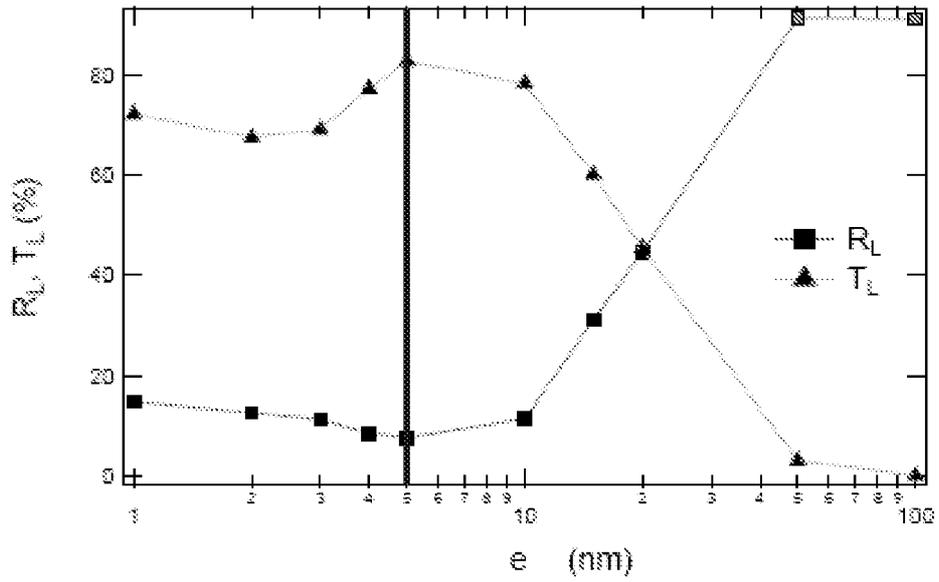


Fig. 5

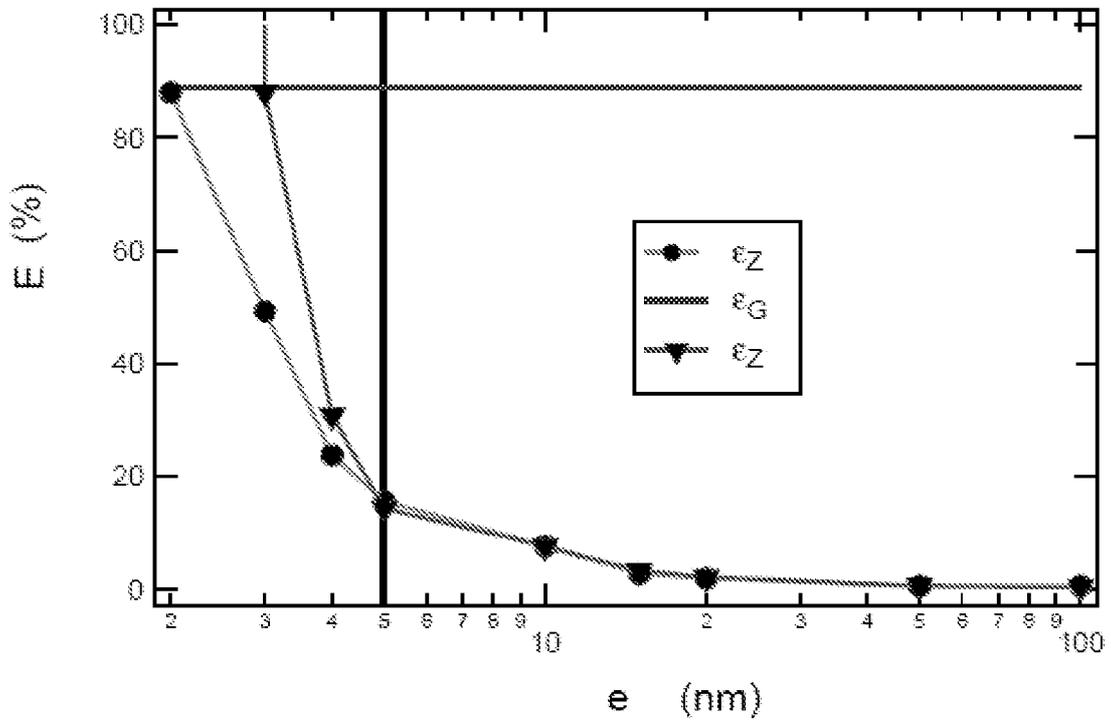


Fig 6

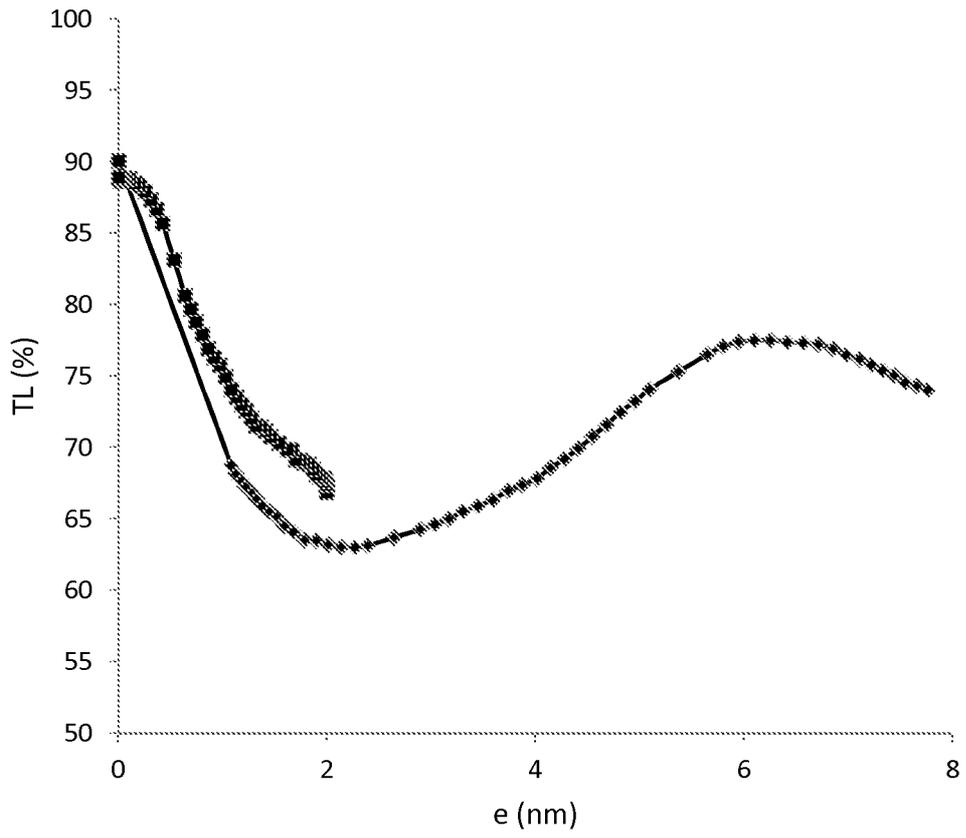


Fig. 7

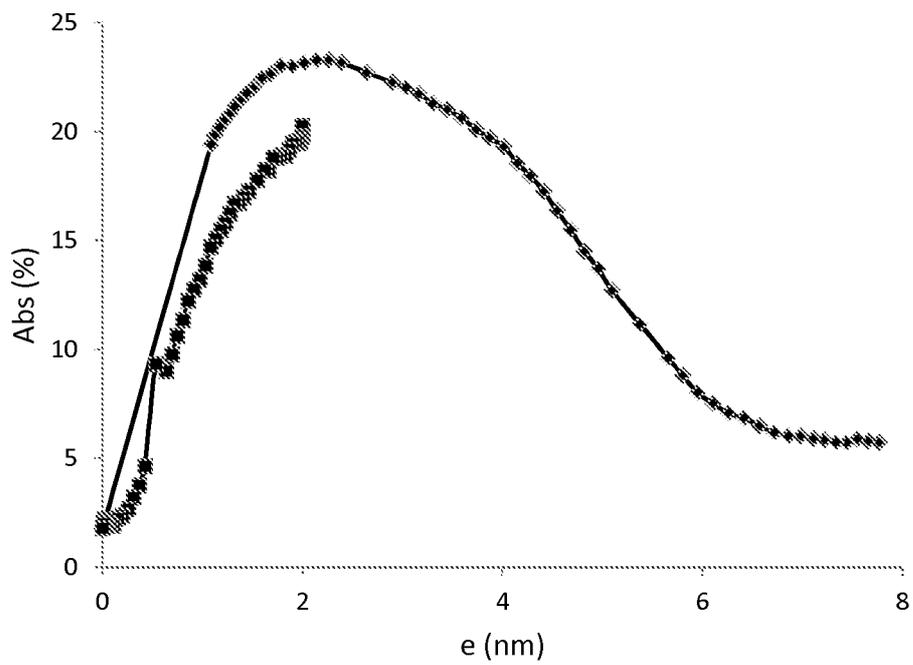


Fig. 8

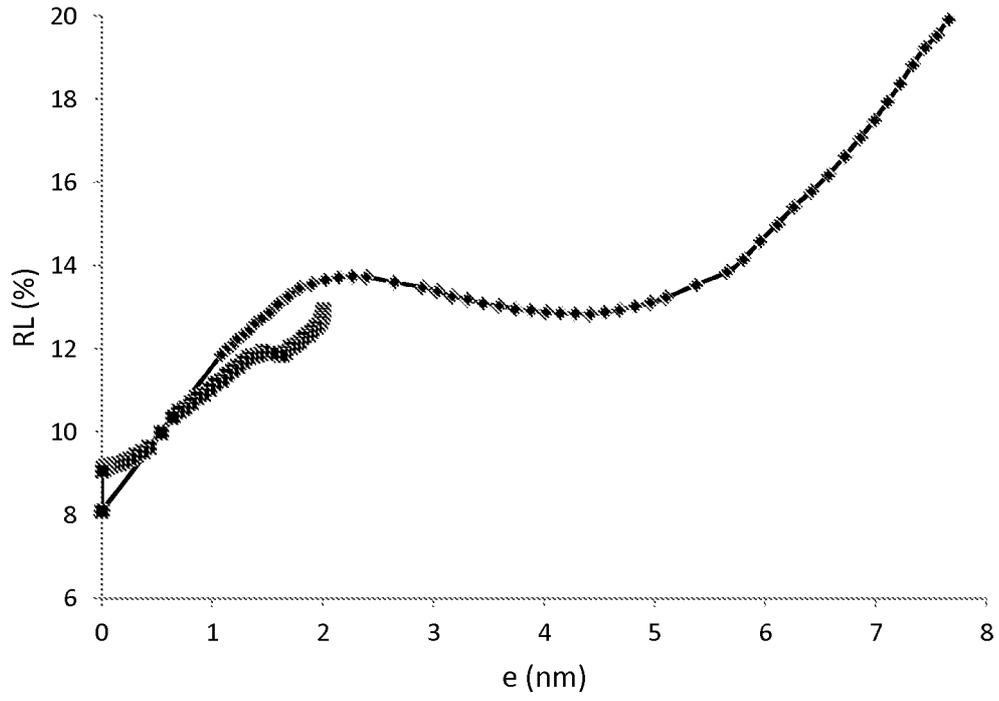


Fig. 9

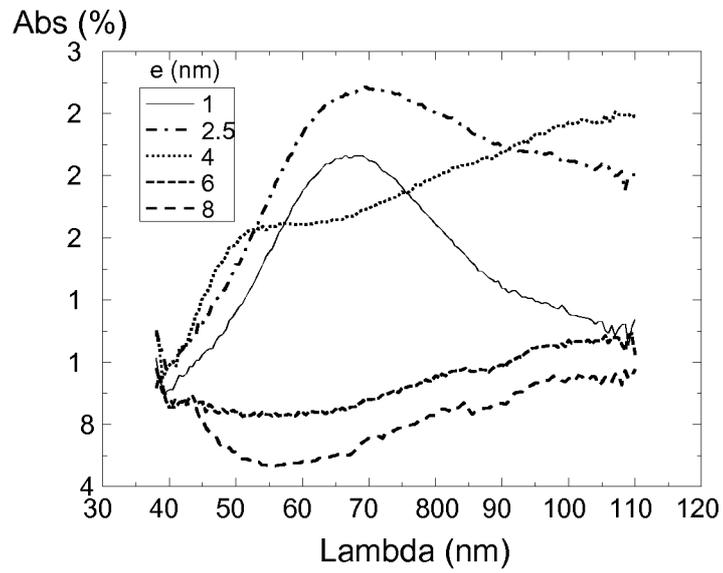


Fig. 10

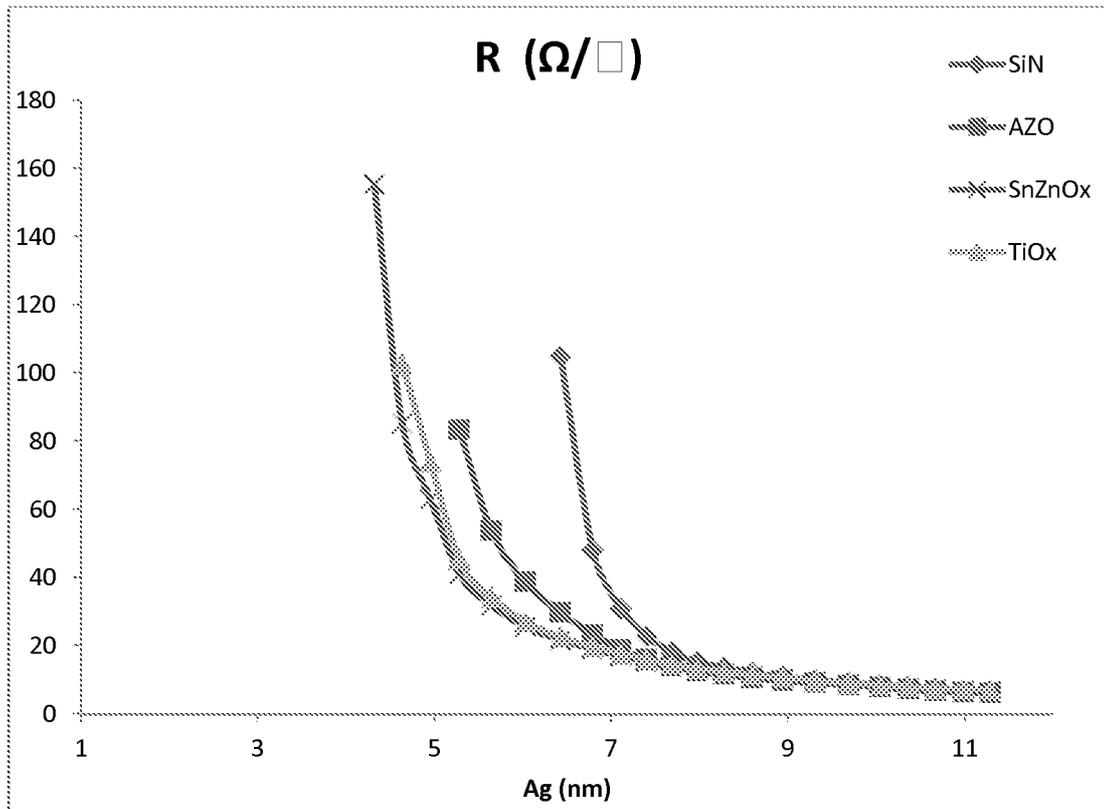


Fig. 11

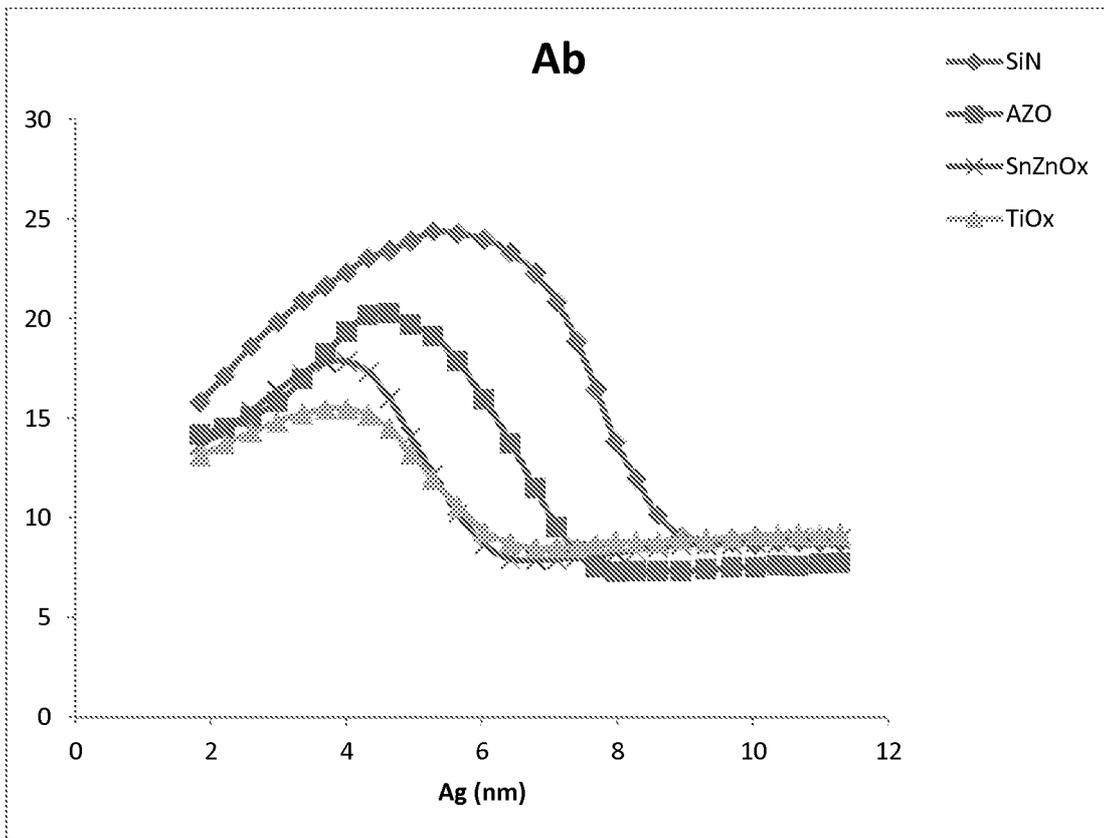
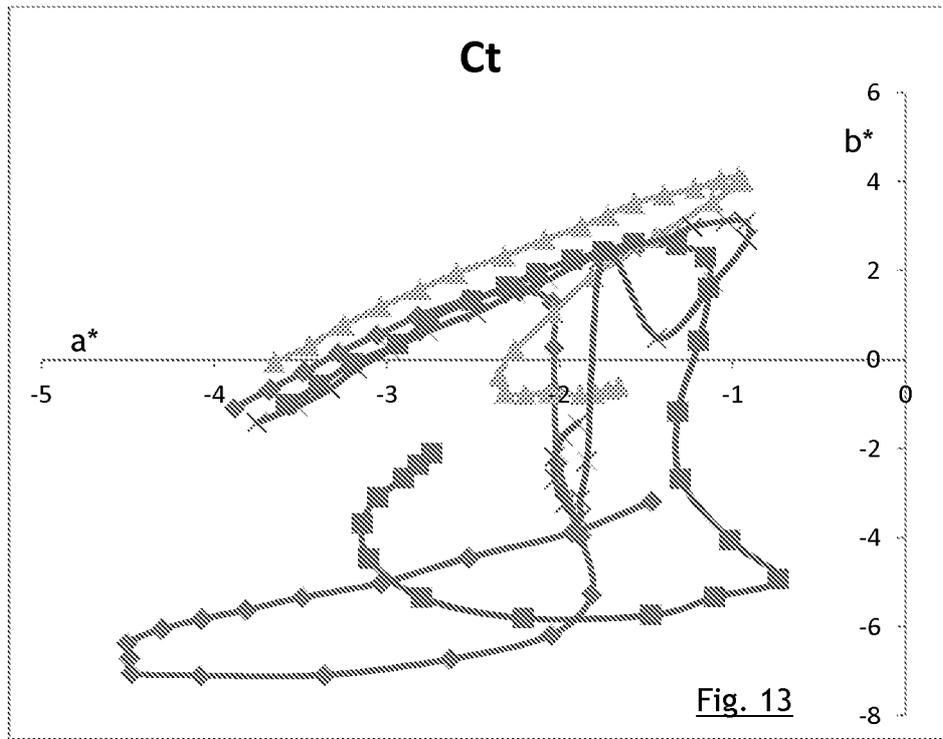
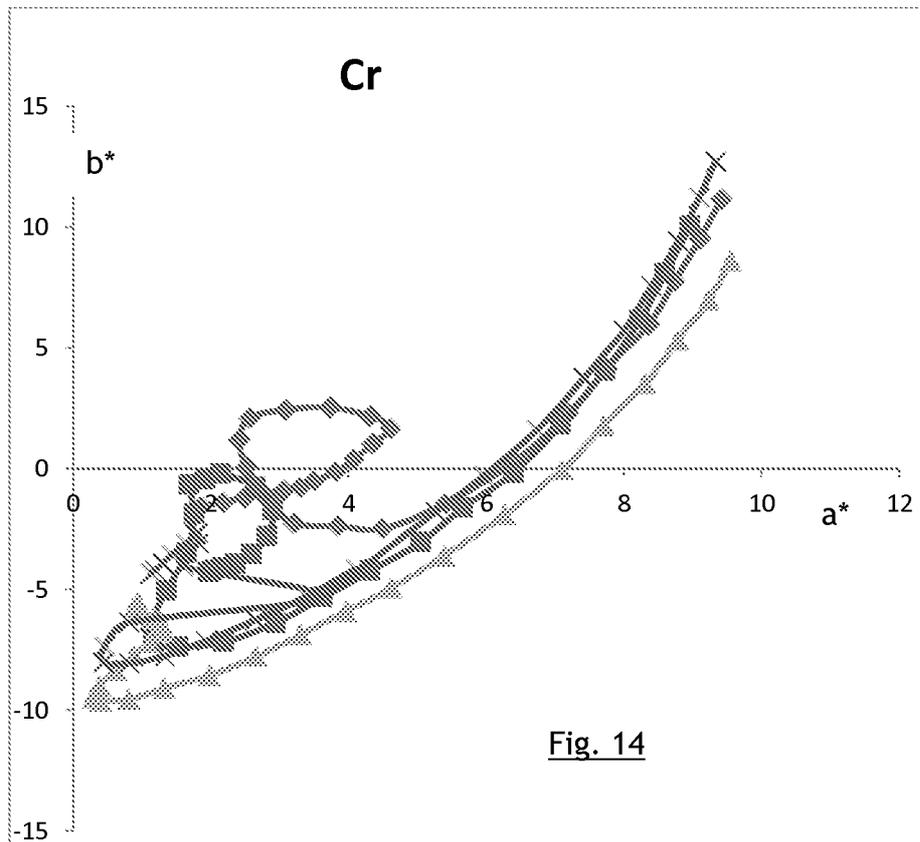


Fig. 12



- ◆ SIN
- AZO
- ▲ SnZnOx
- ✕ TiOx



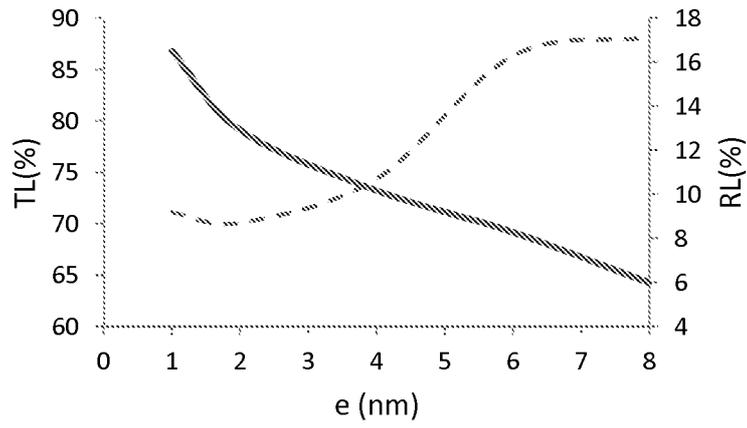


Fig. 15

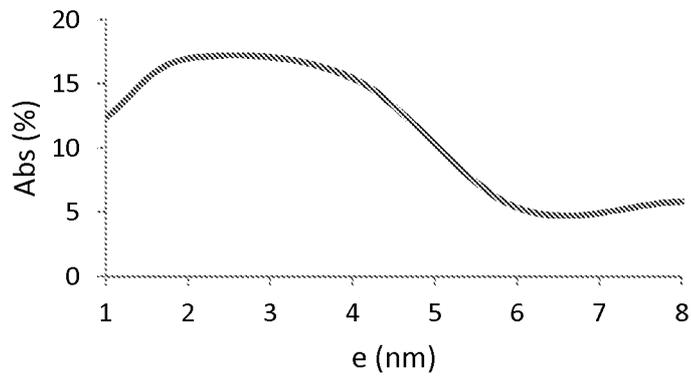


Fig. 16

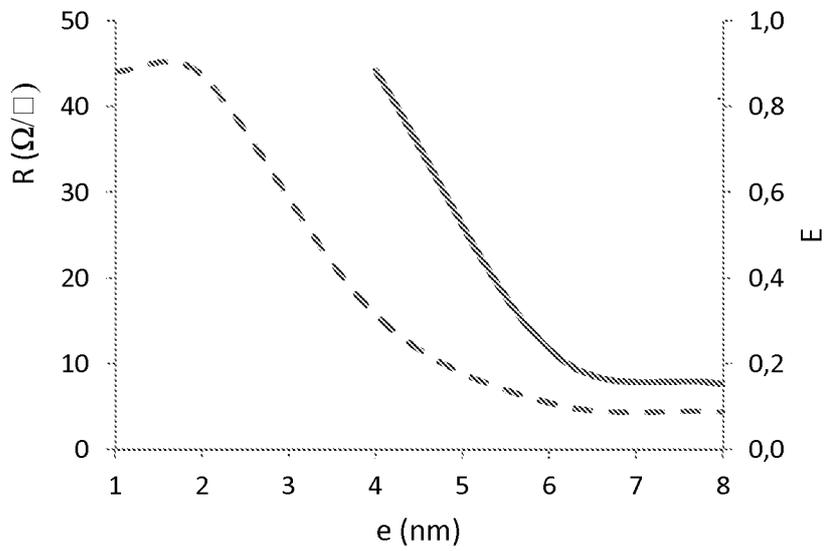


Fig. 17

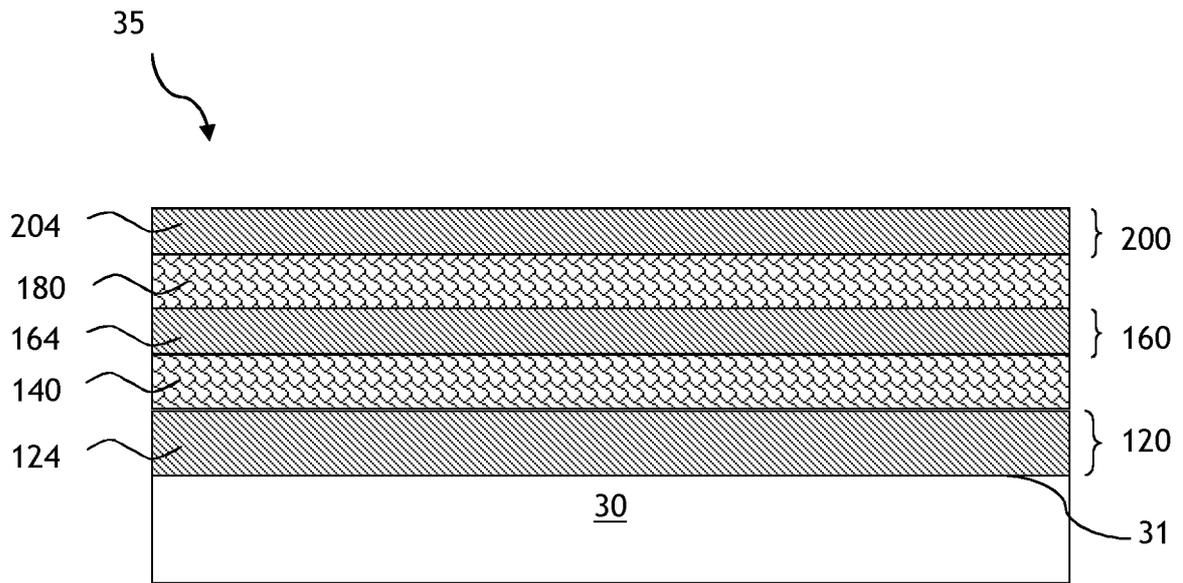


Fig. 18

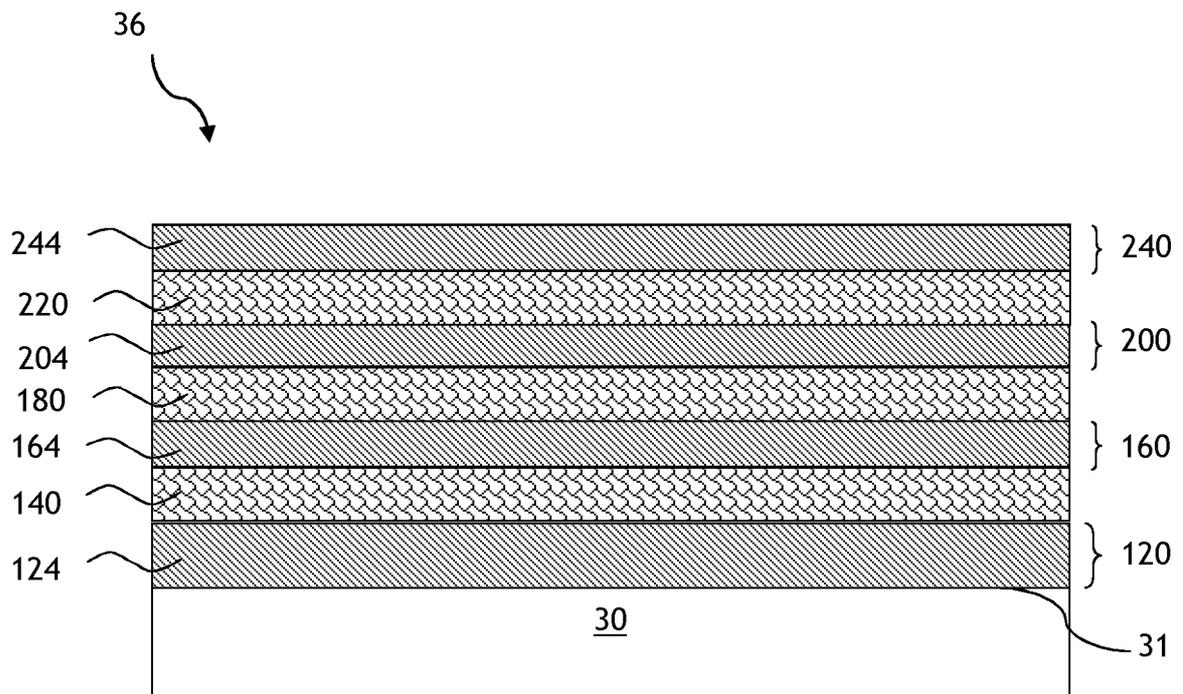


Fig. 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/052830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C17/36 E06B3/66
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 E06B

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.
X	WO 2007/064450 A2 (GUARDIAN INDUSTRIES [US]; TAYLOR THOMAS J [US]; WANG YEI-PING H [US];) 7 June 2007 (2007-06-07) claim 1 figures 1-4 table 4 paragraphs [0048], [0051] -----	1-13, 15, 16
X	FR 2 942 794 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; GERARDIN HADIA [FR]; REYMOND VINCENT [FR]) 10 September 2010 (2010-09-10) claim 1 table 4 -----	1-10, 13-16
X	US 2011/236715 A1 (POLCYN ADAM D [US] ET AL) 29 September 2011 (2011-09-29) claims 1-5 column 34 - column 59 -----	1-12, 14-16
	-/--	

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 24 March 2014	Date of mailing of the international search report 09/04/2014
--	--

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 Saldamli, Saltuk
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/052830

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/29346 A1 (GLAVERBEL [BE]; DEGAND ETIENNE [BE]) 25 May 2000 (2000-05-25) page 4, line 4 - line 10 page 6, line 32 - line 37 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2013/052830

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007064450	A2	07-06-2007	CA 2625936 A1 07-06-2007
			EP 1954486 A2 13-08-2008
			US 2007128449 A1 07-06-2007
			WO 2007064450 A2 07-06-2007

FR 2942794	A1	10-09-2010	CA 2753842 A1 16-09-2010
			CN 102421720 A 18-04-2012
			EA 201171111 A1 30-04-2012
			EP 2406197 A1 18-01-2012
			FR 2942794 A1 10-09-2010
			JP 2012519648 A 30-08-2012
			KR 20110128285 A 29-11-2011
			US 2012028009 A1 02-02-2012
			WO 2010103224 A1 16-09-2010

US 2011236715	A1	29-09-2011	AU 2011235302 A1 23-08-2012
			CA 2790452 A1 06-10-2011
			CN 102811966 A 05-12-2012
			CO 6571862 A2 30-11-2012
			EP 2552846 A1 06-02-2013
			JP 2013523494 A 17-06-2013
			KR 20130002337 A 07-01-2013
			MA 34086 B1 05-03-2013
			SG 184175 A1 30-10-2012
			US 2011236715 A1 29-09-2011
WO 2011123402 A1 06-10-2011			

WO 0029346	A1	25-05-2000	AU 2794800 A 05-06-2000
			EP 1131268 A1 12-09-2001
			WO 0029346 A1 25-05-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052830

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C03C17/36 E06B3/66
 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 E06B

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
X	WO 2007/064450 A2 (GUARDIAN INDUSTRIES [US]; TAYLOR THOMAS J [US]; WANG YEI-PING H [US];) 7 juin 2007 (2007-06-07) revendication 1 figures 1-4 tableau 4 alinéas [0048], [0051]	1-13,15, 16
X	FR 2 942 794 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; GERARDIN HADIA [FR]; REYMOND VINCENT [FR]) 10 septembre 2010 (2010-09-10) revendication 1 tableau 4	1-10, 13-16
X	US 2011/236715 A1 (POLCYN ADAM D [US] ET AL) 29 septembre 2011 (2011-09-29) revendications 1-5 colonne 34 - colonne 59	1-12, 14-16
	----- -/--	



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

24 mars 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/04/2014

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

Saldamli, Saltuk

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052830

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00/29346 A1 (GLAVERBEL [BE]; DEGAND ETIENNE [BE]) 25 mai 2000 (2000-05-25) page 4, ligne 4 - ligne 10 page 6, ligne 32 - ligne 37 -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052830

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007064450	A2	07-06-2007	CA 2625936 A1	07-06-2007
			EP 1954486 A2	13-08-2008
			US 2007128449 A1	07-06-2007
			WO 2007064450 A2	07-06-2007

FR 2942794	A1	10-09-2010	CA 2753842 A1	16-09-2010
			CN 102421720 A	18-04-2012
			EA 201171111 A1	30-04-2012
			EP 2406197 A1	18-01-2012
			FR 2942794 A1	10-09-2010
			JP 2012519648 A	30-08-2012
			KR 20110128285 A	29-11-2011
			US 2012028009 A1	02-02-2012
			WO 2010103224 A1	16-09-2010

US 2011236715	A1	29-09-2011	AU 2011235302 A1	23-08-2012
			CA 2790452 A1	06-10-2011
			CN 102811966 A	05-12-2012
			CO 6571862 A2	30-11-2012
			EP 2552846 A1	06-02-2013
			JP 2013523494 A	17-06-2013
			KR 20130002337 A	07-01-2013
			MA 34086 B1	05-03-2013
			SG 184175 A1	30-10-2012
			US 2011236715 A1	29-09-2011
			WO 2011123402 A1	06-10-2011

WO 0029346	A1	25-05-2000	AU 2794800 A	05-06-2000
			EP 1131268 A1	12-09-2001
			WO 0029346 A1	25-05-2000
