

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/002846 A1

(43) Date de la publication internationale
02 janvier 2020 (02.01.2020)

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/34 (2006.01) F24C 15/02 (2006.01)
E04B 2/88 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2019/051593

(22) Date de dépôt international :
27 juin 2019 (27.06.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1855768 27 juin 2018 (27.06.2018) FR

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

(72) Inventeur : BRALEY, Carole ; 392 Rue Raymond Poincaré, 60750 CHOISY AU BAC (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE ; Département 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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).

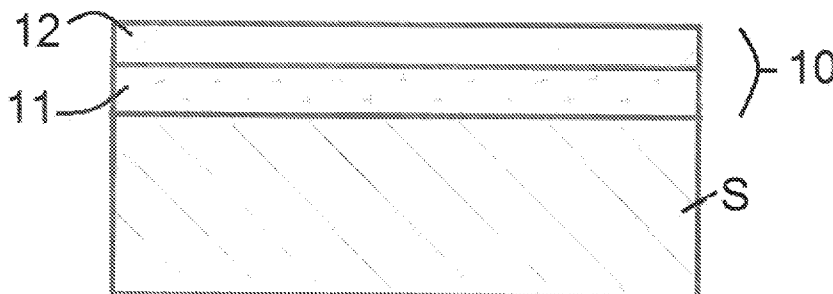
Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(54) Title: GLAZING COMPRISING A STACK OF THIN FILMS WITH A PROTECTIVE LAYER

(54) Titre : VITRAGE MUNI D'UN EMPILEMENT DE COUCHES MINCES MUNI D'UNE COUCHE DE PROTECTION

Fig 1



(57) Abstract: The invention relates to a transparent substrate, in particular made of glass, comprising a stack of thin layers, said stack comprising at least one functional layer, characterized in that the stack includes a protective overlayer, this overlayer being a layer of silicon nitride with a thickness between 20 and 30 nm.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un substrat transparent notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces agissant, ledit empilement comprenant au moins une couche fonctionnelle, caractérisé en ce qu'il comprend une surcouche de protection, cette surcouche étant une couche de nitrure de Silicium d'épaisseur comprise entre 20 et 30 nm.



WO 2020/002846 A1

**VITRAGE MUNI D'UN EMPILEMENT DE COUCHES MINCES
MUNI D'UNE COUCHE DE PROTECTION**

5

L'invention concerne les vitrages munis d'empilements de couches minces agissant sur le rayonnement solaire, notamment ceux destinés à l'isolation thermique et/ou la protection solaire.

Ce type de vitrage est plus particulièrement adapté pour équiper
10 des bâtiments : en agissant, grâce aux couches minces, sur la quantité d'énergie du rayonnement solaire, il permet d'éviter à l'intérieur des locaux un échauffement excessif en été et contribue ainsi à limiter la consommation d'énergie nécessaire à leur climatisation.

Cette action sur le contrôle solaire est réalisée par l'utilisation
15 d'une couche de dioxyde de titane (TiO₂) ayant une épaisseur d'environ 20 à 30nm. Cette couche de dioxyde de titane permet avantageusement de réfléchir la lumière entrant.

Cette couche de dioxyde de titane (TiO₂) est généralement recouverte d'une surcouche comprenant une couche de protection
20 chimique et/ou une couche de protection mécanique

Néanmoins, cette surcouche ne protège pas suffisamment des agressions physiques de sorte qu'en cas de chocs, des rayures apparaissent.

25

RESUME DE L'INVENTION

Le but de l'invention est alors de résoudre le problème de l'art antérieur en proposant un vitrage dont l'empilement, notamment, la
30 couche fonctionnelle, est protégé des agressions extérieures.

L'objet de l'invention est tout d'abord un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces

agissant sur le rayonnement solaire, ledit empilement comprenant au moins une couche fonctionnelle, caractérisé en ce qu'il comprend une surcouche de protection déposée sur la couche fonctionnelle, cette surcouche étant une couche de nitrure de Silicium ayant une épaisseur
5 au moins égale à 12nm.

Cette invention permet avantageusement d'opérer une couche de protection sur la couche fonctionnelle de sorte à éviter l'apparition de rayure.

Selon un exemple, ladite surcouche de nitrure de Silicium a une
10 épaisseur de 25nm.

Selon un exemple, une surcouche de dioxyde de silicium pour la protection chimique est agencée sur la couche fonctionnelle, de préférence sur la couche de protection (12).

Selon un exemple, ladite surcouche de dioxyde de silicium ayant
15 un effet de protection chimique a une épaisseur comprise entre 5 et 15nm, de préférence égale à 10nm.

Selon un exemple, une surcouche de dioxyde de titane ayant un effet de protection mécanique est agencée sur la couche fonctionnelle, de préférence su couche de protection (12).

20 Selon un exemple, ladite surcouche de dioxyde de titane ayant un effet de protection mécanique a une épaisseur comprise entre 1 et 5nm, de préférence égale à 2nm.

Selon un exemple, le substrat comprend en outre une sous couche agencée entre le substrat et la couche fonctionnelle, ladite sous
25 couche étant une couche barrière.

Selon un exemple, ladite couche barrière est une couche de nitrure de silicium ayant une épaisseur comprise entre 20 et 40nm, de préférence 30nm.

Selon un exemple, ladite couche barrière est une couche de
30 dioxyde de silicium ayant une épaisseur comprise entre 15 et 25nm, de préférence 20nm.

Selon un exemple, la couche fonctionnelle est une couche de dioxyde de titane TiO_2 d'épaisseur comprise entre 20 et 30nm, préférentiellement 24nm.

L'invention concerne en outre un panneau de parement de façade
5 de type allège incorporant le substrat selon l'invention. Cette protection à la rayure de l'invention est intéressante pour toute la façade car elle permet de mettre en face extérieure une couche magneton que l'on est autrement obligé de mettre en face intérieure pour la protéger

L'invention concerne en outre une façade de bâtiment
10 comprenant une pluralité de panneaux de parement selon l'invention.

L'invention concerne en outre une porte de four comprenant le substrat selon l'invention

DESCRIPTION DES FIGURES

15

D'autres particularités et avantages ressortiront clairement de la description qui en est faite ci-après, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux dessins annexés, dans lesquels:

-la fig. 1 est une représentation schématique du substrat revêtu
20 selon de l'invention;

-la fig. 2 est une représentation schématique d'une variante du substrat revêtu selon de l'invention;

DESCRIPTION DETAILLEE

25

La présente invention concerne un substrat S sur lequel un revêtement 10 est déposé comme visible à la figure 1. Le substrat est un substrat verrier pouvant être du type sodocalcique ou borosilicate. Ce substrat est agencé pour être incorporé dans un panneau de parement
30 de façade de type allège. Ce revêtement peut comprendre plusieurs couches. Ces couches sont utilisées pour obtenir une fonction. Un exemple de fonction est le contrôle solaire. Une telle fonction consiste à

avoir une couche qui protège du rayonnement solaire. Dans le cas d'un contrôle solaire, cette fonction est assurée par une couche fonctionnelle 11 de dioxyde de titane TiO_2 d'épaisseur comprise entre 20 et 30nm, préférentiellement 24nm.

5 Sur cette couche fonctionnelle 11, un émail peut être déposé. Cet émail est composé d'une poudre contenant une fritte de verre (la matrice vitreuse) et des pigments employés comme colorants (la fritte et les pigments étant à base d'oxydes métalliques), et un médium appelé aussi véhicule permettant l'application de la poudre sur le verre et son
10 adhésion avec celui-ci au moment du dépôt. Pour obtenir le revêtement émaillé final, une étape de cuisson est opérée.

Astucieusement selon l'invention, l'empilement comprend en outre une couche de protection anti-rayure 12. Une telle couche 12 est agencée sur la couche fonctionnelle. Cette couche de protection anti-
15 rayure est une couche de nitrure de silicium Si_3N_4 . Cette couche de nitrure de silicium Si_3N_4 présente une épaisseur minimale de 12nm. Or, cette couche de nitrure de silicium Si_3N_4 coopère avec la couche fonctionnelle de dioxyde de titane pour donner au substrat revêtu, sa couleur. On entend donc par là que le réglage de la teinte du substrat
20 revêtu se fait par ajustement de l'épaisseur de la couche fonctionnelle et de la couche de nitrure de silicium. Ce matériau, qui est une base céramique, présente des propriétés de résistances mécaniques supérieures.

Ainsi, déposer une telle couche de nitrure de silicium sur la
25 couche fonctionnelle permet de protéger celle-ci.

Dans une variante visible à la figure 2, une couche barrière 13 est agencée entre le substrat verrier S et la couche fonctionnelle 11 de dioxyde de titane. Cette couche barrière 13 est utilisée pour empêcher la diffusion du sodium du substrat verrier.

30 Cette couche barrière 13 est une couche de dioxyde de Silicium SiO_2 . Cette couche d'oxyde de Silicium SiO_2 présente une épaisseur comprise entre 15 et 25nm, avec une valeur préférée à 20nm.

Cette couche barrière peut aussi être une couche de nitrure de silicium Si_3N_4 d'épaisseur 20-40nm, de préférence 30nm.

Dans une autre variante, le substrat comprend au moins une surcouche 14 déposée sur la couche fonctionnelle 11, plus
5 particulièrement sur la couche de protection anti-rayure 12.

Cette surcouche peut être composée d'une multitude de couches déposées les unes sur les autres. Une configuration consiste à avoir une première couche 14a qui est une couche de dioxyde de silicium qui est déposée sur la couche de protection 12. Cette couche de dioxyde de
10 silicium présente une épaisseur comprise entre 5 et 15nm, de préférence égale à 10nm. Cette couche de dioxyde de Silicium est une couche de protection chimique, notamment contre les acides.

Par-dessus cette couche de dioxyde de silicium, une couche de dioxyde de Titane TiO_2 14b est déposée. Cette couche présente une
15 épaisseur comprise entre 1 et 5nm, de préférence égale à 2nm. Cette couche de dioxyde de titane fait office également de protection mécanique.

Le substrat selon l'invention peut être utilisé dans diverses applications. Une première application consiste utiliser ce substrat pour
20 la réalisation de panneau de verre, par exemple du type allège, pour façade. Une seconde application consiste à utiliser ce substrat pour la réalisation de porte de four.

Bien entendu, ce substrat sera utilisé dans toutes les applications pour lequel on a besoin d'appliquer un email noir sur l'empilement
25 déposé sur le substrat.

Bien entendu, la présente invention ne se limite pas à l'exemple illustré mais est susceptible de diverses variantes et modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDEICATIONS

1. Substrat (S) transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces (10) agissant, ledit empilement
5 comprenant au moins une couche fonctionnelle (11), caractérisé en ce qu'il comprend une couche de protection (12) déposée sur la couche fonctionnelle, cette couche étant une couche de nitrure de Silicium ayant une épaisseur au moins égale à 12nm.
2. Substrat transparent selon la revendication 1, caractérisé en ce
10 que ladite surcouche de nitrure de Silicium à une épaisseur de 25nm.
3. Substrat transparent selon l'une des revendications précédentes, dans lequel une surcouche de dioxyde de silicium (14a) pour la protection chimique est agencée sur la couche de protection (12).
4. Substrat transparent selon la revendication 3, dans lequel ladite
15 surcouche de dioxyde de silicium a une épaisseur comprise entre 5 et 15nm, de préférence égale à 10nm.
5. Substrat transparent selon l'une des revendications précédentes, dans lequel une surcouche de dioxyde de titane offrant une protection mécanique (14b) est agencée sur la couche de protection (12).
- 20 6. Substrat transparent selon la revendication 3, dans lequel ladite surcouche de dioxyde de titane a une épaisseur comprise entre 1 et 5nm, de préférence égale à 2nm.
7. Substrat transparent selon l'une des revendications précédentes, dans lequel il comprend en outre une sous couche (13) agencée entre le
25 substrat (S) et la couche fonctionnelle (11), ladite sous couche étant une couche barrière.
8. Substrat transparent selon la revendication précédente, dans lequel ladite couche barrière est une couche de nitrure de silicium ayant une épaisseur comprise entre 20 et 40nm, de préférence 30nm.
- 30 9. Substrat transparent selon la revendication 7, dans lequel ladite couche barrière est une couche de dioxyde de silicium ayant une épaisseur comprise entre 15 et 25nm, de préférence 20nm.

10. Substrat transparent selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche fonctionnelle est une couche de dioxyde de titane
- 5 TiO₂ d'épaisseur comprise entre 20 et 30nm, préférentiellement 24nm.
11. Panneau de parement de façade de type allège incorporant le substrat selon l'une des revendications précédentes.
12. Façade de bâtiment comprenant une pluralité de panneaux de parement selon la revendication précédente.
- 10 13. Porte de four comprenant le substrat selon l'une des revendications 1 à 10.

Fig 1

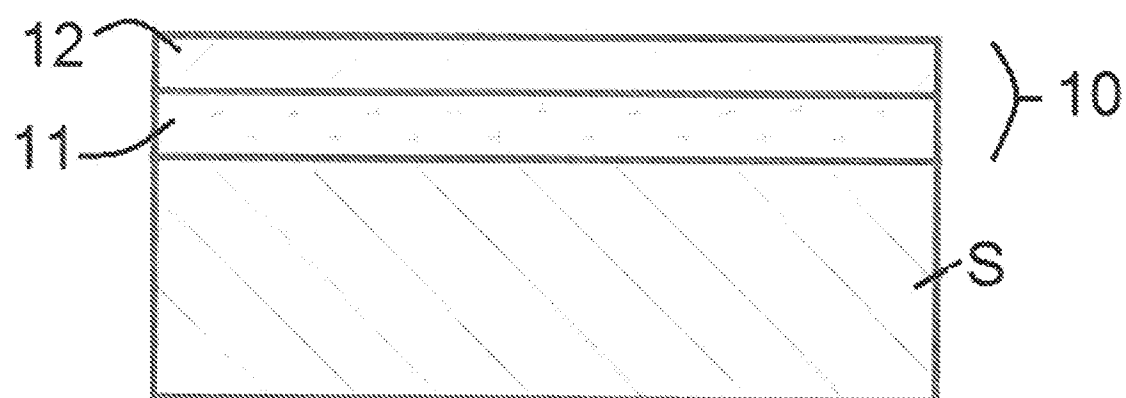
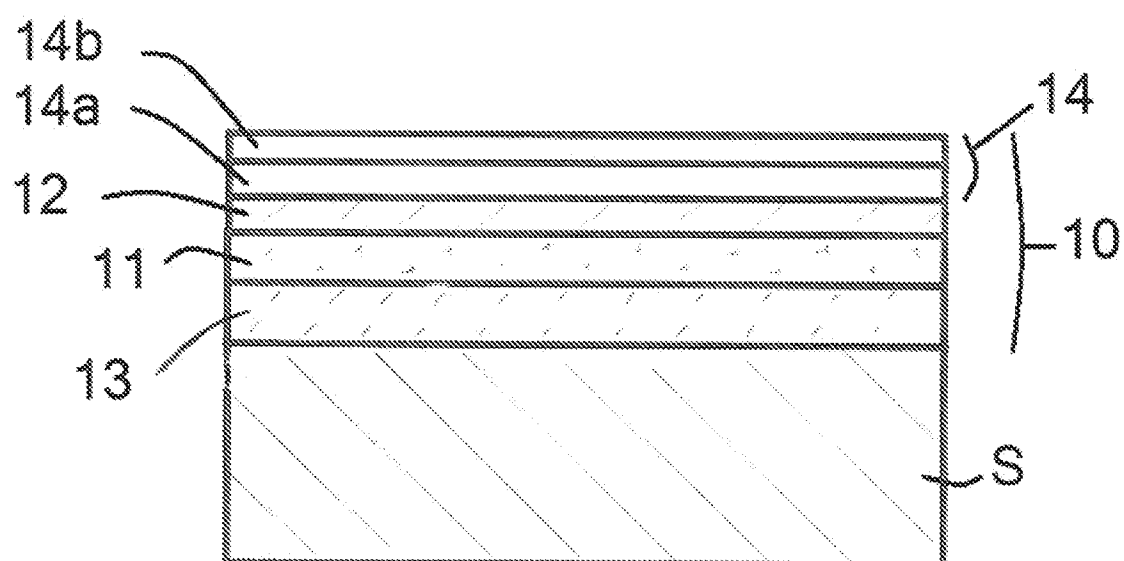


Fig 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/051593**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C03C 17/34**(2006.01)i; **E04B 2/88**(2006.01)i; **F24C 15/02**(2006.01)i

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; F24C; E04B

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 2014207171 A1 (AGC GLASS EUROPE [BE]) 31 December 2014 (2014-12-31) examples; table 2	1-9
X	FR 2936510 A1 (CIE DE SAINT-GOBAIN) 02 April 2010 (2010-04-02) pages 16-17; examples 4,5,7	1,2,7,8,10-13
X	EP 2322020 A1 (GUARDIAN INDUSTRIES [US]) 18 May 2011 (2011-05-18) the example; paragraph [0063]	1-10

☐ 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

13 November 2019

Date of mailing of the international search report

25 November 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Saldamli, Saltuk

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/051593

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
WO	2014207171	A1	31 December 2014	AU	2014301013	A1	24 December 2015
				BR	112015032242	A2	25 July 2017
				CN	105339321	A	17 February 2016
				EA	201591946	A1	31 May 2016
				EP	3013763	A1	04 May 2016
				JP	6367935	B2	01 August 2018
				JP	2016532621	A	20 October 2016
				PH	12015502830	A1	21 March 2016
				SG	11201509888X	A	28 January 2016
				TW	201512129	A	01 April 2015
				US	2016145151	A1	26 May 2016
				WO	2014207171	A1	31 December 2014
FR	2936510	A1	02 April 2010	BR	PI0919445	A2	15 December 2015
				CA	2738225	A1	08 April 2010
				CN	102171034	A	31 August 2011
				EA	201170518	A1	31 October 2011
				EP	2334495	A1	22 June 2011
				FR	2936510	A1	02 April 2010
				JP	5832896	B2	16 December 2015
				JP	2012504104	A	16 February 2012
				KR	20110066921	A	17 June 2011
				US	2011268941	A1	03 November 2011
				WO	2010037968	A1	08 April 2010
				ZA	201102305	B	28 December 2011
EP	2322020	A1	18 May 2011	BR	PI0917393	A2	01 December 2015
				EP	2322020	A1	18 May 2011
				ES	2637348	T3	11 October 2017
				JP	2012500499	A	05 January 2012
				KR	20110057127	A	31 May 2011
				US	2010046191	A1	25 February 2010
				WO	2010021901	A1	25 February 2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/051593

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C03C17/34 E04B2/88 F24C15/02
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 F24C E04B

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 2014/207171 A1 (AGC GLASS EUROPE [BE]) 31 décembre 2014 (2014-12-31) les exemples; tableau 2	1-9
X	FR 2 936 510 A1 (CIE DE SAINT-GOBAIN) 2 avril 2010 (2010-04-02) pages 16-17; exemples 4,5,7	1,2,7,8, 10-13
X	EP 2 322 020 A1 (GUARDIAN INDUSTRIES [US]) 18 mai 2011 (2011-05-18) l'exemple; alinéa [0063]	1-10



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 novembre 2019

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/11/2019

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

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/051593

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014207171 A1	31-12-2014	AU 2014301013 A1 BR 112015032242 A2 CN 105339321 A EA 201591946 A1 EP 3013763 A1 JP 6367935 B2 JP 2016532621 A PH 12015502830 A1 SG 11201509888X A TW 201512129 A US 2016145151 A1 WO 2014207171 A1	24-12-2015 25-07-2017 17-02-2016 31-05-2016 04-05-2016 01-08-2018 20-10-2016 21-03-2016 28-01-2016 01-04-2015 26-05-2016 31-12-2014
FR 2936510 A1	02-04-2010	BR PI0919445 A2 CA 2738225 A1 CN 102171034 A EA 201170518 A1 EP 2334495 A1 FR 2936510 A1 JP 5832896 B2 JP 2012504104 A KR 20110066921 A US 2011268941 A1 WO 2010037968 A1 ZA 201102305 B	15-12-2015 08-04-2010 31-08-2011 31-10-2011 22-06-2011 02-04-2010 16-12-2015 16-02-2012 17-06-2011 03-11-2011 08-04-2010 28-12-2011
EP 2322020 A1	18-05-2011	BR PI0917393 A2 EP 2322020 A1 ES 2637348 T3 JP 2012500499 A KR 20110057127 A US 2010046191 A1 WO 2010021901 A1	01-12-2015 18-05-2011 11-10-2017 05-01-2012 31-05-2011 25-02-2010 25-02-2010