

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 20.09.00.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 22.03.02 Bulletin 02/12.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *SAINTE-GOBAIN GLASS FRANCE  
Société anonyme — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *NADAUD NICOLAS, TALPAERT  
XAVIER et RONDEAU VERONIQUE.*

⑦3 Titulaire(s) :

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

⑤4 **SUBSTRAT A REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE ET SON PROCEDE DE FABRICATION.**

⑤7 L'invention a pour objet un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique d'un revêtement à propriétés photocatalytiques comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase sur un substrat porteur transparent ou semi-transparent du type verre, vitrocéramique, plastique. On réalise la pulvérisation sur le substrat chauffé à une température d'au moins 100°C.

L'invention a également pour objet le substrat ainsi revêtu, où ledit revêtement constitue la dernière couche d'un empilement de couches minces antireflets.

**FR 2 814 094 - A1**



5

## SUBSTRAT A REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

10

L'invention concerne des substrats généralement transparents ou semi-transparentes, notamment en verre, en matériau plastique, en vitrocéramique, et qu'on munit de revêtement à propriétés photocatalytiques pour leur conférer une fonction anti-salissures ou, plus exactement, auto-nettoyante.

15

Une application importante de ces substrats concerne des vitrages, qui peuvent être d'applications très diverses, des vitrages utilitaires aux vitrages utilisés dans l'électroménager, des vitrages pour véhicules aux vitrages pour bâtiments.

20

Elle s'applique aussi aux vitrages réfléchissants du type miroir (miroir pour habitations ou rétroviseur de véhicule) et aux vitrages opacifiés du type allège.

25

L'invention s'applique aussi, similairement, aux substrats non transparents, comme des substrats de céramique ou tout autre substrat pouvant notamment être utilisé comme matériau architectural (métal, carrelages ...). Elle s'applique de préférence, quelque soit la nature du substrat, à des substrats sensiblement plans ou légèrement bombés.

30

Les revêtements photocatalytiques ont déjà été étudiés, notamment ceux à base d'oxyde de titane cristallisé sous forme anatase. Leur capacité à dégrader les salissures d'origine organique ou les micro-organismes sous l'effet de rayonnement U.V. est très intéressante. Ils ont aussi souvent un caractère hydrophile, qui permet l'évacuation des salissures minérales par projection d'eau ou, pour les vitrages extérieurs, par la pluie.

Ce type de revêtement aux propriétés anti-salissures, bactéricide, algicides, a déjà été décrit, notamment dans le brevet WO97/10186, qui en

décrit plusieurs modes d'obtention.

L'invention a alors pour but d'améliorer les techniques de dépôt de ce type de revêtement, notamment en vue de les simplifier. Parallèlement, elle a également pour but d'améliorer l'aspect du revêtement, plus particulièrement  
5 d'améliorer les propriétés optiques du substrat qui en est muni.

L'invention a tout d'abord pour objet un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique d'un revêtement à propriétés photocatalytiques comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase sur un substrat porteur transparent ou semi-transparent. La  
10 caractéristique de l'invention consiste à réaliser la pulvérisation sur le substrat chauffé à une température d'au moins 100°C.

En effet, comme cela est connu du brevet WO97/10186 précité, on peut déposer ce type de revêtement par pulvérisation cathodique. C'est une technique sous vide qui permet, notamment, d'ajuster très finement les  
15 épaisseurs et la stoechiométrie des couches déposées. Elle est généralement assistée par champ magnétique pour plus d'efficacité. Elle peut être réactive : on part alors d'une cible essentiellement métallique, ici à base de titane (éventuellement allié à un autre métal ou à du silicium), et la pulvérisation se fait en atmosphère oxydante, généralement un mélange Ar/O<sub>2</sub>. Elle peut aussi  
20 être non réactive, on part alors d'une cible qui est déjà sous la forme oxydée du titane (éventuellement allié).

Cependant, les couches obtenues par ce type de technique sont généralement amorphes, alors que la fonctionnalité du revêtement selon l'invention est directement liée au fait qu'il doit être significativement  
25 cristallisé. C'est la raison pour laquelle, comme cela est préconisé dans le brevet précité, on a besoin de cristalliser (ou d'augmenter le taux de cristallisation) du revêtement en lui faisant subir un traitement thermique, par exemple de l'ordre de 30 min à plusieurs heures à au moins 400°C.

Or il a été montré dans le cadre de la présente invention que l'on pouvait  
30 éviter cette étape de traitement postérieure au dépôt, ou tout au moins la rendre optionnelle, en pulvérisant la couche sur le substrat chaud, et non pas à température ambiante.

Cette solution présente au moins cinq avantages :

↳ un gain énergétique lors de la fabrication ,

↳ la possibilité d'utiliser des substrats qui ne pourraient pas supporter des traitements thermiques à des températures de 400 ou 500°C au moins sans dégradation,

5 ↳ dans le cas où le recuit nécessitait d'interposer entre substrat et revêtement photocatalytique une couche barrière à la diffusion d'éléments du substrat (du type alcalins quand il s'agit de verre), la possibilité d'utiliser une couche barrière plus fine, voire de supprimer complètement la couche barrière, puisque le traitement thermique selon l'invention est beaucoup moins agressif qu'un recuit,

10 ↳ un cycle de fabrication beaucoup plus court (puisque le traitement thermique du substrat est nettement moins long et à une température nettement plus basse),

↳ la suppression du stockage des produits « semi-finis » à recuire.

15 On obtient cependant des niveaux d'activité photocatalytique pour les revêtements tout à fait similaires à ceux des revêtements déposés puis recuits.

Or cela n'était pas un pari gagné d'avance, dans la mesure où l'on pouvait s'attendre à ce qu'un recuit prolongé soit indispensable pour faire croître progressivement les germes cristallisés au sein de la matrice d'oxyde amorphe. Tel n'a pas été le cas : un dépôt à chaud favorise le dépôt de la couche  
20 directement cristallisée au moins en partie.

Il n'était pas non plus évident que le revêtement ainsi déposé « à chaud » cristalliserait préférentiellement sous forme anatase plutôt que sous forme rutile (la forme anatase est bien plus photocatalytique que la forme rutile ou brookite de l'oxyde de titane).

25 Pour réaliser l'invention, on a différentes variantes, notamment en fonction du type de dispositif de pulvérisation disponible. On peut ainsi chauffer le substrat préalablement au dépôt à proprement dit, hors de l'enceinte sous vide. On peut aussi chauffer le substrat lors du dépôt, quand la chambre de dépôt est équipée de moyens de chauffage adhoc. Le chauffage du substrat peut  
30 donc se faire avant et/ou pendant la pulvérisation du revêtement.

Avantageusement, le substrat se trouve, pendant la pulvérisation de la couche, à une température comprise entre 150 et 350°C, de préférence d'au moins 200°C et notamment entre 210 et 280°C. De façon surprenante, on a donc pu obtenir des couches suffisamment cristallisées sans avoir à chauffer le

substrat jusqu'aux températures utilisées généralement pour faire des recuits, d'au moins 400°C à 500°C. Généralement, quand le revêtement est essentiellement à base d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), et quand on le dépose par pulvérisation cathodique (« à chaud » ou à température ambiante), il a un indice de réfraction assez élevé, supérieur à 2 ou à 2,2 et généralement compris entre 2,35 et 2,50 (il peut être légèrement sous-stoechiométrique), notamment entre 2,40 et 2,45. C'est une caractéristique assez spécifique de ce type de dépôt, car des revêtements de même nature déposés par d'autres techniques, par exemple par sol-gel, tendent à être beaucoup plus poreux et à avoir des indices de réfraction significativement moins élevés (en dessous de 2 et même en dessous de 1,8 ou 1,7).

Il a été observé que la structure cristallographique des revêtements est influencé par le fait qu'ils sont déposés à froid puis recuits ou déposés à chaud. Ainsi, de manière assez inattendue, les revêtements déposés « à chaud », conformément à l'invention, ont généralement une taille moyenne de cristallites de TiO<sub>2</sub> généralement inférieure ou égale à 30 nm, notamment comprise entre 15 et 30 nm. (alors que les revêtements déposés « à froid » puis recuits tendent à comporter des cristallites de taille supérieure, d'au moins 30 nm, généralement comprise entre 30 et 50 nm).

Comme on l'a vu plus haut, les revêtements à base de TiO<sub>2</sub> photocatalytique ont un indice de réfraction élevé. Cela signifie qu'ils sont réfléchissants et qu'ils confèrent à leur substrat porteur un aspect réfléchissant considéré souvent comme peu esthétique. En outre, la couleur en réflexion, mis à part ce caractère brillant, peut être indésirable. Il n'est pas simple d'améliorer cet aspect en réflexion, car la fonctionnalité photocatalytique présente des contraintes : Le revêtement doit généralement être au contact de l'atmosphère extérieure pour recevoir des U.V. et dégrader les salissures extérieures. On ne peut donc pas le surmonter d'une couche à bas indice. Il doit aussi avoir une épaisseur minimale donnée pour être suffisamment efficace.

Un autre pan de la présente invention a donc consisté à améliorer l'aspect en réflexion du substrat, sans perturber l'activité photocatalytique du revêtement, notamment en abaissant au mieux sa réflexion lumineuse et/ou en lui conférant une couleur en réflexion qui soit la plus neutre possible.

L'invention a donc également pour objet le substrat transparent ou semi-

transparent défini précédemment et qui est muni sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement photocatalytique comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé anatase, ce revêtement ayant un haut indice de réfraction, d'au moins 2 ou 2,2. Selon l'invention, ce revêtement est considéré comme faisant partie d'un empilement de couches minces antireflets, le revêtement en étant la dernière couche (c'est-à-dire la couche la plus éloignée du substrat porteur). L'empilement antireflets est composé d'une alternance de couches à haut et bas indice, et s'achève donc dans le cas présent par la couche à haut indice photocatalytique.

10 Au sens de l'invention, on entend par « couche » une couche unique ou un superposition de couches. S'il s'agit d'une superposition de couches, on considère que son épaisseur globale est la somme des épaisseurs de chacune des couches et que son indice global est la moyenne de l'ensemble des indices de réfraction desdites couches. Cela s'applique aussi au revêtement  
15 photocatalytique.

Au sens de l'invention, on entend par « antireflets » la fonction qui permet d'abaisser la valeur de réflexion lumineuse du substrat revêtu, et/ou d'atténuer sa couleur en réflexion, notamment pour la rendre la plus pâle et la plus neutre, la plus esthétique possible (on parle alors aussi d'effet « anti-  
20 couleur »).

Cela est une adaptation assez libre et inattendue des empilements antireflets conventionnels. En effet, de façon connue, ces empilements alternent des couches à haut et bas indices et s'achèvent par des couches à bas indice (le plus proche possible de l'indice de réfraction, égal à 1, de l'air) et qui  
25 sont généralement des couches à base de  $\text{SiO}_2$ , de  $\text{MgF}_2$ ... Or ici, l'empilement s'achève par une couche à haut indice, ce qui est assez paradoxal. Pourtant, en sélectionnant de façon appropriée les caractéristiques des différentes couches, cet empilement antireflets particulier parvient à atténuer de façon importante le caractère réfléchissant intrinsèque au  $\text{TiO}_2$  à haut indice, et à donner au  
30 substrat une couleur en réflexion acceptable (neutre, dans des teintes pâles évitant les rouges et autres couleurs chaudes jugées peu esthétiques au profit du gris, du bleu, ou du vert notamment).

Avantageusement, le revêtement photocatalytique a un indice de réfraction supérieur ou égal à 2,30, notamment compris entre 2,35 et 2,50, ou

entre 2,40 et 2,45. Il est de préférence déposé par pulvérisation cathodique. On sélectionne avantageusement son épaisseur optique, conjointement avec celles des autres couches de l'empilement, afin d'abaisser la réflexion lumineuse du substrat. Il a été montré qu'une épaisseur optique optimale est de préférence  
5 aux environs de  $\lambda/2$  avec  $\lambda$  vers 580 nm. Cela correspond à une épaisseur optique comprise entre 250 et 350 nm, notamment entre 270 et 310 nm ; et à une épaisseur géométrique comprise entre 80 et 120 nm, notamment entre 90 et 110 nm. Cette gamme d'épaisseur géométrique s'est avérée suffisante pour obtenir, en parallèle, une activité photocatalytique considérée comme  
10 suffisante (l'activité photocatalytique dépend en fait de nombreux paramètres, dont l'épaisseur mais aussi la rugosité de surface, la morphologie cristalline de la couche, sa porosité, ...).

Suivant que le revêtement est déposée par pulvérisation « à chaud » ou à température ambiante froid et recuit, il contient des cristallites de taille  
15 variable comme on l'a vu plus haut (généralement moins de 30 nm « à chaud », et de l'ordre de 30 à 50 nm ou plus à température ambiante ).

L'empilement antireflets de l'invention, dans son mode de réalisation le plus simple, comprend trois couches, dont, successivement, une couche à haut indice, une couche à bas indice, puis le revêtement photocatalytique à haut  
20 indice.

La ou les couches à haut indice de l'empilement à part le revêtement photocatalytique a (ont) généralement un indice d'au moins 1,9, notamment entre 1,9 et 2,3 ou entre 1,9 et 2,2. Il peut s'agir d'oxyde de zinc, d'étain, de zirconium, de nitrure d'aluminium ou de nitrure de silicium. Il peut s'agir aussi  
25 d'un mélange d'au moins deux de ces composés.

On sélectionne l'épaisseur optique de ces couches à haut indice. Leur épaisseur optique optimale est de préférence aux environs de  $\lambda/10$  avec  $\lambda$  vers 580 nm. Cela correspond à une épaisseur optique comprise entre 48 et 68 nm, notamment entre 53 et 63 nm, et à une épaisseur géométrique comprise entre  
30 20 et 40 nm, notamment entre 25 et 35 nm.

La ou les couche(s) à bas indice a (ont) généralement un indice compris entre 1,4 et 1,75, notamment entre 1,45 et 1,65. Elles peuvent être par exemple à base d'oxyde de silicium, d'oxyde d'aluminium ou d'un mélange des deux. On sélectionne l'épaisseur optique de ces couches à bas indice : leur

épaisseur optique optimale est de préférence aux environs de  $\lambda/20$  avec  $\lambda$  vers 580 nm. Cela correspond à une épaisseur optique comprise entre 19 et 39 nm, notamment entre 25 et 35 nm, et à une épaisseur géométrique comprise entre 15 et 30 nm, notamment entre 20 et 28 nm.

5 Selon une autre variante, dans l'empilement à trois couches évoqué plus haut, on peut remplacer la séquence couche à haut indice /couche à bas indice par une couche à indice de réfraction « intermédiaire », c'est-à-dire, de préférence, supérieur à 1,65 et inférieur à 1,9. La gamme d'indices préférée est comprise entre 1,75 et 1,85. Elle peut être à base d'oxynitride de silicium et/ou  
10 d'aluminium. Elle peut aussi être à base d'un mélange d'un oxyde à faible indice comme  $\text{SiO}_2$  et d'au moins un oxyde à plus fort indice comme  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ . (la proportion relative entre les oxydes permet de régler l'indice).

On peut aussi utiliser cette couche intermédiaire pour remplacer la première séquence couche à haut indice/couche à bas indice d'un empilement  
15 contenant non pas trois mais cinq ou sept couches par exemple.

On sélectionne l'épaisseur optique de cette couche à indice intermédiaire. L'épaisseur optique optimale est aux environs de  $\lambda/4$  avec  $\lambda$  vers 580 nm. Cela correspond à une épaisseur optique comprise entre 120 et 150 nm, notamment entre 125 et 135 nm, et à une épaisseur géométrique comprise entre  
20 65 et 80 nm, notamment entre 68 et 76 nm .

Comme évoqué plus haut, ces différentes sélections d'épaisseurs optiques prennent en compte l'ensemble de l'aspect en réflexion du substrat : on s'efforce non seulement de baisser la valeur de réflexion lumineuse  $R_L$  mais également de lui conférer une teinte jugée esthétique de nos jours (c'est-à-dire  
25 plutôt dans les couleurs froides que vers le jaune ou le rouge) et la moins intense possible. Il faut donc trouver le meilleur compromis pour que, dans son ensemble, l'aspect en réflexion du substrat soit meilleur. Suivant les applications, peut être privilégié plutôt l'abaissement de la valeur de  $R_L$  ou plutôt la sélection d'une colorimétrie particulière en réflexion (par exemple  
30 quantifiée par les valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  du système de colorimétrie  $L, a^*, b^*$  ou par la valeur de longueur d'onde dominante associée à la pureté de couleur).

Avantageusement, l'ensemble des couches de l'empilement antireflet peut être déposé par pulvérisation cathodique, l'une après l'autre, sur la même ligne de production.

Selon une variante optionnelle de l'invention, on peut insérer entre le substrat et l'empilement antireflets une couche barrière aux espèces susceptibles de diffuser du substrat. Il s'agit notamment des alcalins quand le substrat est en verre. Elle est, par exemple, à base d'oxyde (ou d'oxycarbure) de silicium : le  $\text{SiO}_2$  peut être déposé par pulvérisation cathodique et le  $\text{SiOC}$ , de façon connue, par pyrolyse en phase gazeuse (CVD). Elle a de préférence une épaisseur d'au moins 50 nm, par exemple comprise entre 80 et 200 nm. Choisie dans ce type de matériau, à indice relativement faible (vers 1,45 à 1,55), elle est en fait, généralement, largement « neutre » sur le plan optique. L'oxyde de silicium peut contenir des éléments minoritaires, notamment choisis parmi Al, C, N.

L'invention a également pour objet le vitrage, notamment un vitrage simple (un substrat rigide), un vitrage feuilleté, un vitrage multiple du type double vitrage et qui comporte au moins un substrat revêtu de la façon décrite plus haut.

Ledit vitrage présente de préférence, grâce à l'effet antireflet de l'invention, une réflexion lumineuse  $R_L$  (côté couches) qui reste d'au plus 20% notamment d'au plus 18%. De préférence, cette réflexion lumineuse a une teinte agréable dans les bleus ou verts, avec des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  dans le système de colorimétrie (L,  $a^*$ ,  $b^*$ ) négatives et notamment inférieures à 3 ou 2,5 en valeurs absolues. La teinte est ainsi d'une couleur à la fois agréable à l'œil et pâle, peu intense.

L'invention sera décrite ci-après plus en détail, avec des exemples de réalisation non limitatifs.

Les exemples 1 et 1 comparatif concernent le dépôt à chaud de couches de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique par pulvérisation cathodique.

#### **EXEMPLE 1**

On a déposé sur un verre clair silico-sodo-calcique, de 4 mm d'épaisseur, une première couche de  $\text{SiO}_2$  par CVD, de 80 nm, puis une seconde couche de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique de 90 nm.

La couche de  $\text{TiO}_2$  a été déposée par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique. Il s'agit d'une pulvérisation réactive, en présence d'oxygène à partir d'une cible de titane. Le verre est préchauffé à une température d'environ 220°C à 250°C. Cette température est maintenue constante à 5° près

pendant la pulvérisation de la couche, à l'aide d'un dispositif chauffant placé en regard de la cible.

La couche de TiO<sub>2</sub> obtenue a un indice de réfraction de 2,44. Elle est cristallisée sous forme anatase (elle peut comporter aussi des zones amorphes),  
5 avec une taille moyenne de cristallites inférieure à 25 nm.

Son activité photocatalytique a été quantifiée à l'aide d'un test utilisant l'acide palmitique: Il s'agit de déposer une épaisseur donnée d'acide palmitique sur un revêtement photocatalytique, à exposer celui-ci à un rayonnement U.V. centré sur 365 nm avec une puissance surfacique d'environ 50 W/m<sup>2</sup> pendant  
10 toute la durée du test, puis à mesurer la vitesse de disparition de l'acide palmitique selon la relation suivante :

$$V \text{ (nm.h}^{-1}\text{)} = [\text{épaisseur acide palmitique (nm)}] / [2 \times t_{1/2} \text{ disparition (h)}]$$

Avec la couche selon l'invention on obtient par ce calcul une activité photocatalytique de l'ordre de 10 à 30 nm.h<sup>-1</sup>, selon le choix des paramètres de  
15 dépôt du type pression.

Le verre ainsi revêtu des deux couches présente, selon l'illuminant D65, une réflexion lumineuse R<sub>L</sub> de 23%, avec des valeurs de a\* et b\* en réflexion selon le système de colorimétrie (L, a\*, b\*) de l'ordre de 17 et 28 respectivement.

20 L'activité photocatalytique de la couche est donc intéressante, mais son aspect optique encore nettement réfléchissant, avec une couleur trop intense.

A noter qu'il est possible d'augmenter l'activité photocatalytique de la couche en lui faisant subir après dépôt un recuit conventionnel (d'une ou plusieurs heures à au moins 400°C). A noter également que l'activité  
25 photocatalytique de la couche reste sensiblement inchangée si on utilise une sous-couche en SiO<sub>2</sub> plus mince, de 50 nm au lieu de 80 nm.

#### EXEMPLE COMPARATIF 1

On répète l'exemple 1, mais cette fois la couche de TiO<sub>2</sub> est déposée sur un substrat non chauffé, puis traitée quatre heures à environ 500 à 550 °C. En  
30 outre, la sous-couche en SiO<sub>2</sub> est épaissie jusqu'à 150 nm. La morphologie de la couche est un peu différente, avec une taille moyenne de cristallites plutôt supérieure à 30 nm.

Son activité photocatalytique est similaire à celle de la couche de l'exemple 1 sans recuit, mais lui est inférieure si on choisit une épaisseur

moindre de sous-couche de SiO<sub>2</sub>.

Cela confirme donc que le dépôt « à chaud » selon l'invention, permettant « d'économiser » une opération souvent longue de recuit, ne s'obtient pas au détriment des performances de la couche. Cela confirme aussi  
 5 un avantage subsidiaire de l'invention : en déposant à chaud, en évitant un recuit, on peut utiliser, à performances photocatalytiques identiques, une sous-couche barrière plus mince (d'où, là encore, un temps et un coût de fabrication du produit diminués).

Les exemples 2 et suivants concernent l'incorporation de couche  
 10 photocatalytique en TiO<sub>2</sub> à haut indice, notamment déposées par pulvérisation cathodique, dans des empilements antireflets pour en améliorer les propriétés optiques.

#### EXEMPLE 2 - (REALISE)

On dépose sur un verre float silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur,  
 15 l'empilement de couches suivant :

Verre / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(1)</sup> / SiO<sub>2</sub><sup>(2)</sup> / TiO<sub>2</sub><sup>(3)</sup>  
                   30 nm    22 nm    104 nm    (épaisseurs géométriques)

La couche (1) en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est déposée par pulvérisation cathodique réactive en présence d'azote à partir d'une cible de Si dopée Al.

20 La couche (2) de SiO<sub>2</sub> est déposée par pulvérisation cathodique réactive en présence d'oxygène à partir d'une cible de Si dopée Al.

La couche (3) de TiO<sub>2</sub> est photocatalytique et a été déposée à chaud comme décrit dans l'exemple 1.

Optionnellement, on peut insérer une couche supplémentaire entre le  
 25 verre et la couche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, une couche de SiO<sub>2</sub> d'environ 100 nm obtenue comme l'autre couche de SiO<sub>2</sub> (2) décrite plus haut. Elle n'a quasiment pas d'influence sur les propriétés optiques du substrat et peut servir de couche barrière aux alcalins vis à vis du verre. Elle est optionnelle, d'autant plus que les couches du revêtement antireflets sous la couche photocatalytique, à savoir les  
 30 couches (1) et (2) constituent elles-mêmes des couches barrières tout à fait satisfaisantes, outre leurs propriétés optiques : ces deux couches forment déjà un barrage de 100 nm aux espèces susceptibles de diffuser hors du verre.

Alternativement, on peut utiliser une couche de TiO<sub>2</sub> déposée à froid puis recuite comme décrit dans l'exemple 1 comparatif .

En réflexion côté couches, le résultat pour un tel empilement est le suivant :

	$R_L$ (selon l'illuminant $D_{65}$ ) :	17,3 %
	$a^*$ ( $R_L$ ) =	-2
5	$b^*$ ( $R_L$ ) =	-2,8
	$\lambda_d$ (nm) =	494 nm (longueur d'onde dominante de la réflexion lumineuse)
	$\rho_e$ (%) =	2,5 % (pureté de la couleur en réflexion).

On voit, par rapport à l'exemple 1, une baisse significative de la valeur de  $R_L$ , on obtient ici une couleur dans les bleus-verts, plutôt pâle. Globalement, on a donc un aspect en réflexion esthétiquement et sensiblement amélioré.

### EXEMPLE 3

Il est très proche de l'exemple 2, seule change un peu l'épaisseur de la couche de  $TiO_2$ .

15 Ici, on a :

$$\text{Verre} / Si_3N_4^{(1)} / SiO_2^{(2)} / TiO_2^{(3)}$$

$$30 \text{ nm} \quad 22 \text{ nm} \quad 99 \text{ nm} \quad (\text{épaisseurs géométriques})$$

Le résultat en réflexion lumineuse est le suivant (avec les mêmes conventions que pour l'exemple 2) :

20	$R_L =$	17,9 %
	$a^* =$	-0,8
	$b^* =$	-0,7
	$\lambda_d$ (nm) =	494 nm
	$\rho_e$ (%) =	0,8 %

25 On a donc ici un compromis un peu différent, avec une valeur de  $R_L$  légèrement supérieure mais des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  inférieures en valeurs absolues.

### EXEMPLE 4 - (MODELISATION)

30 Il est très proche de l'exemple 2, seule change l'épaisseur de la première couche en  $Si_3N_4$  :

$$\text{Verre} / Si_3N_4^{(1)} / SiO_2^{(2)} / TiO_2^{(3)}$$

$$25 \text{ nm} \quad 22 \text{ nm} \quad 104 \text{ nm} \quad (\text{épaisseurs géométriques})$$

Le résultat en réflexion lumineuse est le suivant (toujours avec les mêmes conventions) :

$$\begin{aligned}
 R_L &= 15,8 \% \\
 a^* &= 0 \\
 b^* &= -9 \\
 \lambda_d(\text{nm}) &= 475 \text{ nm} \\
 5 \quad \rho_e (\%) &= 4,9 \%
 \end{aligned}$$

Ici on a fortement abaissé la valeur de  $R_L$ , mais la couleur en réflexion a changé de teinte.

#### EXEMPLE 5 - (MODELISATION/COMPARATIF)

Ici, par rapport à l'exemple 2, toutes les épaisseurs changent.

10 On a :

$$\begin{array}{cccc}
 \text{Verre} & / & \text{Si}_3\text{N}_4^{(1)} & / & \text{SiO}_2^{(2)} & / & \text{TiO}_2^{(3)} \\
 & & 28 \text{ nm} & & 30 \text{ nm} & & 75 \text{ nm} & \text{ (épaisseurs géométriques)}
 \end{array}$$

Le résultat en réflexion lumineuse est le suivant :

$$\begin{aligned}
 15 \quad R_L &= 25,8 \% \\
 a^* &= -0,3 \\
 b^* &= -0,7 \\
 \lambda_d(\text{nm}) &= 492 \text{ nm} \\
 \rho_e (\%) &= 0,5 \%
 \end{aligned}$$

20 Si le substrat présente une couleur en réflexion satisfaisante, en revanche il a une valeur de  $R_L$  bien au-delà de 20% qui est trop élevée : les épaisseurs choisies ne sont pas optimales.

#### EXEMPLE 6 - (MODELISATION/COMPARATIF)

25 Ici on s'éloigne encore plus des épaisseurs de couches préconisées par l'invention, avec l'empilement suivant :

$$\begin{array}{cccc}
 \text{Verre} & / & \text{Si}_3\text{N}_4^{(1)} & / & \text{SiO}_2^{(2)} & / & \text{TiO}_2^{(3)} \\
 & & 20 \text{ nm} & & 20 \text{ nm} & & 60 \text{ nm} & \text{ (épaisseurs géométriques)}
 \end{array}$$

Le résultat en réflexion lumineuse est le suivant :

$$\begin{aligned}
 30 \quad R_L &= 30 \% \\
 a^* &= 2,3 \\
 b^* &= 7,2 \\
 \lambda_d(\text{nm}) &= 587 \text{ nm} \\
 \rho_e (\%) &= 14 \%
 \end{aligned}$$

Il a à la fois une valeur de  $R_L$  très élevée, une couleur en réflexion peu

recherchée et en plus intense. Son aspect en réflexion n'est donc pas satisfaisant.

#### EXEMPLE 7 - (REALISE)

L'empilement est cette fois le suivant :

$$5 \quad \text{Verre} / \text{Si}_3\text{N}_4^{(1)} / \text{SiO}_2^{(2)} / \text{TiO}_2^{(3)}$$

$$30 \text{ nm} \quad 27 \text{ nm} \quad 105 \text{ nm} \quad (\text{épaisseurs géométriques})$$

On a donc substitué au  $\text{Si}_3\text{N}_4$  du  $\text{SnO}_2$ , déposé par pulvérisation cathodique réactive en présence d'oxygène à partir d'une cible d'étain.

Le résultat en réflexion lumineuse est le suivant :

$$10 \quad R_L = 17,4 \%$$

$$a^* = -2,8$$

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

$$\lambda_d(\text{nm}) = 496 \text{ nm}$$

$$\rho_e (\%) = 2,8 \%$$

15 L'aspect en réflexion est proche de celui obtenu à l'exemple 2.

#### EXEMPLE 8 - (MODELISE)

Ici, on substitue aux deux premières couches une couche unique d'indice 1,84 en oxynitruure de silicium SiON.

On a donc l'empilement :

$$20 \quad \text{Verre} / \text{SiON} / / \text{TiO}_2$$

$$72 \text{ nm} \quad 101 \text{ nm} \quad (\text{épaisseurs géométriques})$$

Le résultat en réflexion lumineuse est le suivant :

$$R_L = 17,4 \%$$

$$a^* = 0$$

$$25 \quad b^* = -1,08$$

$$\lambda_d(\text{nm}) = 480 \text{ nm}$$

$$\rho_e (\%) = 1 \%$$

L'aspect en réflexion est donc satisfaisant.

#### EXEMPLE 9 - (MODELISE)

30 Il réplique l'exemple 8, mais avec un indice de 1,86 pour la couche de SiON.

L'aspect en réflexion s'en trouve un peu modifié :

$$R_L = 17,8 \%$$

$$a^* = -1,1$$

$$\begin{aligned} b^* &= -1,5 \\ \lambda_d(\text{nm}) &= 494 \text{ nm} \\ \rho_e (\%) &= 1,3 \% \end{aligned}$$

En conclusion, l'invention a mis au point un nouveau mode de dépôt sous vide de couches comprenant du  $\text{TiO}_2$  photocatalytique. Elle a aussi mis au point un nouveau type d'empilement antireflets s'achevant par une couche à haut indice, empilement simple à réaliser industriellement et atténuant notablement l'aspect réfléchissant du  $\text{TiO}_2$  sans en dégrader les propriétés photocatalytiques. Elle permet d'obtenir des vitrages dans les bleus ou dans les verts pâle en réflexion, tout en conservant des épaisseurs de couche photocatalytique conséquentes, de l'ordre de la centaine de nanomètres.

L'invention dans ses deux aspects (produit et procédé) peut s'appliquer de la même façon à des revêtements photocatalytiques qui ne contiennent pas que du  $\text{TiO}_2$ .

REVENDICATIONS

1. Procédé de dépôt par pulvérisation cathodique d'un revêtement à propriétés photocatalytiques comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase sur un substrat porteur transparent ou semi-transparent du type verre, vitrocéramique, plastique, **caractérisé en ce**  
5 **qu'on** réalise la pulvérisation sur le substrat chauffé à une température d'au moins 100°C.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** chauffe le substrat avant et/ou pendant la pulvérisation.
- 10 3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** le substrat lors de la pulvérisation se trouve à une température comprise entre 150 et 350°C, de préférence à une température d'au moins 200°C, notamment entre 210 et 280°C.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce**  
15 **que** le revêtement a un indice de réfraction supérieur à 2, notamment supérieur à 2,2, de préférence compris entre 2,35 et 2,50, notamment entre 2,40 et 2,45.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce**  
**que** le revêtement contient des cristallites d'oxyde de titane de taille inférieure ou égale à 30 nm, de préférence comprise entre 15 et 30 nm.
- 20 6. Substrat transparent ou semi-transparent, du type verre, vitrocéramique, substrat plastique, muni sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement à propriétés photocatalytiques comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase déposé par pulvérisation cathodique conformément au procédé selon l'une des revendications  
25 précédentes, **caractérisé en ce que** ledit revêtement a un haut indice de réfraction d'au moins 2 et notamment d'au moins 2,2, **et en ce qu'il** constitue la dernière couche d'un empilement de couches minces antireflets composé d'une alternance de couches à haut et bas indices de réfraction.
7. Substrat selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le revêtement à  
30 propriétés photocatalytiques a un indice de réfraction supérieur ou égal à 2,30, notamment comprise entre 2,35 et 2,50.
8. Substrat selon la revendication 6 ou la revendication 7, **caractérisé en ce**  
**que** le revêtement à propriétés photocatalytiques a une épaisseur optique comprise entre 250 et 350 nm, notamment entre 270 et 310 nm.

9. Substrat selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce que** le revêtement à propriétés photocatalytiques a une épaisseur géométrique comprise entre 80 et 120 nm, de préférence entre 90 et 110 nm.
10. Substrat selon l'une des revendications 6 à 9, **caractérisé en ce que** le revêtement à propriétés photocatalytiques est déposé par pulvérisation cathodique à froid puis traité thermiquement ou déposé par pulvérisation cathodique conformément au procédé selon l'une des revendications 1 à 5.
11. Substrat selon l'une des revendications 6 à 10, **caractérisé en ce que** le revêtement à propriétés photocatalytiques contient des cristallites d'oxyde de titane de taille inférieure ou égale à 30 nm, notamment comprise entre 15 et 30 nm, ou des cristallites d'oxyde de titane de taille d'au moins 30 nm, notamment comprise entre 30 et 50 nm.
12. Substrat selon l'une des revendications 6 à 11, **caractérisé en ce que** l'empilement antireflets comprend trois couches, successivement une couche à haut indice de réfraction, une couche à bas indice de réfraction et le revêtement à propriétés photocatalytiques.
13. Substrat selon l'une des revendications 6 à 12, **caractérisé en ce que** la (les) couche(s) à haut indice a (ont) un indice d'au moins 1,9, notamment entre 1,9 et 2,3 ou entre 1,9 et 2,2, par exemple à base d'oxyde d'étain, d'oxyde de zinc, d'oxyde de zirconium, de nitrure d'aluminium ou de nitrure de silicium ou à base d'un mélange d'au moins deux de ces composés.
14. Substrat selon la revendication 12 ou la revendication 13, **caractérisé en ce que** la couche à haut indice a une épaisseur optique comprise entre 48 et 68 nm, notamment entre 53 et 63 nm.
15. Substrat selon l'une des revendications 12 à 14, **caractérisé en ce que** la couche à haut indice a une épaisseur géométrique comprise entre 20 et 40 nm, ou entre 25 et 35 nm.
16. Substrat selon l'une des revendications 6 à 15, **caractérisé en ce que** la (les) couche(s) à bas indice de réfraction a (ont) un indice compris entre 1,40 et 1,75, notamment entre 1,45 et 1,65, par exemple à base d'oxyde de silicium, d'oxyde d'aluminium, ou d'un mélange des deux.
17. Substrat selon l'une des revendications 12 à 16, **caractérisé en ce que** la couche à bas indice de réfraction a une épaisseur optique comprise entre 19 et 39 nm, notamment entre 25 et 35 nm.

18. Substrat selon l'une des revendications 12 à 17, **caractérisé en ce que** la couche à bas indice de réfraction a une épaisseur géométrique comprise entre 15 et 30 nm, notamment entre 20 et 28 nm.
19. Substrat selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** la couche à haut indice et la couche à bas indice sont remplacées par une couche à indice de réfraction intermédiaire, supérieur à 1,65 et inférieur à 1,9, notamment compris entre 1,75 et 1,85.
20. Substrat selon la revendication 19, **caractérisé en ce que** la couche à indice intermédiaire est à base d'oxynitride de silicium et/ou d'aluminium ou à base d'un mélange entre de l'oxyde de silicium et au moins un autre oxyde, parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc.
21. Substrat selon la revendication 19 ou la revendication 20, **caractérisé en ce que** la couche d'indice intermédiaire a une épaisseur optique comprise entre 120 et 150 nm, notamment entre 125 et 135 nm, avec de préférence une épaisseur géométrique comprise entre 65 et 80 nm, notamment entre 68 et 76 nm.
22. Substrat selon l'une des revendications 6 à 21, **caractérisé en ce qu'une** couche barrière aux espèces susceptibles de diffuser du substrat, du type alcalins, est interposée entre ledit substrat et l'empilement antireflets.
23. Substrat selon la revendication 22, **caractérisé en ce que** la couche barrière est à base d'oxyde de silicium, contenant éventuellement Al, C ou N, avec notamment une épaisseur d'au moins 50 nm, par exemple comprise entre 80 et 200 nm.
24. Vitrage, notamment vitrage simple, vitrage feuilleté, vitrage multiple du type double vitrage, **caractérisé en ce qu'il** comporte au moins un substrat selon l'une des revendications 6 à 23.
25. Vitrage selon la revendication 24, **caractérisé en ce qu'il** présente une réflexion lumineuse  $R_L$  côté couches d'au plus 20%, notamment d'au plus 18%.
26. Vitrage selon la revendication 24 ou la revendication 25, **caractérisé en ce qu'il** présente une réflexion lumineuse côté couches dans les bleus ou les verts, avec des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  dans le système de colorimétrie (L,  $a^*$ ,  $b^*$ ) négatives et de préférence inférieures à 3 ou 2,5 en valeurs absolues.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EXARHOS G J ET AL: "Raman characterization of all-dielectric multilayer SiO/sub 2//TiO/sub 2/ optical coatings" APPLIED OPTICS, 15 JUNE 1984, USA, vol. 23, no. 12, pages 1986-1988, XP000997003 ISSN: 0003-6935 * alinéa '00II! *	6-10, 12-18, 24-26	B05D5/08 B05B5/00 C03C17/245 C03C17/34 C04B41/52 C08J7/06
X	WO 00 27771 A (PPG IND OHIO INC) 18 mai 2000 (2000-05-18) * page 4, ligne 6 - ligne 20 * * page 11, ligne 16 - page 12, ligne 3 * Y * page 35, ligne 5 - ligne 12 *	6,7,10, 11,13,19	
X	HUIYAO WANG ET AL: "Effects of substrate temperature on the microstructure and photocatalytic reactivity of TiO/sub 2/ films" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS, OCT. 1998, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS/CHAPMAN & HALL, USA, vol. 9, no. 5, pages 327-330, XP000824174 ISSN: 0957-4522 * alinéa '0003! *	1-5	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</b>
			C23C C03C G02B
		---	-/--
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 août 2001		Ekhult, H	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	<p>WANG TIANMIN ET AL: "The effect of properties of semiconductor oxide thin films on photocatalytic decomposition of dyeing waste water"</p> <p>SYMPOSIUM Q ON THIN FILMS, IUMRS-ICA-97, MAKUHARI, JAPAN, 16-18 SEPT. 1997, vol. 334, no. 1-2, pages 103-108, XP000669264</p> <p>Thin Solid Films, 4 Dec. 1998, Elsevier, Switzerland ISSN: 0040-6090 * alinéa '03.1! *</p>	1-3,5	
X	<p>LI-JIAN MENG ET AL: "THE EFFECT OF SUBSTRATE TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF D.C. REACTIVE MAGNETRON SPUTTERED TITANIUM OXIDE FILMS"</p> <p>THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 223, no. 2, 15 février 1993 (1993-02-15), pages 242-247, XP000360767 ISSN: 0040-6090 * alinéas '0002!', '03.2!', '3.2.2!'; tableau 2 *</p>	1-4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 janvier 1999 (1999-01-29) &amp; JP 10 278165 A (ASAHI GLASS CO LTD), 20 octobre 1998 (1998-10-20)</p>	1-3	
Y	<p>* abrégé *</p>	22,23	
X	<p>EP 0 901 991 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 17 mars 1999 (1999-03-17) * exemple 3 *</p>	6,24,25	
	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 août 2001		Ekhult, H	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 5 332 618 A (AUSTIN R RUSSEL) 26 juillet 1994 (1994-07-26) * colonne 8, ligne 65 - colonne 9, ligne 33; exemple 1 *	20	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 12, 31 octobre 1998 (1998-10-31) & JP 10 196229 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 28 juillet 1998 (1998-07-28) * abrégé *	24	
A	WO 98 41480 A (PPG INDUSTRIES INC) 24 septembre 1998 (1998-09-24) * page 4, ligne 1 - ligne 21; tableau 3 *	1-26	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		2 août 2001	Ekhult, H
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1  
EPO FORM 1503 12.98 (P04C14)