



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 666 254 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 03 C 17/09
C 03 C 17/245
C 03 C 21/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑲ Numéro de la demande: 2331/87

⑥② Demande scindé de: 1392/85

②② Date de dépôt: 27.06.1984

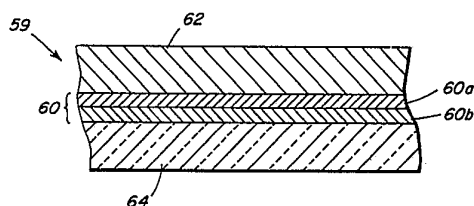
③⑩ Priorité(s): 01.08.1983 US 519248

②④ Brevet délivré le: 15.07.1988

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 15.07.1988⑦③ Titulaire(s):
Roy Gerald Gordon, Cambridge/MA (US)⑦② Inventeur(s):
Gordon, Roy Gerald, Cambridge/MA (US)⑦④ Mandataire:
Dr. Troesch AG Patentanwaltsbüro, Zürich

⑤④ Procédé de dépôt d'un revêtement pour former une structure en verre non iridescente.

⑤⑦ On décrit un nouveau procédé pour déposer sur un substrat, par exemple un substrat en verre transparent (64), un revêtement inorganique très fin ayant une composition variable prédéterminée, par exemple un revêtement (62) en oxyde d'étain conducteur de l'électricité. Ce revêtement est réalisé de telle manière que les problèmes de contrôle de la qualité, inhérents à la fuite de réactifs destinés à former le revêtement, de la zone de réaction sont pratiquement éliminés. Le revêtement résultant (60, 62) peut présenter d'excellentes propriétés de non-iridescence même avec des épaisseurs bien inférieures au micromètre.



REVENDECATIONS

1. Procédé de dépôt d'un revêtement sur un substrat qui se déplace dans et hors d'une zone de réaction à travers des orifices fermés, mais non hermétiquement fermés, par mise en contact dudit substrat avec un mélange de réactifs gazeux dans ladite zone de réaction, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire ledit mélange de réaction dans la partie centrale de la zone de réaction et à obliger ce mélange de réaction à s'écouler le long dudit substrat vers ladite partie fermée à une vitesse telle que les réactifs soient sensiblement épuisés avant d'atteindre le voisinage desdits orifices non hermétiquement fermés.

2. Application du procédé selon la revendication 1 pour la fabrication d'une feuille de verre du type comportant une mince surcouche transparente en oxyde conducteur d'électricité, ledit procédé comprenant le stade qui consiste à déposer une mince intercouche transparente réduisant l'iridescence sur ledit verre et sous ledit oxyde, ledit procédé comprenant en outre les stades consistant: (a) à former ladite intercouche en deux sous-couches ayant chacune environ $\frac{1}{4}$ de longueur d'onde d'épaisseur, mais une sous-couche ayant un indice de réfraction plus élevé que celui de l'autre sous-couche, (b) à réaliser l'écoulement de deux mélanges de réaction sur ledit verre sensiblement à partir du centre d'une zone de réaction à travers laquelle progresse le verre, et (c) à séparer les écoulements de chacun desdits mélanges, de façon que l'un des mélanges de réaction s'écoule à contre-courant par rapport au mouvement dudit verre et que l'autre mélange de réaction s'écoule dans le sens du mouvement dudit verre.

3. Application selon la revendication 2, dans laquelle lesdits mélanges de réaction, les vitesses d'écoulement et la température du verre sont choisis de manière que les mélanges de réaction soient en grande partie épuisés lorsqu'ils atteignent l'une ou l'autre extrémité de ladite zone de réaction.

4. Application selon la revendication 2 ou 3, dans laquelle au moins un mélange de réaction est choisi de manière à former une intercouche ayant un indice de réfraction supérieur à celui du verre, cet indice de réfraction diminuant avec l'augmentation de l'épaisseur de l'intercouche à partir dudit verre.

5. Application selon la revendication 2, qui consiste à appliquer ladite intercouche sur un substrat transparent en verre clair ou en verre légèrement teinté, ladite feuille étant exempte de tons métalliques, gris ou bronze, et d'autres tons foncés capables eux-mêmes de supprimer notablement la visibilité de l'iridescence.

6. Application selon la revendication 2, dans laquelle ledit stade d'application de l'intercouche et le stade ultérieur de dépôt d'oxyde de zinc conduisent à un revêtement ayant une épaisseur totale de 0,3 à 1 micron.

7. Application selon la revendication 2, 5 ou 6, comprenant le stade qui consiste à déposer une couche amorphe antihalo immédiatement sur ledit verre.

8. Application selon la revendication 2, 5 ou 6, dans laquelle ledit stade d'application de l'intercouche consiste à déposer deux couches comprenant:

a) une pellicule plus proche du verre et ayant un indice de réfraction réel approximativement égal à celui donné par la formule:

$$n_a = n_{sc}^{0,26} n_{gl}^{0,74}$$

b) une seconde pellicule plus proche dudit revêtement ultérieur et ayant un indice de réfraction approximativement égal à celui donné par la formule:

$$n_b = n_{sc}^{0,74} n_{gl}^{0,26}$$

où n_{sc} représente l'indice de réfraction du premier revêtement et n_{gl} est l'indice de réfraction du verre.

9. Application selon la revendication 7, dans laquelle ladite pellicule amorphe est un oxyde de silicium.

10. Application selon la revendication 2, 5 ou 6, dans laquelle on effectue les stades de dépôt sur une épaisseur telle et avec des matières telles que l'on obtient une valeur de saturation de couleurs inférieure à 8 pour ladite structure.

11. Application selon la revendication 2, 5 ou 6, dans laquelle le premier dépôt consiste à déposer deux couches comprenant:

a) une couche plus proche du verre et ayant un indice de réfraction moyen de 1,6 à 1,7;

b) une seconde couche plus proche dudit revêtement ultérieur et ayant un indice de réfraction moyen de 1,8 à 1,9;

et dans laquelle ledit revêtement ultérieur a un indice de réfraction d'environ 2, ledit verre ayant un indice de réfraction d'environ 1,5.

12. Application selon la revendication 5, dans laquelle le stade d'application de ladite intercouche et un stade ultérieur d'application d'oxyde d'étain conduisent conjointement à un revêtement d'une épaisseur totale de 0,3 à 1 micron.

13. Application selon la revendication 7, dans laquelle le stade d'application de l'intercouche consiste à déposer deux couches comprenant:

a) une pellicule plus proche du verre et ayant un indice de réfraction réel approximativement égal à celui donné par la formule:

$$n_a = n_{sc}^{0,26} n_{gl}^{0,74}$$

b) une seconde pellicule plus proche du revêtement ultérieur et ayant un indice de réfraction réel qui est approximativement égal à celui donné par la formule

$$n_b = n_{sc}^{0,74} n_{gl}^{0,26}$$

où les symboles n_a , n_b , n_{sc} et n_{gl} ont la même signification qu'à la revendication 8.

DESCRIPTION

L'invention concerne un procédé selon les termes de la revendication 1 et une application du procédé.

En plus, l'invention concerne le procédé du dépôt, sur des substrats minéraux tels que le verre, de revêtements minces non iridescents. Ces revêtements peuvent être constitués principalement d'oxyde d'étain dopé au fluor, ayant un pouvoir réfléchissant élevé, en particulier à l'égard des rayons de l'infrarouge lointain et de la chaleur transportée par un tel rayonnement.

La technique connue à l'heure actuelle à laquelle l'invention s'apparente le plus étroitement se retrouve dans les brevets US 4 146 657, 4 187 336 et 4 206 252. Le plus pertinent de ces brevets est le brevet 4 206 252 délivré le 3 juin 1980.

Les enseignements de ces trois brevets sont incorporés à titre de référence dans le présent brevet. En général, le brevet US 4 146 657 décrit une matière de revêtement d'oxyde d'étain particulièrement intéressante et un nouveau procédé pour déposer ce revêtement. On a trouvé ensuite que ce revêtement amélioré était réellement efficace, en ce qui concerne ses propriétés électriques et de réflexion de l'infrarouge, qu'on pouvait l'employer sur le verre architectural en une très faible épaisseur (par exemple de 0,1 à 0,8 micron). Certains effets iridescents indésirables apparaissaient néanmoins à de telles épaisseurs. Le brevet US 4 187 336 décrit des procédés et des produits perfectionnés permettant d'éliminer en grande partie ces effets d'iridescence en utilisant de minces revêtements intermédiaires ayant des indices de réfraction sélectionnés et que l'on place sur le substrat (par exemple le verre) et sous la couche réfléchissante des infrarouges. Enfin, le brevet US 4 206 252 décrit un procédé perfectionné suivant lequel le revêtement intermédiaire peut être appliqué sous la forme d'un revêtement à gradient sur une chaîne de fabrication continue du type de celle employée dans la fabrication du verre en feuille commercial, par exemple une chaîne de production de verre flotté.

Dans le procédé selon le brevet US 4 206 252, on admet un mélange gazeux de réactifs dans une zone de réaction à travers laquelle se déplace le substrat chaud. On choisit le mélange de manière que certains réactifs réagissent et se déposent sur le substrat plus vite que d'autres. Ainsi, à mesure que le substrat progresse, il rencontre une série infinie de compositions de revêtements qui changent constamment. Le résultat est que le verre se recouvre d'un revêtement ayant, de façon idéale, une couche intermédiaire constamment changeante entre le substrat et le revêtement d'oxyde de zinc conducteur.

Le procédé utilisé dans la technique de dépôt de revêtements selon le brevet US 4 206 252 exige beaucoup de soins et d'attention pour réaliser de façon adéquate des joints pour le gaz au niveau de la zone de réaction à travers laquelle passe le verre chaud. La présente invention fait suite aux efforts de la titulaire pour minimiser le problème d'étanchéité dans un appareil de dépôt de revêtement en continu. Comme on le verra plus loin, le nouveau procédé résultant non seulement résout le problème d'étanchéité, mais fournit également un produit en verre avec revêtement, qui est excellent, anti-iridescent et d'une construction nouvelle. Il est à remarquer que le terme «joint» utilisé dans le présent mémoire ne définit pas un joint extrêmement étanche, mais simplement un moyen pratique pour minimiser la perte en matériau gazeux au niveau de la zone de réaction et renvoyer ce matériau vers le moyen de ventilation de l'appareil primaire.

L'invention a pour but principal de fournir un procédé perfectionné de dépôt en continu d'un revêtement anti-iridescent entre un substrat de verre et une mince surcouche, par exemple en oxyde d'étain.

L'invention a également pour but de fournir un tel procédé qui utilise des réactifs gazeux dans une zone de réaction à travers laquelle passe continuellement le substrat en verre, mais qui est insensible à la fuite de réactifs à travers les ouvertures par lesquelles passe le verre.

L'invention a encore pour but de fournir une nouvelle structure en verre avec revêtement qui comprend une mince couche d'une matière réfléchissant l'infrarouge lointain et que l'on peut former en continu avec un appareil de dépôt de revêtement à alimentation centrale.

D'autres buts de l'invention apparaîtront aisément à l'homme de l'art après lecture de la présente description.

Lors de la mise au point du nouveau procédé selon l'invention, il a été découvert de nouvelles structures de verre qui sont non iridescentes, mais qui diffèrent, au moins en ce qui concerne leur structure spécifique, des revêtements non iridescents que l'on connaissait jusqu'à présent.

Les objectifs ci-dessus et la nouvelle structure de verre ont été réalisés en pratique par mise en œuvre d'un procédé à alimentation centrale, dans lequel deux compositions réactives gazeuses sont envoyées dans la zone de réaction où la couche intermédiaire anti-iridescente (appelée intercouche) est déposée sur le verre. Chaque composition réactive gazeuse est de composition différente et chaque composition réactive progresse le long du verre vers l'extrémité opposée de la zone de réaction. Ainsi, l'intercouche consiste en deux sous-couches ayant chacune une composition déterminée par la nature de la composition gazeuse à partir de laquelle elle est formée. Un aspect important de ce procédé est que ni le joint de la zone de réaction au niveau de l'entrée du verre ni le joint de la zone de réaction au niveau de la sortie du verre ne se trouvent dans l'obligation de former barrière à une composition réactive riche en réactifs. Seules des compositions de réaction qui sont presque épuisées en réactifs critiques avant d'atteindre ces joints sont utilisées dans les modes les plus favorables de l'invention. Ce procédé rend inutile l'emploi de différentiels de pression de retenue de gaz ou d'autres expédients du même genre au niveau des joints. En fait, il permet de rendre moins critique la construction des joints. Il existe quelques autres avantages du procédé: par exemple, la vitesse du verre sur la chaîne de production peut être plus élevée que dans le procédé de dépôt de revêtement connu.

Par «presque épuisés», on entend l'état dans lequel il subsiste suffisamment peu de réactifs pour occasionner une différence notable des propriétés optiques du verre dans l'éventualité d'une fuite aux extrémités scellées de la zone de réaction.

La mise en œuvre préférée du procédé ci-dessus dépend de la découverture d'un revêtement ayant un profil efficace d'indice de réfraction.

On a découvert qu'on peut obtenir d'excellentes propriétés de non-iridescence en utilisant des revêtements à gradient à deux paliers, revêtements qui présentent eux-mêmes des indices de réfraction entre 1,6 et 1,7 (revêtement le plus proche du verre) et 1,8 et 1,9 (revêtement le plus éloigné du verre), même quand un gradient spécifique de l'un ou des deux revêtements évolue contrairement à la tendance primaire à croître de l'indice de réfraction, du substrat de verre vers l'enduit d'oxyde d'étain. Ainsi, de façon surprenante, on a découvert qu'une modification particulière des intercouches à deux composants décrites dans le brevet US 4 187 336 peut être utilisée dans le procédé de l'invention.

A partir des travaux d'évaluation du procédé décrit, il est devenu évident que la forme ou la pente précise du profil de l'indice de réfraction des couches de $\frac{1}{4}$ de longueur d'onde n'est pas critique. Ainsi, par exemple, les pentes idéales et préférées de la figure 4 peuvent être remplacées par celles des figures 5 ou 6, tout en conservant un effet anti-iridescent adéquat pour le produit final en verre réfléchissant les infrarouges.

Toutes les configurations illustrées, même celles d'une utilité étonnante, peuvent être considérées comme des variantes de l'invention décrite dans le brevet US 4 187 336, dans lequel, par exemple, l'intercouche supprimant l'iridescence était composée de deux couches de $\frac{1}{4}$ de longueur d'onde dont l'indice de réfraction est en moyenne d'environ 1,63 et 1,861 respectivement.

Ainsi, par exemple, l'épaisseur de chacun des deux composants formant les couches de $\frac{1}{4}$ de longueur d'onde dans l'intercouche anti-iridescente est calculée selon la méthode connue des spécialistes: longueur d'onde prévue/(indice de réfraction) (4) = épaisseur. On peut tolérer un écart d'environ 25%, mais le procédé est facilement et efficacement contrôlé dans de telles limites.

Dans la pratique, la longueur d'onde prévue est choisie pour être une longueur d'onde visible d'environ 550 nm. L'utilisation d'une telle longueur d'onde comme critère de construction est satisfaisante pour réaliser des articles anti-iridescents.

On conçoit que le procédé décrit peut également être utilisé en combinaison avec d'autres stades opératoires pour produire une intercouche anti-iridescente appropriée. Par exemple, si l'intercouche est composée de quatre sous-couches, deux configurations à écoulement central peuvent être montées en série et, si l'on utilise des sous-couches à quatre paliers pour former l'intercouche, un procédé de dépôt unique tel que celui décrit dans le brevet US 4 187 336 peut être utilisé pour fournir une troisième sous-couche d'épaisseur convenable.

Cependant, on pense que, sauf dans des circonstances spéciales, le procédé le plus économique est le mode de réalisation à deux sous-couches, illustré par exemple par la figure 2.

Bien que la présente description concerne spécifiquement un procédé relatif à des sous-couches en grande partie à base d'oxydes de silicium et d'étain, le même procédé est facile à adapter au dépôt de diverses sous-couches, notamment celle à base de mélanges d'oxyde de silicium, d'oxyde d'aluminium, d'oxyde de zinc, d'oxyde de magnésium, d'oxyde d'indium, d'oxyde de germanium et d'oxyde de gallium, celles-ci étant toutes telles que décrites dans le Tableau B du brevet US 4 187 336 comme convenant pour déposer des sous-couches ayant des indices de réfraction situés entre 1,62 et 1,65, c'est-à-dire permettant de former la plus éloignée des deux sous-couches d'un substrat typique en verre. De même, la sous-couche la plus éloignée du verre peut être formée de nombreux mélanges, y compris ceux indiqués dans le Tableau C du brevet US 4 187 336.

Dans la description et les dessins annexés, on a montré et décrit un mode de réalisation préféré de l'invention et on a suggéré diverses

variantes et modifications, mais il va de soi que celles-ci ne sont pas exhaustives et que d'autres changements et modifications peuvent intervenir dans le cadre de l'invention. Les présentes suggestions sont choisies et incorporées aux fins d'illustration afin que d'autres hommes de l'art comprennent plus complètement l'invention et ses principes et puissent la modifier et la réaliser sous des formes variées, à chaque fois de la manière qui peut être considérée comme la plus appropriée, compte tenu des conditions d'un cas particulier.

Sur les dessins:

- la figure 1 est une vue schématique en élévation d'un appareil construit pour la mise en œuvre du procédé de l'invention;
- la figure 2 est un schéma d'une feuille de verre avec revêtement préparée selon l'invention;
- la figure 3 illustre une méthode préparée pour former une couche anti-iridescente selon l'invention;
- les figures 4, 5 et 6 représentent d'autres méthodes de dépôt de revêtements que l'on peut mettre en œuvre par le procédé de l'invention;
- la figure 7 montre que seules des portions de l'intercouche peuvent avoir un indice de réfraction décroissant.

En se référant à la figure 1, on voit que l'appareil d'enduction 10 est agencé pour recevoir une feuille de verre chaude le long d'une ligne de traitement qui peut être, par exemple, une chaîne de traitement du type pour verre flotté.

L'appareil 10 comprend un orifice d'entrée 12 pour une feuille de verre 14, une première zone de réaction 16 pour le dépôt de revêtement, une seconde zone de réaction 18 pour le dépôt d'un revêtement et un orifice de sortie 20 du verre. Les zones de réaction 16 et 18 pour le dépôt de revêtement reçoivent un mélange de réaction fluide respectivement par des collecteurs d'admission de gaz 22 et 24 et par des orifices d'admission de gaz 26 et 28. Le mélange de réactifs suivant la voie d'écoulement comprenant le collecteur 22 et l'orifice d'admission de gaz 26 est un mélange de réaction qui s'écoule à contre-courant le long du verre dans la zone 16 en progressant vers l'orifice de sortie de gaz 30 et le collecteur de sortie de gaz 32.

Le mélange de réactifs suivant la voie d'écoulement comprenant le collecteur 24 et l'orifice d'admission de gaz 28 constitue un mélange de réaction qui s'écoule dans le même sens que le verre et le long du verre dans la zone 18 en progressant vers l'orifice de sortie de gaz 34 et le collecteur de sortie de gaz 36. Chaque mélange de réactifs est choisi de telle manière qu'il conduise au dépôt d'un mince revêtement, habituellement de $\frac{1}{4}$ de longueur d'onde d'épaisseur optique, ayant l'indice de réfraction approprié. Dans la fabrication des revêtements non iridescents, un mélange de réaction s'écoulant à travers la zone 16 en déposant une couche ayant un indice de réfraction relativement faible et un mélange de réaction s'écoulant à travers la zone 18 en déposant une couche ayant un indice de réfraction relativement élevé sont d'un intérêt tout particulier pour l'inventeur. On sélectionne les mélanges de réaction pour qu'ils soient pratiquement épuisés avant d'atteindre les orifices de sortie et d'entrée.

La longueur globale de l'appareil depuis l'entrée de gaz jusqu'à la sortie de gaz est commodément choisie à environ 30,5 cm. L'appareil est suspendu à ou monté sur des conduites de support 38. Les vitesses de réaction et les autres conditions dans la zone de réaction sont notablement améliorées si l'on maintient les surfaces de l'appareil 10 qui sont dans la zone de réaction à une température relativement basse pour empêcher le dépôt sur ces surfaces de la matière de revêtement. Ainsi, un fluide de refroidissement, par exemple de l'azote gazeux, est admis dans chacune des deux chambres de refroidissement 40, chacune associée à l'une des zones de réaction 16 et 18. Les gaz de refroidissement sont admis par des orifices 42 prévus dans des conduites 44 d'alimentation en gaz de refroidissement. Les gaz sont extraits de l'appareil de dépôt de revêtement par l'orifice de sortie 46.

Les espaces proches du verre au niveau de l'orifice d'entrée 12 et de l'orifice de sortie 50 sont équipés de garnitures d'obturation, commodément construites en forme de joints plissés réalisés en une

étouffe souple en fibres de verre 52 pour minimiser les fuites. Cependant, quand les réactifs sont correctement choisis de manière à se rapprocher d'un état d'épuisement efficace à proximité des orifices de sortie, cette obturation n'est pas particulièrement critique pour le procédé. Des moyens d'isolement thermique 56 contribuent à maintenir une température convenable pour le fonctionnement de l'appareil en séparant le collecteur de sortie des gaz chauds du boîtier 54 refroidi par les gaz. Dans la pratique, l'appareil est disposé avantageusement pour donner une hauteur d'environ 6,3 mm à l'écoulement gazeux sur le substrat de verre. Des galets 58 supportent le verre pendant sa progression suivant la ligne de traitement d'une façon bien connue dans l'industrie de fabrication du verre.

On peut mettre en œuvre comme suit une combinaison appropriée de mélanges de réaction pour le dépôt de revêtement, et cette combinaison comprend un premier mélange ayant un indice de réfraction relativement faible appliqué dans la zone 16 et un second mélange ayant un indice de réfraction relativement élevé appliqué dans la zone 18.

Le premier mélange comprend:

	% en volume
1,2-Diméthoxytétraméthylsilane	0,4
Tétraméthylétain	1,2
Bromotrifluorométhane	2,0
Air sec	Complément

Le second mélange comprend:

	% en volume
1,2-Diméthoxytétraméthylsilane	0,15
Tétraméthylétain	1,5
Bromotrifluorométhane	2,0
Air sec	Complément

Le verre progresse d'environ 10 cm par seconde à travers la zone, en étant admis dans la zone à environ 580° C. Les mélanges gazeux sont admis chacun à un débit d'environ 2 litres/seconde/mètre de largeur de l'appareil de dépôt de revêtement et à une température d'environ 300° C. La surface de la structure de la zone de réaction située au-dessus du verre est maintenue de manière appropriée à environ 350° C.

Le revêtement déposé ressemble étroitement, en profil, au revêtement représenté sur la figure 3 où le segment incliné descendant de la ligne représente la portion d'intercouche 60 (a) de la figure 2 et où le segment montant de la ligne représente la portion d'intercouche 60 (b) de la figure 2.

La figure 2 représente un produit en verre 59 sur lequel on forme un revêtement d'abord conformément à l'invention de manière à avoir un revêtement intermédiaire 60 à deux couches supprimant l'iridescence et situé entre la structure en verre 64 et le mince revêtement 62 en oxyde d'étain.

On a trouvé souhaitable d'utiliser des dialcoxypolysilanes dans le procédé de l'invention. Les dialcoxypolysilanes, en particulier les diméthoxyperméthylpolysilanes à terminaison méthoxy, se sont révélés précieux, car ils permettent de plus grandes vitesses de dépôt et sont moins inflammables que le tétraméthylsilane. De tels composés méthoxy répondent à la formule:



dans laquelle n est d'environ 2 à 10. Il semble que des valeurs de n de 2 à 6 permettent d'atteindre d'excellentes vitesses de réaction de dépôt. Le nombre optimal de groupes portant des atomes de silicium peut différer selon les différentes vitesses de dépôt. La tension de vapeur diminue quand la valeur de n augmente et, pour un appareil donné, elle présente en général une limite supérieure suivant la valeur de n qui définit les composés qui peuvent être volatilisés. Par exemple, l'évaporation du composé dialcoxy dans de l'azote gazeux utilisé comme diluant avant mélange avec de l'air permet l'emploi de températures d'évaporation plus élevées, car la quantité d'oxygène est réduite et moins d'oxygène est disponible pour une réaction pré-

maturée avec le composé silane. Dans la pratique, les compositions comprenant un mélange de réactifs ayant différentes valeurs de n peuvent être utilisées sans problème sérieux. On remarquera que les composés alcoxy inférieurs, tels que les composés méthoxy préférés, provoquent fréquemment le dépôt d'une matière de type silicone, ce qui signifie qu'un nombre stable de liaisons carbone-silicium sont présentes dans le revêtement. L'importance relative de cet effet peut varier notablement selon les changements de température et la présence d'impuretés. Dans tous les cas, cet effet n'interfère pas avec l'efficacité du procédé ou la qualité des produits obtenus, bien que ce facteur oblige, par prudence, à surveiller l'indice de réfraction du produit obtenu dans des conditions variées pour s'assurer que son indice de réfraction reste dans des limites appropriées. Toutefois, le procédé décrit est un procédé dans lequel les produits ayant un indice approprié peuvent avoir des épaisseurs optiques s'écartant des valeurs appropriées, à savoir s'en écartant de plus ou moins 25%, pour assurer un effet d'anti-iridescence convenable.

Il est avantageux que la matière initialement déposée contienne au moins 60% environ d'oxyde de silicium par rapport au total des oxydes. Dans le cas contraire, il est souhaitable d'établir un mince revêtement antihalo, par exemple de 1 à 10 nm, sur le substrat de verre sous la double intercouche à 2 couches.

Après établissement de cette intercouche, on soumet le revêtement au traitement d'anti-iridescence, puis on peut appliquer un revêtement en oxyde d'étain dopé au fluor ayant, de préférence, environ 0,1 à 0,4 micron d'épaisseur, pour établir une réflexion efficace des rayons infrarouges lointains et de la chaleur associée à un tel rayonnement.

Il va de soi qu'un intérêt particulier de l'invention réside dans la possibilité d'une fabrication efficace de feuilles transparentes que l'on peut enduire d'une couche ultramince, disons de 0,2 à 0,7 micron d'épaisseur, en oxyde d'étain dopé au fluor pour servir de feuille réfléchissant les infrarouges. L'invention permet d'atteindre ces objectifs avec des substrats de verre clair ou très légèrement

teinté et avec des substrats de verre exempt de tons métalliques et de tons gris, bronze ou autres tons foncés du même ordre, qui peuvent eux-mêmes supprimer pratiquement la visibilité de l'iridescence.

L'épaisseur du revêtement total, à savoir de l'intercouche à 2 couches et de l'intercouche et du revêtement infrarouge, est de 0,3 à 1 micron. Toute matière plus épaisse aurait seulement pour effet de réduire la transmission de la lumière visible.

Une couche antihalo en matière amorphe, de préférence en oxyde de silicium ou oxynitride de silicium, peut servir entre les substrats de verre et l'intercouche à 2 couches. L'oxyde de silicium convient et est préféré.

La pellicule de l'intercouche la plus proche du verre présente en général un indice de réfraction moyen qui est approximativement celui fourni par la formule théorique:

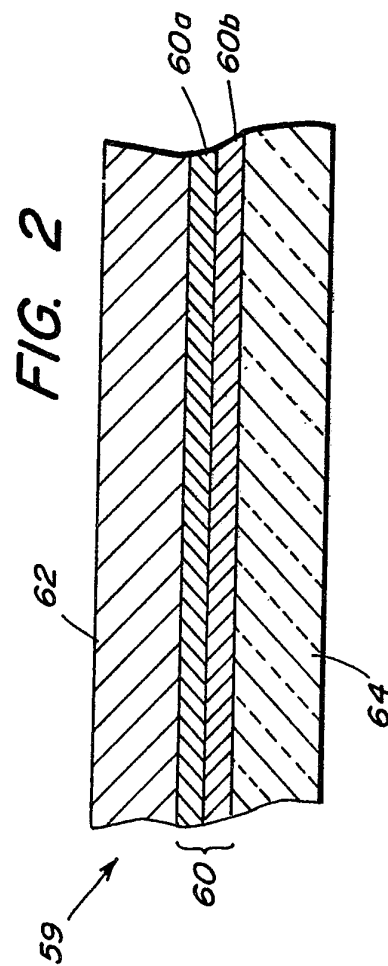
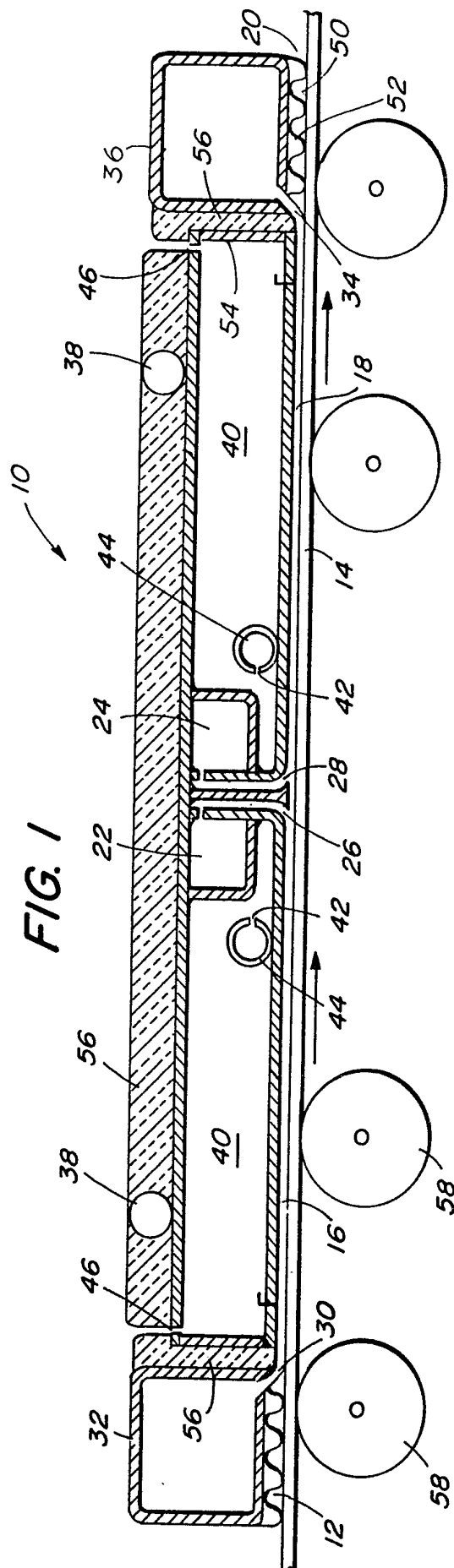
$$n_a = n_{sc}^{0,26} n_{gl}^{0,74}$$

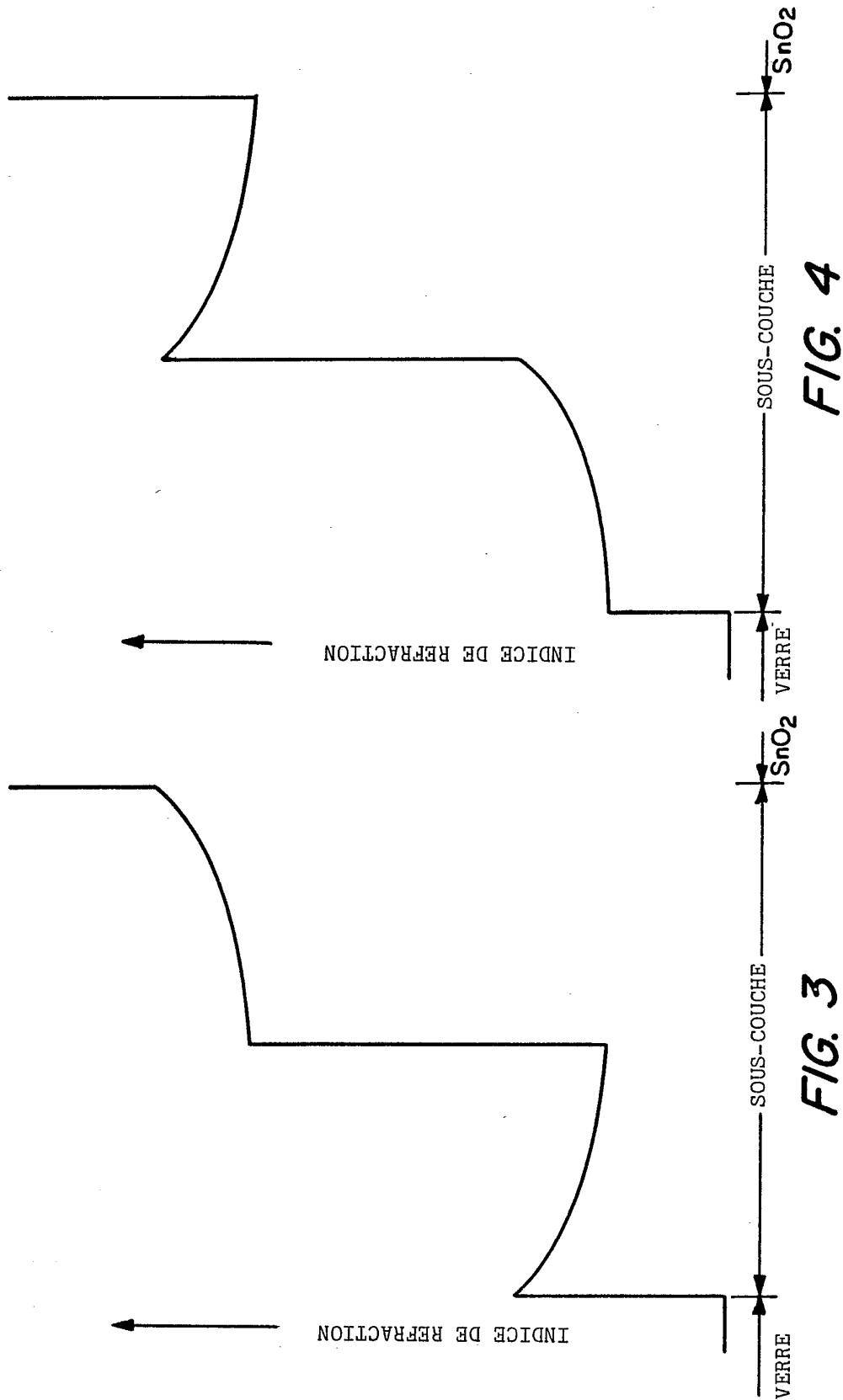
dans laquelle n_{sc} est l'indice de réfraction d'une surcouche telle que l'oxyde d'étain et n_{gl} est l'indice de réfraction du verre. L'intercouche la plus éloignée présente un indice moyen de réfraction donné par la formule:

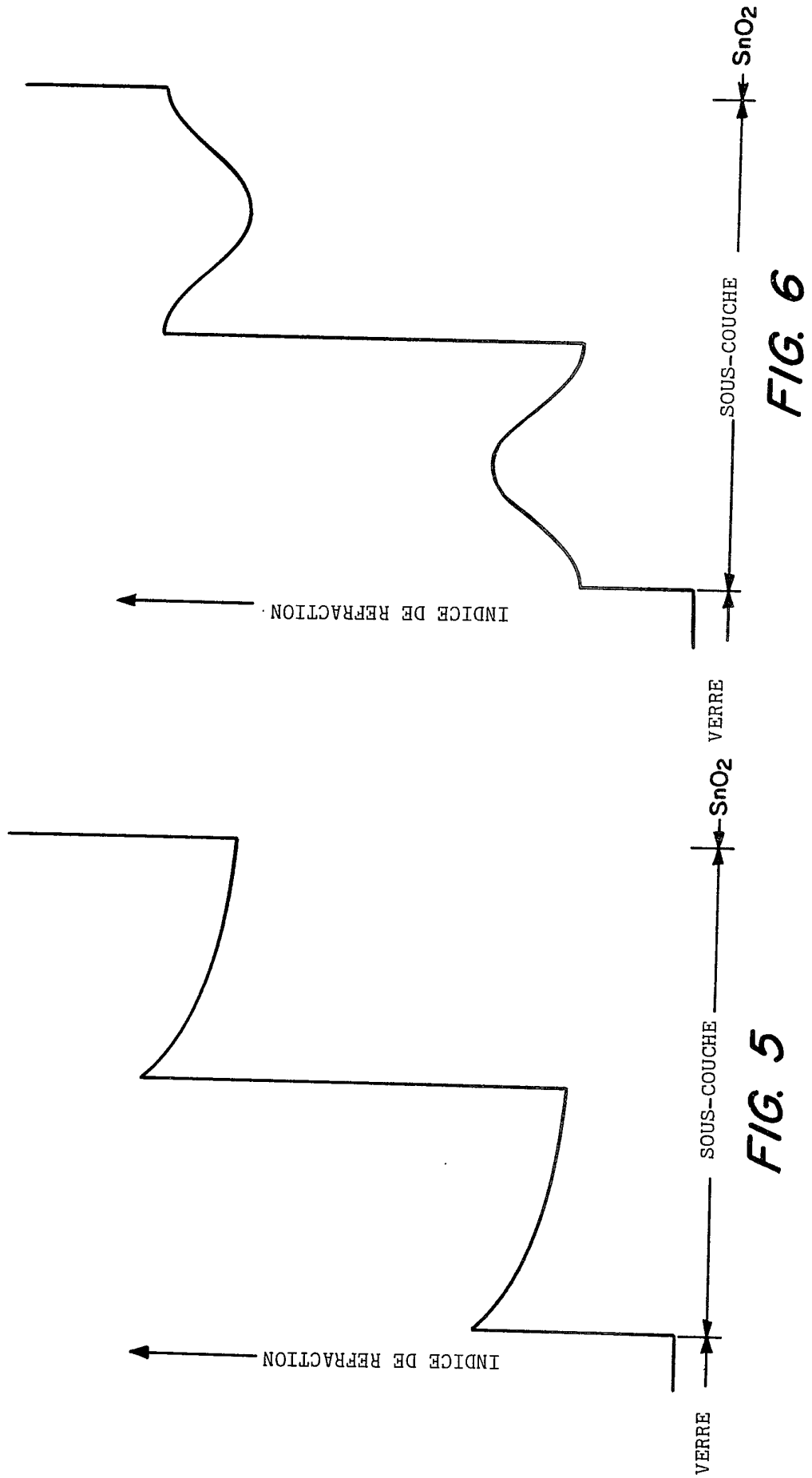
$$n_b = n_{sc}^{0,74} n_{gl}^{0,26}$$

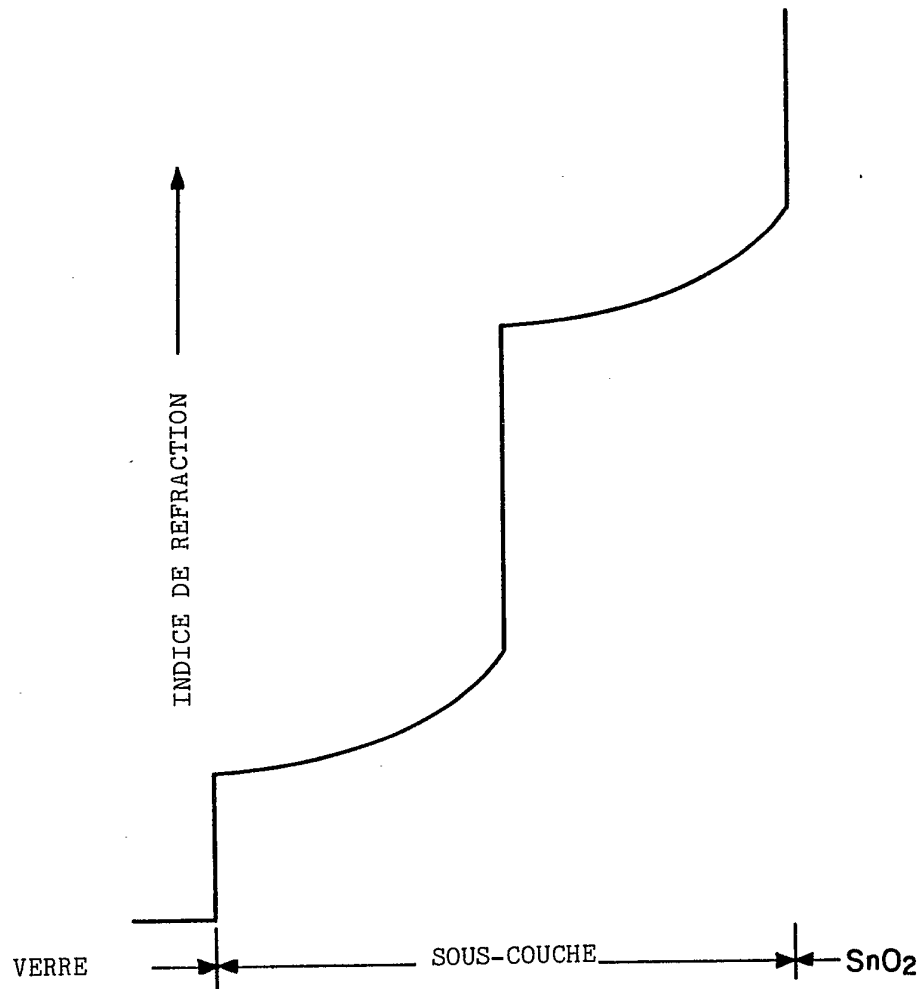
dans laquelle n_{sc} est l'indice de réfraction d'une surcouche telle que l'oxyde d'étain et n_{gl} est l'indice de réfraction du verre. Ces indices sont calculés comme étant entre environ 1,6 et 1,7 pour n_a et entre environ 1,8 et 1,9 pour n_b quand la surcouche présente un indice de réfraction d'environ 2 et que le verre présente un indice de réfraction d'environ 1,5.

Il va de soi qu'on peut apporter diverses modifications à la description qui vient d'être faite sans sortir du cadre de l'invention ou de la portée des revendications annexées.







**FIG. 7**