

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 021 650

②① N° d'enregistrement national : **14 54870**

⑤① Int Cl⁸ : **C 03 C 17/36** (2013.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 28.05.14.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE —
FR.

⑦② Inventeur(s) : BROSSARD SOPHIE.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.12.15 Bulletin 15/49.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE.

○ Demande(s) d'extension :

⑦④ Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE
Société anonyme.

⑤④ **PROCEDE D'OBTENTION D'UN MATERIAU COMPRENANT UNE COUCHE FONCTIONNELLE A BASE
D'ARGENT RESISTANT A UN TRAITEMENT A TEMPERATURE ELEVEE.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé d'obtention d'un ma-
térial comprenant un substrat transparent revêtu d'un em-
pilement de couches minces comprenant au moins une
couche métallique fonctionnelle à base d'argent située au-
dessus d'au moins un revêtement antireflet,

le substrat transparent revêtu de l'empilement est desti-
né à subir un traitement thermique à une température Tmax
supérieure à 400 °C,

le revêtement antireflet comporte au moins une couche
diélectrique susceptible de générer des défauts de type
trou,

le procédé comporte la séquence d'étapes suivantes :
- on dépose le revêtement antireflet comportant au
moins une couche diélectrique susceptible de générer des
défauts de type trou sur le substrat transparent, puis
- on soumet la couche diélectrique susceptible de géné-
rer des défauts de type trou à un prétraitement thermique,
puis

- on dépose ladite au moins une couche métallique fonc-
tionnelle à base d'argent.

FR 3 021 650 - A1



**PROCEDE D'OBTENTION D'UN MATERIAU COMPRENANT UNE COUCHE
FONCTIONNELLE A BASE D'ARGENT RESISTANT A UN TRAITEMENT A
TEMPERATURE ELEVEE**

5 L'invention concerne un procédé d'obtention d'un matériau, tel qu'un vitrage, comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent. Le matériau est destiné à subir un traitement thermique à température élevée.

10 Les couches métalliques fonctionnelles à base d'argent (ou couches d'argent) ont des propriétés de conduction électrique et de réflexion des rayonnements infrarouges (IR) avantageuses, d'où leur utilisation dans des vitrages dits « de contrôle solaire » visant à diminuer la quantité d'énergie solaire entrante et/ou dans des vitrages dits « bas émissifs » visant à diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur d'un bâtiment ou d'un véhicule.

15 Ces couches d'argent sont déposées entre des revêtements antireflets qui comprennent généralement plusieurs couches diélectriques permettant d'ajuster les propriétés optiques de l'empilement. Ces couches diélectriques permettent en outre de protéger la couche d'argent des agressions chimiques ou mécaniques.

20 Les propriétés optiques et électriques du matériau dépendent directement de la qualité des couches d'argent telle que leur état cristallin, leur homogénéité ainsi que de leur environnement tel que la nature des couches situées au-dessus et en-dessous de la couche d'argent.

25 L'invention concerne tout particulièrement un matériau soumis à un traitement thermique à température élevée tel qu'un recuit, un bombage et/ou une trempe. Les traitements thermiques à haute température peuvent provoquer des modifications au sein de la couche d'argent et notamment générer des défauts. Certains de ces défauts se présentent sous forme de trou.

30 Les défauts de type « trou » correspondent à l'apparition de zones dépourvues d'argent présentant une forme circulaire ou dendritique, c'est-à-dire à un démouillage partiel de la couche d'argent.

La présence de défauts génère des phénomènes de diffusion de la lumière se traduisant visuellement par l'apparition d'un halo lumineux appelé « flou », visible généralement sous lumière intense. Le flou (« haze ») correspond à la quantité de la lumière transmise qui est diffusée à des angles de plus de 2,5 °.

La présence de ces défauts semble générer également une diminution de la conductivité, de la résistance mécanique et une plus grande sensibilité à l'apparition de points de corrosion. Ces points de corrosion sont souvent visibles même en lumière normale.

5 Les raisons et mécanismes de la formation de ces défauts sont encore mal compris. L'occurrence des défauts de type trou semble fortement tributaire de la nature des couches diélectriques constituant les revêtements antireflets situés au-dessus et en-dessous de la couche d'argent. La présence de certains matériaux diélectriques dans l'empilement, notamment certains oxydes, augmente la formation
10 de certains défauts.

L'objectif de l'invention est de mettre au point un procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat revêtu d'un empilement pouvant subir des traitements thermiques à haute température de type bombage, trempe et/ou recuit tout en préservant de bonnes propriétés optiques, mécaniques et de résistance à la
15 corrosion.

Le demandeur a découvert que la présence d'une couche à base d'oxyde de titane (TiO_2), d'oxyde de niobium (Nb_2O_5) ou d'oxyde d'étain (SnO_2) dans des revêtements antireflets, notamment situés en-dessous de la couche d'argent, favorise la formation de défaut de type trou dans la couche d'argent lors d'un traitement
20 thermique à température élevée. Or, ces matériaux sont des matériaux optiquement intéressants de par leur haut indice de réfraction.

Le demandeur a découvert que la réalisation d'un prétraitement thermique des couches susceptibles de générer des défauts de type trou, avant dépôt de la couche d'argent, permet d'éviter que ces trous apparaissent lors du traitement thermique de
25 l'empilement complet.

L'invention concerne un procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent située au-dessus d'au moins un revêtement antireflet,
30 le substrat transparent revêtu de l'empilement est destiné à subir un traitement thermique à une température T_{max} supérieure à 400 °C,
le revêtement antireflet comporte au moins une couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou,
le procédé comporte la séquence d'étapes suivantes :

- on dépose le revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou sur le substrat transparent, puis
 - on soumet la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou à un prétraitement thermique, puis
- 5 - on dépose ladite au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

Le procédé de l'invention permet l'obtention des propriétés avantageuses malgré la présence dans l'empilement de couches minces susceptibles de générer des défauts de type trou.

10 La température maximale T_{max} correspond à la température la plus élevée atteinte lors du traitement thermique auquel est soumis le substrat transparent revêtu de l'empilement.

Le prétraitement de la couche susceptibles de générer des défauts de type trou permet d'empêcher significativement le démouillage et l'apparition de défauts de type trou dendritique dans la couche d'argent lorsque le substrat revêtu de l'empilement est

15 soumis à un traitement thermique.

L'empilement est déposé par pulvérisation cathodique, notamment assisté par un champ magnétique (procédé magnétron). Chaque couche de l'empilement peut être déposée par pulvérisation cathodique.

Sauf mention contraire, les épaisseurs évoquées dans le présent document sont

20 des épaisseurs physiques. On entend par couche mince, une couche présentant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et 100 micromètres.

Dans toute la description le substrat selon l'invention est considéré posé horizontalement. L'empilement de couches minces est déposé au-dessus du substrat. Le sens des expressions « au-dessus » et « en-dessous » et « inférieur » et

25 « supérieur » est à considérer par rapport à cette orientation. A défaut de stipulation spécifique, les expressions « au-dessus » et « en-dessous » ne signifient pas nécessairement que deux couches et/ou revêtements sont disposés au contact l'un de l'autre. Lorsqu'il est précisé qu'une couche est déposée « au contact » d'une autre couche ou d'un revêtement, cela signifie qu'il ne peut y avoir une ou plusieurs couches

30 intercalées entre ces deux couches.

Les couches diélectriques susceptibles de générer des défauts de type trou sont choisies parmi les couches à base d'oxyde de titane (TiO_2), d'oxyde de niobium (Nb_2O_5) et d'oxyde d'étain (SnO_2).

Les couches diélectriques susceptibles de générer des défauts de type trou sont

35 déposées par pulvérisation cathodique.

Les couches diélectriques susceptibles de générer des défauts de type trou ont une épaisseur supérieure à 5 nm, de préférence comprise entre 8 et 20 nm.

La solution proposée selon l'invention convient lorsque la couche mince susceptible de générer des défauts de type trou est suffisamment proche de la couche fonctionnelle à base d'argent pour induire des défauts. En effet, dans le cas d'empilement complexe comprenant des revêtements antireflets avec un certain nombre de couches diélectriques, lorsque la couche susceptible de générer des défauts de type trou est séparée de la couche fonctionnelle à base d'argent par une épaisseur importante d'une ou plusieurs couches non susceptibles de générer des défauts ou susceptibles de générer des défauts de type dôme, l'aptitude à générer des défauts de type trous est diminuée voire annulée.

La couche mince susceptible de générer des défauts de type trou du revêtement antireflet est séparée de la couche fonctionnelle par une ou plusieurs couches, l'épaisseur de toutes les couches interposées entre la couche susceptible de générer des défauts de type trou et la couche fonctionnelle est d'au plus 20 nm, de préférence d'au plus 15 nm.

Le prétraitement thermique de la couche mince susceptible de générer des défauts de type trou avant dépôt de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent peut être réalisé par tout procédé de chauffage. Le prétraitement peut être réalisé en plaçant le substrat dans un four ou une étuve ou en soumettant le substrat à un rayonnement.

Le prétraitement thermique est avantageusement réalisé en soumettant le substrat revêtu de la couche à traiter à un rayonnement, de préférence un rayonnement laser focalisé sur ladite couche sous la forme d'au moins une ligne laser.

Le prétraitement thermique peut être réalisé en apportant une énergie susceptible de porter chaque point de la couche mince susceptible de générer des défauts de type trou à une température de préférence d'au moins 300°C, notamment 350°C, voire 400°C, et même 500°C ou 600°C. Chaque point du revêtement subit le prétraitement thermique pendant une durée inférieure ou égale à 1 seconde, voire 0,5 seconde et avantageusement comprise dans un domaine allant de 0,05 à 10 ms, notamment de 0,1 à 5 ms, ou de 0,1 à 2 ms.

La longueur d'onde du rayonnement est de préférence comprise dans un domaine allant de 500 à 2000 nm, notamment de 700 à 1100 nm, voire de 800 à 1000 nm. Des diodes laser de puissance émettant à une ou plusieurs longueurs

d'onde choisie parmi 808 nm, 880 nm, 915 nm, 940 nm ou 980 nm se sont révélées particulièrement bien appropriées.

Le prétraitement thermique peut également être réalisé en soumettant le substrat à un rayonnement infrarouge issu de dispositifs de chauffage conventionnels
5 tels que des lampes infrarouge.

Les couches minces susceptibles de générer des défauts de type trou peuvent être déposées à partir de cibles métalliques ou céramiques comprenant les éléments destinés à former lesdites couches. Ces couches peuvent être déposée à dans une atmosphère oxydante ou non oxydante (c'est-à-dire sans introduction volontaire
10 d'oxygène), de préférence oxydante constituée de préférence de gaz noble(s) (He, Ne, Xe, Ar, Kr).

Lorsque la couche mince susceptible de générer des défauts de type trou est une couche à base d'oxyde de titane, cette couche peut être totalement oxydée sous forme TiO_2 ou partiellement sous-oxydée. Cette couche peut également
15 éventuellement être dopée par exemple au zirconium. Lorsqu'elle est partiellement sous-oxydée, elle n'est donc pas déposée sous forme stœchiométrique, mais sous forme sous-stœchiométrique, du type TiO_x , où x est un nombre différent de la stœchiométrie de l'oxyde de titane TiO_2 , c'est-à-dire différent de 2 et de préférence inférieur à 2, en particulier compris entre 0,75 fois et 0,99 fois la stœchiométrie
20 normale de l'oxyde. TiO_x peut être en particulier tel que $1,5 < x < 1,98$ ou $1,5 < x < 1,7$, voire $1,7 < x < 1,95$.

La couche d'oxyde de titane peut être déposée à partir d'une cible céramique ou d'une cible métallique de titane.

La couche d'oxyde de niobium peut être déposée à partir d'une cible céramique
25 de Nb_2O_5 ou d'une cible métallique de niobium.

La couche d'oxyde d'étain peut être déposée à partir d'une cible céramique de SnO_2 ou d'une cible métallique d'étain.

L'épaisseur des couches fonctionnelles à base d'argent est par ordre de préférence croissant comprise de 5 à 20 nm, de 8 à 15 nm.

30 Les couches métalliques fonctionnelles à base d'argent peuvent être au contact d'une couche de blocage. Une sous-couche de blocage correspond à une couche de blocage disposée sous une couche fonctionnelle, position définie par rapport au substrat. Une couche de blocage disposée sur la couche fonctionnelle à l'opposé du substrat est appelée surcouche de blocage.

Les couches de blocages sont choisies parmi les couches à base de NiCr, NiCrN, NiCrOx, NiO ou NbN. L'épaisseur de chaque couche de blocage est d'au moins 0,5 nm et d'au plus 4,0 nm.

5 L'empilement comporte au moins deux revêtements antireflets, chaque revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements antireflets. Le procédé comporte en outre l'étape selon laquelle on dépose un revêtement antireflet au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

10 Les revêtements antireflets peuvent comprendre des couches diélectriques à fonction barrière et/ou des couches diélectriques à fonction stabilisante.

Les couches diélectriques des revêtements antireflets peuvent être choisies parmi les oxydes ou nitrures d'un ou plusieurs éléments choisi(s) parmi le titane, le silicium, l'aluminium, l'étain et le zinc.

15 Les couches diélectriques du ou des revêtements antireflets sont de préférence déposées par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique.

On entend par couches diélectriques à fonction stabilisante, une couche en un matériau apte à stabiliser l'interface entre la couche fonctionnelle et cette couche. Les couches diélectriques à fonction stabilisante sont de préférence à base d'oxyde cristallisé, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins
20 un autre élément, comme l'aluminium. La ou les couches diélectriques à fonction stabilisante sont de préférence des couches d'oxyde de zinc. En effet, il est avantageux d'avoir une couche à fonction stabilisante, par exemple, à base d'oxyde de zinc en-dessous d'une couche fonctionnelle, car elle facilite l'adhésion et la cristallisation de la couche fonctionnelle à base d'argent et augmente sa qualité et sa
25 stabilité à haute température. Il est également avantageux d'avoir une couche à fonction stabilisante, par exemple, à base d'oxyde de zinc au-dessus d'une couche fonctionnelle.

La ou les couches diélectriques à fonction stabilisante peuvent donc se trouver au-dessus et/ou en-dessous d'au moins une couche métallique fonctionnelle à base
30 d'argent ou de chaque couche métallique fonctionnelle à base d'argent, soit directement à son contact ou soit séparées par une couche de blocage. De préférence, chaque couche métallique fonctionnelle à base d'argent est au-dessus d'un revêtement antireflet dont la couche supérieure est une couche diélectrique à fonction stabilisante, de préférence à base d'oxyde de zinc et/ou en-dessous d'un

revêtement antireflet dont la couche inférieure est une couche diélectrique à fonction stabilisante, de préférence à base d'oxyde de zinc.

Cette couche diélectrique à fonction stabilisante peut avoir une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment une épaisseur comprise entre 5 et 25 nm et mieux de 8 à 15 nm.

La couche mince susceptible de générer des défauts de type trou du revêtement antireflet est donc en général séparée de la couche fonctionnelle par la couche stabilisante du revêtement antireflet et éventuellement par une couche de blocage.

La couche mince susceptible de générer des défauts de type trou du revêtement antireflet est séparée de la couche fonctionnelle par une ou plusieurs couches, l'épaisseur de toutes les couches interposées entre la couche susceptible de générer des défauts de type trou et la couche fonctionnelle est d'au moins 6 nm, de préférence d'au moins 7,5 nm.

On entend par couches diélectriques à fonction barrière, une couche en un matériau apte à faire barrière à la diffusion de l'oxygène, des alcalins et/ou de l'eau à haute température, provenant de l'atmosphère ambiante ou du substrat transparent, vers la couche fonctionnelle. Les couches diélectriques à fonction barrière peuvent être à base de composés de silicium choisis parmi les oxydes tels que SiO_2 , les nitrures de silicium Si_3N_4 et les oxynitrures SiO_xN_y , éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium, à base de nitrures d'aluminium AlN ou à base d'oxyde de zinc et d'étain.

Le substrat transparent revêtu de l'empilement destiné à subir un traitement thermique peut comprendre :

- un revêtement antireflet comprenant au moins une couche mince susceptible de générer des défauts de type trou,
- éventuellement une couche de blocage,
- une couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- un revêtement antireflet.

Selon un mode de réalisation avantageux, l'empilement peut comprendre :

- un revêtement antireflet situé en-dessous de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent comprenant au moins une couche mince susceptible de générer des défauts de type trou et une couche diélectrique à fonction stabilisante à base d'oxyde de zinc séparant la couche présentant un saut de contrainte de la couche fonctionnelle métallique à base d'argent,

- éventuellement une couche de blocage, située immédiatement au contact de la couche diélectrique à fonction stabilisante à base d'oxyde de zinc,
- une couche métallique fonctionnelle à base d'argent située immédiatement au contact de la couche de blocage,
- 5 - éventuellement une surcouche de blocage,
- un revêtement antireflet situé au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- éventuellement une couche de protection supérieure.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, l'empilement peut comprendre en partant du substrat :

- un revêtement antireflet comprenant au moins une couche diélectrique à fonction barrière et au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante,
- éventuellement une couche de blocage,
- une couche fonctionnelle,
- 15 - un revêtement antireflet comprenant au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante et une couche diélectrique à fonction barrière.

L'empilement peut comprendre une couche supérieure de protection déposée comme dernière couche de l'empilement notamment pour conférer des propriétés anti-rayures. Ces couches supérieures de protection ont de préférence une épaisseur comprise entre 2 et 5 nm.

Le substrat peut être en tout matériau susceptible de résister aux températures élevées du traitement thermique. Les substrats transparents selon l'invention sont de préférence en un matériau rigide minéral, comme en verre, notamment silico-sodocalcique. L'épaisseur du substrat varie généralement entre 0,5 mm et 19 mm.

25 L'épaisseur du substrat est de préférence inférieure ou égale à 6 mm, voire 4 mm.

Le demandeur a découvert que parmi les couches à base d'oxyde susceptibles de générer des trous lors du traitement thermique, certains oxydes, déposés en couche mince sur un substrat, présentent un saut de contrainte. Un saut de contrainte correspond à un changement significatif de la pente de la courbe reliant l'évolution de la contrainte en fonction de la température.

Des procédés pour mesurer la contrainte en fonction de la température sont connus. L'article intitulé « Effect of postdeposition annealing on the structure, composition, and the mechanical and optical characteristics of niobium and tantalum oxide films », Applied Optics, Vol. 51, Issue 27, pp. 6498-6507 de Eda Çetinörgü-Goldenberg, Jolanta-Ewa Klemberg-Sapieha, and Ludvik Martinu, décrit notamment

les courbes d'évolution de la contrainte en fonction de la température pour l'oxyde de niobium. Des résultats similaires à ceux obtenus pour l'oxyde de niobium ont été obtenus avec de l'oxyde de titane. En effet, une couche à base d'oxyde de titane ou une couche à base d'oxyde de niobium peuvent présenter une variation supérieure à 0,1 GPa pour une variation de température de moins de 75 °C.

Le saut de contrainte peut être lié à une cristallisation du matériau constituant la couche pendant le traitement thermique. En effet, après refroidissement les valeurs de contrainte du matériau sont plus élevées que celles avant traitement thermique. Une fois le saut de contrainte réalisé, la couche mince peut être chauffée et refroidie sans que ne se produise à nouveau de saut de contrainte.

Le saut de contrainte se produit en général dans une plage de température inférieure à la température T_{max} du traitement thermique.

La réalisation d'un prétraitement thermique des couches présentant un saut de contrainte, avant dépôt de la couche d'argent, permet d'éviter que ce saut de contrainte ne se produise lors du traitement thermique de l'empilement complet. La couche d'argent ne subit dans ce cas pas de déformations dues à sa proximité de la couche présentant un saut de contrainte.

La couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou est choisie parmi une couche diélectrique présentant un saut de contrainte se produisant dans une plage de température inférieure à la température T_{max} du traitement thermique et correspondant à une variation des valeurs de contrainte supérieure à 0,1 GPa pour une variation de température de moins de 50 °C. Le prétraitement thermique est réalisé en apportant une énergie susceptible de porter chaque point de ladite couche à une température supérieure ou égale à une température située dans la plage de température dans laquelle se produit le saut de contrainte.

Le prétraitement thermique est avantageusement réalisé de manière à ce que chaque point de la couche soit porté à une température d'au moins 300 °C tout en maintenant en tout point la face du substrat opposée à celle comprenant l'empilement à une température inférieure ou égale à 150 °C.

Par « point de la couche », on entend une zone de la couche subissant le traitement à un instant donné. Selon l'invention, la totalité de la couche (donc chaque point) est portée à une température d'au moins 300°C, mais chaque point de la couche n'est pas nécessairement traité simultanément. La couche peut être traitée au même instant dans son ensemble, chaque point de la couche étant simultanément porté à une température d'au moins 300°C. La couche peut alternativement être traitée de

manière à ce que les différents points de la couche ou des ensembles de points soient successivement portés à une température d'au moins 300°C, ce deuxième mode étant plus souvent employé dans le cas d'une mise en œuvre continue à l'échelle industrielle.

5 Ces prétraitements thermiques présentent l'avantage de ne chauffer que la couche, sans échauffement significatif de la totalité du substrat, chauffage modéré et contrôlé d'une zone limitée du substrat, et donc d'éviter des problèmes de casse. Il est donc préférable pour la mise en œuvre de la présente invention que la température de la face du substrat opposée à la face portant la couche présentant un saut de
10 contrainte traitée ne soit pas supérieure à 150°C. Cette caractéristique est obtenue en choisissant un mode de chauffage spécialement adapté au chauffage de la couche et non du substrat et en contrôlant le temps ou l'intensité de chauffage et/ou d'autres paramètres en fonction du mode de chauffage employé. De préférence, chaque point de la couche mince est soumis au traitement selon l'invention (c'est-à-dire porté à une
15 température supérieure ou égale à 300°C) pour une durée généralement inférieure ou égale à 1 seconde, voire 0,5 seconde.

Afin de limiter au maximum le nombre de casses pour les substrats les plus grands (par exemple de 6 m de long sur 3 m de large), on maintient de préférence tout au long du traitement une température inférieure ou égale à 100°C, notamment 50°C,
20 en tout point de la face du substrat opposée à la face sur laquelle est déposée la couche présentant un saut de contrainte.

Les paramètres du chauffage tels que la puissance des moyens de chauffage ou le temps de chauffage sont à adapter au cas par cas par l'homme du métier en fonction de divers paramètres tels que la nature du procédé de chauffage, l'épaisseur
25 de la couche, la taille et l'épaisseur des substrats à traiter etc.

L'étape de prétraitement thermique consiste de préférence à soumettre le substrat revêtu de la couche à traiter à un rayonnement, de préférence un rayonnement laser focalisé sur ladite couche sous la forme d'au moins une ligne laser. Les lasers ne pouvant irradier qu'une faible surface (typiquement de l'ordre d'une
30 fraction de mm² à quelque centaines de mm²), il est nécessaire, afin de traiter toute la surface, de prévoir un système de déplacement du faisceau laser dans le plan du substrat ou un système formant un faisceau laser en ligne irradiant simultanément toute la largeur du substrat, et sous laquelle ce dernier vient défiler.

La température maximale est normalement subie au moment où le point du
35 revêtement considéré passe sous la ligne laser. A un instant donné, seuls les points

de la surface du revêtement situés sous la ligne laser et dans ses environs immédiats (par exemple à moins d'un millimètre) sont normalement à une température d'au moins 300°C. Pour des distances à la ligne laser (mesurées selon la direction de défillement) supérieures à 2 mm, notamment 5 mm, y compris en aval de la ligne laser, la température du revêtement est normalement d'au plus 50°C, et même 40°C ou 30°C.

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

Les sources laser sont typiquement des diodes laser ou des lasers à fibre ou à disque. Les diodes laser permettent d'atteindre de manière économique de fortes densités de puissance par rapport à la puissance électrique d'alimentation, pour un faible encombrement.

Le rayonnement issu des sources laser est de préférence continu.

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

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

Lorsqu'une seule ligne laser est utilisée, la longueur de la ligne est avantageusement égale à la largeur du substrat.

La puissance linéique de la ligne laser est de préférence d'au moins 300 W/cm, avantageusement 350 ou 400 W/cm, notamment 450 W/cm, voire 500 W/cm et même 550 W/cm. Elle est même avantageusement d'au moins 600 W/cm, notamment 800 W/cm, voire 1000 W/cm. La puissance linéique est mesurée à l'endroit où la ou chaque ligne laser est focalisée sur le revêtement. Elle peut être mesurée en disposant un détecteur de puissance le long de la ligne, par exemple un puissance-

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

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

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

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

Le prétraitement thermique de la couche susceptible de générer des défauts de type trou peut être réalisé pendant le dépôt dans l'enceinte de dépôt, soit à l'issue du dépôt, en dehors de l'enceinte de dépôt. Le prétraitement thermique peut se faire sous vide, sous air et/ou à pression atmosphérique. Le prétraitement thermique en dehors de l'enceinte de dépôt n'est pas préféré car il peut générer des problèmes de pollution.

Le dispositif de traitement thermique peut donc être intégré dans une ligne de dépôt de couches, par exemple une ligne de dépôt par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (procédé magnétron). La ligne comprend en général des dispositifs de manutention des substrats, une installation de dépôt, des dispositifs de contrôle optique, des dispositifs d'empilage. Les substrats défilent, par exemple sur des rouleaux convoyeurs, successivement devant chaque dispositif ou chaque installation.

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

thermique est de préférence un traitement laser par rayonnement dans un système où le laser est intégré dans un dispositif magnétron.

De préférence, le prétraitement thermique est réalisé sous vide au sein même de l'enceinte de dépôt du dispositif magnétron.

5 Le prétraitement thermique peut également être réalisé par chauffage à l'aide d'un rayonnement infrarouge, d'une torche plasma ou d'une flamme tel que décrit dans la demande WO 2008/096089.

Des systèmes de lampes infrarouges associées à un dispositif de focalisation (par exemple une lentille cylindrique) permettant d'atteindre de fortes puissances par
10 unité de surface sont également utilisables.

Le substrat transparent revêtu est destiné à subir un traitement thermique à une température T_{max} supérieure à 400 °C. Les traitements thermiques sont choisis parmi un recuit, par exemple par un recuit flash tel qu'un recuit laser ou flammage, une trempe et/ou un bombage. La température du traitement thermique est supérieure à
15 400 °C, de préférence supérieure à 450 °C, et mieux supérieure à 500 °C.

Le substrat revêtu de l'empilement peut être un verre bombé et/ou trempé.

Le matériau peut être sous forme de vitrage monolithique, de vitrage feuilleté, de vitrage asymétrique ou d'un vitrage multiple notamment un double-vitrage ou un triple vitrage.

20 Exemples

Des empilements de couches minces définis ci-après sont déposés sur des substrats en verre sodo-calcique clair d'une épaisseur de 2 ou 4 mm.

25 Pour ces exemples, les conditions de dépôt des couches déposées par pulvérisation (pulvérisation dite « cathodique magnétron ») sont résumées dans le tableau 1 ci-dessous.

Les couches d'oxyde de titane TiO_2 sont déposées à partir d'une cible céramique, dans une atmosphère oxydante.

30

Tableau 1	Cibles employées	Pression dépôt (mbar)	Gaz	Indice 550 nm
Si ₃ N ₄	Si:Al (92:8 % poids)	1,5.10 ⁻³	Ar 47 % - N ₂ 53 %	2,00
ZnO	Zn:Al (98:2 % poids)	1,5.10 ⁻³	Ar 91 % - O ₂ 9 %	2,04
NiCr	NiCr (80-20% at.)	8.10 ⁻³	Ar à 100 %	-

- 14 -

Ag	Ag	8.10-3	Ar à 100 %	-
TiO ₂	TiO _x	1,5.10-3	Ar 88 % - O ₂ 12 %	2,32

At. = atomique

Les tableaux ci-dessous listent les matériaux et les épaisseurs physiques en nanomètres (sauf autres indications) de chaque couche ou revêtement qui constitue les empilements des exemples comparatifs et des exemples selon l'invention en fonction de leurs positions vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement.

Vitrage	Couches	D comp.	D Inv.
Couche protectrice	TiO ₂	2	2
Revêtement antireflet	Si ₃ N ₄	40	40
AR2	ZnO	5	5
Couche blocage OB	NiCr	0,5	0,5
Couche fonctionnelle	Ag	10	10
Couche blocage UB	NiCr	-	-
Revêtement antireflet	ZnO	5	5
AR1	TiO ₂	30	30
Substrat (mm)	Verre	2	2
Prétraitement thermique	-	Non	Oui
Figures	-	3	4

Le procédé d'obtention de ces vitrages comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces est le suivant :

- 10 - on dépose la couche de TiO₂ (30nm), puis
- on soumet éventuellement la couche à un prétraitement thermique, puis
- on dépose le reste de l'empilement, puis
- on soumet le substrat revêtu de l'empilement complet à un traitement thermique à une température T_{max} supérieure à 400 °C.

- 15 Le vitrage comparatif comprend l'empilement D comp., c'est-à-dire un empilement comprenant une couche d'oxyde de titane sous la couche d'argent n'ayant pas été soumise à un prétraitement thermique avant dépôt de la couche d'argent et traitement thermique. Le vitrage de l'invention comprend l'empilement D Inv., c'est-à-dire un empilement comprenant une couche d'oxyde de titane sous la couche d'argent
- 20 soumise à un prétraitement thermique par recuit laser à 980 nm avant dépôt de la

couche d'argent. Le traitement thermique correspond à un recuit à 620 °C pendant 10 minutes.

5 I. Analyse par microscopie

Les couches diélectriques susceptibles de générer des défauts de type trou peuvent être identifiées grâce à une analyse par microscopie. Pour cela, on dépose sur un substrat un empilement comprenant une couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou au contact ou à proximité d'une couche d'argent. On soumet l'ensemble à un traitement thermique. L'observation des images permettent d'identifier si des défauts sont générés. Le cas échéant, si ces défauts sont de type trou.

Les figures 1, 2.a et 2.b sont des images de vitrage comprenant un empilement comprenant une couche susceptible de générer des défauts de type trou soumis à un traitement thermique dans un four Naber simulant une trempe avec un recuit à 620 °C pendant 10 minutes. Le substrat est selon l'art antérieur, c'est à dire obtenu selon un procédé ne comportant l'étape de prétraitement thermique avant dépôt de la couche d'argent.

La figure 1 montre des tâches noires de forme dendritique correspondant aux zones sans argent, c'est-à-dire aux défauts de type trou obtenus après trempe.

La figure 2.a est une image en coupe prise au microscope en transmission d'un défaut de type trou. La figure 2.b est une image prise au microscope électronique à balayage qui localise par le trait blanc la coupe de la figure 2.a. Sur cette image, on distingue le substrat en verre 1, le revêtement antireflet 2 comprenant plusieurs couches diélectriques situé en-dessous de la couche d'argent, la couche d'argent 3, le revêtement antireflet 4 situé au-dessus de la couche d'argent et une couche protectrice 5.

Les figures 3 et 4 sont des images au microscope électronique à balayage :

- d'un vitrage comprenant un empilement D comp. correspondant à un empilement comprenant une couche d'argent située au-dessus d'un revêtement antireflet comportant une couche d'oxyde de titane non prétraitée, l'empilement complet a subi un traitement thermique à 620 °C pendant 10 min (figure 3),
- d'un vitrage comprenant un empilement D Inv. correspondant à un empilement comprenant une couche d'argent située au-dessus d'un revêtement antireflet

comportant une couche d'oxyde de titane prétraitée avant dépôt de la couche d'argent, l'empilement complet a subi un traitement thermique à 620 °C pendant 10 min (figure 4).

On observe de nombreux trous dendritiques sur la figure 3.

5 Sur la figure 4, l'absence de tache noire montre l'absence de défaut de type trou. Les quelques taches blanches correspondent à des défauts de type dôme. Ces défauts ne correspondant pas à un démouillage de la couche d'argent. On note que la quantité de défauts, et donc le flou, est réduite grâce au prétraitement thermique selon le procédé de l'invention.

10 La présence de défauts après traitement thermique peut être quantifiée en mesurant la proportion de surface comprenant des défauts sur les vitrages traités thermiquement. La mesure consiste à déterminer le pourcentage de surface occupé par les trous.

15 Le tableau ci-dessus récapitule les images prises au microscope optique des différents vitrages ainsi que l'aire occupée par lesdits défauts.

Figure	Vitrage	Aire des défauts
Figure 3	D Comp.	8 % de défaut de type trou 0 % de défaut de type dôme
Figure 4	D Inv.	1,3 % de défaut de type trou 0,1 % de défaut de type dôme

La solution de l'invention permet donc une diminution du flou significative.

20 On observe une nette diminution du nombre de défaut de type trou et donc du flou après traitement thermique à température élevée.

REVENDECATIONS

1. Procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent située au-dessus d'au moins un revêtement antireflet,
- 5 le substrat transparent revêtu de l'empilement est destiné à subir un traitement thermique à une température T_{max} supérieure à 400 °C,
- le revêtement antireflet comporte au moins une couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou,
- 10 le procédé comporte la séquence d'étapes suivantes :
- on dépose le revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou sur le substrat transparent, puis
 - on soumet la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou à un prétraitement thermique, puis
 - 15 - on dépose ladite au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent.
2. Procédé selon la revendication 1, tel que le substrat est en verre, notamment silico-sodo-calcique.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, tel que la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou est choisie parmi les couches à
- 20 base d'oxyde de titane, d'oxyde de niobium et d'oxyde d'étain.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, tel que l'empilement comporte au moins deux revêtements antireflets, chaque revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements antireflets, ledit procédé
- 25 comporte l'étape selon laquelle on dépose un revêtement antireflet au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, tel que le substrat revêtu de l'empilement subi un traitement thermique à une température T_{max} supérieure à 450 °C, de préférence 500 °C.
- 30 6. Procédé selon la revendication précédente, tel que le traitement thermique est un recuit, un bombage et/ou une trempe.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, tel que la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou est déposée par pulvérisation cathodique.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel le prétraitement thermique est réalisé en apportant une énergie susceptible de porter chaque point de la couche à une température supérieure ou égale à 300°C, de préférence supérieure à 400 °C.

5 9. Procédé selon la revendication précédente, tel que le prétraitement thermique est réalisé en apportant une énergie susceptible de porter chaque point de la couche à une température supérieure ou égale à 300°C pour une durée inférieure ou égale à 1 seconde, voire 0,5 seconde.

10 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que le prétraitement thermique est réalisé à l'aide d'un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise dans un domaine allant de 500 à 2000 nm, notamment de 700 à 1100 nm, voire de 800 à 1000 nm.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou a une épaisseur supérieure à 5 nm, de préférence comprise entre 8 et 20 nm.

15 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou est séparée de la couche fonctionnelle par une ou plusieurs couches, l'épaisseur de toutes les couches interposées entre la couche susceptible de générer des défauts de type trou et la couche fonctionnelle est d'au plus 20 nm, de préférence d'au plus 15 nm.

20 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou du revêtement antireflet est séparée de la couche fonctionnelle par une ou plusieurs couches, l'épaisseur de toutes les couches interposées entre la couche susceptible de générer des défauts de type trou et la couche fonctionnelle est d'au moins 6 nm, de préférence d'au moins 7,5 nm.

25 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou est choisie parmi une couche diélectrique présentant un saut de contrainte se produisant dans une plage de température inférieure à la température Tmax du traitement thermique et correspondant à une variation des valeurs de contrainte supérieure à 0,1 GPa pour une variation de température de moins
30 de 50 °C.

15. Procédé selon la revendication 14, tel que le prétraitement thermique est réalisé en apportant une énergie susceptible de porter chaque point de ladite couche une température supérieure ou égale à une température située dans la plage de température dans laquelle se produit le saut de contrainte.

1/2

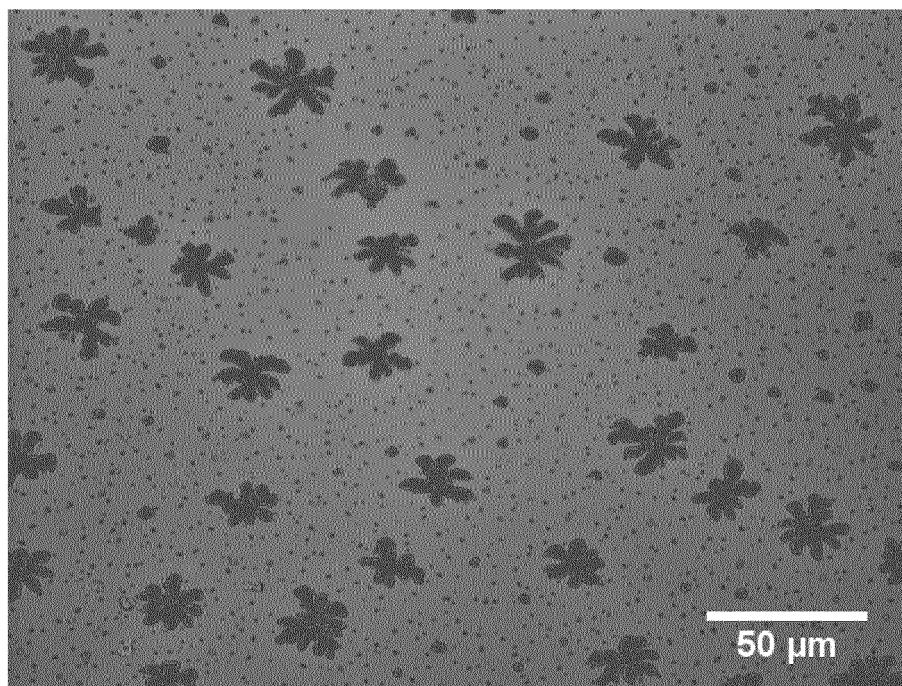


Figure 1

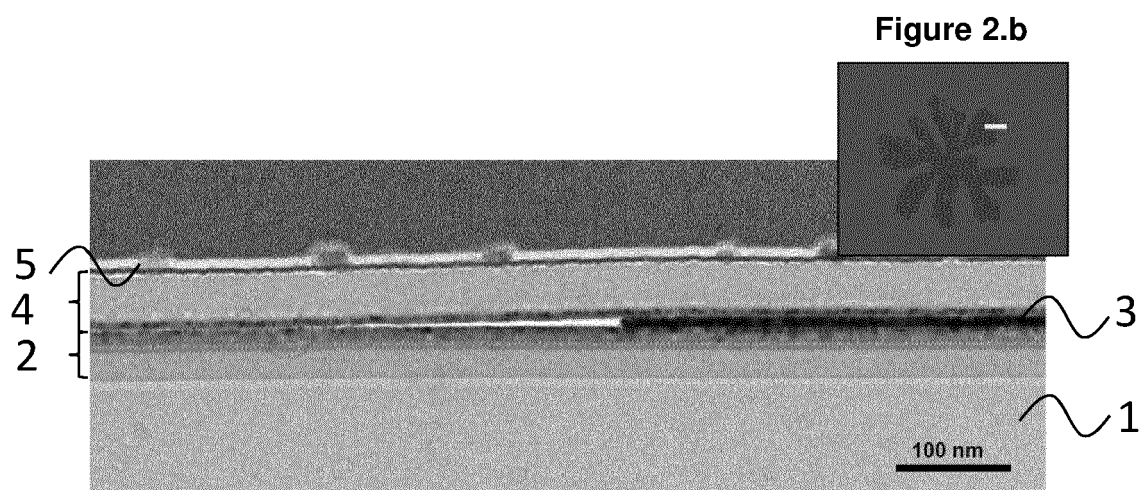


Figure 2.a

2/2

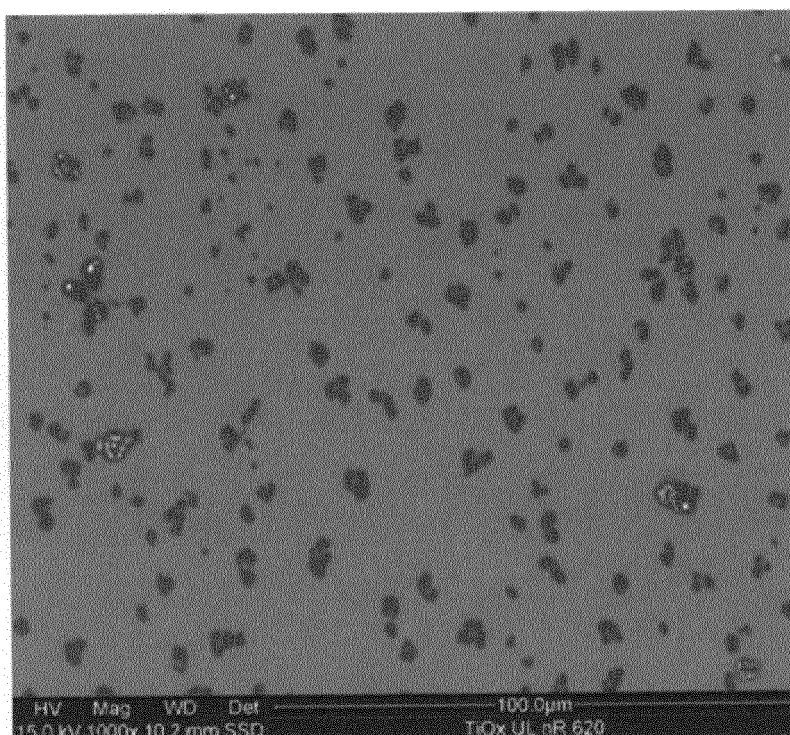


Figure 3

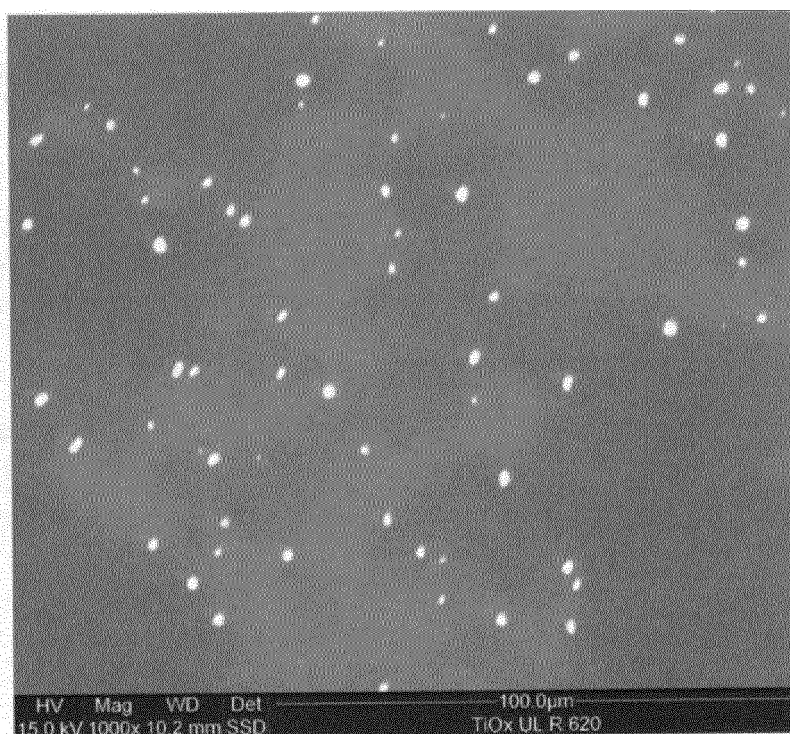


Figure 4



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 800177
FR 1454870

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	WO 2012/038718 A2 (PILKINGTON GROUP LTD [GB]; RIDEALGH JOHN ANDREW [GB]; BUCKETT JOHN [GB] 29 mars 2012 (2012-03-29) * revendications 1,3-5,11 * * Les exemples; page 9 *	1-15	C03C17/36
A	WO 2009/001143 A1 (PILKINGTON GROUP LTD [GB]; UNQUERA JAVIER [GB]; RIDEALGH JOHN ANDREW [] 31 décembre 2008 (2008-12-31) * page 1, ligne 13 - ligne 26 *	1-15	
A	WO 03/048060 A2 (GUARDIAN INDUSTRIES [US]) 12 juin 2003 (2003-06-12) * Les exemples *	1-15	
A	US 2009/214889 A1 (GLENN DARIN [US] ET AL) 27 août 2009 (2009-08-27) * alinéa [0001] - alinéa [0018] *	1-15	
A	US 2003/175529 A1 (STACHOWIAK GRZEGORZ [US]) 18 septembre 2003 (2003-09-18) * Les exemples *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C03C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 mars 2015		Saldamli, Saltuk	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <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 & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1454870 FA 800177

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-03-2015**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 2012038718	A2	29-03-2012	AUCUN			

WO 2009001143	A1	31-12-2008	EP	2173677	A1	14-04-2010
			US	2010136365	A1	03-06-2010
			WO	2009001143	A1	31-12-2008

WO 03048060	A2	12-06-2003	AU	2002359462	A1	17-06-2003
			CA	2466712	A1	12-06-2003
			EP	1463689	A1	06-10-2004
			EP	2246314	A1	03-11-2010
			ES	2349768	T3	11-01-2011
			ES	2432022	T3	29-11-2013
			PL	203097	B1	31-08-2009
			US	6586102	B1	01-07-2003
			WO	03048060	A2	12-06-2003

US 2009214889	A1	27-08-2009	CA	2366406	A1	04-03-2003
			US	2003049464	A1	13-03-2003
			US	2003148115	A1	07-08-2003
			US	2006147727	A1	06-07-2006
			US	2007207327	A1	06-09-2007
			US	2009214889	A1	27-08-2009
			US	2012321867	A1	20-12-2012

US 2003175529	A1	18-09-2003	AU	2002367150	A1	15-07-2003
			CA	2467332	A1	10-07-2003
			EP	1458655	A1	22-09-2004
			EP	2256095	A2	01-12-2010
			PL	204049	B1	31-12-2009
			US	2003175529	A1	18-09-2003
			WO	03055818	A1	10-07-2003
