

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 29.05.15.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.12.16 Bulletin 16/48.

(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 :

☐ Demande(s) d'extension :

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

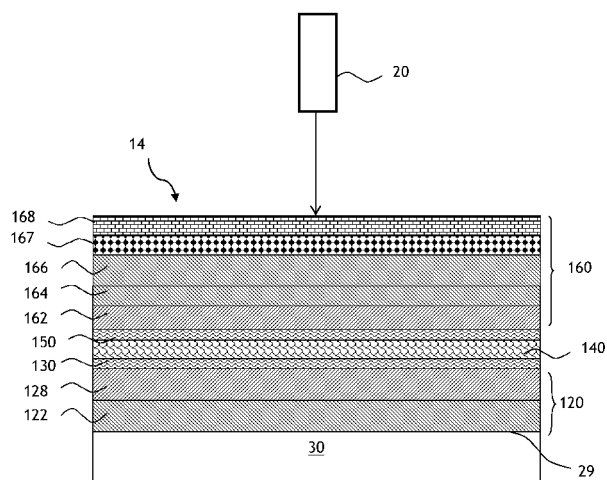
(72) Inventeur(s) : COHIN YANN, MERCADIER NICO-
LAS et GEORGES BENOIT.

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

(74) Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.

(54) SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES A COUCHE TERMINALE METALLIQUE
ET A COUCHE PRETERMINALE OXYDEE.

(57) L'invention se rapporte à un substrat (30) revêtu sur
une face (29) d'un empilement de couches minces (14)
comportant au moins une couche fonctionnelle métallique
(140), ledit empilement comportant d'une part une couche
terminale (168) qui est la couche de l'empilement qui est la
plus éloignée de ladite face (29), qui comporte au moins un
métal M₂, ledit métal étant un réducteur dans un couple
oxyde/métal présentant un potentiel d'oxydoréduction γ_2 et
ladite couche terminale (168) étant à l'état métallique et
d'autre part une couche pré-terminale (167) qui est la
couche de l'empilement située juste sous et au contact de
ladite couche terminale (168) en direction de ladite face
(29), qui comporte au moins un métal M₁, ledit métal étant
un oxydant dans un couple oxyde/métal présentant un po-
tentiel d'oxydoréduction γ_1 et ladite couche pré-terminale
(167) étant à l'état au moins partiellement oxydée, caracté-
risé en ce que ledit potentiel d'oxydoréduction γ_1 est supé-
rieur audit potentiel d'oxydoréduction γ_2 .



**SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES A
COUCHE TERMINALE METALLIQUE ET A COUCHE PRETERMINALE OXYDEE**

5 L'invention concerne un substrat revêtu sur une face d'un empilement de couches minces à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire comportant au moins une couche fonctionnelle métallique, en particulier à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent et au moins deux revêtements antireflet, lesdits revêtements
10 comportant chacun au moins une couche diélectrique, ladite couche fonctionnelle étant disposée entre les deux revêtements antireflet, ledit empilement comportant en outre une couche terminale qui est la couche de l'empilement qui est la plus éloignée de ladite face.

Dans ce type d'empilement, la couche fonctionnelle se trouve ainsi
15 disposée entre deux revêtements antireflet comportant chacun en général plusieurs couches qui sont chacune en un matériau diélectrique du type nitrure, et notamment nitrure de silicium ou d'aluminium, ou oxyde. Du point de vu optique, le but de ces revêtements qui encadrent la ou chaque couche fonctionnelle métallique est « d'antirefléter » cette couche fonctionnelle
20 métallique.

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

30 L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation d'une couche terminale de l'empilement, celle la plus éloignée de la face du substrat sur laquelle est déposée l'empilement et la mise en œuvre d'un traitement de l'empilement de couches minces complet à l'aide d'une source produisant un rayonnement et notamment un rayonnement infrarouge.

Il est connu, en particulier de la demande internationale de brevet N° WO 2010/142926 de prévoir une couche absorbante en couche terminale d'un empilement et d'appliquer un traitement après le dépôt d'un empilement pour diminuer l'émissivité, ou améliorer les propriétés optiques, d'un empilement bas-émissif. L'utilisation d'une couche terminale métallique permet d'accroître l'absorption et de diminuer la puissance nécessaire au traitement. Comme la couche terminale s'oxyde lors du traitement et devient transparente, les caractéristiques optiques de l'empilement après traitement sont intéressantes (une transmission lumineuse élevée peut notamment être obtenue).

Toutefois cette solution n'est pas complètement satisfaisante pour certaines applications en raison de l'inhomogénéité des sources utilisées pour le traitement et/ou des imperfections du système de convoyage, dont la vitesse n'est jamais absolument constante.

Cela se traduit par des inhomogénéités optiques perceptibles à l'œil (variations de transmission/réflexion lumineuse et de couleurs d'un point à un à un autre).

Le but de l'invention est de parvenir à remédier aux inconvénients de l'art antérieur, en mettant au point un nouveau type d'empilement de couches à une ou plusieurs couches fonctionnelles, empilement qui présente, après traitement, une faible résistance par carré (et donc une faible émissivité), une transmission lumineuse élevée, ainsi qu'une homogénéité d'aspect, tant en transmission qu'en réflexion.

Un autre but important est de permettre de réaliser le traitement plus vite, et ainsi de diminuer son coût.

L'invention a ainsi pour objet, dans son acception la plus large, un substrat revêtu sur une face d'un empilement de couches minces à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire comportant au moins une couche fonctionnelle métallique, en particulier à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent et au moins deux revêtements antireflet, lesdits revêtements comportant chacun au moins une couche diélectrique, ladite couche fonctionnelle étant disposée entre les deux

revêtements antireflet, ledit empilement comportant d'une part une couche terminale qui est la couche de l'empilement qui est la plus éloignée de ladite face, qui comporte au moins un métal M_2 , ledit métal étant un réducteur dans un couple oxyde/métal présentant un potentiel d'oxydoréduction γ_2 et ladite
5 couche terminale étant à l'état métallique et d'autre part une couche pré-terminale qui est la couche de l'empilement située juste sous et au contact de ladite couche terminale en direction de ladite face, qui comporte au moins un métal M_1 , ledit métal étant un réducteur dans un couple oxyde/métal présentant un potentiel d'oxydoréduction γ_1 et ladite couche pré-terminale
10 étant à l'état au moins partiellement oxydée.

Selon l'invention, ledit potentiel d'oxydoréduction γ_1 est supérieur audit potentiel d'oxydoréduction γ_2 , lesdits potentiels d'oxydoréduction étant mesurés par une électrode normale à hydrogène.

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

Par « couche absorbante » au sens de la présente invention, il faut comprendre que la couche est un matériau présentant un coefficient k moyen, sur toute la plage de longueur d'onde du visible (de 380 nm à 780 nm), supérieur à 0,5 et présentant une résistivité électrique à l'état massif
25 (telle que connue dans la littérature) supérieure à $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$.

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

30 Par « couche métallique » au sens de la présente invention, il faut comprendre que la couche est absorbante comme indiquée ci-avant et qu'elle ne comporte pas d'atome d'oxygène, ni d'atome d'azote.

Le « potentiel d'oxydoréduction » est la tension obtenue avec l'électrode standard à hydrogène ; c'est le potentiel généralement indiqué dans les ouvrages de référence.

L'empilement selon l'invention comporte ainsi une dernière couche, appelée « couche terminale » (ou « overcoat » en anglais), c'est-à-dire une couche déposée à l'état métallique, à partir d'une cible métallique et dans une atmosphère ne comportant ni oxygène, ni azote, introduit volontairement. Cette couche se retrouve oxydée pour l'essentiel stœchiométriquement dans l'empilement après le traitement à l'aide d'une source produisant un rayonnement et notamment un rayonnement infrarouge.

Ladite couche pré-terminale, à l'état au moins partiellement oxydée par rapport à sa stœchiométrie stable connue agit comme une couche donneuse d'oxygène pour la couche immédiatement au-dessus (à l'opposé du substrat).

Ladite couche pré-terminale peut-être à l'état oxydé, selon sa stœchiométrie stable connue, voire peut-être à l'état sur-oxydé par rapport à sa stœchiométrie stable connue.

Ladite couche terminale métallique présente, de préférence, une épaisseur comprise entre 0,5 nm et 5,0 nm, voire entre 1,0 nm et 4,0 nm. Cette épaisseur relativement faible permet d'obtenir une oxydation complète de la couche terminale lors du traitement et ainsi une transmission lumineuse relativement élevée.

Ladite couche terminale est choisie pour présenter une absorption élevée à la longueur d'onde λ de la source produisant un rayonnement lors du traitement. Par exemple, la partie imaginaire de l'indice d'un métal de la couche terminale $k(\lambda)$ vérifie : $k(\lambda) > 3$ (ex : Ti à 980 nm), voire $k(\lambda) > 4$ (ex : Zn à 980 nm), voire $k(\lambda) > 7$ (ex : Sn, In à 980 nm).

Ladite couche pré-terminale présente, de préférence, une épaisseur comprise entre 5,0 et 20,0 nm, voire entre 10,0 nm et 15,0 nm. Cette épaisseur relativement moyenne permet de réaliser un réservoir d'oxygène efficace sans influencer trop fortement l'apparence optique de l'empilement.

Dans une variante particulière, ladite couche terminale métallique est en titane ou est un mélange de zinc et d'étain Sn_iZn_j avec une teneur

- 5 -

atomique en étain de $0,1 \leq i \leq 0,5$ et $i + j = 1$; voire $0,15 \leq i \leq 0,45$ et $i + j = 1$.

Dans une variante particulière, ladite couche pré-terminale est un oxyde d'étain ou un oxyde d'un mélange d'éléments métalliques comprenant de l'étain et comprenant en outre de préférence du zinc.

Dans cette variante particulière, ladite couche pré-terminale est, de préférence, un oxyde d'un mélange de zinc et d'étain Sn_xZn_y avec une teneur atomique en étain de $0,3 \leq x < 1,0$ et $x + y = 1$; voire $0,5 < x < 1,0$ et $x + y = 1$.

De préférence, lorsque ladite couche terminale métallique et ladite couche pré-terminale comportent toutes les deux de l'étain et du zinc, la proportion atomique d'étain sur zinc est différente et ladite couche pré-terminale est plus riche en étain que ladite couche terminale métallique ; toutefois, lorsque ladite couche terminale métallique et ladite couche pré-terminale comportent toutes les deux de l'étain et du zinc, la proportion atomique d'étain sur zinc peut être identique pour les deux couches.

Dans une version particulière de l'invention, ladite couche pré-terminale est située directement sur une couche diélectrique à base de nitrure de silicium ; cette couche diélectrique à base de nitrure de silicium ne comportant de préférence pas d'oxygène. Cette couche diélectrique à base de nitrure de silicium présente de préférence une épaisseur physique comprise entre 5,0 et 50,0 nm, voire entre 8,0 et 20,0 nm ; cette couche étant de préférence en nitrure de silicium Si_3N_4 dopé à l'aluminium.

Cette couche diélectrique à base de nitrure de silicium est une couche barrière qui empêche la pénétration d'oxygène venant de l'atmosphère en direction du substrat ; comme la couche fonctionnelle métallique est située entre cette couche barrière et le substrat, elle empêche la pénétration d'oxygène venant de l'atmosphère en direction de la couche fonctionnelle métallique.

En outre, il est supposé qu'une telle couche diélectrique à base de nitrure de silicium juste sous la couche pré-terminale en direction du substrat empêche l'oxygène de cette couche pré-terminale de migrer en direction du substrat lors du traitement et donc favorise la migration de l'oxygène de

cette couche pré-terminale en direction opposée, c'est-à-dire en direction de la couche terminale.

Une couche diélectrique à base de nitrure de silicium est difficile à déposer car le silicium est difficile à pulvériser du fait de sa faible conductivité. La présence de la couche pré-terminale permet en outre de déposer une couche diélectrique à base de nitrure de silicium d'une épaisseur plus faible qu'habituellement.

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

L'invention concerne en outre un procédé d'obtention d'un substrat revêtu sur une face d'un empilement de couches minces à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire comportant au moins une couche fonctionnelle métallique, en particulier à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent et deux revêtements antireflet, comprenant les étapes suivantes, dans l'ordre :

- le dépôt sur une face dudit substrat d'un empilement de couches minces à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire comportant au moins une couche fonctionnelle métallique, en particulier à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent et au moins deux revêtements antireflet, selon l'invention,

- le traitement dudit empilement de couches minces à l'aide d'une source produisant un rayonnement et notamment un rayonnement infrarouge, ladite couche terminale étant au moins partiellement oxydée après ledit traitement.

Grâce à la couche pré-terminale, il est possible que ledit traitement soit opéré dans une atmosphère ne comprenant pas d'oxygène.

Il est possible en outre de prévoir un vitrage multiple comportant au moins deux substrats qui sont maintenus ensemble par une structure de châssis, ledit vitrage réalisant une séparation entre un espace extérieur et un espace intérieur, dans lequel au moins une lame de gaz intercalaire est
5 disposée entre les deux substrats, un substrat étant selon l'invention.

De préférence, un seul substrat du vitrage multiple comportant au moins deux substrats ou du vitrage multiple comportant au moins trois substrats est revêtu sur une face intérieure en contact avec la lame de gaz intercalaire
10 d'un empilement de couches minces à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire.

Le vitrage incorpore alors au moins le substrat porteur de l'empilement selon l'invention, éventuellement associé à au moins un autre substrat.

Il est possible aussi que dans un vitrage multiple comportant trois
15 substrats deux substrats soient revêtus chacun sur une face intérieure en contact avec la lame de gaz intercalaire d'un empilement de couches minces à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire selon l'invention.

Chaque substrat peut être clair ou coloré. Un des substrats au moins
20 notamment peut être en verre coloré dans la masse. Le choix du type de coloration va dépendre du niveau de transmission lumineuse et/ou de l'aspect colorimétrique recherchés pour le vitrage une fois sa fabrication achevée.

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

30

Avantageusement, la présente invention permet ainsi de réaliser un empilement de couches minces à une ou plusieurs couches fonctionnelles présentant une basse émissivité (notamment $\leq 1\%$) et un haut facteur solaire qui présente un aspect optique homogène en transmission et en réflexion

- 8 -

après traitement de l'empilement à l'aide d'une source produisant un rayonnement et notamment un rayonnement infrarouge.

Pour les plages d'épaisseurs indiquées dans le présent document, les bornes haute et basse de ces plages sont incluses dans ces plages.

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

- en figure 1, un empilement monocouche fonctionnelle selon l'invention, la couche fonctionnelle étant déposée directement sur un revêtement de sous-blocage et directement sous un revêtement de sur-blocage, l'empilement étant illustré pendant le traitement à l'aide d'une source produisant un rayonnement ;

- en figure 2, une solution de double vitrage incorporant un empilement monocouche fonctionnelle ; et

- en figure 3, l'absorption lumineuse A_L , en pourcent, des trois série d'exemples, 1', 4' et 5', en fonction de la vitesse v de traitement, en mètres par minute.

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

La figure 1 illustre une structure d'un empilement monocouche fonctionnelle selon l'invention déposé sur une face d'un substrat verrier, transparent, dans laquelle la couche fonctionnelle unique, en particulier à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, est disposée entre deux revêtements antireflet, le revêtement antireflet sous-jacent situé en dessous de la couche fonctionnelle en direction du substrat et le revêtement antireflet sus-jacent disposé au-dessus de la couche fonctionnelle à l'opposé du substrat.

Ces deux revêtements antireflet, comportent chacun au moins une couche diélectrique.

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

Les couches de sous et/ou sur-blocage, bien que déposées sous forme métalliques et présentées comme étant des couches métalliques, sont parfois dans la pratique des couches oxydées car une de leurs fonctions (en
10 particulier pour la couche de sur-blocage) est de s'oxyder au cours du dépôt de l'empilement afin de protéger la couche fonctionnelle.

Le revêtement antireflet 160 situé au-dessus de la couche fonctionnelle métallique (ou qui serait situé au-dessus de la couche fonctionnelle métallique la plus éloignée du substrat s'il y avait plusieurs couches
15 fonctionnelles métalliques) se termine par une couche terminale 168, qui est la couche de l'empilement qui est la plus éloignée de la face 29.

Une couche pré-terminale 167 est en outre prévue juste sous cette couche terminale 168, en direction de la face 29, cette couche pré-terminale 167 étant en contact avec la couche terminale située dessus.

20

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

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

L'empilement peut être positionné en face 3 (sur la feuille la plus à l'intérieur du bâtiment en considérant le sens incident de la lumière solaire entrant dans le bâtiment et sur sa face tournée vers la lame de gaz).
30

La figure 2 illustre ce positionnement (le sens incident de la lumière solaire entrant dans le bâtiment étant illustré par la double flèche) en face 3 d'un empilement de couches minces 14 positionné sur une face intérieure 29

du substrat 30 en contact avec la lame de gaz intercalaire 15, l'autre face 31 du substrat 30 étant en contact avec l'espace intérieur IS.

Toutefois, il peut aussi être envisagé que dans cette structure de double vitrage, l'un des substrats présente une structure feuilletée.

5

Six exemples ont été réalisés sur la base de la structure d'empilement illustrée en figure 1 et ont été numérotés de 1 à 6.

Pour ces exemples 1 à 6, le revêtement antireflet 120, comporte deux couches diélectriques 122, 128, la couche diélectrique 122, au contact de la face 29 est une couche à haut indice de réfraction et elle est en contact avec une couche diélectrique de mouillage 128 disposée juste sous la couche fonctionnelle métallique 140.

Dans les exemples 1 à 6, il n'y a pas de revêtement de sous-blocage 130.

La couche diélectrique 122 à haut indice de réfraction est à base d'oxyde de titane ; Elle présente un indice de réfraction compris entre 2,3 et 2,7, et qui est ici précisément de 2,46.

Pour ces exemples 1 à 6, la couche diélectrique 128 est appelée « couche de mouillage » car elle permet d'améliorer la cristallisation de la couche fonctionnelle métallique 140 qui est ici en argent, ce qui améliore sa conductivité. Cette couche diélectrique 128 est en oxyde de zinc ZnO (déposé à partir d'une cible céramique constituée de 50 % atomique de zinc et 50 % atomique d'oxygène).

Le revêtement antireflet sus-jacent 160 comprend une couche diélectrique 162 en oxyde de zinc (déposé à partir d'une cible céramique constituée de 50 % atomique de zinc dopé et 50 % atomique d'oxygène), puis une couche diélectrique 164 à haut indice, dans le même matériau que la couche diélectrique 122.

La couche diélectrique suivante, 166, est en nitrure de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:Al}$ et est déposée à partir d'une cible métallique en Si dopée à 8 % en masse d'aluminium.

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

Couche	Cible employée	Pression de dépôt	Gaz
Si ₃ N ₄ :Al	Si:Al à 92:8 % wt	1,5.10 ⁻³ mbar	Ar /(Ar + N ₂) à 45 %
TiO ₂	TiO ₂	2.10 ⁻³ mbar	Ar /(Ar + O ₂) à 90 %
Ti	Ti	7.10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %
ZnO	Zn:O à 50:50 % atomique	2.10 ⁻³ mbar	Ar /(Ar + O ₂) à 90 %
SnO ₂	Sn	2.10 ⁻³ mbar	Ar /(Ar + O ₂) à 90 %
Sn _i Zn _j	Sn:Zn à 19:81 % atomique	7.10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %
Sn _x Zn _y O _z	Sn:Zn à 45:55 % atomique	2.10 ⁻³ mbar	Ar /(Ar + O ₂) à 90 %
Ag	Ag	2.10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %

Les couches déposées peuvent ainsi être classées en quatre catégories :

- i- couches en matériau antireflet/diélectrique, présentant un rapport n/k sur toute la plage de longueur d'onde du visible supérieur en 5 :
5 Si₃N₄, TiO₂, ZnO, SnO₂, Sn_xZn_yO_z
- ii- couche métallique en matériau absorbant, présentant un coefficient k moyen, sur toute la plage de longueur d'onde du visible, supérieur à 0,5 et une résistivité électrique à l'état massif qui est supérieure à 10⁻⁶ Ω.cm : Sn_iZn_j, Ti
- 10 iii- couches fonctionnelles métalliques en matériau à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire : Ag
- iv- couches de sous-blocage et de sur-blocage destinées à protéger la couche fonctionnelle contre une modification de sa nature lors du dépôt de l'empilement ; leur influence sur les propriétés optiques et énergétiques est
15 en général ignorée.

Il a été constaté que l'argent présente un rapport $0 < n/k < 5$ sur toute la plage de longueur d'onde du visible, mais sa résistivité électrique à l'état massif est inférieure à 10⁻⁶ Ω.cm.

20 Dans tous les exemples ci-après l'empilement de couches minces est déposé sur un substrat en verre sodo-calcique clair d'une épaisseur de 4 mm de la marque Planiclear, distribué par la société SAINT-GOBAIN.

Pour ces substrats,

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

- A_L indique l'absorption lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 ;

- I_T indique les inhomogénéités optiques en transmission ; il s'agit d'une note de 1, 2, 3 ou 4, attribuée par un opérateur : la note 1 lorsqu'aucune inhomogénéité n'est perceptible à l'œil, la note 2 lorsque des inhomogénéités localisées, limitées à certaines zones de l'échantillon, sont perceptibles à l'œil sous éclairage diffus intense (> 800 lux), la note 3 lorsque des inhomogénéités localisées et limitées à certaines zones de l'échantillon sont perceptibles à l'œil sous éclairage standard (< 500 lux) et la note 4 lorsque des inhomogénéités étendues à toute la surface de l'échantillon sont perceptibles à l'œil sous éclairage standard (< 500 lux).

- I_R indique les inhomogénéités optiques en réflexion ; il s'agit d'une note de 1, 2, 3 ou 4, attribuée par un opérateur : la note 1 lorsqu'aucune inhomogénéité n'est perceptible à l'œil, la note 2 lorsque des inhomogénéités localisées, limitées à certaines zones de l'échantillon, sont perceptibles à l'œil sous éclairage diffus intense (> 800 lux), la note 3 lorsque des inhomogénéités localisées et limitées à certaines zones de l'échantillon sont perceptibles à l'œil sous éclairage standard (< 500 lux) et la note 4 lorsque des inhomogénéités étendues à toute la surface de l'échantillon sont perceptibles à l'œil sous éclairage standard (< 500 lux).

Tous ces exemples permettent d'atteindre une faible émissivité, de l'ordre de 1 % et un haut facteur g , de l'ordre de 60 %.

Le tableau 1 ci-après illustre les épaisseurs géométriques ou physiques (et non pas les épaisseurs optiques) en nanomètres, en référence à la figure 1, de chacune des couches des exemples 1 à 6 :

Couche	Matériau	Ex. 1, 3	Ex. 2, 4-6
168		variable	variable
167		variable	variable
166	$\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Al}$	25	15
164	TiO_2	12	12
162	ZnO	1	4
150	Ti	0,4	0,4
140	Ag	13,5	13,5
128	ZnO	4	4
122	TiO_2	24	24

Tableau 1

Le tableau 2 ci-après présente les matériaux testés pour les couches terminales 168 et éventuellement les couches pré-terminales 167 des exemples 1 à 6, ainsi que leurs épaisseurs respectives (en nm) :

Couche	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
168	Sn_iZn_j	Sn_iZn_j	Ti	Sn_iZn_j	Sn_iZn_j	Ti
Epaisseur	4,5	4,5	3	4,5	4,5	3
167	-	TiO_2	-	$\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$	SnO_2	$\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$
Epaisseur		15		15	15	15

Tableau 2

Il est rappelé que les potentiels d'oxydoréduction mesurés par une électrode normale à hydrogène :

- pour le couple Ti/TiO_2 : -1,63 V
- pour le couple Zn/ZnO : -0,76 V
- pour le couple Sn/SnO_2 : -0,13 V.

Pour les exemples 4 à 6, d'une part la couche terminale 168 à l'état métallique avant le traitement comporte au moins un métal M_2 (Zn, Ti) qui est un réducteur dans un couple oxyde/métal présentant un potentiel d'oxydoréduction γ_2 et d'autre part la couche pré-terminale 167 comporte au moins un métal M_1 (Sn) qui est un oxydant dans un couple oxyde/métal présentant un potentiel d'oxydoréduction γ_1 et le potentiel d'oxydoréduction γ_1 est ainsi supérieur au potentiel d'oxydoréduction γ_2 .

La couche pré-terminale 167 des exemples 4 et 6 est un oxyde d'un mélange de zinc et d'étain Sn_xZn_y avec une teneur atomique en étain de $0,3 \leq x \leq 1,0$ et $x + y = 1$; et précisément $x = 0,45$, $y = 0,55$.

La couche pré-terminale 167 de l'exemple 5 est un oxyde d'étain déposé sous sa forme stœchiométrique stable SnO_2 .

La couche pré-terminale 167 de l'exemple 2 est un oxyde de titane déposé sous sa forme stœchiométrique stable TiO_2 .

La couche terminale 168 des exemples 1, 2, 4 et 5 est une couche métallique constituée du zinc et de l'étain, en Sn_iZn_j avec une teneur atomique en étain de $0,1 \leq i \leq 0,5$ et $i + j = 1$; et précisément $i = 0,19$ et $j = 0,81$.

La couche terminale 168 des exemples 3 et 6 est une couche métallique constituée de titane.

Le tableau 3 ci-après résume les principales caractéristiques optiques et énergétiques de ces exemples 1 à 6, respectivement avant traitement (BT) et après traitement (AT) :

		A_l	R	I_T	I_R
Ex. 1	BT	41,6	2,62		
	AT	16,5	2,06	3	2
Ex. 2	BT	41,0	2,61		
	AT	16,0	2,05	3	3
Ex. 3	BT	28,3	2,68		
	AT	18,3	2,17	2	2
Ex. 4	BT	40,5	2,66		
	AT	6,4	2,06	1	1
Ex. 5	BT	34,0	2,65		
	AT	6,8	2,16	1	1
Ex. 6	BT	31,5	2,24		
	AT	12,3	2,14	1	1

Tableau 3

Pour les exemples 1 à 6, la présence de la couche terminale 168, métallique avant traitement, engendre une absorption A_l à 980 nm
5 relativement élevée (de l'ordre de 30 à 40 %), en raison de l'état métallique de ces couches terminales avant le traitement.

Le traitement consiste ici en un défilement du substrat 30 à une vitesse de 10 m/min sous une ligne laser 20 de 60 μm de large et de puissance 25 W/mm avec la ligne laser orientée perpendiculairement à la face 29 et en
10 direction de la couche terminale 168, c'est-à-dire en disposant la ligne laser (illustrée par la flèche noire droite) au-dessus de l'empilement et en orientant le laser en direction de l'empilement, comme visible en figure 1.

La diminution de résistance par carré au traitement des exemples 1 à 3 est de l'ordre de 20 %, ce qui est un bon résultat.

15 La diminution de résistance par carré au traitement de l'exemple 4 est excellente : 22,5% ; La diminution de résistance par carré au traitement des exemples 5 et 6 est un peu moins bonne (respectivement de 18,4 % et de 15,7

%), tout en étant satisfaisante ; l'émissivité obtenue après traitement est faible, comme recherché.

Après traitement et oxydation de la couche terminale 168, les exemples 1 à 3 présentent une absorption lumineuse A_l trop élevée (supérieure à 15 %) et ne sont optiquement pas suffisamment homogènes, tant en transmission qu'en réflexion, avec des valeurs de I_T et I_R égales ou supérieures à 2.

Après traitement et oxydation de la couche terminale 168, les exemples 4 et 5 présentent une absorption lumineuse A_l excellente (de l'ordre de 6,5 %) et sont optiquement très homogènes, tant en transmission qu'en réflexion, avec des valeurs de I_T et I_R égales à 1.

Après traitement et oxydation de la couche terminale 168, l'exemple 6 présente une absorption lumineuse A_l un petit peu élevée mais est optiquement très homogène, tant en transmission qu'en réflexion, avec des valeurs de I_T et I_R égales à 1.

D'une manière surprenante, en choisissant la couche pré-terminale selon l'invention, malgré la présence d'oxygène dans cette couche, la couche pré-terminale favorise la stabilité optique tant en transmission qu'en réflexion.

Sur la base des exemples 1, 4 et 5, une série d'essais a été réalisée en utilisant les mêmes empilements (mêmes matériaux de couches, même épaisseurs) que pour les exemples 1, 4 et 5 mais en les traitant à différentes vitesses de traitement v ; ces séries sont notées respectivement exemples 1', exemples 4' et exemples 5' en figure 3.

Cette figure 3 montre que l'absorption A_l après traitement est plus faible pour les exemples 4' et 5' avec une couche pré-terminale selon l'invention sous la couche terminale que pour les exemples 1' sans couche pré-terminale selon l'invention sous la couche terminale, quelle que soit la vitesse de traitement v .

En outre, la figure 3 montre qu'il est possible d'augmenter la vitesse de traitement de 20 % à 50 % pour les exemples 4' et 5', jusqu'à des valeurs d'environ 15 m/min, sans que cela n'influence réellement la faible absorption après traitement.

- 17 -

La présente invention peut aussi être utilisée pour un empilement de couches minces à plusieurs couches fonctionnelles. La couche terminale selon l'invention est la couche de l'empilement qui est la plus éloignée de la face du substrat sur laquelle est déposé l'empilement et la couche pré-terminale
5 est la couche située juste sous la couche terminale en direction de la face du substrat sur laquelle est déposé l'empilement de couches minces et au contact de la couche terminale.

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

REVENDECATIONS

1. Substrat (30) revêtu sur une face (29) d'un empilement de couches minces (14) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire comportant au moins une couche fonctionnelle
 5 métallique (140), en particulier à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent et au moins deux revêtements antireflet (120, 160), lesdits revêtements comportant chacun au moins une couche diélectrique (122, 164), ladite couche fonctionnelle (140) étant disposée entre les deux revêtements antireflet (120, 160), ledit empilement
 10 comportant d'une part une couche terminale (168) qui est la couche de l'empilement qui est la plus éloignée de ladite face (29), qui comporte au moins un métal M_2 , ledit métal étant un réducteur dans un couple oxyde/métal présentant un potentiel d'oxydoréduction γ_2 et ladite couche terminale (168) étant à l'état métallique et d'autre part une couche pré-
 15 terminale (167) qui est la couche de l'empilement située juste sous et au contact de ladite couche terminale (168) en direction de ladite face (29), qui comporte au moins un métal M_1 , ledit métal étant un réducteur dans un couple oxyde/métal présentant un potentiel d'oxydoréduction γ_1 et ladite couche pré-terminale (167) étant à l'état au moins partiellement oxydée,
 20 ***caractérisé en ce que*** ledit potentiel d'oxydoréduction γ_1 est supérieur audit potentiel d'oxydoréduction γ_2 , lesdits potentiels d'oxydoréduction étant mesurés par une électrode normale à hydrogène.

2. Substrat (30) selon la revendication 1, ***caractérisé en ce que*** ladite couche terminale (168) métallique présente une épaisseur comprise entre 0,5
 25 nm et 5,0 nm, voire entre 1,0 nm et 4,0 nm.

3. Substrat (30) selon la revendication 1 ou 2, ***caractérisé en ce que*** ladite couche pré-terminale (167) présente une épaisseur comprise entre 5,0 et 20,0 nm, voire entre 10,0 nm et 15,0 nm.

4. Substrat (30) selon une quelconque des revendications 1 à 3,
 30 ***caractérisé en ce que*** ladite couche terminale (168) métallique est en titane ou est un mélange de zinc et d'étain Sn_iZn_j avec une teneur atomique en étain de $0,1 \leq i \leq 0,5$ et $i + j = 1$; voire $0,15 \leq i \leq 0,45$ et $i + j = 1$.

5. Substrat (30) selon une quelconque des revendications 1 à 4, *caractérisé en ce que* ladite couche pré-terminale (167) est un oxyde d'étain ou un oxyde d'un mélange d'éléments métalliques comprenant l'étain et comprenant en outre de préférence du zinc.

5 6. Substrat (30) selon la revendication 5, *caractérisé en ce que* ladite couche pré-terminale (167) est un oxyde d'un mélange de zinc et d'étain Sn_xZn_y avec une teneur atomique en étain de $0,3 \leq x < 1,0$ et $x + y = 1$; voire $0,5 < x < 1,0$ et $x + y = 1$.

10 7. Substrat (30) selon une quelconque des revendications 1 à 6, *caractérisé en ce que* ladite couche pré-terminale (167) est située, en partant du substrat, sur une couche diélectrique à base de nitrure de silicium présente une épaisseur physique comprise entre 5,0 et 50,0 nm, voire entre 8,0 et 20,0 nm.

15 8. Vitrage multiple comportant au moins deux substrats (10, 30) qui sont maintenus ensemble par une structure de châssis (90), ledit vitrage réalisant une séparation entre un espace extérieur (ES) et un espace intérieur (IS), dans lequel au moins une lame de gaz intercalaire (15) est disposée entre les deux substrats, un substrat (30) étant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

20 9. Procédé d'obtention d'un substrat (30) revêtu sur une face (29) d'un empilement de couches minces (14) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire comportant au moins une couche fonctionnelle métallique (140), en particulier à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent et deux revêtements
25 antireflet (120, 160), comprenant les étapes suivantes, dans l'ordre :

- le dépôt sur une face (29) dudit substrat (30) d'un empilement de couches minces (14) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire comportant au moins une couche fonctionnelle métallique (140), en particulier à base d'argent ou d'alliage métallique
30 contenant de l'argent et au moins deux revêtements antireflet (120, 160), selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,

- 20 -

- le traitement dudit empilement de couches minces (14) à l'aide d'une source produisant un rayonnement et notamment un rayonnement infrarouge, ladite couche terminale (168) étant au moins partiellement oxydée après ledit traitement.

- 5 10. Procédé selon la revendication 9, *caractérisé en ce que* ledit traitement est opéré dans une atmosphère ne comprenant pas d'oxygène.

1 / 2

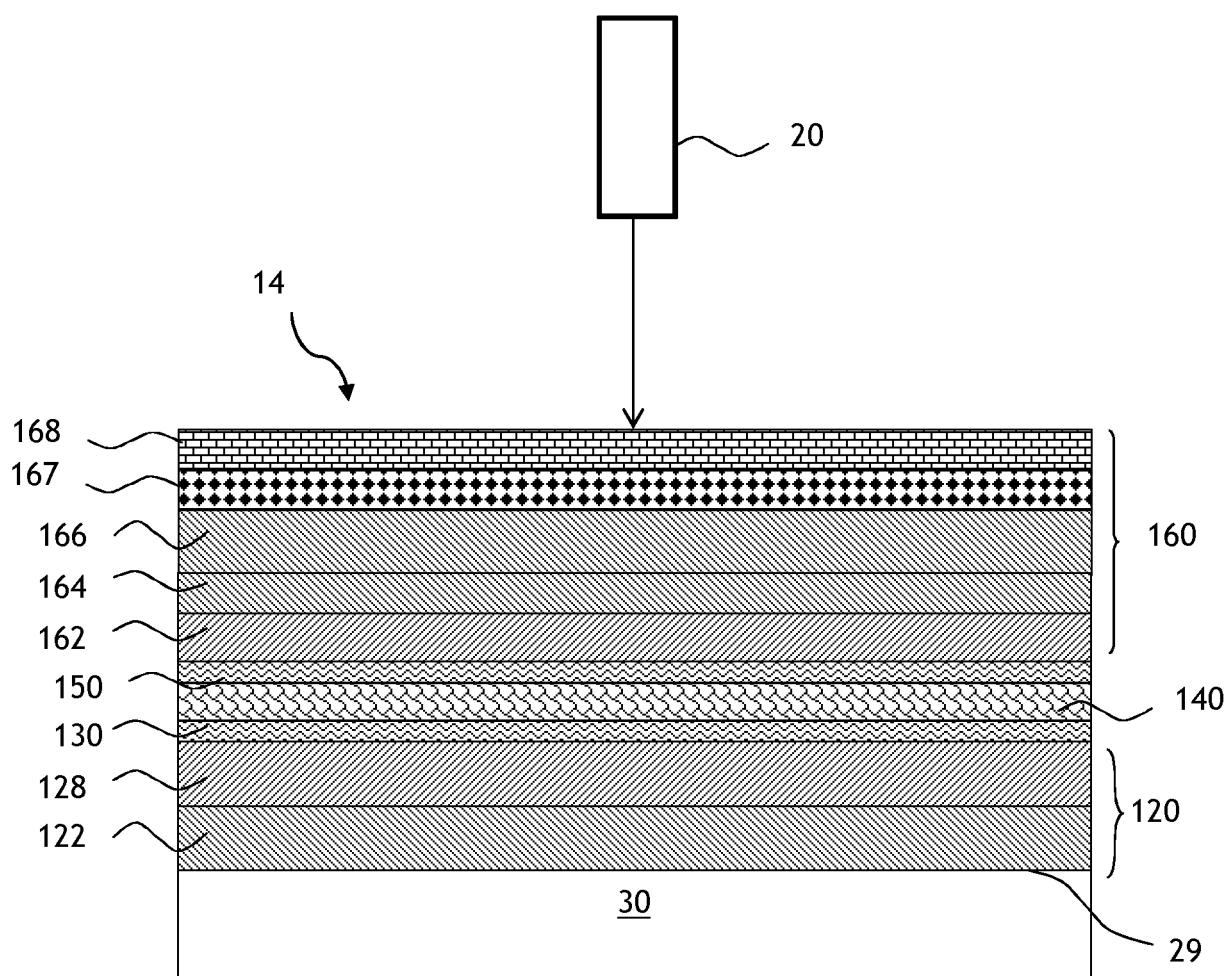


Fig. 1

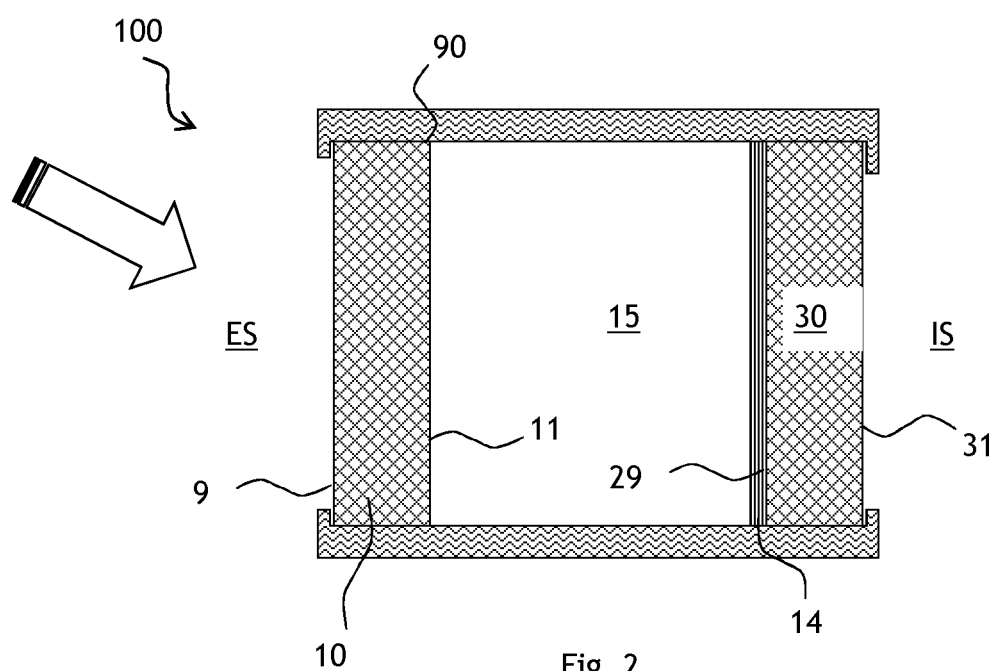
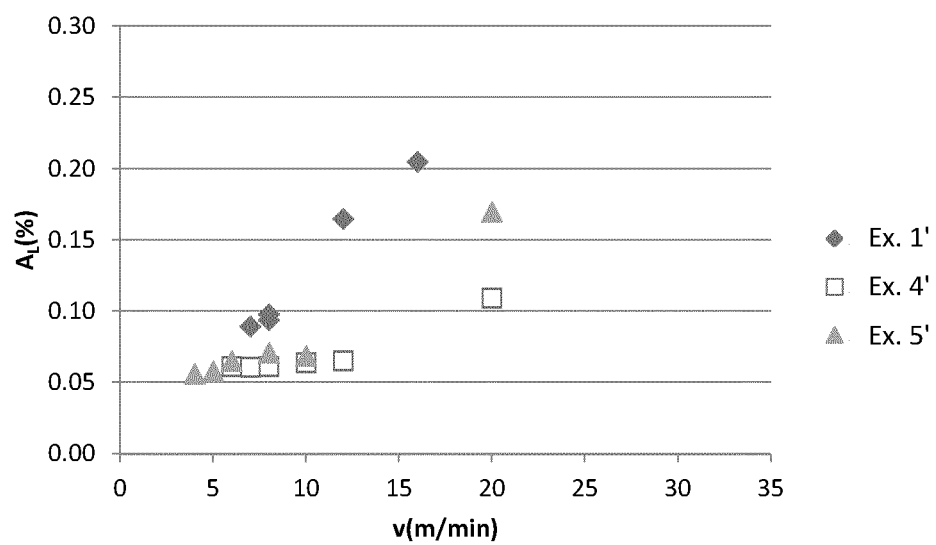


Fig. 2

Fig. 3



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 812170
FR 1554852

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		
A	WO 2014/044984 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 27 mars 2014 (2014-03-27) * page 4, ligne 29 - page 8, ligne 23; exemples 1-4 *	1-10	C03C17/36
A	WO 2010/129730 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 11 novembre 2010 (2010-11-11) * alinéas [0009] - [0013], [0054] - [0058]; revendication 1 *	1-10	
A	WO 2004/013059 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; SCHICHT HEINZ [DE]; IHLO LARS [DE]; SCHMIDT UWE [DE]) 12 février 2004 (2004-02-12) * page 5, ligne 7 - page 6, ligne 3 * * page 10, lignes 4-20 *	1-10	
A	WO 2009/132998 A1 (AGC FLAT GLASS EUROPE SA [BE]; ROQUINY PHILIPPE) 5 novembre 2009 (2009-11-05) * page 4, ligne 23 - page 5, ligne 2 * * page 7, ligne 5 - page 9, ligne 23; exemple 1 *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C03C E06B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 octobre 2015		Lecerf, Nicolas	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1554852 FA 812170

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 **19-10-2015**

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 2014044984 A1	27-03-2014	CA	2883716 A1	27-03-2014
		CN	104619668 A	13-05-2015
		EA	201590612 A1	30-07-2015
		EP	2897918 A1	29-07-2015
		FR	2995888 A1	28-03-2014
		JP	2015529188 A	05-10-2015
		KR	20150058385 A	28-05-2015
		US	2015247961 A1	03-09-2015
		WO	2014044984 A1	27-03-2014

WO 2010129730 A1	11-11-2010	CN	102438961 A	02-05-2012
		EP	2429965 A1	21-03-2012
		JP	2012524707 A	18-10-2012
		KR	20120016129 A	22-02-2012
		RU	2011149789 A	20-06-2013
		UA	103676 C2	11-11-2013
		US	2011117300 A1	19-05-2011
		WO	2010129730 A1	11-11-2010

WO 2004013059 A2	12-02-2004	AU	2003274215 A1	23-02-2004
		CN	1671632 A	21-09-2005
		DE	10235154 A1	12-02-2004
		EP	1527029 A2	04-05-2005
		JP	2006503724 A	02-02-2006
		KR	20050030966 A	31-03-2005
		US	2006099427 A1	11-05-2006
		WO	2004013059 A2	12-02-2004

WO 2009132998 A1	05-11-2009	CN	102015565 A	13-04-2011
		EP	2276710 A1	26-01-2011
		US	2009274901 A1	05-11-2009
		WO	2009132998 A1	05-11-2009
