

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 juillet 2013 (25.07.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/107983 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/36 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/050100

(22) Date de dépôt international :
16 janvier 2013 (16.01.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1250407 16 janvier 2012 (16.01.2012) FR

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

(72) Inventeur : SANDRE-CHARDONNAL, Etienne; 10 rue
Rochechouart, F-75009 Paris (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39 quai
Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : SUBSTRATE PROVIDED WITH A STACK HAVING THERMAL PROPERTIES AND COMPRISING FOUR FUNCTIONAL METAL FILMS

(54) Titre : SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES COMPORTANT QUATRE COUCHES FONCTIONNELLES METALLIQUES

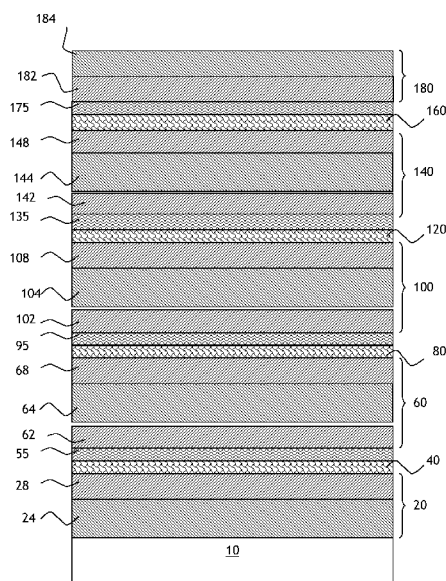


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a substrate (10), in particular a transparent glass substrate, provided with a stack of thin films comprising four alternating functional metal films (40, 80, 120, 160), in particular functional films consisting of silver or of a metal alloy containing silver, and five antireflective coatings (20, 60, 100, 140, 80), each antireflective coating comprising at least one antireflective film, such that each functional metal film (40, 80, 120, 160) is arranged between two antireflective coatings (20, 60, 100, 40, 180), characterized in that, starting from the substrate, the thicknesses of the second, third and fourth functional metal films (80, 120, 160) are substantially identical, the ratio of the thickness of one film to the thickness of the preceding film being between 0.9 and 1.1, inclusive, and the thickness of the first functional metal film (40) being approximately half the thickness of the second functional metal film (80), the ratio of the thickness of the second metal film to the thickness of the first functional metal film (40) being between 1.9 and 2.2, inclusive.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un substrat (10), notamment substrat verrier transparent, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de quatre couches métalliques fonctionnelles (40,

[Suite sur la page suivante]

WO 2013/107983 A1



80, 120, 160), notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de cinq revêtements antireflet(20, 60, 100, 140, 80), chaque revêtement antireflet comportant au moins une couche antireflet, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle(40, 80, 120, 160) soit disposée entre deux revêtements antireflet(20, 60, 100, 40, 180), caractérisé en ce que l'épaisseur des deuxième, troisième et quatrième couches métalliques fonctionnelles(80, 120, 160)en partant du substrat est sensiblement identique avec un rapport de l'épaisseur d'une couche sur l'épaisseur de la précédente qui est compris entre 0,9 et 1,1 en incluant ces valeurs et l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle(40)est environ la moitié de l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle(80)avec un rapport de l'épaisseur de la deuxième couche métallique sur l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle(40) qui est compris entre 1,9 et 2,2 en incluant ces valeurs.

**SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES
COMPORTANT QUATRE COUCHES FONCTIONNELLES METALLIQUES**

5

L'invention concerne un substrat transparent notamment en un matériau rigide minéral comme le verre, ledit substrat étant revêtu d'un empilement de couches minces comprenant plusieurs couches fonctionnelles pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande
10 longueur d'onde.

L'invention concerne plus particulièrement un substrat, notamment un substrat verrier transparent, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de « n » couches fonctionnelles métalliques, notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique
15 contenant de l'argent, et de « (n + 1) » revêtements antireflet, avec n nombre entier = 4, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements antireflet. Chaque revêtement comporte au moins une couche antireflet et chaque revêtement étant, de préférence, composé d'une pluralité de couches, dont une couche au moins, voire chaque couche,
20 est une couche antireflet.

L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation de tels substrats pour fabriquer des vitrages d'isolation thermique et/ou de protection solaire. Ces vitrages peuvent être destinés aussi bien à équiper les bâtiments que les véhicules, en vue notamment de diminuer l'effort de climatisation et/ou
25 d'empêcher une surchauffe excessive (vitrages dits « de contrôle solaire ») et/ou diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur (vitrages dits « bas émissifs ») entraînée par l'importance toujours croissante des surfaces vitrées dans les bâtiments et les habitacles de véhicules.

Ces substrats peuvent en particulier être intégrés dans des dispositifs électroniques et l'empilement peut alors servir d'électrode pour la conduction
30 d'un courant (dispositif éclairant, dispositif d'affichage, panneau voltaïque,

vitrage électrochrome, ...) ou peuvent être intégrés dans des vitrages présentant des fonctionnalités particulières, comme par exemple des vitrages chauffants et en particulier des pare-brise chauffants de véhicule.

5 Des empilements de quatre couches métalliques fonctionnelles sont connus.

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

Un revêtement de blocage très fin est toutefois intercalé parfois entre un ou chaque revêtement antireflet et une couche fonctionnelle adjacente : un
15 revêtement de blocage disposé sous la couche fonctionnelle en direction du substrat et un revêtement de blocage disposé sur la couche fonctionnelle à l'opposé du substrat et qui 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.

20

L'art antérieur connaît par exemple de la demande internationale de brevet N° WO 2005/051858 des empilements à quatre couches fonctionnelles.

Dans les empilements à quatre couches fonctionnelles présentés dans ce document, les épaisseurs de toutes les couches fonctionnelles sont
25 sensiblement identiques, c'est-à-dire que l'épaisseur de la première couche fonctionnelle, la plus proche du substrat, est sensiblement identique à l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle qui est sensiblement identique à l'épaisseur de la troisième couche fonctionnelle, voire qui est sensiblement identique à l'épaisseur de la quatrième couche fonctionnelle
30 lorsqu'il y a une quatrième couche fonctionnelle. Voir par exemple l'exemple 24 de ce document.

Toutefois, il apparaît que la configuration du double-vitrage de l'exemple 24 de la demande N° WO 2005/051858 ne donne pas entièrement satisfaction car même si sa transmission lumineuse est assez élevée (58,0 %) sa réflexion lumineuse assez basse (12,2 %) et sa transmission énergétique assez faible, son facteur solaire (qui est par nature plus élevé que la transmission énergétique) conduit à une sélectivité qui n'est pas satisfaisante ; en outre la couleur en transmission n'est pas non plus satisfaisante en raison d'une valeur de a^* dans le système Lab très négative.

Il apparaît qu'il serait préférable d'obtenir une transmission lumineuse en double vitrage plus élevée (de l'ordre de 60 %), une réflexion lumineuse toujours aussi basse (de l'ordre de 12 %) et un facteur solaire plus bas (de l'ordre de 26 %), afin de pouvoir obtenir une sélectivité élevée de l'ordre de 2,3 ; il apparaît en outre qu'il serait préférable d'obtenir une couleur en réflexion, tant de l'extérieur que de l'intérieur, plus neutre, dans les bleu-vert et qui en outre varie peu suivant l'angle d'observation.

Un but de l'invention est ainsi de fournir un empilement qui présente ces caractéristiques.

Un autre but est de fournir un empilement qui présente une très faible résistance par carré afin en particulier que le vitrage intégrant cet empilement puisse présenter une haute réflexion énergétique et/ou une très basse émissivité et/ou être chauffé par application d'un courant entre deux bus-barres électriquement raccordées à l'empilement, ainsi qu'une transmission lumineuse élevée et une couleur relativement neutre, en particulier en configuration double vitrage ou en configuration feuilletée, et que ces propriétés soient de préférence obtenues après un (ou des) traitement(s) thermique(s) à haute température du type bombage et/ou trempe et/ou recuit, voire que ces propriétés soient conservées dans une plage restreinte que l'empilement subisse ou non un (ou de) tel(s) traitement(s) thermique(s).

L'invention a ainsi pour objet, dans son acception la plus large, un substrat, notamment substrat verrier transparent, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de quatre couches métalliques fonctionnelles, notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de cinq revêtements antireflet, chaque revêtement antireflet comportant au moins une couche antireflet, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements antireflet, remarquable en ce que l'épaisseur des deuxième, troisième et quatrième couches métalliques fonctionnelles en partant du substrat est sensiblement identique avec un rapport de l'épaisseur d'une couche sur l'épaisseur de la précédente qui est compris entre 0,9 et 1,1 en incluant ces valeurs et l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle est environ la moitié de l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle avec un rapport de l'épaisseur de la deuxième couche métallique sur l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle qui est compris entre 1,9 et 2,2 en incluant ces valeurs.

Les revêtements antireflet situés chacun entre deux couches métalliques fonctionnelles présente des épaisseurs optiques assez proches. Chaque revêtement antireflet situé entre deux couches métalliques fonctionnelles présente, de préférence, une épaisseur optique comprise entre 165 nm et 181 nm en incluant ces valeurs afin de favoriser l'obtention d'une couleur en réflexion dans le bleu-vert. Ceci est d'autant plus surprenant eu égard au déséquilibre entre l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle et l'épaisseur des autres couches métalliques fonctionnelles.

Par « couleur dans le bleu-vert » au sens de la présente invention, il faut comprendre que dans le système de mesure de couleur Lab, a^* est compris entre 0 et - 6.

De préférence, chaque revêtement antireflet situé entre deux couches métalliques fonctionnelles est constitué uniquement d'une ou de plusieurs couches antireflet. De préférence, il n'y a donc pas de couche absorbante

dans les revêtements diélectriques, afin de ne pas diminuer la transmission lumineuse.

L'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle est, de préférence, environ la moitié de l'épaisseur de toutes les autres couches métalliques fonctionnelles avec un rapport de la moyenne de l'épaisseur des
5 deuxième, troisième et quatrième couches métalliques fonctionnelles sur l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle qui est compris entre 1,9 et 2,5 en incluant ces valeurs. Cette règle permet de favoriser l'obtention d'une couleur en réflexion extérieure dans le bleu-vert.

10 Par « rang » au sens de la présente invention, on entend la numérotation en nombre entier de chaque couche fonctionnelle en partant du substrat : la couche fonctionnelle la plus proche du substrat étant la couche fonctionnelle de rang 1 ou première couche fonctionnelle, la suivante en s'éloignant du substrat étant celle de rang 2 ou deuxième couche fonctionnelle, etc.

15 Par « rapport de l'épaisseur d'une couche sur l'épaisseur de la précédente » il faut ainsi comprendre le rapport de l'épaisseur de la couche considérée sur l'épaisseur de la couche de rang immédiatement inférieur.

L'épaisseur de chaque couche fonctionnelle est, de préférence, comprise entre 6 et 20 nm en incluant ces valeurs, afin d'obtenir une transmission
20 lumineuse suffisamment élevée.

L'épaisseur e_{40} en nm de la première couche métallique fonctionnelle en partant du substrat (celle de rang 1) est, de préférence, telle que : $5,5 \leq e_{40} \leq 11$ en nm, et de préférence $6 \leq e_{40} \leq 10$.

L'épaisseur e_{80} en nm de la deuxième couche métallique fonctionnelle en
25 partant du substrat (celle de rang 2) est, de préférence, telle que : $11 \leq e_{80} \leq 22$ en nm, et de préférence $12 \leq e_{80} \leq 20$.

L'épaisseur e_{120} en nm de la troisième couche métallique fonctionnelle en partant du substrat (celle de rang 3) est, de préférence, telle que : $11 \leq e_{120} \leq 22$ en nm, et de préférence $12 \leq e_{120} \leq 20$.

L'épaisseur e_{160} en nm de la quatrième couche métallique fonctionnelle en partant du substrat (celle de rang 4) est, de préférence, telle que : $11 \leq e_{160} \leq 22$ en nm, et de préférence $12 \leq e_{160} \leq 20$.

Ces plages d'épaisseur pour les couches métalliques fonctionnelles sont
5 les plages pour lesquelles les meilleurs résultats sont obtenus : transmission lumineuse en double vitrage élevée, réflexion lumineuse basse et facteur solaire plus bas, afin de pouvoir obtenir une sélectivité élevée avec en une couleur en réflexion, tant de l'extérieur que de l'intérieur, neutre, dans les bleu-vert.

10 Dans une variante préférée, l'épaisseur totale des quatre couches métalliques fonctionnelles est comprise entre 30 et 70 nm en incluant ces valeurs, voire cette épaisseur totale est comprise entre 35 et 65 nm.

Il est important de constater ici que la répartition particulière dans la
15 distribution des épaisseurs des quatre couches fonctionnelles n'est pas la même que la répartition dans la distribution des épaisseurs de toutes les couches de l'empilement (en prenant en compte les couches antireflet).

Sauf mention contraire, les épaisseurs évoquées dans le présent document sont des épaisseurs physiques, ou réelles (et non pas des épaisseurs
20 optiques).

Par « épaisseur optique » on entend au sens de l'invention, comme habituellement, le produit de l'épaisseur physique (ou réelle) de la couche avec son indice de réfraction mesuré comme d'habitude à 550 nm.

Par « épaisseur optique totale » on entend au sens de l'invention la
25 somme de toutes les épaisseurs optiques des couches considérées, chaque épaisseur optique étant, comme expliqué ci-avant, le produit de l'épaisseur physique (ou réelle) de la couche avec son indice de réfraction mesuré comme d'habitude à 550 nm.

Ainsi, l'épaisseur optique totale du premier revêtement antireflet (celui
30 de rang 1) sous-jacent à la première couche métallique fonctionnelle est constituée de la somme de toutes les épaisseurs optiques des couches

diélectriques de ce revêtement qui sont disposées entre le substrat et la première couche métallique fonctionnelle ou entre le substrat et le revêtement de sous-blocage de la première couche métallique si ce revêtement de sous-blocage est présent.

- 5 De même, l'épaisseur optique totale du dernier revêtement antireflet (celui de rang 5), sus-jacent à la quatrième couche métallique fonctionnelle est constituée de la somme de toutes épaisseurs optiques des couches diélectriques de ce revêtement qui sont disposées au-dessus de la quatrième
10 couche métallique fonctionnelle, à l'opposé du substrat, ou au-dessus du revêtement de sur-blocage de cette quatrième couche métallique fonctionnelle si ce revêtement de sur-blocage est présent.

- L'épaisseur optique totale d'un revêtement antireflet intermédiaire (ceux de rang 2, 3 et 4), sus-jacent à une couche métallique fonctionnelle et sous-jacent à la couche métallique fonctionnelle suivante en s'éloignant du
15 substrat, est constituée de la somme de toutes épaisseurs optiques des couches diélectriques de ce revêtement qui sont disposées entre ces deux couches métalliques fonctionnelles, au-dessus du revêtement de sur-blocage de la couche métallique fonctionnelle s'il est présent et en dessous du revêtement de sous-blocage de la couche métallique fonctionnelle suivante
20 s'il est présent.

- Par ailleurs, lorsqu'il est fait état d'un positionnement vertical d'une couche (ex. : en dessous /au-dessus), c'est toujours en considérant que le substrat porteur est positionné horizontalement, en bas, avec l'empilement sur lui ; Lorsqu'il est précisé qu'une couche est déposée directement sur une
25 autre, cela signifie qu'il ne peut y avoir une (ou plusieurs) couche(s) intercalée(s) entre ces deux couches. Le rang des couches fonctionnelles est ici toujours défini en partant du substrat porteur de l'empilement (substrat sur la face duquel est déposé l'empilement) et en se référant aux couches de même nature.

- 30 Dans une variante particulière de l'invention, chacun des revêtements antireflet comporte au moins une couche antireflet à base de nitrure de

silicium, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium. Ceci est particulièrement avantageux pour les empilements de couches minces à bomber/tremper ou pour les empilements de couches minces bombables/trempables.

- 5 Dans une autre variante particulière de l'invention, la dernière couche de chaque revêtement antireflet sous-jacent à une couche fonctionnelle est une couche antireflet de mouillage à base d'oxyde cristallisé, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium, afin de favoriser l'obtention de couches fonctionnelles
- 10 cristallisées.

La présente invention se rapporte par ailleurs au vitrage incorporant au moins un substrat selon l'invention, éventuellement associé à au moins un autre substrat et notamment un vitrage multiple du type double-vitrage ou

15 triple vitrage ou un vitrage feuilleté et en particulier un vitrage feuilleté comportant des moyens pour la connexion électrique de l'empilement de couches minces afin de permettre de réaliser un vitrage feuilleté chauffant, ledit substrat porteur de l'empilement pouvant être bombé et/ou trempé.

Chaque substrat du vitrage peut être clair ou coloré. Un des substrats au

20 moins 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 selon l'invention peut présenter une structure feuilletée,

25 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 verre/empilement de couches minces/feuille(s)/verre. Le polymère peut notamment être à base de polyvinylbutyral PVB, éthylène vinylacétate EVA, polyéthylène téréphtalate PET, polychlorure de vinyle PVC.

30 Le vitrage peut alors présenter une structure de type : verre/empilement de couches minces/feuille(s) de polymère/verre.

Les vitrages selon l'invention sont aptes à subir un traitement thermique sans dommage pour l'empilement de couches minces. Ils sont donc éventuellement bombés et/ou trempés.

Le vitrage peut être bombé et/ou trempé en étant constitué d'un seul
5 substrat, celui muni de l'empilement. Il s'agit alors d'un vitrage dit « monolithique ». Dans le cas où ils sont bombés, notamment en vue de constituer des vitrages pour véhicules, l'empilement de couches minces se trouve de préférence sur une face au moins partiellement non plane.

Le vitrage peut aussi être un vitrage multiple, notamment un double-
10 vitrage, au moins le substrat porteur de l'empilement pouvant être bombé et/ou trempé. Il est préférable dans une configuration de vitrage multiple que l'empilement soit disposé de manière à être tourné du côté de la lame de gaz intercalaire. Dans une structure feuilletée, le substrat porteur de l'empilement peut être en contact avec la feuille de polymère.

15 Le vitrage peut aussi être un triple vitrage constitué de trois feuilles de verre séparées deux par deux par une lame de gaz. Dans une structure en triple vitrage, le substrat porteur de l'empilement peut être en face 2 et/ou en face 5, lorsque l'on considère que le sens incident de la lumière solaire traverse les faces dans l'ordre croissant de leur numéro.

20 Lorsque le vitrage est monolithique ou multiple du type double-vitrage, triple vitrage ou vitrage feuilleté, au moins le substrat porteur de l'empilement peut être en verre bombé ou trempé, ce substrat pouvant être bombé ou trempé avant ou après le dépôt de l'empilement.

25 L'invention concerne en outre l'utilisation du substrat selon l'invention, pour réaliser un vitrage à haute réflexion énergétique et/ou un vitrage à très basse émissivité et /ou un vitrage chauffant avec un revêtement transparent chauffant par effet Joule.

L'invention concerne en outre l'utilisation du substrat selon l'invention,
30 pour réaliser une électrode transparente d'un vitrage électrochrome ou d'un

dispositif d'éclairage ou d'un dispositif de visualisation ou d'un panneau photovoltaïque.

Le substrat selon l'invention peut-être en particulier utilisé pour réaliser un substrat à haute réflexion énergétique et/ou un substrat à très basse
5 émissivité et /ou un revêtement transparent chauffant d'un vitrage chauffant.

Le substrat selon l'invention peut-être en particulier utilisé pour réaliser une électrode transparente d'un vitrage électrochrome (ce vitrage étant monolithique ou étant multiple du type double-vitrage ou triple vitrage ou vitrage feuilleté) ou d'un dispositif d'éclairage ou d'un écran de visualisation
10 ou d'un panneau photovoltaïque. (« transparent » est à comprendre ici comme « non opaque »).

L'empilement selon l'invention permet d'obtenir un substrat revêtu d'un empilement et qui présente une transmission lumineuse élevée (> à 55 %, et
15 même > 60 %), une réflexion lumineuse faible (< à 14%), un facteur solaire élevé et une couleur en réflexion peu prononcée (avec des valeurs de a^* et b^* dans le système Lab proches de zéro) qui en outre varie peu en fonction de l'angle d'observation.

L'empilement selon l'invention permet ainsi d'atteindre une sélectivité
20 élevée, supérieure à 2,1.

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

- la figure 1 illustre un exemple de structure d'un empilement à quatre
25 couches métalliques fonctionnelles selon l'invention ;

- la figure 2 illustre les variations de couleur en réflexion en fonction de l'angle dans le système Lab pour l'exemple 1, observées de l'extérieur (« out ») et de l'intérieur (« in ») ;

- la figure 3 illustre les variations de couleur en réflexion en fonction de
30 l'angle dans le système Lab pour l'exemple 2, observées de l'extérieur (« out ») et de l'intérieur (« in ») ;

- la figure 4 illustre les variations de couleur en réflexion en fonction de l'angle dans le système Lab pour l'exemple 3, observées de l'extérieur (« out ») et de l'intérieur (« in ») ;

- la figure 5 illustre les variations de couleur en réflexion en fonction de l'angle dans le système Lab pour l'exemple 4, observées de l'extérieur (« out ») et de l'intérieur (« in ») ; et

- la figure 6 illustre les variations de couleur en réflexion en fonction de l'angle dans le système Lab pour l'exemple 24 de la demande internationale de brevet N° WO 2005/051858, observées de l'extérieur (« out ») et de l'intérieur (« in »).

En figure 1, les proportions entre les différents éléments ne sont pas respectées afin de faciliter sa lecture ; Pour les figures 2 à 6, les flèches indiquent les variations obtenues de 0° par rapport à la normale à la surface extérieure (début de la courbe) jusqu'à un angle de 70 ° par rapport à la normale à la surface extérieure (fin de la courbe en suivant le sens de la flèche).

La figure 1 illustre une structure d'empilement à quatre couches métalliques fonctionnelles 40, 80, 120, 160, cette structure étant déposée sur un substrat 10 verrier, transparent.

Chaque couche fonctionnelle 40, 80, 120, 160 est disposée entre deux revêtements antireflet 20, 60, 100, 140, 180 de telle sorte que la première couche fonctionnelle 40 en partant du substrat est disposée entre les revêtements antireflet 20, 60 ; la deuxième couche fonctionnelle 80 est disposée entre les revêtements antireflet 60, 100, la troisième couche fonctionnelle 120 est disposée entre les revêtements antireflet 100, 140 et la quatrième couche fonctionnelle 160 est disposée entre les revêtements antireflet 140 et 180.

Ces revêtements antireflet 20, 60, 100, 140, 180 comportent chacun au moins une couche antireflet diélectrique 24, 28 ; 62, 64, 68 ; 102, 104, 108 ; 142, 144, 148 ; 182, 184.

Eventuellement, d'une part chaque couche fonctionnelle 40, 80, 120, 160 peut être déposée sur un revêtement de sous-blocage (non illustré) disposé entre le revêtement antireflet sous-jacent à la couche fonctionnelle et la couche fonctionnelle et d'autre part chaque couche fonctionnelle 40, 80, 120, 160 peut être déposée directement sous un revêtement de sur-blocage 55, 95, 135, 175 disposé entre la couche fonctionnelle et le revêtement antireflet sus-jacent à cette couche.

Ces revêtements de blocages ne sont pas pris en considération dans la définition optique des revêtements antireflet de l'empilement.

10

Une première série de quatre exemples a été réalisée ; ces exemples sont numérotés de 1 à 4 ci-après.

Pour ces exemples, les revêtements antireflet 20, 60, 100, 140, 180 ne sont définis que par leurs épaisseurs optiques (en considérant que l'indice de réfraction de la matière antireflet qui compose les revêtements antireflet est mesuré à 550 nm, comme habituellement).

Le tableau 1 suivant résume les épaisseurs en nanomètres de chaque couche ou revêtement qui constituent l'empilement en fonction de leurs positions vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement (dernière ligne en bas du tableau) ; les indices des épaisseurs de la 1^{ère} colonne correspondent aux références de la figure 1.

		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4
e_{180}	Diélectrique 5	91	86	75	85
e_{160}	Ag4	17,1	17,1	17,2	15,5
e_{140}	Diélectrique 4	181	178	176	175
e_{120}	Ag3	15,7	15,8	13,3	17,1
e_{100}	Diélectrique 3	168	167	141	172
e_{80}	Ag2	15,2	14,3	8,6	15,1
e_{60}	Diélectrique 2	175	165	118	165
e_{40}	Ag1	7,7	6,7	6,2	9,5
e_{20}	Diélectrique 1	89	45	67	80
	Verre				

Tableau 1

Le tableau 2 suivant résume les rapports d'épaisseurs des couches fonctionnelles :

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4
e_{160}/e_{120}	1,09	1,08	1,30	0,91
e_{120}/e_{80}	1,03	1,10	1,55	1,13
e_{80}/e_{40}	1,98	2,13	1,39	1,60
$((e_{80}+e_{120}+e_{160})/3)/e_{40}$	2,08	2,35	2,10	1,67

Tableau 2

Le tableau 3 résume pour ces exemples 1 à 4 les principales caractéristiques optiques mesurées pour le substrat porteur de l'empilement intégré dans un double vitrage de structure : verre de 6 mm / espace intercalaire de 15 mm rempli d'argon / verre de 6 mm, l'empilement étant positionné en face 2 (la face 1 du vitrage étant la face la plus à l'extérieur du vitrage, comme habituellement).

		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4
T_L	%	60,0	59,8	59,9	61,7
a^*_T		-8,4	-8,0	-7,2	-11,4
b^*_T		3,3	4,0	3,1	4,2
R_{Lext}	%	12,5	12,6	12,1	9,1
a^*_{Rext}		-1,9	-3,7	-3,0	9,4
b^*_{Rext}		-4,8	-9,2	-3,1	-12,4
$a^*_{Rext-45^\circ}$		-1,0	-1,0	-1,3	12,1
$b^*_{Rext-45^\circ}$		3,2	-2,1	-1,9	-1,5
$a^*_{Rext-60^\circ}$		-2,5	-1,5	-1,1	9,2

$b^*_{\text{Rext-60}^\circ}$		3,5	0,0	-1,8	1,2
R_{Lint}	%	14,0	14,1	16,1	11,0
a^*_{Rint}		0,4	-0,7	-1,5	9,1
b^*_{Rint}		-5,7	-5,3	-1,1	-10,3
FS	%	26,4	26,4	28,3	26,6

Tableau 3

Pour ce double vitrage,

- 5 - T_L indique : la transmission lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant A à 10° Observateur ;
- a^*_T et b^*_T indiquent les couleurs en transmission a^* et b^* dans le système LAB mesurées selon l'illuminant D65 à 10° Observateur et mesurées ainsi sensiblement perpendiculairement au vitrage ;
- R_{Lext} indique : la réflexion lumineuse dans le visible en %, mesurée selon 10 l'illuminant A à 10° Observateur du côté de la face la plus à l'extérieur, la face 1 ;
- a^*_{Rext} et b^*_{Rext} indiquent les couleurs en réflexion a^* et b^* dans le 15 système LAB mesurées selon l'illuminant D65 à 10° Observateur du côté de la face la plus à l'extérieur et mesurées ainsi sensiblement perpendiculairement au vitrage ;
- $a^*_{\text{Rext-45}^\circ}$ et $b^*_{\text{Rext-45}^\circ}$ indiquent les couleurs en réflexion a^* et b^* dans le système LAB mesurées selon l'illuminant D65 à 10° Observateur du côté de la face la plus à l'extérieur et mesurées sensiblement avec un angle de 45° par rapport à la perpendiculaire au vitrage.
- 20 - $a^*_{\text{Rext-60}^\circ}$ et $b^*_{\text{Rext-60}^\circ}$ indiquent les couleurs en réflexion a^* et b^* dans le système LAB mesurées selon l'illuminant D65 à 10° Observateur du côté de la face la plus à l'extérieur et mesurées sensiblement avec un angle de 60° par rapport à la perpendiculaire au vitrage ;
- R_{Lint} indique : la réflexion lumineuse dans le visible en %, mesurée selon 25 l'illuminant A à 10° Observateur du côté de la face la plus à l'intérieur, la face 4 ;

- a^*_{Rint} et b^*_{Rint} indiquent les couleurs en réflexion a^* et b^* dans le système LAB mesurées selon l'illuminant D65 à 10° Observateur du côté de la face la plus à l'intérieur et mesurées ainsi sensiblement perpendiculairement au vitrage ;

- 5 - FS indique le facteur solaire, c'est-à-dire le pourcentage de l'énergie totale entrant dans le local à travers le vitrage sur l'énergie solaire incidente totale, calculé selon la norme EN 410.

Pour les exemples 1 et 2 selon l'invention, les trois couches
10 fonctionnelles les plus éloignées du substrat présentent ainsi une épaisseur quasiment identiques : d'une part le rapport de l'épaisseur e_{160} de la quatrième couche fonctionnelle sur l'épaisseur e_{120} de la troisième couche fonctionnelle et d'autre part le rapport de l'épaisseur e_{120} de la troisième couche fonctionnelle sur l'épaisseur e_{80} de la deuxième couche fonctionnelle
15 sont quasiment identiques ; ces rapports sont compris entre 0,9 et 1,2 et même plus précisément entre 1,0 et 1,15.

Pour ces exemples 1 et 2 selon l'invention, la couche fonctionnelle la plus proche du substrat présente une épaisseur e_{40} d'environ la moitié, voire inférieur à la moitié, de l'épaisseur e_{80} de la deuxième couche fonctionnelle
20 (cf. avant-dernière ligne du tableau 2) ; les rapports de l'épaisseur e_{80} de la deuxième couche fonctionnelle sur l'épaisseur e_{40} de la première couche fonctionnelle sont compris entre 1,9 et 2,2.

Pour ces exemples 1 et 2 selon l'invention, la couche fonctionnelle la plus proche du substrat présente une épaisseur e_{40} d'environ la moitié, voire
25 inférieur à la moitié, de l'épaisseur moyenne de toutes les autres couches fonctionnelles (cf. dernière ligne du tableau 2) ; ces rapports sont compris entre 1,9 et 2,5 et même plus précisément entre 2,0 et 2,4.

Pour l'exemple 3, qui n'est pas selon l'invention, les épaisseurs des couches fonctionnelles augmentent progressivement en s'éloignant du
30 substrat, avec un rapport de l'ordre de 1,3 à 1,5 de l'épaisseur d'une couche

fonctionnelle sur l'épaisseur de la couche fonctionnelle précédente en direction du substrat.

Pour l'exemple 3, qui n'est pas selon l'invention, même si la couche fonctionnelle la plus proche du substrat présente une épaisseur e_{40} d'environ la moitié, de l'épaisseur moyenne de toutes les autres couches fonctionnelles (cf. dernière ligne du tableau 2), la couche fonctionnelle la plus proche du substrat ne présente pas une épaisseur e_{40} d'environ la moitié de l'épaisseur e_{80} de la deuxième couche fonctionnelle (cf. avant-dernière ligne du tableau 2).

Pour l'exemple 4, qui n'est pas selon l'invention, les trois couches fonctionnelles les plus éloignées du substrat présentent une épaisseur quasiment identiques : d'une part le rapport de l'épaisseur e_{160} de la quatrième couche fonctionnelle sur l'épaisseur e_{120} de la troisième couche fonctionnelle et d'autre part le rapport de l'épaisseur e_{120} de la troisième couche fonctionnelle sur l'épaisseur e_{80} de la deuxième couche fonctionnelle sont quasiment identiques ; ces rapports sont compris entre 0,9 et 1,2.

Pour l'exemple 4, qui n'est pas selon l'invention, la couche fonctionnelle la plus proche du substrat présente une épaisseur e_{40} certes inférieure à l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle (cf. avant-dernière ligne du tableau 2) mais le rapport de l'épaisseur e_{80} de la deuxième couche fonctionnelle sur l'épaisseur e_{40} de la première couche fonctionnelle est inférieur à 1,9.

Pour l'exemple 4, qui n'est pas selon l'invention, la couche fonctionnelle la plus proche du substrat présente une épaisseur qui est très supérieure à la moitié de l'épaisseur moyenne de toutes les autres couches fonctionnelles (cf. dernière ligne du tableau 2).

L'étude du tableau 3 montre qu'il est possible de réaliser un empilement à quatre couches fonctionnelles métalliques qui présente une réflexion lumineuse faible et plate dans tout le visible, avec des pentes très fortes dans l'UV et l'infrarouge et dont le spectre en transmission se rapproche ainsi nettement du spectre idéal passe-bande en créneau, permettant ainsi

d'obtenir une sélectivité (rapport T_L/FS) très intéressante, de l'ordre de 60/26 ; c'est ce qui a été obtenu avec les exemples 1 et 2.

En outre, la couleur en réflexion, tant du côté extérieur que du côté intérieur est contenue dans les bleu-vert et varie peu avec l'angle, comme
5 visible en figures 2 et 3 respectivement pour l'exemple 1 et 2.

Sur la figure 2, chacun peut retrouver pour l'exemple 1, les valeurs du tableau 3 pour la couleur en réflexion extérieure (« out », en trait continu) et notamment à 0° , c'est-à-dire à la normale, de $a^*_{Rext} = -1,9$ et $b^*_{Rext} = -4,8$; c'est le début de la courbe en trait continu.

10 Sur la figure 2, chacun peut retrouver pour l'exemple 1, les valeurs du tableau 3 pour la couleur en réflexion intérieure (« in », en trait discontinu) et notamment à 0° , c'est-à-dire à la normale, de $a^*_{Rext} = 0,4$ et $b^*_{Rext} = -5,7$; c'est le début de la courbe en trait discontinu.

L'exemple 3 présente une sélectivité moins bonne que celle des
15 exemples 1 et 2, d'environ 60/28. En outre, la couleur en réflexion, tant du côté extérieur que du côté intérieur varie beaucoup avec l'angle, comme visible en figure 4.

L'exemple 4 présente une sélectivité légèrement meilleure que celle des exemples 1 et 2, d'environ 61/26, mais présente une couleur en réflexion
20 rougeâtre et qui varie beaucoup avec l'angle, comme visible en figure 5.

L'exemple 24 de la demande N° WO 2005/051858 a lui aussi fait l'objet d'une analyse par simulation, avec le même outil informatique que les exemples 1 à 4 précédents. Le résultat est illustré en figure 6.

Tant la couleur en réflexion extérieur que la couleur en réflexion
25 intérieur varient beaucoup avec l'angle.

Pour l'exemple 5 ci-après, basé sur l'exemple 2 ci-avant, l'empilement de couches minces est déposé sur un substrat en verre sodo-calcique clair d'une épaisseur de 6 mm, distribué par la société SAINT-GOBAIN.

Pour cet exemple, les conditions de dépôt des couches, qui ont été déposées par pulvérisation (pulvérisation dite « cathodique magnétron »), sont les suivantes :

Couche	Cible employée	Pression de dépôt	Gaz	Indice à 550 nm
SiAlN	Si:Al à 92:8 % wt	$3,2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar / (Ar + N ₂) à 55 %	2,03
ZnO	Zn:Al à 98:2 % wt	$1,8 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar / (Ar + O ₂) à 63 %	1,95
Ti	Ti	$2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar à 100 %	
Ag	Ag	$3 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar à 100 %	

5

Tableau 4

Le tableau 5 suivant résume les matériaux et les épaisseurs en nanomètres de chaque couche et la composition des couches qui constituent l'empilement de l'exemple 5 en fonction de leurs positions vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement (dernière ligne en bas du tableau) ; les numéros de la 1^{ère} et de la 2^e colonne, ainsi que les indices en dernière

10

			Ex. 5	Epaisseurs optiques (nm)
180	184	SiAlN	36,3	$e_{180} = 81,49$
	182	ZnO	4	
175		Ti	0,5	
160		Ag4	17,1	
140	148	ZnO	4	$e_{140} = 168,86$
	144	SiAlN	75,5	
	142	ZnO	4	
135		Ti	0,5	
120		Ag3	15,8	
100	108	ZnO	4	$e_{100} = 158,71$
	104	SiAlN	70,5	
	102	ZnO	4	
95		Ti	0,5	
80		Ag2	14,4	
60	68	ZnO	4	$e_{60} = 156,89$
	64	SiAlN	69,6	
	62	ZnO	4	
55		Ti	0,5	

40		Ag1	6,6	
20	28	ZnO	4	$e_{20} = 41,70$
	24	SiAlN	16,7	
10		Verre		

Tableau 5

Chaque revêtement antireflet 20, 60, 100, 140 sous-jacent à une couche fonctionnelle 40, 80, 120, 160 comporte une dernière couche de mouillage 28, 68, 108, 148 à base d'oxyde de zinc cristallisé, dopé à l'aluminium et qui est
 5 au contact de la couche fonctionnelle 40, 80, 120, 160 déposée juste au-dessus.

Chaque revêtement antireflet 20, 60, 100, 140, 180 comporte une couche 24, 64, 104, 144, 184 à indice moyen, à base de nitrure de silicium, dopé à l'aluminium appelée ici SiAlN par soucis de simplification bien que la
 10 nature réelle de la couche soit en fait du $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Al}$ comme expliqué ci-avant.

Ces couches à base de nitrure de silicium sont importantes pour obtenir l'effet barrière à l'oxygène lors du traitement thermique.

L'exemple 5 présente ainsi l'avantage supplémentaire d'être trempable et bombable.

15 Il a été vérifié que cet exemple 5 présente effectivement les caractéristiques annoncées pour l'exemple 2 dans le tableau 3 ci-avant, aux erreurs et incertitudes de mesure près et celles annoncées en figure 3.

20 Du fait de l'épaisseur totale importante des couches d'argent (et donc de la faible résistance par carré obtenue) ainsi que des bonnes propriétés optiques (en particulier la transmission lumineuse dans le visible), il est possible, par ailleurs d'utiliser le substrat revêtu de l'empilement selon l'invention pour réaliser un substrat électrode transparent.

25 Ce substrat électrode transparent peut convenir pour un dispositif électroluminescent organique, en particulier en remplaçant une partie de la couche 184 en nitrure de silicium de l'exemple 5 par une couche conductrice (avec en particulier une résistivité inférieure à $10^5 \Omega.\text{cm}$) et notamment une couche à base d'oxyde. Cette couche peut être par exemple en oxyde d'étain

ou à base d'oxyde de zinc éventuellement dopé Al ou Ga, ou à base d'oxyde mixte et notamment d'oxyde d'Indium et d'étain ITO, d'oxyde d'Indium et de zinc IZO, d'oxyde d'étain et de zinc SnZnO éventuellement dopé (par exemple avec Sb, F). Ce dispositif électroluminescent organique peut être utilisé pour
5 réaliser un dispositif d'éclairage ou un dispositif de visualisation (écran).

D'une manière générale, le substrat électrode transparent peut convenir comme substrat chauffant pour un vitrage chauffant et en particulier un pare-brise feuilleté chauffant. Il peut aussi convenir comme substrat électrode
10 transparent pour tout vitrage électrochrome, tout écran de visualisation, ou encore pour une cellule photovoltaïque et notamment pour une face avant ou une face arrière de cellule photovoltaïque transparente.

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

REVENDICATIONS

1. Substrat (10), notamment substrat verrier transparent, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de quatre couches
5 métalliques fonctionnelles (40, 80, 120, 160), notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de cinq revêtements antireflet (20, 60, 100, 140, 180), chaque revêtement antireflet comportant au moins une couche antireflet, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle (40, 80, 120, 160) soit disposée entre
10 deux revêtements antireflet (20, 60, 100, 140, 180), ***caractérisé en ce que*** l'épaisseur des deuxième, troisième et quatrième couches métalliques fonctionnelles (80, 120, 160) en partant du substrat est sensiblement identique avec un rapport de l'épaisseur d'une couche sur l'épaisseur de la précédente qui est compris entre 0,9 et 1,1 en incluant ces valeurs et
15 l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle (40) est environ la moitié de l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle (80) avec un rapport de l'épaisseur de la deuxième couche métallique sur l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle (40) qui est compris entre 1,9 et 2,2 en incluant ces valeurs.
- 20 2. Substrat (10) selon la revendication 1, ***caractérisé en ce que*** chaque revêtement antireflet (60, 100, 140) situé entre deux couches métalliques fonctionnelles présente une épaisseur optique comprise entre 165 nm et 181 nm en incluant ces valeurs.
- 25 3. Substrat (10) selon la revendication 1 ou la revendication 2, ***caractérisé en ce que*** l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle (40) est environ la moitié de l'épaisseur de toutes les autres couches métalliques fonctionnelles (80, 120, 160) avec un rapport de la moyenne de l'épaisseur des deuxième, troisième et quatrième couches métalliques fonctionnelles sur l'épaisseur de la première couche métallique
30 fonctionnelle (40) qui est compris entre 1,9 et 2,5 en incluant ces valeurs.

4. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'épaisseur e_{40} en nm de la première couche métallique fonctionnelle (40) en partant du substrat est telle que : $5,5 \leq e_{40} \leq 11$ en nm, et de préférence $6 \leq e_{40} \leq 10$.

5 5. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'épaisseur e_{80} en nm de la deuxième couche métallique fonctionnelle (80) en partant du substrat est telle que : $11 \leq e_{80} \leq 22$ en nm, et de préférence $12 \leq e_{80} \leq 20$.

10 6. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'épaisseur e_{120} en nm de la troisième couche métallique fonctionnelle (120) en partant du substrat est telle que : $11 \leq e_{120} \leq 22$ en nm, et de préférence $12 \leq e_{120} \leq 20$.

15 7. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'épaisseur e_{160} en nm de la quatrième couche métallique fonctionnelle (160) en partant du substrat est telle que : $11 \leq e_{160} \leq 22$ en nm, et de préférence $12 \leq e_{160} \leq 20$.

20 8. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'épaisseur totale des quatre couches métalliques fonctionnelles (40, 80, 120, 160) est comprise entre 30 et 70 nm en incluant ces valeurs, voire cette épaisseur totale est comprise entre 35 et 65 nm.

25 9. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** chacun des revêtements antireflet (20, 60, 100, 140, 180) comporte au moins une couche antireflet (24, 64, 104, 144, 184) à base de nitrure de silicium, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.

30 10. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la dernière couche de chaque revêtement antireflet sous-jacent à une couche fonctionnelle (40, 80, 120, 160) est une couche antireflet de mouillage (28, 68, 108, 148) à base d'oxyde cristallisé, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.

11. Vitrage incorporant au moins un substrat (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, éventuellement associé à au moins un autre substrat et notamment vitrage multiple du type double-vitrage ou triple vitrage ou vitrage feuilleté et en particulier vitrage feuilleté comportant des
5 moyens pour la connexion électrique de l'empilement de couches minces afin de permettre de réaliser un vitrage feuilleté chauffant, ledit substrat porteur de l'empilement pouvant être bombé et/ou trempé.

12. Utilisation du substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour réaliser un revêtement transparent chauffant d'un vitrage chauffant
10 ou pour réaliser une électrode transparente d'un vitrage électrochrome ou d'un dispositif d'éclairage ou d'un dispositif de visualisation ou d'un panneau photovoltaïque.

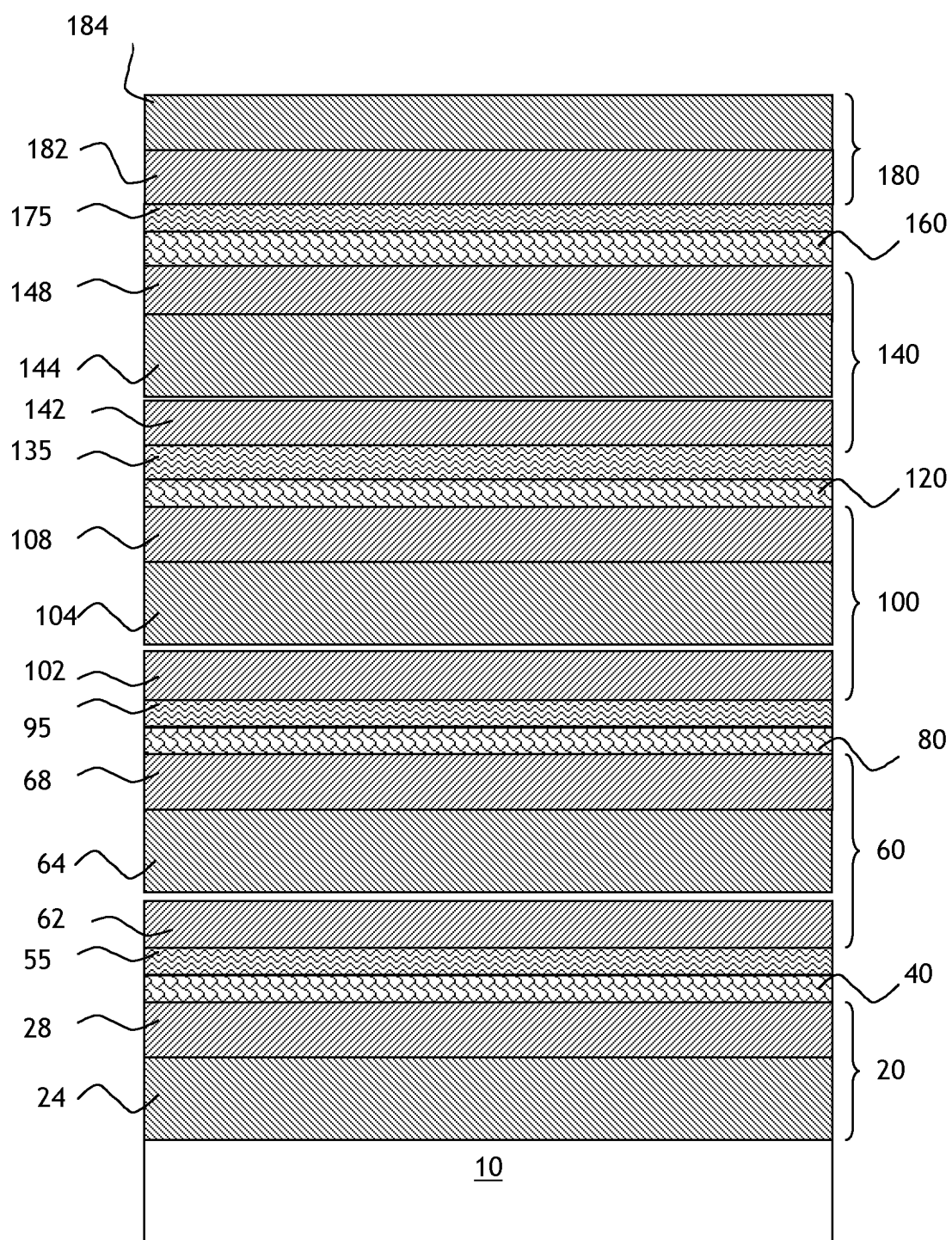


Fig. 1

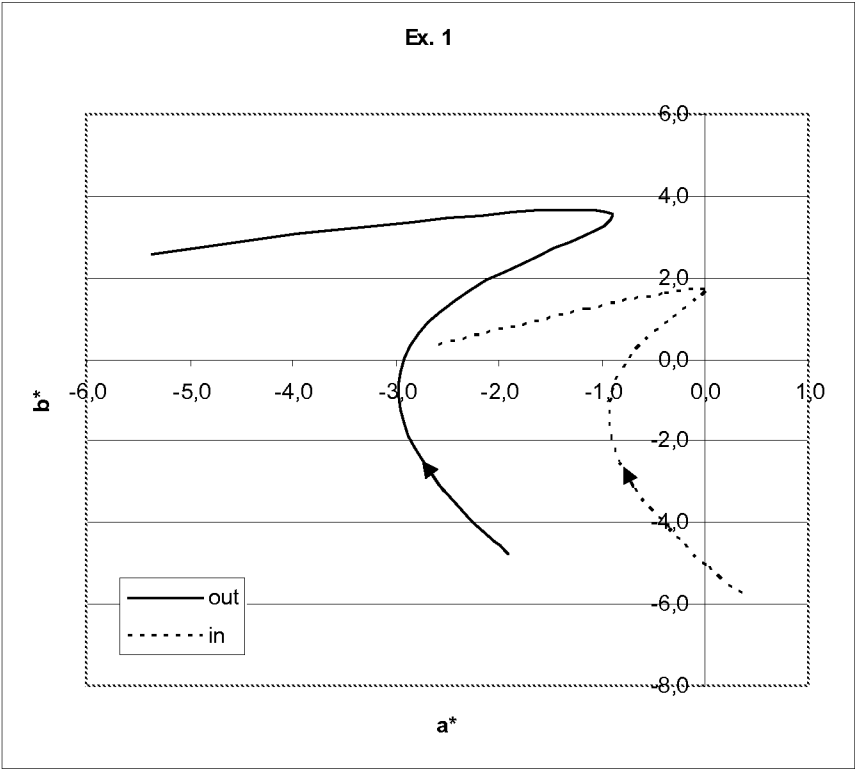


Fig. 2

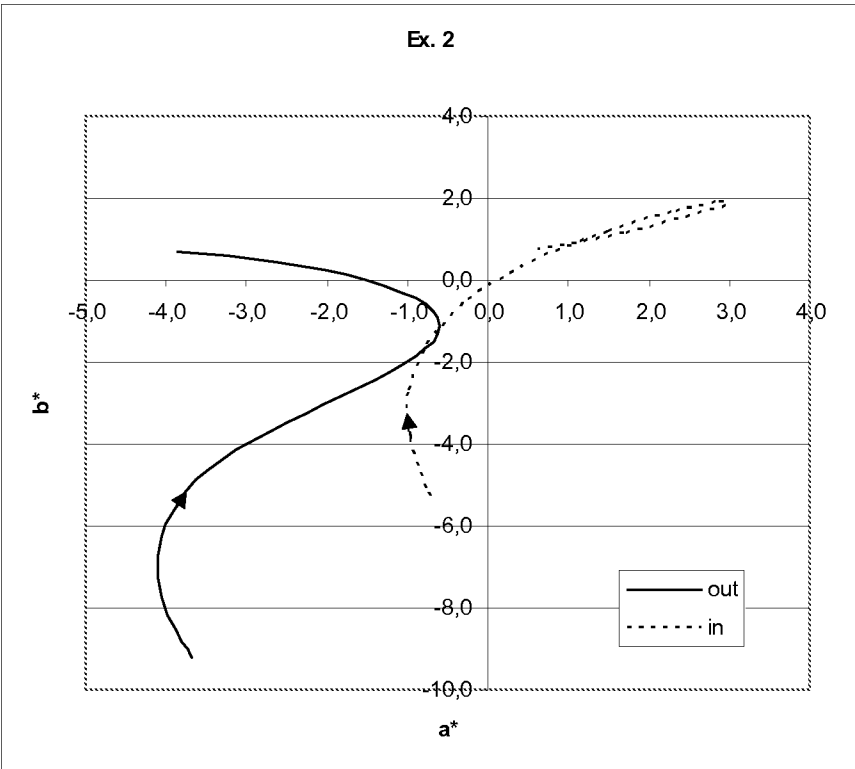


Fig. 3

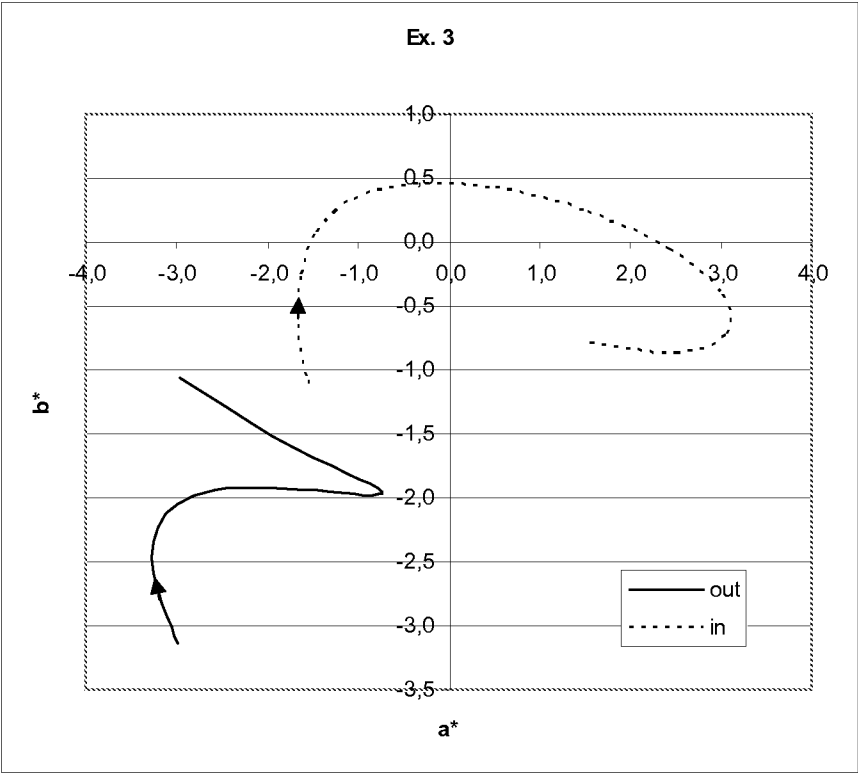


Fig. 4

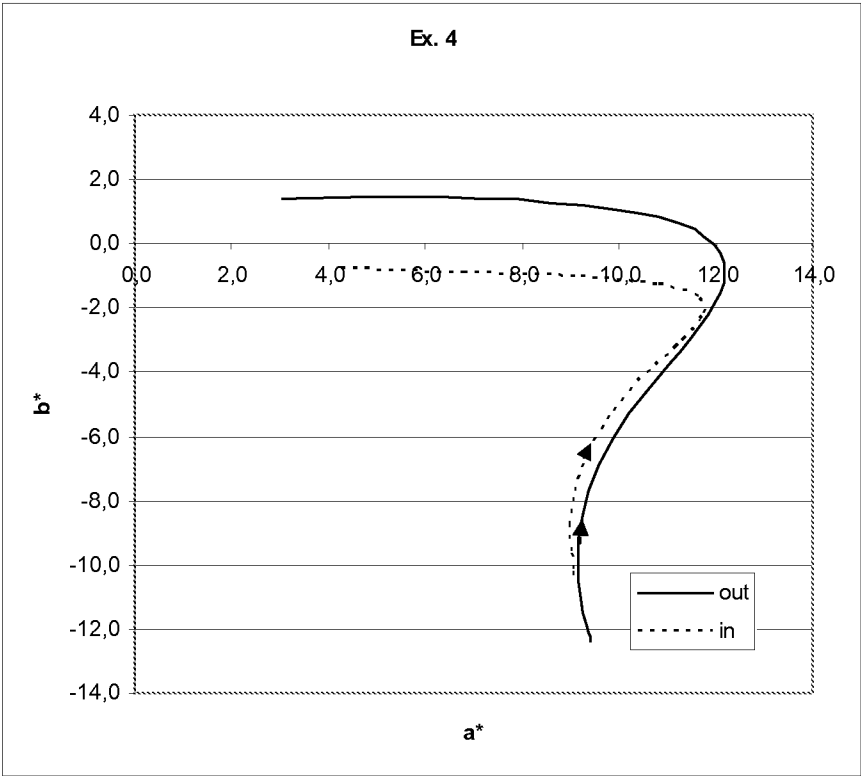


Fig. 5

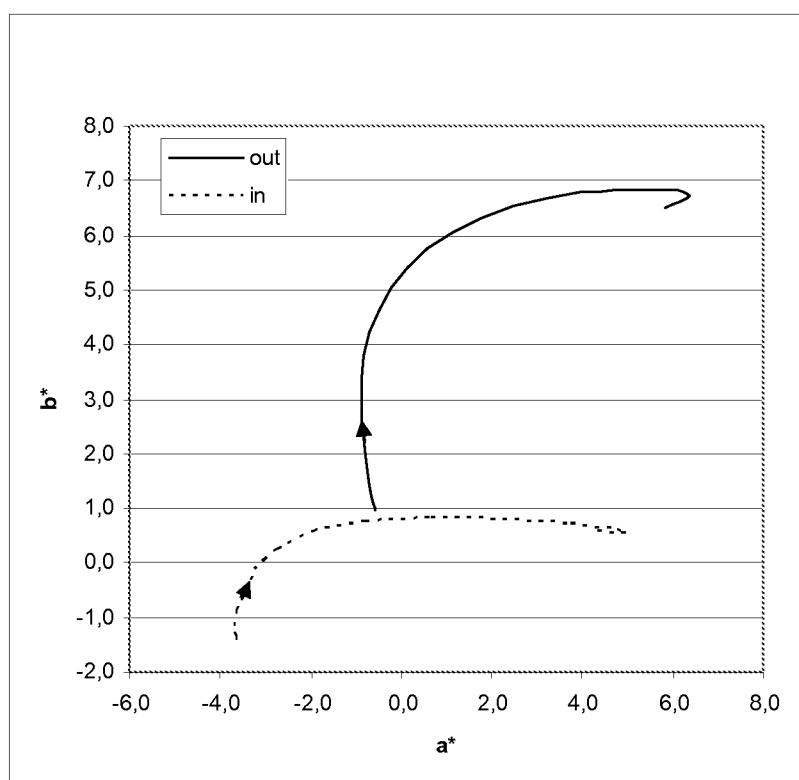


Fig. 6

(Ex. 24 - WO 2005/051858)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/050100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C03C17/36 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 862 961 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 3 June 2005 (2005-06-03) cited in the application abstract page 9, line 8 - line 13 page 13; example 14 page 15; example 24 page 16; examples 31, 32 claims 1, 6, 7 -----	1-12
A	FR 2 936 510 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 2 April 2010 (2010-04-02) abstract page 8, line 27 - page 9, line 10 page 16; table page 21; table page 6, line 9 -----	1-12
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 May 2013	Date of mailing of the international search report 22/05/2013	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Picard, Sybille	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/050100

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
FR 2862961	A1	03-06-2005	BR	PI0416963 A		21-02-2007
			CA	2547465 A1		09-06-2005
			CN	1906136 A		31-01-2007
			CN	101921066 A		22-12-2010
			EA	200601058 A1		27-10-2006
			EP	1689690 A1		16-08-2006
			FR	2862961 A1		03-06-2005
			JP	5096001 B2		12-12-2012
			JP	2007512218 A		17-05-2007
			KR	20060109921 A		23-10-2006
			MX	PA06005860 A		27-06-2006
			US	2007082219 A1		12-04-2007
			US	2011236663 A1		29-09-2011
			WO	2005051858 A1		09-06-2005
			ZA	200605287 A		27-12-2007

FR 2936510	A1	02-04-2010	CA	2738225 A1		08-04-2010
			CN	102171034 A		31-08-2011
			EA	201170518 A1		31-10-2011
			EP	2334495 A1		22-06-2011
			FR	2936510 A1		02-04-2010
			JP	2012504104 A		16-02-2012
			KR	20110066921 A		17-06-2011
			US	2011268941 A1		03-11-2011
WO	2010037968 A1		08-04-2010			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050100

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C03C17/36
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 862 961 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 3 juin 2005 (2005-06-03) cité dans la demande abrégé page 9, ligne 8 - ligne 13 page 13; exemple 14 page 15; exemple 24 page 16; exemples 31, 32 revendications 1, 6, 7 -----	1-12
A	FR 2 936 510 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 2 avril 2010 (2010-04-02) abrégé page 8, ligne 27 - page 9, ligne 10 page 16; tableau page 21; tableau page 6, ligne 9 -----	1-12



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 mai 2013

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/05/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Picard, Sybille

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050100

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2862961	A1	03-06-2005	BR	PI0416963 A	21-02-2007
			CA	2547465 A1	09-06-2005
			CN	1906136 A	31-01-2007
			CN	101921066 A	22-12-2010
			EA	200601058 A1	27-10-2006
			EP	1689690 A1	16-08-2006
			FR	2862961 A1	03-06-2005
			JP	5096001 B2	12-12-2012
			JP	2007512218 A	17-05-2007
			KR	20060109921 A	23-10-2006
			MX	PA06005860 A	27-06-2006
			US	2007082219 A1	12-04-2007
			US	2011236663 A1	29-09-2011
			WO	2005051858 A1	09-06-2005
			ZA	200605287 A	27-12-2007

FR 2936510	A1	02-04-2010	CA	2738225 A1	08-04-2010
			CN	102171034 A	31-08-2011
			EA	201170518 A1	31-10-2011
			EP	2334495 A1	22-06-2011
			FR	2936510 A1	02-04-2010
			JP	2012504104 A	16-02-2012
			KR	20110066921 A	17-06-2011
			US	2011268941 A1	03-11-2011
WO	2010037968 A1	08-04-2010			
