

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 22.11.07.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.05.09 Bulletin 09/22.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

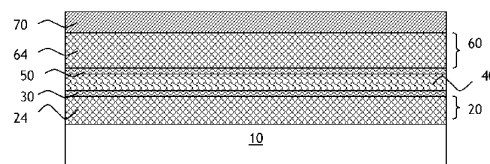
72 Inventeur(s) : REYMOND VINCENT, REUTLER
PASCAL, BELLIOU SYLVAIN et PETITJEAN ERIC.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

54 SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES.

57 L'invention se rapporte à un substrat (10) verrier muni sur une face principale d'un empilement de couches minces comportant une couche fonctionnelle (40) métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et deux revêtements antireflet (20, 60), lesdits revêtements comportant chacun au moins une couche diélectrique (24, 64) à base de nitrure de silicium, ladite couche fonctionnelle (40) étant disposée entre les deux revêtements antireflet (20, 60), la couche fonctionnelle (40) étant déposée directement sur un revêtement de sous-blocage (30) disposé entre la couche fonctionnelle (40) et le revêtement antireflet (20) sous-jacent et la couche fonctionnelle (40) étant déposée directement sous un revêtement de sur-blocage (50) disposé entre la couche fonctionnelle (40) et le revêtement antireflet (60) susjacent, caractérisé en ce que pour que ledit substrat soit bombable et/ou trempable après le dépôt de l'empilement de couches minces, le revêtement de sous-blocage (30) comprend une couche fine à base de nickel présentant une épaisseur e telle que $0,8 \leq e \leq 1,8$ nm.



SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES

L'invention concerne un substrat transparent en matériau rigide minéral
5 comme le verre, ledit substrat étant revêtu d'un empilement de couches minces comprenant une couche fonctionnelle de type métallique pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde.

L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation de tels substrats
10 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 d'empêcher une surchauffe excessive (vitrages dits « de contrôle solaire ») et/ou diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur (vitrages dits
15 « bas émissifs ») entraînés par l'importance toujours croissante des surfaces vitrées dans les bâtiments et les habitacles de véhicules.

Ces vitrages peuvent par ailleurs être intégrés dans des vitrages présentant des fonctionnalités particulières, comme par exemple des vitrages chauffants ou des vitrages électrochromes.

20 Un type d'empilement de couches connu pour conférer aux substrats de telles propriétés est constitué d'une couche métallique fonctionnelle à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment une couche fonctionnelle métallique à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent.

25 Le type d'empilement connu auquel se rapporte l'invention est appelé « empilement à sous et sur bloqueur » car il présente la structure suivante, dans cet ordre :

Substrat / revêtement antireflet sous-jacent / revêtement sous-bloqueur
/ couche métallique fonctionnelle / revêtement sur-bloqueur / revêtement
30 antireflet sus-jacent + éventuellement une couche de protection.

La couche fonctionnelle se trouve ainsi disposée entre deux revêtements antireflets comportant chacun en général une seule couche qui est en un matériau diélectrique du type nitrure de silicium. Le but de ces revêtements qui encadrent la couche fonctionnelle métallique est « d'antirefléter » cette
5 couche fonctionnelle métallique.

Un revêtement de blocage est toutefois intercalé entre chaque revêtement antireflet et la couche métallique fonctionnelle.

Le revêtement de blocage disposé sous la couche fonctionnelle en direction du substrat favorise la croissance cristalline de cette couche et la
10 protège lors d'un éventuel traitement thermique à haute température, du type bombage et/ou trempe.

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
15 à haute température, du type bombage et/ou trempe.

La présente invention vise plus précisément un empilement du type de celui présenté ci-avant qui résiste bien au traitement thermique de bombage et/ou trempe appliqué aux substrats verriers pour permettre de les bomber et/ou de les tremper.

20 L'homme du métier distingue deux catégories d'empilements résistant au traitement thermique (ou supportant un traitement thermique) de bombage et/ou trempe :

1- les empilements dits « à tremper » qui ne présentent pas avant le traitement thermique les caractéristiques souhaitées et attendues, en
25 particulier de transmission lumineuse, de couleur, de résistivité, ... et qui les acquièrent lors de ce traitement thermique ; les substrats revêtus de ce type d'empilement ne sont donc pas utilisables en tant que tels par l'utilisateur final (lors du conditionnement des substrats pour former des vitrages par exemple), mais seulement après avoir subi un traitement thermique ;

30 2- les empilements dits « bombables » et/ou « trempables » qui présentent avant le traitement thermique des caractéristiques acceptables et

qui présentent après traitement thermique des caractéristiques similaires ou quasi-identiques, c'est-à-dire qui présentent des variations de caractéristiques au traitement thermique qui sont acceptables et telles qu'il sera difficile pour un observateur de distinguer par observation visuelle des substrats revêtus de l'empilement qui ont subi un traitement thermique des substrats revêtus du même empilement qui n'ont pas subi de traitement thermique.

Il n'est pas possible pour l'homme du métier de définir plus précisément ces deux catégories car par exemple un empilement « à tremper » peut présenter une variation de transmission lumineuse dans le visible au traitement thermique aussi faible qu'un empilement « trempable » mais présenter par exemple une plus forte variation de réflexion lumineuse dans le visible ou une plus forte variation de couleur.

Toutefois les documents de l'art antérieur et les documentations techniques des verriers font bien cette distinction et la présente invention ne s'intéresse qu'à la deuxième catégorie d'empilement, les empilements « bombables » et/ou « trempables ».

L'invention s'applique ainsi aux substrats dits « trempables » dans la mesure où il est difficile de distinguer sur une même façade de bâtiment par exemple présentant à proximité les uns des autres des vitrages intégrant des substrats à empilement de couches minces trempés après le dépôt des couches et des substrats avec le même empilement de couches minces non trempés, par une simple observation visuelle globale des vitrages intégrant en particulier la transmission lumineuse dans le visible, la couleur en réflexion et la réflexion lumineuse dans le visible du vitrage.

25

Pour l'homme du métier, il existe des empilements qui ne supportent aucun traitement thermique.

Il est ainsi connu de la demande de brevet européen N°EP 567 735, un empilement du type présenté ci-avant en termes de structure d'empilement qui ne peut pas subir un traitement thermique.

30

Dans ce document EP 567 735 il est expliqué qu'il est important que chaque revêtement de blocage, à base de nickel, présente une épaisseur inférieure à 0,7 nanomètre.

Il est aussi connu de la demande de brevet européen N°EP 646 551, un
5 empilement du même type (même succession de couche, même matériau pour chaque couche) qui, lui, peut subir un traitement thermique ; il s'agit d'un empilement « à tremper » car il présente de fortes variations, en particuliers optiques, lors du traitement thermique de bombage ou trempe.

Il est expliqué dans le document EP 646 551 que la solution du document
10 précédant (EP 567 735) ne peut pas subir de traitement thermique vraisemblablement parce que l'épaisseur de chaque revêtement de blocage n'est pas suffisante pour protéger correctement la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

Le document EP 646 551 préconise ainsi indirectement, pour réaliser un
15 empilement du même type mais qui supporte le traitement thermique, que le revêtement de sous-blocage soit vraiment plus épais (de préférence 2 à 4 fois l'épaisseur du revêtement de sur-blocage) et il expose en particulier qu'il est préférable que ce revêtement de sous-blocage présente une épaisseur supérieure à 2 nm et conseille une épaisseur d'environ 4,5 nm.

20 D'ailleurs, l'invention objet du EP 646 551 est comparée à un empilement « Standard » dont les caractéristiques optiques et thermiques sont acceptables et présentant sous la couche fonctionnelle métallique une couche de bloqueur d'une épaisseur de 0,7 nm déposée sous une pression de 2.10^{-3} Torr et dont il est dit qu'il ne supporte aucun traitement thermique.

25 Il est expliqué que cette épaisseur est insuffisante et engendre des trous dans la couche métallique fonctionnelle lors du traitement thermique.

Il est important de noter que cette épaisseur du revêtement de sous-blocage à base de nickel du Standard de EP 646 551 est identique à celle de l'empilement de EP 567 735, soit 0,7 nm pour chacun des revêtements de sous
30 et sur-blocage. Dans EP 567 735, la pression de dépôt dans la chambre de dépôt du revêtement de sous-blocage à base de nickel n'est pas connue, mais

dans EP 646 551 le revêtement de sous-blocage à base de nickel est déposé à très faible pression ($1,5 \cdot 10^{-3}$ Torr) et il est dit dans ce document que l'empilement du EP 567 735 est reproduit dans les mêmes conditions que l'empilement « à tremper » de l'invention.

5 Il a été découvert que d'une manière surprenante, il est possible de rendre cet empilement standard capable de subir un traitement thermique, c'est-à-dire de rendre l'empilement « à tremper » alors même que l'épaisseur du revêtement de sous-blocage reste faible, notamment supérieure à 0,7 nm, et en tout cas bien inférieure à 2 nm.

10 Non seulement l'empilement peut alors subir un traitement thermique mais en outre, la variation de ces propriétés essentielles est si faible qu'il est même possible de le rendre « trempable ».

Le but de l'invention est de parvenir à remédier aux inconvénients de
15 l'art antérieur, en mettant au point un nouveau type d'empilement de couches du type de ceux décrits précédemment, empilement qui présente une faible résistance par carré, une transmission lumineuse élevée et une couleur relativement neutre, en particulier en réflexion côté couches, et que ces propriétés soient conservées dans une plage restreinte que l'empilement
20 subisse ou non, un (ou des) traitement(s) thermique(s) à haute température du type bombage et/ou trempe et/ou recuit.

L'invention a ainsi pour objet, dans son acception la plus large, un substrat verrier muni sur une face principale d'un empilement de couches minces comportant une couche fonctionnelle métallique à propriétés de
25 réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et deux revêtements antireflet, lesdits revêtements comportant chacun au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium, ladite couche fonctionnelle étant disposée entre les deux revêtements antireflet, la couche fonctionnelle
30 étant déposée directement sur un revêtement de sous-blocage disposé entre la couche fonctionnelle et le revêtement antireflet sous-jacent et la couche

fonctionnelle étant déposée directement sous un revêtement de sur-blocage disposé entre la couche fonctionnelle et le revêtement antireflet sus-jacent, caractérisé en ce que pour que ledit substrat supporte un traitement thermique de bombage et/ou trempe après le dépôt de l'empilement de couches minces, le revêtement de sous-blocage comprend une couche fine à base de nickel présentant une épaisseur e telle que $0,8 \text{ nm} \leq e \leq 1,8 \text{ nm}$, et de préférence $0,8 \text{ nm} \leq e \leq 1,2 \text{ nm}$.

L'invention consiste ainsi à permettre de fabriquer un empilement « à tremper », à partir d'un empilement Standard, du type de l'empilement Standard du EP 646 551, qui ne supporte pas de traitement thermique, avec une légère augmentation des épaisseurs des couches des revêtements de blocage et en particulier de l'épaisseur du revêtement de sous-blocage.

Cet avantage est tel qu'il devient possible de concevoir un empilement du type de l'empilement Standard qui est « trempable », c'est-à-dire dont les caractéristiques et en particulier les caractéristiques optiques essentielles, restent quasiment inchangées lors du traitement thermique.

Au sens de la présente invention lorsqu'il est précisé qu'un dépôt de couche ou de revêtement (comportant une ou plusieurs couches) est effectué directement sous ou directement sur un autre dépôt, c'est qu'il ne peut y avoir interposition d'aucune couche entre ces deux dépôts.

La couche à base de nitrure de silicium du revêtement antireflet sous-jacent, est au contact du substrat, directement ou indirectement par l'intermédiaire d'une couche de contact par exemple à base d'oxyde de titane (TiO_2).

L'indice de cette couche à base de nitrure est, de préférence, inférieur ou égal à 2,3, alors que celui de la couche de contact est, de préférence supérieur à 2,3.

La couche à base de nitrure de silicium est constituée de préférence de Si_3N_4 . Bien que la formule précédente constitue la stœchiométrie visée, il n'est pas exclu que cette stœchiométrie ne soit pas tout à fait atteinte dans la couche finalement déposée.

- 7 -

De préférence en outre, le revêtement de sur-blocage comprend une couche fine à base de nickel présentant une épaisseur e' telle que $0,4 \leq e' \leq 1,8$ nm, et de préférence encore $0,8 \text{ nm} \leq e' \leq 1,8$ nm.

Dans une variante particulière, la couche fine à base de nickel du revêtement de sous-blocage et la couche fine à base de nickel du revêtement de sur-blocage présentent des épaisseurs identiques ou quasi-identiques, i.e. :
5 identiques à 0,2 nm près (épaisseur physique).

La couche fine à base de nickel du revêtement de sous-blocage est, de préférence, directement au contact de la couche fonctionnelle et la couche
10 fine à base de nickel du revêtement de sur-blocage est, de préférence, directement au contact de la couche fonctionnelle.

Il n'est pas exclu que le revêtement de sous-blocage et/ou le revêtement de sur-blocage contient (ou contiennent) d'autre(s) couche(s), mais alors, ces autres couches seront de préférence plus éloignées de la couche fonctionnelle
15 que la couche fine à base de nickel.

La couche fine à base de nickel du revêtement du revêtement de sous-blocage et/ou du revêtement de sur-blocage est (ou sont), de préférence, déposée(s) à une haute pression de vide, égale ou supérieure à 2 μbar mais toutefois inférieure à 10 μbar , et de préférence comprise entre 2,5 μbar et 5
20 μbar .

La couche fonctionnelle est, de préférence, déposée à une haute pression de vide, égale ou supérieure à 2 μbar mais toutefois inférieure à 10 μbar , et de préférence comprise entre 2,5 μbar et 5 μbar . En effet, la (ou les) couche(s) fine(s) à base de nickel et la couche fonctionnelle sont de
25 préférence déposées dans la même atmosphère, sous la même pression.

Dans une variante particulière, cette haute pression de vide est de l'ordre de 3 à 4 μbar .

De préférence, la ou chaque couche fine à base de nickel comprend au moins 50 % en proportion atomique de Ni.

Dans une version particulière, au moins une couche fine à base de nickel, et notamment celle du revêtement de sur-blocage, comprend du chrome, de préférence dans des quantités atomiques de 80 % de Ni et 20 % de Cr.

Dans cette version particulière, au moins une couche fine à base de nickel, et notamment celle du revêtement de sur-blocage, est constituée d'un
5 alliage de NiCr présent sous forme métallique si le substrat muni de l'empilement de couches minces n'a pas subi de traitement thermique de bombage et/ou trempe après le dépôt de l'empilement, ledit alliage étant au moins partiellement oxydé si le substrat muni de l'empilement de couches
10 minces a subi au moins un traitement thermique de bombage et/ou trempe après le dépôt de l'empilement.

Dans une autre version particulière, au moins une couche fine à base de nickel, et notamment celle du revêtement de sur-blocage, comprend du titane, de préférence dans des quantités atomiques de 80 % de Ni et 20 % de
15 Ti.

Dans cette autre version particulière, au moins une couche fine à base de nickel, et notamment celle du revêtement de sur-blocage, est constituée d'un alliage de NiTi présent sous forme métallique si le substrat muni de l'empilement de couches minces n'a pas subi de traitement thermique de
20 bombage et/ou trempe après le dépôt de l'empilement, ledit alliage étant au moins partiellement oxydé si le substrat muni de l'empilement de couches minces a subi au moins un traitement thermique de bombage et/ou trempe après le dépôt de l'empilement.

Le substrat comporte par ailleurs, de préférence une dernière couche
25 (« overcoat » en anglais), c'est-à-dire une couche de protection la plus éloignée du substrat, à base d'oxyde, déposée de préférence sous stœchiométrique, et notamment à base de TiO_x (où x est un nombre inférieur à 2). Cette couche se retrouve oxydée pour l'essentiel stœchiométriquement dans l'empilement après le dépôt.

30 Cette couche de protection présente, de préférence, une épaisseur comprise entre 1 et 10 nm.

Les revêtements antireflets disposés l'un au-dessous de la couche fonctionnelle métallique et l'autre au-dessus présentent chacun une épaisseur physique comprise entre 10 et 50 nm et la couche fonctionnelle métallique présente une épaisseur physique comprise entre 5 et 20 nm.

5

Le vitrage selon l'invention incorpore au moins le substrat porteur de l'empilement selon l'invention, éventuellement associé à au moins un autre substrat. Chaque substrat peut être clair ou coloré. Un des substrats au 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.

Ainsi pour des vitrages destinés à équiper des véhicules, certaines normes imposent que le pare-brise présente une transmission lumineuse T_L d'environ 75% et d'autres normes imposent une transmission lumineuse T_L d'environ 65% ; un tel niveau de transmission n'étant pas exigé pour les vitrages latéraux ou le toit-auto, par exemple. Les verres teintés que l'on peut retenir sont par exemple ceux qui, pour une épaisseur de 4 mm, présentent une T_L de 65 % à 95 %, une transmission énergétique T_E de 40 % à 80 %, une longueur d'onde dominante en transmission de 470 nm à 525 nm associée à une pureté de transmission de 0,4 % à 6 % selon l'illuminant D_{65} , ce que l'on peut « traduire » dans le système de colorimétrie (L , a^* , b^*) par des valeurs de a^* et b^* en transmission respectivement comprises entre -9 et 0 et entre -8 et +2.

Pour des vitrages destinés à équiper des bâtiments, le vitrage présente, de préférence, une transmission lumineuse dans le visible T_L d'au moins 75% voire plus pour des applications « vitrage bas-émissif », et une transmission lumineuse dans le visible T_L d'au moins 40% voire plus pour des applications « vitrage de contrôle solaire ».

Le vitrage selon l'invention 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 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.

Le vitrage peut aussi présenter une structure de vitrage feuilleté dit
5 asymétrique, associant un substrat rigide de type verre à au moins une feuille de polymère de type polyuréthane à propriétés d'absorbeur d'énergie, éventuellement associée à une autre couche de polymères à propriétés « auto-cicatrisantes ». Pour plus de détails sur ce type de vitrage, il est possible de se reporter notamment aux brevets EP-0 132 198, EP-0 131 523, EP-0 389 354.

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

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.

15 Le vitrage peut être bombé et/ou trempé en étant constitué d'un seul 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.

20 Le vitrage peut aussi être un vitrage multiple, notamment un double-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
25 l'empilement peut être en contact avec la feuille de polymère.

Lorsque le vitrage est monolithique ou multiple du type double-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.

30 L'invention concerne également le procédé de fabrication des substrats selon l'invention, qui consiste à déposer l'empilement de couches minces sur

son substrat par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique.

Il n'est toutefois pas exclu que la première (ou les premières) couche(s) de l'empilement puisse(nt) être déposée(s) par une autre technique, par
5 exemple par une technique de décomposition thermique de type pyrolyse.

L'invention concerne en outre un procédé de fabrication d'un substrat verrier muni sur une face principale d'un empilement de couches minces, notamment du substrat selon l'invention, l'empilement comportant une
10 couche fonctionnelle métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et deux revêtements antireflet, lesdits revêtements comportant chacun au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium, ladite couche fonctionnelle étant disposée entre les deux
15 revêtements antireflet, la couche fonctionnelle étant déposée directement sur un revêtement de sous-blocage disposé entre la couche fonctionnelle et le revêtement antireflet sous-jacent et la couche fonctionnelle étant déposée directement sous un revêtement de sur-blocage disposé entre la couche fonctionnelle et le revêtement antireflet sus-jacent.

20 Ce procédé est remarquable en ce que l'empilement de couches minces est déposé sur le substrat par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique et en ce que pour que ledit substrat soit bombable et/ou trempable après le dépôt de l'empilement de couches minces, une couche fine à base de nickel présentant
25 une épaisseur e telle que $0,8 \leq e \leq 1,8$ nm, et de préférence $0,8 \leq e \leq 1,2$ nm, est disposée dans le revêtement de sous-blocage.

Une couche fine à base de nickel présentant une épaisseur e' telle que $0,4 \leq e' \leq 1,8$ nm, et de préférence $0,8 \leq e' \leq 1,8$ nm, est, par ailleurs de préférence, disposée dans le revêtement de sur-blocage.

30 La couche fine à base de nickel du revêtement de sous-blocage et/ou du revêtement de sur-blocage est (ou sont), de préférence, déposée(s) à une

haute pression de vide, égale ou supérieure à 2 μ bar mais toutefois inférieure à 10 μ bar, et de préférence comprise entre 2,5 μ bar et 5 μ bar.

En outre, la couche fonctionnelle est également de préférence, déposée à une haute pression de vide, égale ou supérieure à 2 μ bar mais toutefois inférieure à 10 μ bar, et de préférence comprise entre 2,5 μ bar et 5 μ bar. En effet, la (ou les) couche(s) fine(s) à base de nickel et la couche fonctionnelle sont de préférence déposées dans la même atmosphère, sous la même pression.

Cette haute pression de vide est, de préférence, de l'ordre de 3 à 4 μ bar.

10

L'invention concerne en outre l'utilisation du substrat selon l'invention, pour réaliser un substrat qui est bombable et/ou trempable après le dépôt de l'empilement de couches minces et qui présente, de préférence, au traitement thermique une variation de transmission lumineuse dans le visible $\Delta T_L \leq 5$, et de préférence $\Delta T_L \leq 4,5$, voire $\Delta T_L \leq 4$ et/ou une variation colorimétrique en réflexion côté empilement $\Delta E \leq 5,5$, et de préférence $\Delta E \leq 5$, voire $\Delta E \leq 4,5$.

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

20

- La figure 1 illustre un empilement monocouche fonctionnelle selon l'invention, la couche fonctionnelle étant pourvue d'un revêtement de sous-blocage et d'un revêtement de sur-blocage et l'empilement étant en outre pourvu d'un revêtement de protection optionnel ; et

25

- La figure 2 illustre un tableau récapitulatif des caractéristiques optiques et thermiques essentielles des exemples réalisés et les variations de ces caractéristiques après traitement thermique, ainsi que les caractéristiques mécaniques et chimiques de ces exemples.

Dans la figure illustrant des empilements de couches, les proportions entre les épaisseurs des différents matériaux ne sont pas rigoureusement respectées afin de faciliter leur lecture.

Par ailleurs, dans tous les exemples ci-après l'empilement de couches minces est déposé sur un substrat 10 en verre sodo-calcique d'une épaisseur de 4 mm.

En outre, pour ces exemples, dans tous les cas où un traitement thermique a été appliqué au substrat, il s'agissait d'un recuit pendant environ 5 minutes à une température d'environ 660 °C suivi d'un refroidissement à l'air ambiant (environ 20 °C), afin de simuler un traitement thermique de bombage ou de trempe.

Ainsi, pour chacun des exemples, lorsqu'une caractéristique a été mesurée avant ce traitement thermique elle est classée dans la colonne : BHT et lorsqu'elle a été mesurée après ce traitement thermique elle est classée dans la colonne : AHT. La variation de cette caractéristique au traitement thermique est alors indiquée par la lettre « Δ ».

Une série d'essai a été réalisée.

Cinq exemples, numérotés 1 à 5, ont d'abord été réalisés sur la base de la structure d'empilement monocouche fonctionnelle illustrée figure 1 dans laquelle la couche fonctionnelle 40 est pourvue d'un revêtement de sous-blocage 30 et d'un revêtement de sur-blocage 50 respectivement immédiatement sous et immédiatement sur la couche fonctionnelle 40.

Dans cet empilement par ailleurs, un revêtement antireflet 20 inférieur est déposé immédiatement sous le revêtement de sous-blocage 30 et au contact du substrat 10 et un revêtement antireflet 60 supérieur est déposé immédiatement sur le revêtement de sur-blocage 50.

Sur la figure 1 on constate que le revêtement antireflet 20 inférieur comporte une couche antireflet unique 24 et que le revêtement antireflet 60 supérieur comporte une couche antireflet unique 64, mais que le revêtement antireflet 60 peut être surmonté d'un revêtement de protection optionnelle 70 comportant une couche fine, en particulier d'oxyde.

Le tableau 1 ci-après illustre les épaisseurs physiques (et non pas les épaisseurs optiques) en nanomètres de chacune des couches des exemples 1 à 5 :

Couche	Matériau	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
70	TiO _x	/	2	2		
64	Si ₃ N ₄	44	45	45	52	52
50	NiCr	0,3	0,8	0,9	0,2	0,4
40	Ag	6	5,5	5,5	6	6
30	NiCr	0,3	0,8	1,0	1,2	1
24	Si ₃ N ₄	42	45	45	46	46

Tableau 1

5 L'installation de dépôt utilisée pour réaliser ces essais comprend quatre chambres de pulvérisation munies de cathodes et équipées de cibles en matériaux appropriés sous lesquels le substrat 11 passe successivement.

Ces conditions de dépôt pour chacune des chambres sont les suivantes :

- Chambre 1 : la couche 24 à base de Si₃N₄ est déposées par pulvérisation réactive à l'aide d'une cible en silicium dopée à l'aluminium, sous une pression de 2 µbar dans une atmosphère composée à 50 % d'argon et à 50 % d'azote,
- Chambre 2 : la couche en NiCr du revêtement de blocage sous-jacent 30 et la couche en NiCr du revêtement de blocage sous-jacent 50 sont déposées chacune à l'aide d'une cible en alliage de NiCr et la couche 40 à base d'argent est déposée à l'aide d'une cible en argent, la pression de dépôt à l'intérieur de cette chambre N° 2 étant de 2,5 µbar et l'atmosphère étant d'argon pur,
- Chambre 3 : comme en chambre 1, la couche 64 à base de Si₃N₄ est déposée par pulvérisation réactive à l'aide d'une cible en silicium dopée au à l'aluminium, sous une pression de 2 µbar dans une atmosphère composée à 50 % d'argon et à 50 % d'azote,
- Chambre 4 : la couche de protection 70 en TiO_x est déposée à l'aide d'une cible céramique dans une atmosphère à 90 % d'argon et 10 % d'oxygène.

La stœchiométrie finale de la couche n'est pas connue exactement car cette couche subi une oxydation supplémentaire une fois que le substrat revêtu est sorti de la machine de dépôt et est soumis à l'air libre et a fortiori lors de l'éventuel traitement thermique.

5 Les densités de puissance et les vitesses de défilement du substrat 10 sont ajustées de manière connue pour obtenir les épaisseurs de couches voulues.

Il est à noter que chaque couche en NiCr est déposée sous forme métallique à partir d'une cible métallique contenant 80% atomique de Ni et 20
10 % atomique de Cr, dans une atmosphère neutre, et que chaque couche se trouve dans un état partiellement oxydée dans l'empilement après que celui-ci ait subi l'éventuel traitement thermique.

Les caractéristiques de résistance de surface, optiques, mécaniques et
15 chimiques des substrats de ces exemples sont reportées dans le tableau 2 de la figure 2.

Dans ce tableau, les caractéristiques optiques présentées consistent en :

- T_{Lvis} , transmission lumineuse T_L dans le visible en %, mesurées selon l'illuminant D65,
- 20 - couleurs en transmission a_T^* et b_T^* dans le système LAB mesurées selon l'illuminant D65,
- R_{Lvisc} , réflexion lumineuse R_L dans le visible en %, mesurée côté couches, selon l'illuminant D65,
- couleurs en réflexion a_{RC}^* et b_{RC}^* dans le système LAB mesurées selon
25 l'illuminant D65, côté couches
- Abs_{vis} , absorption = $100 - T_{Lvis} - R_{Lvisc}$, en %
- ΔE , variation au traitement thermique de couleur en réflexion côté couches = $(\Delta a_{RC}^{*2} + \Delta b_{RC}^{*2} + \Delta L_{RC}^{*2})^{1/2}$.

30 Les essais ont subi un certain nombre de tests mécaniques et chimiques dont la réalisation est détaillée ci-après :

- EBT = Test Erichsen à la Brosse : il s'agit de frotter l'empilement à l'aide d'une brosse à poil en matériau polymère, l'empilement étant recouvert d'eau ; l'échantillon a satisfait au test si aucune marque n'est visible à l'œil nu et il porte la mention « OK ».
- 5 - EST = Test Erichsen à la Pointe : il s'agit de reporter la valeur de la force nécessaire, en Newton, pour réaliser une rayure dans l'empilement lors de la réalisation du test (pointe de Van Laar, bille d'acier) ; ici, deux tests ont été réalisés, soit à 1N, soit à 10 N ;
- 10 - Taber 500g 100t : il s'agit de reporter la quantité d'empilement restant en % de surface restante après un test Taber opéré après avoir appliqué un rouleau abrasif de 500 g pendant 100 tours ;
- 15 - HCL = test à l'acide chlorhydrique : il s'agit de plonger un échantillon de 5x10 cm pendant 8 minutes dans une solution de HCl (concentration= 0,01M/L) portée à 36°C (sans agitation). L'échantillon est ensuite rincé à l'eau déionisée, séché, puis observé à l'œil et au microscope optique et ses propriétés optiques en réflexion dans le visible côté couches sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre et comparées à celles mesurées avant test. Si les observations à l'œil et au microscope ne révèlent pas de défauts et
- 20 que la variation optique $\Delta E(R_{Lvisc})$ lors du test est inférieure à 2, alors on considère que l'échantillon résiste à ce test et il porte la mention « OK ».
- 25 - HH = Test à haute humidité : il s'agit de placer un échantillon de 10x10cm pendant 5 jours dans une enceinte climatique à atmosphère contrôlée (90% d'humidité et 40°C). Les observations (œil, microscope) et la mesure des propriétés optiques après test renseignent de la même manière que pour le test HCl sur la résistance ou non de l'échantillon au test HH et la notation s'opère de la même manière.

Le tableau 2 de la figure 2 ne donne aucune valeur de variation de transmission lumineuse dans le visible ni de variation de couleur en réflexion côté couches pour l'exemple 1 car l'empilement de cet exemple n'a pas résisté au traitement thermique : les épaisseurs de revêtement de sous-
5 blocage et de revêtement de sur-blocage ne sont pas suffisante pour remplir leur rôle de protection ; il ne s'agit donc pas d'un exemple selon l'invention.

Les empilements des exemples 2 à 5 sont des empilements trempables au sens de l'invention puisque pour chaque exemple la variation de transmission lumineuse dans le visible est inférieure 5 et la variation de couleur en
10 réflexion côté couches est inférieure ou égale à 5,5.

Il est donc difficile de distinguer des substrats selon l'un des exemples 2 à 5 ayant subi un traitement thermique des substrats respectivement de ce même exemple n'ayant pas subi de traitement thermique, lorsqu'ils sont disposés côte à côte.

15 L'analyse du tableau 2 de la figure 2 montre que la transmission lumineuse dans le visible des exemples 2 à 5 est certes légèrement moins élevée que celle de l'exemple 1, mais elle reste toutefois suffisante pour les applications visées.

20 D'une manière surprenante par ailleurs, il a été constaté que la résistance au test Taber des exemples 2 à 5 est meilleure que celle de l'exemple 1, alors que la résistance aux tests EBT et EST est sensiblement la même pour tous les exemples 1 à 5.

La résistance aux tests chimiques HCl et HH est très bonne, tant pour les
25 exemples 2 à 5 que pour l'exemple 1.

L'analyse du tableau 2 de la figure 2 montre aussi que la résistance mécanique de l'empilement selon l'invention est meilleure lorsqu'une couche de protection 70 est prévue : il faut une charge de 10 N pour rayer les
30 exemples 2 et 3 au test EST, alors qu'une charge de 1 N raye les exemples 4 et

5, tout comme l'exemple 1 d'ailleurs, qui n'ont pas une telle couche de protection (70), lors de ce test EST.

Dans le tableau 2 de la figure 2 un exemple supplémentaire 6 est
5 présenté. L'empilement de cet exemple est identique à celui de l'exemple 5
sauf en ce que la couche fine à base de nickel du revêtement de sur-blocage
50 n'est pas en NiCr mais en NiTi.

Comme pour l'exemple 5, elle est déposée sous forme métallique à
partir d'une cible métallique contenant 80% atomique de Ni, dans une
10 atmosphère neutre, mais à la différence de l'exemple 5, la cible contient 20 %
atomique de Ti.

Comme pour l'exemple 5, la couche se trouve à un état partiellement
oxydé dans l'empilement après que celui-ci ait subi un traitement thermique.

Avant traitement thermique, la résistance de surface de l'exemple 6 est
15 légèrement plus forte que celle de l'exemple 5 et la transmission lumineuse
dans le visible de l'exemple 6 est légèrement plus faible que celle de
l'exemple 5, mais la variation de transmission lumineuse dans le visible de
l'exemple 6 ainsi que la variation de couleur exprimée par ΔE de l'exemple 6
sont plus faibles que dans le cas de l'exemple 5.

20 Il est donc encore plus difficile de distinguer des substrats de l'exemple
6 ayant subi un traitement thermique des substrats de l'exemple 6 n'ayant pas
subi de traitement thermique lorsqu'ils sont disposés côte à côte.

Par ailleurs, la tenue mécanique générale de cet empilement de
l'exemple 6 est globalement aussi bonne que celle de l'exemple 5 voire même
25 légèrement meilleure en ce qui concerne le test EST.

Ceci est d'autant plus étonnant qu'il est connu que pour les revêtements
de blocage monocouches (la couche étant à un ou plusieurs constituants) les
couches métalliques en Ti engendrent, pour l'essentiel, des problèmes de
tenue mécanique de l'empilement, notamment après traitement thermique ;
30 des rayures peuvent se produire en particulier lors du transport entre le lieu
où est opéré le dépôt de l'empilement sur le substrat et le lieu est opéré

l'intégration de ce substrat dans un vitrage, notamment un vitrage multiple (double vitrage, vitrage feuilleté, ...).

Par ailleurs, la tenue chimique générale de cet empilement de l'exemple 6 est globalement aussi bonne que celle de l'exemple 5.

5

D'autres essais ont été réalisés sur la base de l'exemple 5 en faisant varier la pression à l'intérieur de la chambre de dépôt dans laquelle sont déposés les revêtements de sous et sur-bloqueur en NiCr ainsi que la couche métallique fonctionnelle.

10 Le tableau 3 ci-après résume les principales caractéristiques observées :

	Ex. 5' 2 μ bar		Ex. 5'' 4 μ bar	
	BHT	AHT	BHT	AHT
$R_{\square}$ ($\Omega/\square$)	16	13,1	16,2	13,2
T_{Lvis} (%)	74,2	78,6	74,1	78,5
EBT	OK	~OK	OK	OK
Taber (%)	80	75	90	85
EST (N)	1		1	
HCl 1M	OK		OK	
HH	OK		OK	

Tableau 3

L'expression « ~OK » signifie qu'un léger délaminage de l'empilement 5' a été observé après le test EBT opéré après traitement thermique, ce qui implique que la limite basse de la haute pression a été atteinte.

L'analyse du tableau 3 montre que la résistance au test Taber de l'exemple 5' est légèrement moins bonne que celle de l'exemple 5 mais reste toutefois meilleure que celle de l'exemple 1, et que la résistance au test Taber de l'exemple 5'' est aussi bonne que celle de l'exemple 5. Part ailleurs, la résistance aux tests EBT et EST des deux exemples 5' et 5'' est sensiblement la même que pour l'exemple 5.

La résistance aux tests chimiques HCl et HH des deux exemples 5' et 5'' est très bonne, identique à celle obtenue pour l'exemple 5.

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
variantes de l'invention sans pour autant sortir du cadre du brevet tel que
5 défini par les revendications.

REVENDECATIONS

1. Substrat (10) verrier muni sur une face principale d'un empilement de couches minces comportant une couche fonctionnelle (40) métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et deux revêtements antireflet (20, 60), lesdits revêtements comportant chacun au moins une couche diélectrique (24, 64) à base de nitrure de silicium, ladite couche fonctionnelle (40) étant disposée entre les deux revêtements antireflet (20, 60), la couche fonctionnelle (40) étant déposée directement sur un revêtement de sous-blocage (30) disposé entre la couche fonctionnelle (40) et le revêtement antireflet (20) sous-jacent et la couche fonctionnelle (40) étant déposée directement sous un revêtement de sur-blocage (50) disposé entre la couche fonctionnelle (40) et le revêtement antireflet (60) sus-jacent, **caractérisé en ce que** pour que ledit substrat soit bombable et/ou trempable après le dépôt de l'empilement de couches minces, le revêtement de sous-blocage (30) comprend une couche fine à base de nickel présentant une épaisseur e telle que $0,8 \text{ nm} \leq e \leq 1,8 \text{ nm}$.

2. Substrat (10) selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** le revêtement de sur-blocage (50) comprend une couche fine à base de nickel présentant une épaisseur e' telle que $0,4 \text{ nm} \leq e' \leq 1,8 \text{ nm}$.

3. Substrat (10) selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** la couche fine à base de nickel du revêtement de sous-blocage (30) et la couche fine à base de nickel du revêtement de sur-blocage (50) présentent des épaisseurs identiques ou quasi-identiques.

4. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche fine à base de nickel du revêtement de sous-blocage (30) et/ou la couche fine à base de nickel du revêtement de sur-blocage (50) est directement au contact de la couche fonctionnelle (40).

5. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche fine à base de nickel du revêtement du revêtement de sous-blocage (30) et/ou du revêtement de sur-blocage (50) a été déposée à une haute pression de vide, égale ou supérieure à 2 μ bar, et de préférence comprise entre 2,5 μ bar et 5 μ bar.

6. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche fonctionnelle (40) a été déposée à une haute pression de vide, égale ou supérieure à 2 μ bar, et de préférence comprise entre 2,5 μ bar et 5 μ bar.

10 7. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, **caractérisé en ce que** ladite haute pression de vide est comprise entre 2,5 μ bar et 4,5 μ bar et est de préférence de l'ordre de 3 μ bar.

8. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** au moins une couche fine à base de nickel, et notamment celle du revêtement de sur-blocage (50), comprend du chrome, de préférence dans des quantités atomiques de 80 % de Ni et 20 % de Cr.

9. Substrat (10) selon la revendication précédente, **caractérisé en ce qu'**au moins une couche fine à base de nickel, et notamment celle du revêtement de sur-blocage, est constituée d'un alliage de NiCr présent sous forme métallique si le substrat muni de l'empilement de couches minces n'a pas subi de traitement thermique de bombage et/ou trempe après le dépôt de l'empilement, ledit alliage étant au moins partiellement oxydé si le substrat muni de l'empilement de couches minces a subi au moins un traitement thermique de bombage et/ou trempe après le dépôt de l'empilement.

10. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** au moins une couche fine à base de nickel, et notamment celle du revêtement de sur-blocage (50), comprend du

titane, de préférence dans des quantités atomiques de 80 % de Ni et 20 % de Ti.

11. Substrat (10) selon la revendication précédente, *caractérisé en ce qu'*au moins une couche fine à base de nickel, et notamment celle du revêtement de sur-blocage, est constituée d'un alliage de NiTi présent sous forme métallique si le substrat muni de l'empilement de couches minces n'a pas subi de traitement thermique de bombage et/ou trempe après le dépôt de l'empilement, ledit alliage étant au moins partiellement oxydé si le substrat muni de l'empilement de couches minces a subi au moins un traitement thermique de bombage et/ou trempe après le dépôt de l'empilement.

12. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* comporte une dernière couche, une couche de protection (70) la plus éloignée du substrat, à base d'oxyde, déposée de préférence sous stœchiométrique, et notamment à base de TiO_x .

13. Vitrage incorporant au moins un substrat (10) selon l'une quelconque des revendications précédentes, éventuellement associé à au moins un autre substrat.

14. Vitrage selon la revendication précédente monté en monolithique ou en vitrage multiple du type double-vitrage ou vitrage feuilleté, *caractérisé en ce qu'au* moins le substrat porteur de l'empilement est bombé et/ou trempé.

15. Procédé de fabrication d'un substrat (10) verrier muni sur une face principale d'un empilement de couches minces, notamment du substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, l'empilement comportant une couche fonctionnelle (40) métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et deux revêtements antireflet (20, 60), lesdits revêtements comportant chacun au moins une couche diélectrique (24, 64) à base de nitrure de silicium, ladite couche

fonctionnelle (40) étant disposée entre les deux revêtements antireflet (20, 60), la couche fonctionnelle (40) étant déposée directement sur un revêtement de sous-blocage (30) disposé entre la couche fonctionnelle (40) et le revêtement antireflet (20) sous-jacent et la couche fonctionnelle (40) étant
5 déposée directement sous un revêtement de sur-blocage (50) disposé entre la couche fonctionnelle (40) et le revêtement antireflet (60) sus-jacent, *caractérisé en ce que* l'empilement de couches minces est déposé sur le substrat par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique *et en ce que* pour que ledit
10 substrat soit bombable et/ou trempable après le dépôt de l'empilement de couches minces, une couche fine à base de nickel présentant une épaisseur e telle que $0,8 \leq e \leq 1,8$ nm est disposée dans le revêtement de sous-blocage (30).

16. Procédé selon la revendication précédente, *caractérisé en ce que*
15 une couche fine à base de nickel présentant une épaisseur e' telle que $0,4 \leq e' \leq 1,8$ nm est disposée dans le revêtement de sur-blocage (50).

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, *caractérisé en ce que* la couche fine à base de nickel du revêtement du revêtement de sous-blocage (30) et/ou du revêtement de sur-blocage (50) est
20 déposée à une haute pression de vide, égale ou supérieure à 2 μ bar, et de préférence comprise entre 2,5 μ bar et 5 μ bar.

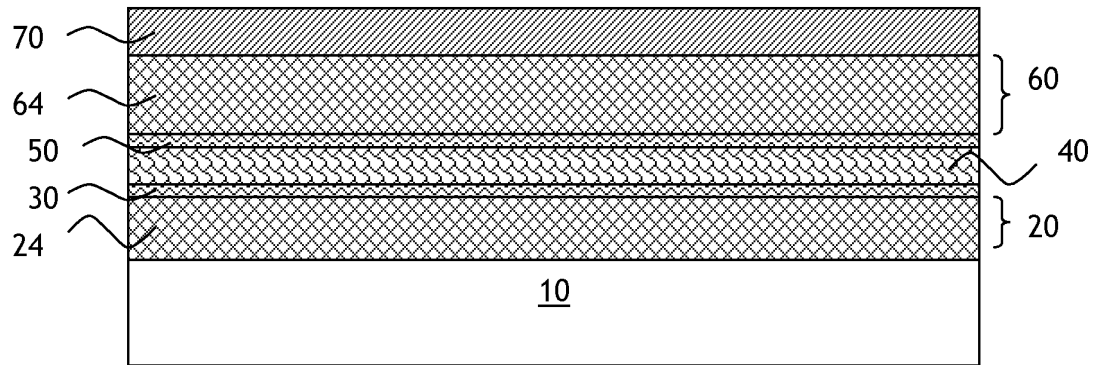
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, *caractérisé en ce que* la couche fonctionnelle (40) est déposée à une haute pression de vide, égale ou supérieure à 2 μ bar, et de préférence comprise
25 entre 2,5 μ bar et 5 μ bar.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, *caractérisé en ce que* ladite haute pression de vide est de l'ordre de 3 μ bar.

20. Utilisation du substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour réaliser un substrat qui est bombable et/ou trempable après le dépôt

- 25 -

de l'empilement de couches minces et qui présente, de préférence, au traitement thermique une variation de transmission lumineuse dans le visible $\Delta T_L \leq 5$ et/ou une variation colorimétrique en réflexion côté empilement $\Delta E \leq 5,5$.

Fig. 1

	Ex. 1		Ex. 2		Ex. 3		Ex. 4		Ex. 5		Ex. 6	
	BHT	AHT	BHT	AHT	BHT	AHT	BHT	AHT	BHT	AHT	BHT	AHT
R_0 ($\Omega/\square$)	14,1	13,2	16,2	13,2	15,8	13,7	16,2	13,2	14,2	13,4	15,2	14
T_{Lvis} (%)	79,2	78,1	74,1	78,1	71,4	75,3	74,1	78,1	75	78,1	73,0	75,9
a_T^*	-1,3	-2,4	-2,6	-2,4	-2,7	-2,6	-2,6	-2,4	-2,4	-2,4	-1,9	-2,5
b_T^*	1,3	-1,9	-1,5	-1,9	-1,9	-2,6	-1,5	-1,9	-2,3	-2,7	-2,7	-2,5
R_{Lvisc} (%)	6,3	4,1	4,2	4,1	3,9	3,7	4,2	4,1	5,3	5,0	5,5	5,2
a_{Rc}^*	-1,8	0,9	2,7	0,9	3,4	1,8	2,7	0,9	2,0	1,0	1	1,2
b_{Rc}^*	3,1	-4,5	-1,6	-4,5	-1,5	-5,0	-1,6	-4,5	4,9	1,0	4,7	0,3
Abs_{vis} (%)	14,5	17,8	21,7	17,8	24,7	21,0	21,7	17,8	19,7	16,9	21,5	18,9
ΔT_{Lvis}	4				3,9		3,1		4,7		2,9	
ΔE	3,4				3,9		4,1		5,5		1,4	
EBT	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Taber 500g 100t (%)	60	85	90	85	90	85	90	85	90	90	90	85
EST (N)	1	10			10		1		1		10	
HCl (1M)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
HH	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

Tableau 2

Fig. 2



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 700055
FR 0759222

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 893 023 A (SAINT GOBAIN [FR]) 11 mai 2007 (2007-05-11) * page 3, ligne 16-22 * * page 12, ligne 6-9,16,17,22-25 * * page 21, ligne 1-11 * * revendication 10; figure 10 * -----	1-3,8, 10-16,20	G02B1/10 C03C17/36 C03B23/023 C23C14/35
X	FR 2 898 123 A (SAINT GOBAIN [FR]) 7 septembre 2007 (2007-09-07) * page 2, ligne 1-5 * * page 3, ligne 1-7 * * page 5, ligne 10-12 * * page 12, ligne 6-9 * * figure 7; tableau 1 * -----	1-4,8, 13-16,20	
A	EP 0 877 005 A (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 11 novembre 1998 (1998-11-11) * page 2, ligne 11-15 * * page 3, ligne 29-33 * -----	1,15	
A	FR 2 893 024 A (SAINT GOBAIN [FR]) 11 mai 2007 (2007-05-11) * figure 10 * -----	1,13,15, 20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) G02B
A	US 2002/034641 A1 (EBISAWA JUNICHI [JP] ET AL) 21 mars 2002 (2002-03-21) * alinéa [0035] * -----	1,15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 juillet 2008		Mollenhauer, Ralf	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0759222 FA 700055**

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 **07-07-2008**

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
FR 2893023 A	11-05-2007	W0 2007054655 A1	18-05-2007
FR 2898123 A	07-09-2007	W0 2007101964 A1	13-09-2007
EP 0877005 A	11-11-1998	DE 19719542 C1	19-11-1998
FR 2893024 A	11-05-2007	W0 2007054656 A1	18-05-2007
US 2002034641 A1	21-03-2002	AUCUN	