

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

**2 889 202**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

**05 52404**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 23 C 14/14 (2006.01), C 23 C 14/16, C 03 C 17/22

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 01.08.05.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 02.02.07 Bulletin 07/05.

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) : NADAUD NICOLAS et KHARCHENKO  
ANDRIY.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤4 PROCÉDE DE DEPOT D'UNE COUCHE ANTI-RAYURE.

⑤7 Procédé de dépôt sous vide d'au moins une couche  
mince à base de bore sur un substrat, caractérisé en ce  
que: -on choisit au moins une espèce de pulvérisation chi-  
miquement inactive ou active à l'égard du bore,  
- on génère, à l'aide d'au moins une source ionique li-  
néaire positionnée au sein d'une installation ayant une taille  
industrielle, un faisceau collimaté d'ions comprenant majo-  
ritairement ladite espèce de pulvérisation,  
- on dirige ledit faisceau vers au moins une cible à base  
de bore,  
- on positionne au moins une portion de surface dudit  
substrat en regard de ladite cible de telle sorte que ledit ma-  
térial pulvérisé par le bombardement ionique de la cible ou  
un matériau résultant de la réaction dudit matériau pulvérisé  
avec au moins une des espèces de pulvérisation se dépose  
sur ladite portion de surface.

**FR 2 889 202 - A1**



## PROCEDE DE DEPOT D'UNE COUCHE ANTI-RAYURE

La présente invention est relative à un procédé de dépôt de couches minces à fonctionnalité anti-rayures ou de renforcement de surface associées à un substrat, notamment verrier. Elle vise plus particulièrement les procédés de dépôt destinés à être intégrés au sein d'installation pour le dépôt de couches fonctionnant sous vide sur verre architectural par exemple (mais pas seulement), ces installations ayant une taille industrielle (substrat dont la dimension perpendiculaire au sens de déplacement est supérieure à 1,5 m, voire à 2 m). Elle vise également les substrats revêtus d'un empilement de couches apportant différentes fonctionnalités (contrôle solaire, bas-émissifs, blindage électromagnétique, chauffant, hydrophile, hydrophobe, photocatalytique), couches modifiant le niveau de réflexion dans le visible (couches antireflet ou miroir dans le domaine visible ou des infrarouges solaires) incorporant un système actif (électrochromes, électroluminescentes, photovoltaïques, piézoélectriques, diffusantes, absorbantes).

En effet, pour l'ensemble de ces substrats, il peut être intéressant de rechercher à améliorer leur résistance à la rayure, ces rayures pouvant avoir des origines très diverses :

(i) rayure par contact ponctuel avec un objet de dureté plus grande que le verre : rayure par frottement, vandalisme (vitrages pour mobilier urbain), rayures par contact avec un outil, un porte-vitrage... pendant les étapes de transformation (par exemple mise en double-vitrage ou feuilletage).

(ii) abrasion par des particules fines (du sable par exemple). Le substrat prend alors un aspect laiteux par diffusion de la lumière consécutive à une grande densité de micro-endommagements. C'est particulièrement le cas des substrats destinés à l'automobile (pare-brise par exemple).

Cette amélioration de la résistance à la rayure peut consister en un traitement de l'une au moins des faces du substrat en contact de

l'environnement ou revêtu d'une couche ou elle peut consister en un traitement d'un substrat préalablement recouvert d'une ou plusieurs couches minces apportant une fonctionnalité autre (comme par exemple l'une de celle précédemment mentionnée). Typiquement, on parle alors  
5 de couche de renforcement de type "overcoat" en ce sens qu'elle est de très faible épaisseur et termine chronologiquement la séquence de dépôt de l'ensemble des couches.

De manière connue, les couches à fonctionnalité anti-rayure, qu'elles soient déposées directement sur l'une des faces nues du  
10 substrat, ou en tant qu'« overcoat » sur un empilement déjà déposé, sont élaborées à partir de procédés classiques de dépôt de couches minces du type pulvérisation magnétron ou par plasma, les couches minces obtenues pouvant être à base de DLC pour Diamond Like  
15 Carbon (on pourra se rapporter au brevet EP 1 177 156) ou encore à base d'un oxyde mixte d'antimoine, de zinc, et d'étain ( $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{Sb}_z\text{O}_w$ ) (on pourra se rapporter à la demande de brevet EP 1 042 247) . Il est particulièrement économique d'utiliser un procédé de dépôt de la couche de renforcement mécanique compatible technologiquement parlant avec le procédé de dépôt de l'empilement.

20 Ces techniques de dépôt donnent entière satisfaction pour ce type de couches mais elles ont chacune leurs inconvénients auxquels la présente invention se propose d'apporter une solution.

Ainsi, la couche DLC qui est obtenue par une technique de dépôt par plasma présente un taux d'absorption important dans le visible, ce  
25 qui est préjudiciable pour la réalisation de vitrages à couches de vision (teinte marron en transmission jugée inesthétique et limitation de la quantité de lumière transmise à travers le vitrage) limite fortement le recours à une telle couche au sein d'un empilement fonctionnant dans le visible. En ce qui concerne la couche à base d'oxyde mixte  
30 d'antimoine, de zinc et étain qui est déposée par voie magnétron, celle-ci présente des propriétés de résistance à la rayure meilleures que celles

des « overcoat » connus de l'art antérieur mais qui peuvent être encore améliorées par le dépôt de couche à base de nitrure de bore.

En effet, il est connu que les couches de nitrure de bore peuvent présenter des propriétés mécaniques intéressantes lorsqu'elles sont cristallisées en des phases particulières :

- hexagonale ou graphitique (hybridation  $sp^2$  du bore) a priori de dureté médiocre mais avec un faible coefficient de frottement,
- cubique (hybridation  $sp^3$ ) de grande dureté (50 GPa).

Les couches à base de nitrure de bore présentent le consensus peu courant de présenter des propriétés mécaniques telles que décrites précédemment alliées à une bonne transparence dans le visible ( $E_g \sim 4$  à 6 eV) ainsi qu'un indice de réfraction (1,6 à 2,2 suivant la phase cristallographique) compatible avec les matériaux déposés en couche mince par ailleurs.

Les variétés structurales hexagonale et cubique présentent une grande inertie chimique notamment vis-à-vis de l'oxydation à haute température. La variété graphique résiste par exemple jusqu'à 1200°C et particulièrement jusqu'à 700°C, température usuelle des traitements de formage, bombage et trempe du verre plat.

Toutefois, l'obtention industrielle de telles couches minces de BN (cubique noté cBN ou hexagonale noté hBN) sur substrat de grande taille (taille critique > 1,5 m) présente quelques inconvénients :

- les cibles utilisables sont électriquement isolantes (Bore, nitrure de bore amorphe, nitrure de bore hexagonal), ce qui nécessite l'utilisation d'une polarisation radio-fréquence dite RF (par exemple 13.56 Mhz) qui est peu compatible avec les tailles critiques de substrat sus-mentionnées) En effet, la pulvérisation magnétron n'est utilisable de façon homogène sur des cathodes de longueur supérieure à 2 mètres (pour le dépôt sur des substrats de dimension spécifique similaire) que si la polarisation sinusoïdale ou pulsée par exemple est cadencée à une fréquence dont la longueur d'onde correspondante est très grande devant la longueur de la cathode.

Ainsi, il est notoirement difficile de déposer de façon homogène à l'aide d'une cathode de plus de 3 m et d'une pulvérisation radio-fréquence (de l'ordre de 13,56 MHz).

- l'utilisation d'une technique de type plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est également délicate car, outre la nécessité de polariser en RF, elle ne permet pas de contrôler avec suffisamment d'acuité (qq Å ou qq nm) l'homogénéité en épaisseur des dépôts.

La présente invention vise donc à pallier les inconvénients des procédés de dépôt à pulvérisation magnétron en proposant un procédé de dépôt compatible qui autorise le dépôt de couche mince à base de bore.

A cet effet, le procédé de dépôt sous vide d'au moins une couche mince à base de bore sur un substrat, se caractérise en ce que :

- on choisit au moins une espèce de pulvérisation chimiquement inactive ou active à l'égard du bore,
- on génère, à l'aide d'au moins une source ionique linéaire positionnée au sein d'une installation ayant une taille industrielle, un faisceau collimaté d'ions comprenant majoritairement ladite espèce de pulvérisation,
- on dirige ledit faisceau vers au moins une cible à base de bore,
- on positionne au moins une portion de surface dudit substrat en regard de ladite cible de telle sorte que ledit matériau pulvérisé par le bombardement ionique de la cible ou un matériau résultant de la réaction dudit matériau pulvérisé avec au moins une des espèces de pulvérisation se dépose sur ladite portion de surface.

Grâce à ces dispositions, il est possible d'une part, d'obtenir une couche mince d'un matériau composé dont au moins un des cations est contenue dans une cible électriquement conductrice ou isolante et d'autre part, de déposer particulièrement au moins une couche mince comportant majoritairement du bore sur une portion de surface d'un

substrat dans une installation de dépôt de couches minces, cette installation étant de taille industrielle et fonctionnant sous vide.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- on procède à une mise en mouvement relatif entre la source de dépôt ionique et le substrat,
- la source ionique linéaire génère un faisceau collimaté d'ions d'énergie comprise entre 0.2 et 10 keV, préférentiellement comprise entre 1 et 5 keV, notamment voisine de 1,5 keV,
- on procède à une mise en pression de l'installation dans une gamme comprise entre  $10^{-5}$  et  $8,10^{-3}$  torr,
- le faisceau d'ions et la cible forment un angle  $\alpha$  compris entre  $90^\circ$  et  $30^\circ$  préférentiellement compris entre  $60^\circ$  et  $45^\circ$ ,
- on dépose le matériau à pulvériser à l'aide d'au moins ladite source de dépôt ionique linéaire simultanément ou successivement sur deux portions de surface différentes d'un substrat,
- on dépose le matériau pulvérisé à l'aide d'au moins ladite source de dépôt ionique linéaire sur au moins une portion de surface nue d'un substrat,
- on dépose le matériau pulvérisé l'aide d'au moins ladite source de dépôt ionique linéaire sur au moins une portion de substrat au moins recouverte en partie par au moins une autre couche
- on introduit une espèce supplémentaire en complément de ladite espèce de pulvérisation, ladite espèce supplémentaire étant chimiquement active à l'égard dudit matériau pulvérisé,
- l'espèce supplémentaire est obtenue à partir d'une injection de gaz incorporant ladite espèce supplémentaire, par exemple au voisinage du substrat,
- l'espèce supplémentaire qui est injectée comprend de l'azote, de l'argon, utilisée seule ou en mélange avec éventuellement avec une fraction minoritaire d'un hydrocarbure du type  $\text{CH}_4$  et/ou de  $\text{H}_2$

- on utilise une cible comprenant un matériau choisi parmi la famille du bore amorphe, du bore cristallisé sous forme cubique, du bore cristallisé sous forme hexagonale, de l'aluminium, du silicium, du nitrure de bore amorphe, du nitrure de bore cristallisé sous forme hexagonale, du nitrure de bore cristallisé sous forme cubique, du nitrure de silicium, du nitrure d'aluminium, un nitrure mixte d'au moins de ceux matériaux, ce matériau étant utilisé seul ou en mélange,
- 5
- on polarise la cible de manière à ajuster l'énergie de l'espèce de pulvérisation,
- 10
- la cible polarisée est fixée sur une cathode magnétron
- on positionne à proximité un dispositif neutralisateur d'ions, éventuellement constitué par une cathode magnétron disposée à proximité ou un injecteur d'électrons (thermo-émetteur sous forme de filament par exemple)
- 15
- on utilise une seconde source ionique dont le faisceau d'ions est focalisé sur le substrat.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci concerne également un substrat, notamment verrier, dont au moins une portion de surface est revêtue par un empilement de couches minces comprenant au moins une couche à base d'un matériau choisi parmi la famille du nitrure de bore amorphe, du nitrure de bore cristallisé sous forme hexagonale, du nitrure de bore cristallisé sous forme cubique, du nitrure de silicium, du nitrure d'aluminium, un nitrure mixte d'au moins de ceux matériaux, ce matériau étant utilisé seul ou en mélange

20

25

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs et de la figure unique ci-jointe :

Sur la figure unique, on a représenté une source de dépôt ionique dans une enceinte de taille industrielle. Un substrat portant la référence numérique 6 chemine dans l'enceinte et en particulier ce substrat est revêtu par un matériau pulvérisé 8 issu de la pulvérisation par un

30

faisceau d'ions collimatés 6 sur une cible 1. la source ionique est pourvue d'une cathode 3,4, d'une anode 5 et des aimants 2 permet de confiner le faisceau d'ions.

Selon un mode préféré de mise en œuvre du procédé objet de l'invention, celui-ci consiste à insérer au sein d'une ligne, de taille industrielle (typiquement une largeur de ligne d'environ 3,5m), pour le dépôt de couches minces sur un substrat, au moins une source de dépôt ionique linéaire (on se reportera à la figure unique). Au sens de l'invention, on entend par taille industrielle, une ligne de production dont la taille est adaptée d'une part, pour fonctionner de manière continue et d'autre part, pour traiter des substrats dont l'une des dimensions caractéristiques, par exemple la largeur perpendiculaire au sens de circulation du substrat, est d'au moins 1,5 m.

Au sens de l'invention, on entend par "source de dépôt ionique" un système complet intégrant une source ionique linéaire ainsi qu'un dispositif intégrant une cible et un porte-cible.

Cette source de dépôt ionique linéaire est positionnée au sein d'une enceinte de traitement dont la pression de travail peut être aisément descendue en dessous de 0.1 mtorr (environ  $133 \cdot 10^{-4}$  Pa), pratiquement de  $1 \cdot 10^{-5}$  à  $5 \cdot 10^{-3}$  torr.

Cette pression de travail peut être globalement entre 2 à 50 fois moins que la plus basse pression de travail pour une ligne de pulvérisation magnétron mais le dispositif de dépôt ionique linéaire peut également fonctionner à la pression de dépôt du procédé magnétron classique.

A l'aide d'une source ionique comme représentée sur la figure unique, et en utilisant les conditions de dépôt suivantes :

- cible de 40.0 cm en hBN, sous une pression de dépôt 0,75 mtorr, avec des débits des gaz 10 sccm d'Ar et 2 sccm de N<sub>2</sub>, la source ayant une puissance de 70 W, on pulvérise le matériau de hBN sur un substrat nu (verre commercialisé par le demandeur sous la marque Planilux, ce verre ayant une épaisseur de 2 mm), et on obtient l'empilement de l'exemple 1

exemple 1 : Verre(2mm)/hBN (10 nm)

5 Soit l'empilement représenté ci-dessous en exemple 2 et correspondant un empilement standard de type bas émissif de la société demanderesse.

exemple 2 : Verre/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/ NiCr Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

10 A partir de conditions de dépôt similaires à l'exemple 1, on réalise le dépôt d'une couche hBN sur l'empilement de l'exemple 2 afin d'obtenir la structure d'empilement de l'exemple 3

exemple 3 :Verre/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/NiCr/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/hBN(4 nm)

15

Dans le tableau ci-dessous on donne les caractéristiques optiques

	T <sub>L</sub> (%)	R <sub>L</sub> (%)	Absorption (%)
Verre float (exemple de référence)	90,53	8,39	1,08
exemple 1	90,23	8,45	1,32
Verre/LowE (exemple 2)	82,1	4,3	13,6
Verre/LowE/BN (exemple 3)	82,4	4,2	13,4

20 Comme on peut le voir sur ce tableau, le nitrure de bore ne modifie pratiquement pas les paramètres optiques, les valeurs de T<sub>L</sub> (%), R<sub>L</sub> (%), Absorption (%) ne sont que peu ou pas modifiées lorsque l'on compare d'une part exemple de référence et exemple 1, et d'autre part les valeurs de l'exemple 2 et de l'exemple 3.

25 Comme l'illustrent les mesures du coefficient de friction reportées au tableau ci-dessous, la couche de hBN est lubrifiante (le coefficient de friction est sensiblement divisé par 2 entre exemple de référence et

l'exemple 1 d'une part, et la valeur obtenue pour l'exemple 2 et l'exemple 3 d'autre part.

La mesure du coefficient de friction est réalisée par la technique de tribométrie linéaire alternée. Le contact est de type pion/plan avec une vitesse de défilement comprise entre  $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $10 \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  (préférentiellement de l'ordre de  $1 \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et une force normale appliquée comprise entre 0,1N et 20N (préférentiellement 3N). La mesure est obtenue sous air à température ambiante.

	Verre (exemple de référence)	Verre/BN (exemple 1)	Verre/Low E (exemple 2)	Verre/Low E/BN (exemple 3)
Coefficient de friction	0,8	0,4	1,5	0,6

10

Quel que soit l'exemple, on utilise au moins une source de dépôt ionique linéaire dont le principe de fonctionnement est le suivant :

La source ionique linéaire comporte très schématiquement une anode, une cathode, un dispositif magnétique, une source d'introduction de gaz. Des exemples de ce type de source sont décrits dans notamment dans RU2030807, US6002208, ou WO02/093987. L'anode est portée à un potentiel positif par une alimentation continue, la différence de potentiel entre l'anode et la cathode, provoque l'ionisation d'un gaz injecté à proximité. En l'espèce, le gaz injecté peut être un mélange de gaz à base d'oxygène, d'argon, d'azote, d'hélium, un gaz noble, comme par exemple aussi le néon, ou un mélange de ces gaz.

20

Le plasma de gaz est alors soumis à un champ magnétique (généralisé par des aimants permanents ou non permanents), ce qui permet d'accélérer et de focaliser le faisceau d'ions. Les ions sont donc collimatés et accélérés vers l'extérieur de la source en direction d'au moins une cible, éventuellement polarisée, dont on veut pulvériser le matériau, et leur intensité est notamment fonction de la géométrie de la source, du débit gazeux, de leur nature, et de la tension appliquée à

25

l'anode. En particulier, les paramètres de fonctionnement de la source de dépôt ionique sont adaptés de manière à ce que l'énergie et l'accélération transmises aux ions collimatés soient suffisantes pour pulvériser, du fait de leur masse, de leur section efficace de pulvérisation, des agrégats de matière du matériau formant la cible.

L'orientation respective de la source d'ions (ou des sources d'ions) et de la cible est telle que le faisceau d'ions (les faisceaux d'ions) éjecté de la source vienne pulvériser la cible selon un ou des angles moyens déterminés à l'avance (compris entre  $90^\circ$  et  $30^\circ$ , préférentiellement entre  $60^\circ$  et  $45^\circ$ ). La vapeur d'atomes pulvérisés doit pouvoir atteindre un substrat en mouvement dont la largeur est d'au moins 1 mètre (1,5 m étant une taille critique à partir de laquelle une installation peut être qualifiée d'industrielle). En variante, la cible peut être intégrée au sein d'un dispositif de pulvérisation magnétron.

Au voisinage du substrat, il est possible d'injecter, éventuellement, par le biais d'un dispositif d'injection de gaz, une seconde espèce sous forme de gaz ou d'un plasma, chimiquement active par rapport au matériau pulvérisé ou bombardé provenant de la cible.

Il est possible d'intégrer plusieurs sources au sein d'une ligne de production, les sources pouvant opérer sur la même face d'un substrat ou sur chacune des faces d'un substrat (ligne de sputtering up and down par exemple), de manière simultanée ou consécutive.

Ainsi, une source ionique linéaire à ions collimatés peut être introduite au sein d'une enceinte de traitement traditionnelle (pulvérisation magnétron) pouvant travailler selon un mode sputter up (pulvérisation par le dessus) et/ou sputter down (pulvérisation par le dessous)

La source ionique est introduite à la place d'une cathode de sputter-up afin de réaliser un empilement à fonctionnalité diverse par sputter down sur la face avant du verre et, en fin de processus de dépôt, une couche anti-rayure sur la face arrière du verre (similaire au dépôt de l'exemple 1), cette face arrière étant la face devant être exposée

aux intempéries). Il est également possible, simultanément avec le procédé décrit ici de déposer un « overcoat » (sur-couche de protection) à base de bore à la fin de l'empilement déposé sur face avant par sputter-down (exemple 3 notamment).

5 Le caractère anti-rayure de renforcement mécanique de la couche résulte des propriétés lubrifiantes de ladite couche.

Par ailleurs, il est possible d'équiper la source de dépôt ionique linéaire d'un dispositif neutralisateur d'ions (source d'électrons thermo-émetteur sous forme de filament par exemple) afin d'éviter que la cible  
10 ne se charge et que des arcs apparaissent dans l'enceinte de dépôt. Ce dispositif peut être constitué d'un plasma, par exemple issu d'une cathode magnétron fonctionnant à proximité.

Les substrats à la surface desquels on prévoit de déposer les couches minces précédemment mentionnées sont, préférentiellement  
15 transparents, plats ou bombés, en verre ou en matière plastique (PMMA, PC...).

D'une manière encore plus générale, le procédé selon l'invention permet de d'élaborer dans une enceinte de taille industrielle, un substrat, notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un  
20 empilement de couches minces comprenant au moins une couche déposée (soit sur une face nue du substrat ou soit sur un empilement de couches minces préalablement déposé sur le substrat) par ledit procédé et dont la résistance à la rayure a été améliorée par rapport une couche de protection déposée par pulvérisation magnétron.

25 En résumé, le procédé objet de l'invention permet de déposer une couche à fonctionnalité lubrifiante sur au moins de surface nue d'un substrat à fonction verrière ou sur un empilement de fonctionnalité diverse déjà déposé sur au moins une portion de substrat.

Selon un premier type de substrat, notamment verrier, est revêtu sur  
30 au moins une portion de surface d'un empilement de couches minces comportant une alternance de n couches fonctionnelles A à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, à base

notamment d'argent, et de  $(n + 1)$  revêtements B avec  $n \geq 1$ , lesdits revêtements B comportant une couche ou une superposition de couches en matériau diélectrique à base notamment de nitrure de silicium ou d'un mélange de silicium et d'aluminium, ou d'oxynitrure de silicium, ou d'oxyde de zinc, ou d'oxyde d'étain, ou d'oxyde de titane, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle A soit disposée entre deux revêtements B, l'empilement comprenant également au moins une couche métallique C dans le visible, notamment à base de titane, de nickel chrome, de zirconium, éventuellement nitrurées ou oxydées, situées au dessus et/ou en dessous de la couche fonctionnelle, la couche terminale de l'empilement étant alors recouverte par une couche à fonctionnalité anti-rayure.

Selon un deuxième type de substrat, notamment verrier, est revêtu sur au moins une portion de surface d'un revêtement anti-reflet ou miroir dans le domaine visible ou des infrarouges solaires, fait d'un empilement (A) de couches minces en matériaux diélectriques d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, la couche terminale de l'empilement étant alors recouverte par une couche à fonctionnalité anti-rayure.

Ces substrats ainsi revêtus forment des vitrages destinés à des applications relevant de l'industrie automobile notamment un toit-automobile, un vitrage latéral, un pare-brise, une lunette arrière, un rétroviseur, ou d'un vitrage simple ou double destiné au bâtiment, notamment d'un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, d'un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, d'un vitrage de protection d'objet du type tableau, d'un écran anti-éblouissement d'ordinateur, d'un mobilier verrier, d'une allège, d'un système anti-salissure.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de dépôt sous vide d'au moins une couche mince à base de bore sur un substrat, caractérisé en ce que : -on choisit au moins une espèce de pulvérisation chimiquement inactive ou active à l'égard du bore,

- on génère, à l'aide d'au moins une source ionique linéaire positionnée au sein d'une installation ayant une taille industrielle, un faisceau collimaté d'ions comprenant majoritairement ladite espèce de pulvérisation,
- on dirige ledit faisceau vers au moins une cible à base de bore,
- on positionne au moins une portion de surface dudit substrat en regard de ladite cible de telle sorte que ledit matériau pulvérisé par le bombardement ionique de la cible ou un matériau résultant de la réaction dudit matériau pulvérisé avec au moins une des espèces de pulvérisation se dépose sur ladite portion de surface.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que on procède à une mise en mouvement relatif entre la source de dépôt ionique et le substrat.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la source ionique linéaire génère un faisceau collimaté d'ions d'énergie comprise entre 0.2 et 10 keV, préférentiellement comprise entre 1 et 5 keV, notamment voisine de 1,5 keV.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on procède à une mise en pression de l'installation dans une gamme comprise entre  $10^{-5}$  et  $8,10^{-3}$  torr.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le faisceau d'ions et la cible forment un angle  $\alpha$  compris entre  $90^\circ$  et  $30^\circ$  préférentiellement compris entre  $60^\circ$  et  $45^\circ$ .

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on dépose le matériau à pulvériser à

l'aide d'au moins ladite source de dépôt ionique linéaire simultanément ou successivement sur deux portions de surface différentes d'un substrat.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on dépose le matériau pulvérisé à l'aide d'au moins ladite source de dépôt ionique linéaire sur au moins une portion de surface nue d'un substrat.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on dépose le matériau pulvérisé l'aide d'au moins ladite source de dépôt ionique linéaire sur au moins une portion de substrat au moins recouverte en partie par au moins une autre couche.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on introduit une espèce supplémentaire en complément de ladite espèce de pulvérisation, ladite espèce supplémentaire étant chimiquement active à l'égard dudit matériau pulvérisé, l'espèce supplémentaire étant obtenue à partir d'une injection de gaz incorporant ladite espèce supplémentaire, par exemple au voisinage du substrat.

10. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'espèce supplémentaire qui est injectée comprend de l'azote, de l'argon, utilisée seule ou en mélange avec éventuellement avec une fraction minoritaire de  $\text{CH}_4$  et/ou de  $\text{H}_2$ .

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise une cible comprenant un matériau choisi parmi la famille du bore amorphe, du bore cristallisé sous forme cubique, du bore cristallisé sous forme hexagonale, de l'aluminium, du silicium, du nitrure de bore amorphe, du nitrure de bore cristallisé sous forme hexagonale, du nitrure de bore cristallisé sous forme cubique, du nitrure de silicium, du nitrure d'aluminium, un nitrure mixte d'au moins de ceux matériaux, ce matériau étant utilisé seul ou en mélange.

12. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'on polarise la cible de manière à ajuster l'énergie de l'espèce de pulvérisation.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que la cible polarisée est fixée sur une cathode magnétron.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on positionne à proximité un dispositif neutralisateur d'ions, éventuellement constitué par une cathode magnétron disposée à proximité.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise une seconde source ionique dont le faisceau d'ions est dirigé sur le substrat.

16. Substrat, notamment verrier, revêtu sur au moins une portion de surface d'un empilement de couches minces comportant une alternance de  $n$  couches fonctionnelles A à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, à base notamment d'argent, et de  $(n + 1)$  revêtements B avec  $n \geq 1$ , lesdits revêtements B comportant une couche ou une superposition de couches en matériau diélectrique à base notamment de nitrure de silicium ou d'un mélange de silicium et d'aluminium, ou d'oxynitrure de silicium, ou d'oxyde de zinc, ou d'oxyde d'étain, ou d'oxyde de titane, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle A soit disposée entre deux revêtements B, l'empilement comprenant également au moins une couche métallique C dans le visible, notamment à base de titane, de nickel chrome, de zirconium, éventuellement nitrurées ou oxydées, situées au dessus et/ou en dessous de la couche fonctionnelle, caractérisé en ce que la dernière couche de l'empilement est recouverte au moins une couche terminale à base d'un matériau choisi parmi la famille du nitrure de bore amorphe, du nitrure de bore cristallisé sous forme hexagonale, du nitrure de bore cristallisé sous forme cubique, du nitrure de silicium, du nitrure d'aluminium, un nitrure mixte d'au moins de ceux

matériaux, ce matériau étant utilisé seul ou en mélange, cette couche terminale étant déposée par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

5 17. Substrat, notamment verrier, revêtu sur au moins une portion de surface d'un revêtement anti-reflet ou miroir dans le domaine visible ou des infrarouges solaires, fait d'un empilement (A) de couches minces en matériaux diélectriques d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, caractérisé en ce que la dernière couche de l'empilement est recouverte au moins une couche terminale à base  
10 d'un matériau choisi parmi la famille du nitrure de bore amorphe, du nitrure de bore cristallisé sous forme hexagonale, du nitrure de bore cristallisé sous forme cubique, du nitrure de silicium, du nitrure d'aluminium, un nitrure mixte d'au moins de ceux matériaux, ce matériau étant utilisé seul ou en mélange, cette couche terminale étant  
15 déposée par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

18. Substrat, notamment verrier, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche à base d'un matériau choisi parmi la famille du nitrure de bore amorphe, du nitrure de bore cristallisé sous  
20 forme hexagonale, du nitrure de bore cristallisé sous forme cubique, du nitrure de silicium, du nitrure d'aluminium, un nitrure mixte d'au moins de ceux matériaux, ce matériau étant utilisé seul ou en mélange, ladite couche étant déposée par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

25 19. Substrat selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un substrat destiné à l'industrie automobile, notamment un toit-automobile, un vitrage latéral, un pare-brise, une lunette arrière, un rétroviseur, ou d'un vitrage simple ou double destiné au bâtiment, notamment d'un vitrage intérieur ou  
30 extérieur pour le bâtiment, d'un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, d'un vitrage de protection d'objet du type tableau, d'un écran anti-éblouissement, d'un mobilier verrier, incorporant

éventuellement un système photovoltaïque, un écran de visualisation, une allège, un système anti-salissure.

1/1

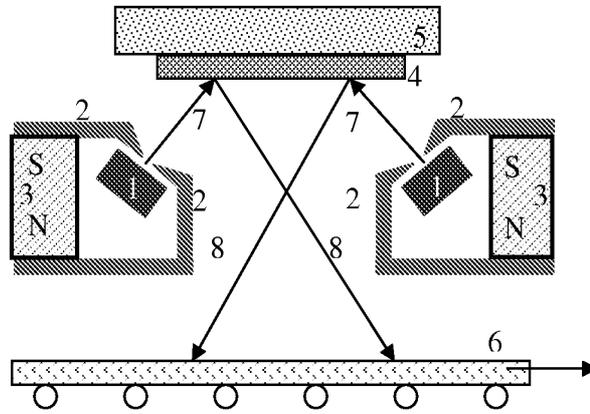


Figure unique



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 671404  
FR 0552404

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	TANABE N ET AL: "SUBSTRATE TEMPERATURE INFLUENCE OF C-BN THIN FILM FORMATION BY IBED" DIAMOND AND RELATED MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 1, no. 2 - 4, 25 mars 1992 (1992-03-25), pages 151-156, XP000349665 ISSN: 0925-9635 * page 151, colonne 1, ligne 1 - page 152, colonne 2, ligne 9; figure 1; tableau 1 *	1-11,14, 15	C23C14/14 C23C14/16 C03C17/22
X	US 5 844 225 A (KIMOCK ET AL) 1 décembre 1998 (1998-12-01)	18,19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C23C C03C
Y	* revendications 1,4; exemple EE *	16,17	
Y	EP 1 382 583 A (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE) 21 janvier 2004 (2004-01-21) * exemples 1-4 *	16,17	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 avril 2006		Lavéant, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0552404 FA 671404**

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 d'**20-04-2006**  
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
US 5844225	A	01-12-1998	AUCUN	
EP 1382583	A	21-01-2004	AUCUN	

EPO FORM P0465