

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 137 084

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

②① N° d'enregistrement national :

22 06244

⑤① Int Cl⁸ : C 03 C 17/34 (2022.01), H 05 B 3/84, 3/14, F 25 D
21/08

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 23.06.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.12.23 Bulletin 23/52.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société par actions simplifiée — FR.

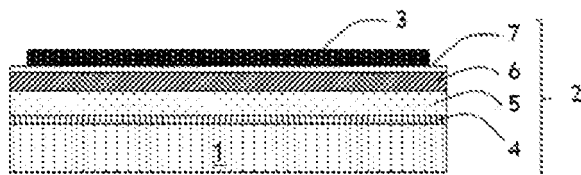
⑦② Inventeur(s) : FONNE Jean-Thomas, BANCI Maëlis,
DEHAUPAS Alexandre et BRONSTEIN Yael.

⑦③ Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société par actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : Saint-Gobain Recherche.

⑤④ Article verrier transparent pour compartiment froid et vitrage multiple incorporant ledit article.

⑤⑦ Article verrier comprenant un substrat verrier sur le-
quel est déposé un revêtement chauffable, ledit revêtement
chauffable comprenant, depuis la surface dudit substrat une
première couche de matériau diélectrique comprenant du
nitrure de silicium, d'épaisseur comprise entre 1 et 20 nm,
une couche d'un oxyde transparent conducteur électrique-
ment (TCO), d'épaisseur comprise entre 1 nm et 40 nm, une
seconde couche de matériau diélectrique comprenant du ni-
trure de silicium, d'épaisseur comprise entre 1 et 20 nm, une
couche comprenant un oxyde de titane, un oxyde de zirco-
nium ou un oxyde de zirconium et de titane, d'épaisseur
comprise entre 1 nm et 15 nm.



FR 3 137 084 - A1



Description

Titre de l'invention : Article verrier transparent pour compartiment froid et vitrage multiple incorporant ledit article.

- [0001] L'invention concerne un article verrier comprenant un substrat verrier sur lequel est déposé un revêtement chauffant et destiné à faire partie d'un vitrage multiple utilisé notamment en tant que vitrage anticondensation, en particulier dans une porte transparente de réfrigérateur ou de congélateur, ainsi que sa production.
- [0002] Les vitres, fenêtres et portes chauffantes (ou chauffables) au moyen de revêtements sensiblement transparents sont connues en soi. Souvent, le revêtement chauffant contient une couche conductrice d'électricité, telles que des couches en argent ou une couche pyrolytique du type oxyde d'étain dopé au fluor, sur laquelle repose le chauffage par effet joule (couche fonctionnelle), ainsi que d'autres couches diélectriques qui jouent le rôle de couches antireflets pour préserver une bonne transmission lumineuse, ou encore de couches barrières pour préserver la couche fonctionnelle des agressions extérieures comme la diffusion des ions alcalins en provenance du substrat verrier ou l'oxydation par l'oxygène de l'air lors d'un traitement thermique notamment. L'inconvénient des revêtements contenant de l'argent est par ailleurs leur grande sensibilité à la corrosion, ce qui fait que ces revêtements ne peuvent être utilisés que sur des surfaces d'un vitrage multiple (vitrage multiple ou feuilleté) qui n'ont aucun contact avec l'atmosphère environnante, par exemple en face 2 ou 3 d'un vitrage multiple, les faces étant conventionnellement numérotées depuis l'extérieur vers l'intérieur de l'équipement équipé dudit vitrage multiple.
- [0003] Les revêtements chauffants à base d'oxydes conducteurs transparents (TCO pour Transparent Conductive Oxide) sont également connus comme une alternative moins sensible à la corrosion. Ceux-ci peuvent même être utilisés sur les surfaces exposées des vitres à l'atmosphère. En raison de la conductivité plus faible des TCO par rapport à l'argent, on a longtemps pensé que les couches de TCO, en particulier d'ITO (pour Indium Tin Oxide) devaient être relativement épaisses pour obtenir un rendement thermique approprié. Or, les coûts de production des vitres en verre s'en trouvent considérablement augmentés. Les revêtements chauffants à base de TCO sont connus, par exemple, de WO2012168628A1, WO2007018951A1, U.S. Pat. No. 5,852,284A, et US2004214010A1.
- [0004] Par exemple, WO2015091016 divulgue une vitre de véhicule ayant un revêtement chauffable électriquement. Le revêtement contient de préférence des couches d'argent, mais des oxydes conducteurs transparents sont également mentionnés comme alternative. La vitre est de préférence un pare-brise, c'est-à-dire une vitre composite,

dans laquelle le revêtement chauffant est disposé sur une surface intérieure, où il est protégé de l'atmosphère environnante.

- [0005] La publication WO2007018951A1 divulgue une vitre avec un revêtement TCO. Au-dessus de la couche de TCO est disposée une couche barrière en nitrure de silicium, qui est destinée à protéger la couche de TCO contre l'oxydation pendant un processus de trempe. L'épaisseur appropriée ou nécessaire de la couche barrière n'est pas divulguée.
- [0006] La demande de brevet WO2018/192727 décrit un revêtement chauffable dont la couche fonctionnelle en TCO est beaucoup plus fine, de l'ordre de 1 à 40 nm. Au travers de cette publication, la société déposante a démontré qu'une très fine couche conductrice de TCO, en particulier l'ITO (Indium Tin Oxyde) permettait un effet de chauffage suffisant malgré cette très faible épaisseur, même en utilisant les tensions d'alimentation habituelles. Les coûts de production en sont considérablement diminués. Grâce à un tel effet chauffant de son revêtement, la vitre équipée du revêtement décrit peut échauffer suffisamment son environnement physique et peut être libérée de la condensation ou du givre, ce qui crée un effet particulièrement bénéfique dans des applications réfrigérantes.
- [0007] Lors des étapes de la fabrication de vitrages multiples intégrant un tel revêtement en face 2 dudit vitrage, la société déposante a cependant observé qu'en raison de cette très faible épaisseur de la couche fonctionnelle, des problèmes d'homogénéité du chauffage de celle-ci se traduisant par une variabilité accrue de la résistance totale du revêtement après trempe, certains échantillons se retrouvant même parfois en dehors de la spécification requise.
- [0008] L'objet de la présente est tout d'abord de résoudre ce problème d'inhomogénéité de chauffage de ces vitrages, présentant une couche chauffante de TCO très fine, c'est à dire de l'ordre de 1 nanomètre à 40 nanomètres.
- [0009] L'objet de la présente invention est réalisé par la mise en œuvre d'un article verrier comprenant un substrat verrier sur lequel est déposé un revêtement chauffable, ledit revêtement chauffable comprenant au moins la succession de couches suivantes, depuis la surface dudit substrat :
- [0010] - une première couche de matériau diélectrique comprenant du nitrure de silicium, d'épaisseur comprise entre 1 et 20 nm, de préférence entre 1 et 10 nm,
- [0011] - une couche d'un oxyde transparent conducteur électriquement (TCO), d'épaisseur comprise entre 1 nm et 40 nm, de préférence entre 5 et 35 nm,
- [0012] - une seconde couche de matériau diélectrique comprenant du nitrure de silicium, d'épaisseur comprise entre 1 et 20 nm, de préférence entre 1 et 15 nm, de préférence comprise entre 5 et 15 nm,
- [0013] - une couche comprenant un oxyde de titane, un oxyde de zirconium ou un oxyde de

zirconium et de titane, d'épaisseur comprise entre 1 nm et 15 nm, de préférence entre 1 et 10 nm, ou de préférence encore entre 1 et 5 nm.

[0014] Selon certains modes de réalisations préférentiels de la présente invention :

[0015] - La couche électriquement conductrice comprend et de préférence est à base d'un oxyde d'indium et d'étain.

[0016] - La couche électriquement conductrice a une épaisseur de 8 nm à 15 nm.

[0017] - La couche électriquement conductrice a une épaisseur de 15 nm à 30 nm.

[0018] - Ladite première couche diélectrique est constitué essentiellement de nitrure de silicium, éventuellement dopé avec un élément choisi parmi Al, Zr, B, de préférence Al, ladite couche pouvant être éventuellement partiellement oxydée sous l'effet d'un traitement thermique.

[0019] - Ladite seconde couche diélectrique est constituée essentiellement de nitrure de silicium, éventuellement dopé avec un élément choisi parmi Al, Zr, B, de préférence Al, ladite couche pouvant être éventuellement partiellement oxydée sous l'effet d'un traitement thermique.

[0020] - L'Article verrier comprend en outre au moins deux bandes d'amenée de courant disposées au-dessus dudit revêtement chauffable et au contact de celui-ci.

[0021] - Lesdites au moins deux bandes d'amenée de courant sont disposées selon deux extrémités opposées dudit article, de préférence dans le sens de sa plus grande longueur.

[0022] - Ledit revêtement a une résistance par carré comprise entre 50 ohms par carré et 400 ohms par carré.

[0023] - Le substrat est une vitre en verre thermiquement précontraint, avant ou après le dépôt dudit revêtement.

[0024] L'invention concerne également un vitrage multiple, comprenant un article verrier selon l'une des revendications précédentes et au moins un autre substrat verrier séparé dudit article par une lame de gaz ou un feuillet thermoplastique, notamment de PVB, ledit revêtement étant au contact de la lame de gaz ou du feuillet thermoplastique.

[0025] Selon des modes possibles et préférés d'un tel vitrage multiple :

[0026] - Ledit revêtement est déposé sur la face 2 ou la face 3 dudit vitrage, de préférence ledit revêtement est déposé sur la face 2 dudit vitrage.

[0027] - Le vitrage comprend outre un empilement bas-émissif, de préférence déposé sur la face 3 dudit vitrage.

[0028] - Le vitrage est un double vitrage, de préférence dans lequel ledit revêtement est déposé sur la face 2 dudit vitrage et de préférence encore un empilement bas-émissif est déposé sur la face 3 dudit vitrage.

[0029] - Le vitrage est un triple vitrage, dans lequel ledit revêtement est déposé sur la face 2 ou la face 5 dudit vitrage, de préférence sur la face 2 dudit vitrage.

[0030] - Ledit revêtement est déposé sur la face 2 dudit vitrage triple et ledit vitrage

comprend un revêtement bas-émissif, ledit revêtement bas-émissif étant disposé sur la face 3 et/ou sur la face 5, de préférence sur la face 3 ou la face 5 dudit vitrage.

[0031] - Ledit revêtement est déposé sur la face 5 dudit vitrage triple et ledit vitrage comprend un revêtement bas-émissif, ledit revêtement bas-émissif étant disposé sur la face 2 et/ou sur la face 4, de préférence sur la face 2 dudit vitrage.

[0032] - Ledit ou lesdits empilement(s) bas-émissif comprend au moins une couche en argent et des couches en matériaux diélectriques.

[0033] - Ledit ou lesdits empilement(s) bas-émissif comprend une couche en ITO et des couches en matériaux diélectriques.

[0034] Un article verrier selon la présente invention et tel que décrit précédemment peut avantageusement entrer dans la fabrication de tout élément réfrigérant et en particulier comme élément frontal d'une porte de réfrigérateur ou d'une porte de congélateur. Grâce à l'effet chauffant du revêtement, l'article dont la face non recouverte est au contact de l'environnement extérieur, permet un réchauffement de son environnement physique et prévenir de la condensation du côté extérieur, ce qui crée un effet particulièrement bénéfique dans ces applications. Le revêtement selon l'invention se distingue notamment par sa très fine couche conductrice TCO, dont l'épaisseur est beaucoup plus fine que celles habituellement utilisées dans la technique. Les inventeurs ont découvert qu'un effet de chauffage homogène sur toute la surface de l'article verrier peut être obtenu avec le revêtement décrit précédemment, même en utilisant les tensions d'alimentation habituelles utilisées dans différents pays par exemple entre 40 et 250 volts, notamment entre 100 et 240 volts. Les coûts de production sont considérablement réduits par l'utilisation de matériaux en quantité réduite, en particulier de la couche de TCO, de préférence l'ITO.

[0035] L'article verrier selon l'invention présente de préférence une transmission dans le domaine spectral visible d'au moins 40%. Par "domaine spectral visible", on entend le domaine spectral de 380 nm à 780 nm. Le facteur de transmission est de préférence déterminé selon la norme EN 410 (2011).

[0036] Le revêtement selon l'invention présente une résistance par carré de 50 ohms/carré à 400 ohms/carré, de préférence de 50 ohms/carré à 300 ohms/carré. Une telle résistance peut être obtenue avec les couches minces de TCO selon l'invention et permet d'obtenir un rendement thermique approprié avec des tensions de fonctionnement habituelles décrites précédemment.

[0037] Le substrat est en général constitué de verre plat. Le substrat contient, dans un mode de réalisation préféré, du verre sodocalcique mais peut cependant, en principe, également contenir d'autres types de verre, par exemple, du verre borosilicaté ou du verre de quartz. Le substrat a de préférence une épaisseur de 1 mm à 20 mm, typiquement de 2 mm à 6 mm. Le substrat peut être plan ou même bombé Dans un mode

de réalisation particulièrement avantageux, le substrat est une vitre en verre thermiquement précontraint.

- [0038] Le revêtement est selon l'invention avantageusement disposé sur une surface non exposée du substrat, c'est-à-dire qu'il est présent sur la face du substrat qui sera tournée vers l'intérieur du vitrage final, qui peut être du type vitrage multiple (aussi appelé vitrage isolant) ou feuilleté. Ainsi l'article verrier selon l'invention fait partie, en fonctionnement, d'un ensemble comprenant plusieurs feuilles (ou substrats) de verre qui comprend au moins un autre substrat verrier en plus de celui de l'article selon l'invention.
- [0039] Par vitrage multiple on entend un vitrage dans lequel une succession de feuilles ou substrats de verre sont espacés de lame(s) de gaz. Dans de tels vitrages multiples, l'article selon l'invention est relié à une ou plusieurs autres vitres par l'intermédiaire d'une entretoise périphérique souvent appelé espaceur (spacer) dans le domaine, de sorte qu'un espace intermédiaire rempli de gaz comme l'air ou plus rarement l'argon ou le Krypton (ou plus rarement encore de vide) est créé entre les vitres.
- [0040] Par vitrage feuilleté on entend un vitrage dans lequel une succession de feuilles ou substrats de verre sont collés par un feuillet intercalaire thermoplastique. Dans les vitrages feuilletés, l'article selon l'invention est laminé avec une ou plusieurs autres feuilles de verre par l'intermédiaire d'une couche intermédiaire thermoplastique, en particulier en PVB (polyvinylbutyral).
- [0041] Le revêtement selon l'invention tel que décrit précédemment est typiquement appliqué sur toute la surface du substrat, éventuellement à l'exception d'une région de bord circonférentielle et/ou d'une autre région localement limitée qui peut servir, par exemple, à la transmission de données. Le revêtement peut également être structuré par des lignes sans revêtement à travers lesquelles le flux de courant peut être convenablement dirigé. La partie revêtue de la surface du substrat s'élève de préférence à au moins 90%.
- [0042] Lorsqu'une couche « comprend » un matériau, cela inclut, dans le contexte de l'invention, le cas dans lequel la couche est constituée essentiellement ou même est constituée par ledit matériau, ce qui est, en principe, également préférable. Les composés décrits dans le cadre de la présente invention, en particulier les oxydes, les nitrures, peuvent, en principe, être stœchiométriques, sous-stœchiométriques ou super-stœchiométriques, même si les formules moléculaires stœchiométriques sont souvent citées pour une meilleure compréhension.
- [0043] En particulier, les couches comprenant du nitrure de silicium comprennent majoritairement du silicium et de l'azote comme constituants principaux. En particulier, le silicium et l'azote représentent ensemble plus de 50%, plus de 60% voire plus de 70% ou même plus de 80% des atomes présents dans une couche, voire plus de 90% des

atomes présents dans une couche. De préférence, lesdites couches comprenant du nitrure de silicium sont essentiellement constituées de silicium et d'azote et optionnellement d'au moins un élément choisi parmi l'aluminium, le bore ou le zirconium, de préférence l'aluminium, aux impuretés inévitables près. Lesdites couches comprenant du nitrure de silicium sont en principe exemptes d'oxygène aux impuretés inévitables près après leur dépôt, par exemple elles comprennent moins de 5% molaire d'oxygène élémentaire, en particulier moins de 1% molaire d'oxygène élémentaire. Cependant les couches comprenant du nitrure de silicium peuvent comprendre au final une quantité beaucoup plus importante d'oxygène, notamment après un traitement thermique sous air des articles verriers selon l'invention, telle qu'une trempe qui va souvent conduire à l'oxydation partielle desdites couches. De préférence, lesdites couches présentent un ratio N/Si supérieur à 1,25 et sont des couches stœchiométriques. Par « stœchiométrique », on entend que le ratio N/Si est égal à 1,33 pour ces couches de nitrure à base de silicium, correspondant au composé Si_3N_4 . Par « sensiblement stœchiométrique », on entend par exemple que la valeur mesurée pour ce composé Si_3N_4 diffère de moins de 5% de cette valeur théorique. En effet, il convient de noter que les couches comprenant du nitrure de silicium selon l'invention sont obtenues par un procédé de pulvérisation cathodique assistée par magnétron à partir d'une cible silicium métallique pouvant comprendre une quantité mineure d'un autre élément tel que l'aluminium et/ou le zirconium, par exemple autour de 8% atomique d'aluminium, dans une atmosphère réactive contenant de l'azote. Dans un tel cas, le ratio N/Si peut varier sensiblement de la valeur théorique 1,33 ($= 4/3$) (correspondant au composé défini Si_3N_4) en tenant compte des stœchiométries des composés définis AlN et Si_3N_4 . A titre d'exemple, pour une couche de nitrure de silicium comprenant un peu d'aluminium, obtenue avec la cible décrite précédemment (8% d'aluminium), le ratio N/Si de la couche stœchiométrique correspond théoriquement à une formulation : 92% ($\text{Si}_{1,33}$) / 8% (AlN) soit un ratio N/Si de 1,41 (sur la base d'une formule théorique $0,92 \text{ Si}_{1,33} 0,08 \text{ AlN}$, soit un ratio : $\text{N/Si} = [(0,92 \times 1,33 + 0,08 \times 1) / (0,92)] = 1,41$).

[0044] Les valeurs indiquées pour les indices de réfraction sont mesurées à une longueur d'onde de 550 nm.

[0045] La couche électriquement conductrice contient, selon l'invention, au moins un oxyde transparent et électriquement conducteur (TCO) et présente une épaisseur de 1 nm à 40 nm, de préférence de 5 nm à 35 nm. Même avec ces faibles épaisseurs, un effet de chauffage adéquat peut être obtenu avec une tension appropriée. La couche conductrice contient très préférentiellement de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO), qui s'est avéré particulièrement utile, notamment en raison de sa faible résistance spécifique. En outre, en appliquant les principes de l'invention, un effet de chauffage très uniforme peut être assuré avec un tel matériau.

- [0046] Classiquement, la composition des couches d'ITO est de l'ordre de 90% poids d' In_2O_3 et de 10% poids de SnO_2 , étant entendu que la présente invention n'est bien entendu pas limitée à de telles proportions et que ces pourcentages peuvent bien entendu fluctuer autour de cette composition, par exemple dans une gamme comprise entre 70 et 95% poids d' In_2O_3 et entre 30 et 5% de SnO_2 .
- [0047] Toutefois, la couche conductrice peut également contenir, par exemple, de l'oxyde d'indium et de zinc mixte (IZO), de l'oxyde d'étain dopé au gallium (GZO), de l'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) ou de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$). L'indice de réfraction de l'oxyde transparent et conducteur d'électricité est de préférence compris entre 1,7 et 2,3.
- [0048] Selon l'invention, le revêtement comprend, sous la couche électriquement conductrice TCO, une première couche d'un matériau diélectrique qui permet le blocage contre la diffusion des alcalins, notamment lors d'un traitement thermique de l'article. La couche de blocage réduit ou empêche la diffusion d'ions alcalins à partir du substrat de verre dans le système de couches. Les ions alcalins peuvent avoir un impact négatif sur les propriétés du revêtement. La couche de blocage comprend plus particulièrement un nitrure de silicium. Comme indiqué précédemment, le nitrure de silicium peut être dopé et, dans un développement préféré, est dopé à l'aluminium, au zirconium ou au bore. La quantité d'Al, Zr ou B en substitution du silicium est habituellement de l'ordre de 8% atomique mais peut varier autour de cette valeur, sans sortir du cadre de la présente invention. L'épaisseur de cette première couche de matériau diélectrique de blocage des alcalins est de préférence comprise entre 1 nm et 50 nm, de manière particulièrement préférée entre 2 nm et 20 nm, notamment entre 3 et 10 nm.
- [0049] Il est connu que la teneur en oxygène de la couche électriquement conductrice, en particulier l'ITO, a une influence substantielle sur ses propriétés, en particulier sa transparence et sa conductivité. La production de l'article verrier selon l'invention comprend généralement un traitement thermique au cours duquel l'oxygène peut diffuser vers la couche conductrice et l'oxyder. Selon la présente demande une couche barrière d'un matériau diélectrique, comprenant du nitrure de silicium, permet de limiter la diffusion de l'oxygène et la dégradation des propriétés électriques de la couche conductrice. Selon la présente invention, et comme pour la première couche diélectrique, le nitrure de silicium peut être dopé par différents éléments, et dans un développement préféré, il est dopé à l'aluminium, au zirconium ou au bore, généralement dans les proportions précédemment décrites.
- [0050] Au sens de la présente invention, comme indiqué précédemment, notamment en conséquence d'un traitement thermique après application du revêtement selon l'invention, le nitrure de silicium peut être partiellement oxydé. Une couche barrière

déposée sous forme de nitrure de silicium peut donc contenir une portion non négligeable d'oxygène après le traitement thermique, la teneur en oxygène pouvant aller jusqu'à 35% atomique.

- [0051] L'épaisseur de la couche barrière ou seconde couche diélectrique, est de préférence de 1 nm à 20 nm. Si la couche barrière est plus fine, elle a un effet barrière trop faible ou nul. Si la couche barrière est trop épaisse, il peut alors être problématique de contacter électriquement la couche conductrice sous-jacente, par exemple au moyen d'une bande d'amenée de courant (ou busbar en anglais) appliquée sur la couche barrière. L'épaisseur de la couche barrière est de préférence de 2 nm à 15 nm. Ainsi, la teneur en oxygène de la couche conductrice est régulée avantageusement.
- [0052] Dans un mode de réalisation possible mais non préféré, le revêtement chauffable selon l'invention peut contenir d'autres couches de matériaux diélectriques que les deux précédemment décrites, notamment pour moduler l'optique de la couche électriquement conductrice.
- [0053] Ces couches d'adaptation optique sont destinées à améliorer les propriétés optiques du vitrage. Ainsi, elles peuvent être introduites pour réduire le degré de réflexion et augmenter ainsi la transparence du vitrage. Elles peuvent être incorporées également dans le revêtement pour assurer une impression de couleur neutre. La couche d'adaptation optique et/ou la couche antireflet ont un indice de réfraction inférieur à celui de la couche électriquement conductrice, de préférence un indice de réfraction de 1,3 à 1,8. La couche d'adaptation optique et/ou la couche antireflet contiennent de préférence un oxyde, de préférence de l'oxyde de silicium. L'oxyde de silicium peut être dopé et est de préférence dopé à l'aluminium, au bore ou au zirconium.
- [0054] Ces couches d'adaptation optique peuvent être disposées soit au-dessus, soit en dessous de la couche conductrice dans le revêtement, et de préférence sont disposées au contact des couches comprenant du nitrure de silicium, lesdites couches comprenant du nitrure de silicium étant maintenu au contact de la couche conductrice TCO. Autrement dit, les couches d'adaptation optique, souvent constituées d'oxydes, ne sont pas au contact de la couche TCO.
- [0055] Selon un mode préféré selon l'invention cependant, le revêtement selon l'invention est constitué par la succession :
 - [0056] - d'une première couche de matériau diélectrique comprenant du nitrure de silicium,
 - [0057] - d'un oxyde transparent conducteur électriquement (TCO),
 - [0058] - d'une seconde couche de matériau diélectrique comprenant du nitrure de silicium,
 - [0059] - d'une couche d'un oxyde de titane, d'un oxyde de zirconium ou d'un oxyde de zirconium et de titane,
 - [0060] sans présence de couche(s) intermédiaire(s), c'est-à-dire que les couches successives sont directement au contact les unes des autres et que le revêtement ne contient pas

d'autres couches.

- [0061] Le revêtement selon l'invention est ainsi complété en couche la plus externe, c'est-à-dire la plus éloignée de la surface du substrat, par une couche comprenant un oxyde de titane, un oxyde de zirconium ou un oxyde de zirconium et de titane. Ladite couche d'oxyde de zirconium et de titane peut contenir entre 1 et 99% poids d'oxyde de titane et entre 99% et 1% d'oxyde de zirconium. Avantagement, ladite couche d'oxyde de zirconium et de titane peut contenir entre 70% et 80% poids d'oxyde de titane et entre 30% et 20% d'oxyde de zirconium. L'épaisseur de cette couche est comprise entre 1 et 15 nm et avantagement entre 2 et 10 nm. Il a été découvert de manière surprenante que la présence de cette couche supplémentaire permettait de garantir l'homogénéité du chauffage à la surface du vitrage, et en particulier de limiter la variabilité de la résistance totale de l'empilement après trempe sur un échantillonnage d'une multitude de vitrages ainsi constitués.
- [0062] Une couche comprenant un oxyde de titane, un oxyde de zirconium ou un oxyde de zirconium et de titane comprend lesdits oxydes comme constituants principaux. Lesdits atomes de Ti et/ou Zr représentent plus de 50%, plus de 60% voire plus de 70% ou même plus de 80% des atomes présents dans une couche hormis l'oxygène, voire plus de 90% ou même plus de 95% des atomes présents dans une couche hormis l'oxygène. De préférence, lesdites couches comprenant un oxyde de titane, un oxyde de zirconium ou un oxyde de zirconium et de titane sont essentiellement constituées par lesdits oxydes.
- [0063] Pour son fonctionnement, le revêtement est mis au contact de barres d'amenée de courant (ou busbars en anglais) pouvant être connectées aux pôles d'une source de tension afin d'introduire du courant dans ledit revêtement sur toute la largeur de la vitre ou tout au moins une grande partie de la largeur de la vitre et ainsi échauffer celui-ci par effet joule.
- [0064] Les barres sont de préférence réalisées sous forme de conducteurs imprimés et cuits qui contiennent au moins un métal, de préférence de l'argent. La conductivité électrique est de préférence réalisée au moyen de particules métalliques contenues dans lesdites barres, et plus particulièrement au moyen de particules d'argent. Les particules métalliques peuvent être situées dans une matrice organique et/ou inorganique telle que des pâtes ou des encres, de préférence sous forme de pâte sérigraphique cuite avec des frites de verre. L'épaisseur de couche des barres omnibus imprimées est de préférence comprise entre 5 μm et 40 μm , de manière particulièrement préférée entre 10 μm et 20 μm . Les barres omnibus imprimées présentant ces épaisseurs sont techniquement simples à réaliser et présentent une capacité de transport de courant avantageuse. Dans un autre mode de réalisation possible, les barres d'amenée de courant sont mises en œuvre sous forme de bandes d'une feuille électriquement conductrice, notamment

d'une feuille métallique, par exemple une feuille de cuivre ou une feuille d'aluminium. Les bandes de feuille peuvent être posées ou collées ou soudées. L'épaisseur de la feuille est de préférence comprise entre 30 μm et 200 μm .

- [0065] En fonctionnement, l'article verrier inclut dans un vitrage selon l'invention est relié à une source de tension présentant de préférence une tension de 40 V à 250 V, par exemple 110V aux USA et dans beaucoup de pays d'Amérique du Sud. Lorsque le vitrage fonctionne avec ces tensions, on obtient de bons rendements thermiques, suffisant pour que le vitrage puisse avantageusement être rapidement débarrassé de la condensation ou pour empêcher préventivement celle-ci.
- [0066] Dans un premier mode de réalisation préféré, la tension est comprise entre 210 V et 250 V, par exemple entre 220 V et 230 V. Le vitrage selon l'invention peut alors fonctionner avec la tension standard du réseau, qui est particulièrement adaptée à une puissance calorifique permettant de libérer rapidement le vitrage de la condensation en côté extérieur.
- [0067] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, la tension est de l'ordre de 110 à 120V, correspondant à la tension appliquée sur les prises de secteur de pays comme les USA, le Mexique ou d'autres pays d'Amérique latine.
- [0068] L'invention comprend également un procédé de production d'un article verrier ayant un revêtement chauffable, comprenant les étapes suivantes :
- [0069] a) sur une surface d'un substrat verrier on dépose par dépôt magnétron sous vide un revêtement comprenant successivement au moins les couches suivantes :
 - [0070] - une première couche de matériau diélectrique comprenant du nitrure de silicium,
 - [0071] - un oxyde transparent conducteur électriquement (TCO), en particulier l'ITO,
 - [0072] - une seconde couche de matériau diélectrique comprenant du nitrure de silicium,
 - [0073] - une couche d'un oxyde de titane, d'un oxyde de zirconium ou d'un oxyde de zirconium et de de titane,
- [0074] b) on dépose une bande d'amenée du courant sur ledit revêtement,
- [0075] c) on effectue un traitement thermique tel qu'une trempe pour l'obtention d'une pré-contrainte thermique du substrat verrier.
- [0076] Durant cette étape c), le substrat est chauffé à une température de l'ordre de 650 à 750°C puis soumis à un flux d'air qui le refroidit rapidement. Des contraintes de compression se forment à la surface de la vitre et des contraintes de traction au cœur de la vitre. La répartition caractéristique des contraintes augmente la résistance à la rupture des feuilles de verre. Un processus de bombage peut également précéder la pré-contrainte.
- [0077] Selon un mode de réalisation alternatif, les barres d'amenée de courant sont installées après l'étape de traitement thermique (inversion des étapes b) et c) précédentes.
- [0078] Cependant, le dépôt des barres conductrices est de préférence effectué avant le

traitement thermique, de sorte que la cuisson de la pâte d'impression peut être effectuée pendant le traitement thermique et n'a pas besoin d'être réalisée comme une étape distincte.

- [0079] Les bandes d'arrivée du courant sont de préférence imprimées, de manière particulièrement préférée par sérigraphie, sous la forme d'une pâte contenant de l'argent avec des frites de verre, ou posées ou collées ou encore soudées comme des bandes d'une feuille conductrice.
- [0080] Un vitrage multiple peut ensuite être obtenu selon l'invention par scellage avec un autre substrat et au moyen d'un espaceur thermoformable, comme il est décrit précédemment et dans la suite de la présente description.
- [0081] Les différentes couches du revêtement chauffant sont déposées par des méthodes connues en soi, de préférence par pulvérisation cathodique assistée par magnétron. Cette méthode est particulièrement avantageuse en termes de revêtement simple, rapide, économique et uniforme du substrat. La pulvérisation cathodique se fait dans une atmosphère de gaz protecteur, par exemple d'argon, ou dans une atmosphère de gaz réactif, par exemple par addition d'oxygène ou d'azote. Toutefois, les couches peuvent également être déposées par d'autres méthodes connues de l'homme du métier, par exemple par dépôt en phase vapeur ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), par dépôt de couches atomiques (ALD), par dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma (PECVD), ou par des méthodes chimiques humides.
- [0082] L'invention comprend également l'utilisation d'un substrat verrier selon l'invention ayant une tension de fonctionnement de 40 V à 250 V, de préférence comme composant d'une porte de réfrigérateur. La tension de service est de préférence de 110 V à 120 V, ou de 210 V à 250 V, par exemple environ 220 V ou 230 V. L'article selon l'invention est utilisable comme partie d'un vitrage multiple à fonction d'isolation, dans lequel il est relié à au moins un autre substrat verrier par une entretoise ou espaceur périphérique, de préférence circonférentielle, de sorte qu'un espace intermédiaire pouvant être rempli de gaz est formé entre les vitres.
- [0083] De préférence, cet autre substrat est lui-même pourvu, sur sa face tournée vers l'intérieur (face 3 du vitrage multiple), d'un empilement dit bas-émissif (ou low-e en anglais) comme décrit par la suite. Un tel empilement permet avantageusement de renvoyer le rayonnement infrarouge issu du revêtement chauffant vers l'extérieur et de ne pas chauffer l'espace intérieur réfrigéré.
- [0084] Par revêtement bas-émissif, il est entendu au sens de la présente description un revêtement dont l'émissivité normale, telle que mesurée lorsque celui-ci est déposé sur un verre clair et selon la norme ISO10292 annexe A (1994), est inférieure à 0,2, de préférence inférieure à 0,1 ou même inférieure à 0,05.
- [0085] De tels empilement sont bien connus et en particulier comprennent le plus souvent

(mais pas uniquement) une combinaison de couches à base de métaux précieux, en particulier, à base d'argent et de matériaux diélectriques souvent appelées couches interférentielles. De manière connue, ces empilements sont constitués d'une succession de couches de matériaux diélectriques tels que des oxydes et/ou des nitrures et de couches métalliques dont des couches à base d'argent dont les propriétés dites « bas émissives » permettent de réfléchir sélectivement l'infrarouge et de laisser passer la majeure partie de la lumière visible du spectre solaire (de longueur d'onde comprises entre 380 et 780 nm) et de préférence plus de 70%, voire plus de 80% de la lumière visible, notamment en minimisant la réflexion lumineuse au moyen desdites couches interférentielles ou de combinaison(s) de couches interférentiels.

- [0086] Les empilements low-e selon l'invention sont notamment sélectionnés de telle façon que leur résistance par carré soit inférieure à 3,5 Ohms par carré, de préférence encore inférieure à 2,0 Ohms par carré, voire même inférieure à 1,5 Ohms par carré. La résistance par carré peut par exemple être mesurée à l'aide d'un appareil type SRM-14T de Nagy Mess-systems.
- [0087] De tels empilement peuvent comprendre jusqu'à plusieurs dizaines de couches dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 à 30 nm et sont à l'heure actuelle déposées par les techniques dites de pulvérisation cathodique, souvent assistées par magnétron. Les empilements bas-émissifs préférés selon l'invention comprennent de préférence une ou deux couches à base d'argent, bien qu'il soit bien entendu possible d'utiliser des empilements comprenant trois ou même quatre couches à base d'argent.
- [0088] Des exemples d'empilements bas émissif comprenant une ou deux couches d'argent sont notamment décrits dans les publications FR2940272A1, EP1993965B1, EP1656328B1, EP718250, EP847965, ou encore WO03/01105.
- [0089] Des exemples d'empilements bas émissif comprenant trois ou quatre couches d'argent sont notamment décrits dans les publications WO2005/051858A1, WO2013/104439 ou encore WO2013/107983 citée précédemment.
- [0090] Sans sortir du cadre de l'invention, le vitrage multiple peut être un vitrage double (2 substrats verriers) ou un vitrage triple (3 substrats verriers).
- [0091] Dans ce qui suit, l'invention est expliquée en détail en référence à des dessins et à des modes de réalisation possibles mais non limitatifs de la présente invention. Les dessins sont une représentation schématique et ne sont pas à l'échelle. Les dessins ne limitent en aucune façon l'invention.
- [0092] La [Fig.1] est une coupe transversale d'un mode de réalisation d'un substrat verrier selon l'invention comportant un revêtement chauffant,
- [0093] La [Fig.2] est une coupe transversale d'un vitrage double selon la présente invention.
- [0094] La [Fig.3] est une coupe transversale d'un triple vitrage selon la présente invention.
- [0095] La [Fig.4] est une vue du dessus d'un article verrier selon l'invention équipé d'un re-

vêtement chauffant selon l'invention ayant servi à la réalisation des exemples qui suivent.

- [0096] Les figures 5 à 8 sont des graphes montrant les mesures de résistance électrique des exemples comparatifs et selon l'invention, de double vitrage et triple vitrage selon les configurations décrites dans respectivement les figures 2 et 3.

Brève description des dessins

- [0097] La [Fig.1] représente une coupe transversale d'un mode de réalisation d'un article verrier selon l'invention comprenant un substrat verrier 1, un revêtement chauffant 2 et des barres d'amenée de courant 3. Le substrat 1 est, par exemple, une feuille en verre sodocalcique et a une épaisseur de 3 à 4 mm. Le revêtement chauffable 2 est constitué de 4 couches successives à partir de la surface du substrat dont :
- [0098] - une première couche 4 à base de nitrure de silicium, d'épaisseur comprise entre 1 et 20 nm,
- [0099] - une couche 5 d'un oxyde transparent conducteur électriquement (TCO), en particulier d'ITO, d'épaisseur comprise entre 1 nm et 40 nm,
- [0100] - une seconde couche 6 à base de nitrure de silicium d'épaisseur comprise entre 1 et 20 nm,
- [0101] - une couche 7 comprenant un oxyde de titane, un oxyde de zirconium ou un oxyde de zirconium et de titane, d'épaisseur comprise entre 1 nm et 15 nm, de préférence entre 1 et 10 nm, voire entre 1 et 5 nm, qui est la dernière couche du revêtement.
- [0102] Au-dessus du revêtement et au contact de celui-ci, deux barres 3 d'amenée de courant sont disposées de part et d'autre du substrat comme illustré sur la [Fig.4]. Les barres 3 sont disposées selon deux extrémités opposées dudit article, de préférence dans le sens de sa plus grande longueur.
- [0103] On a représenté sur la [Fig.4] la position des barres 3, sur une vue du dessus de l'article verrier selon l'invention.
- [0104] Sur la [Fig.2], on a représenté une vue schématique d'un double vitrage 10 comprenant l'article verrier des figures 1 et 4 assemblé avec un deuxième substrat de verre 11 au moyen d'un espaceur 12 en matière thermoformable pour délimiter entre les deux feuilles de verre une cavité 13 comprenant un gaz qui peut être classiquement de l'air mais aussi un gaz rare comme l'argon ou le krypton pour une meilleure isolation. Ce deuxième substrat de verre est muni d'un empilement bas émissif 14 du type décrit précédemment et comprenant de préférence au moins une couche d'argent entourée par des couches diélectriques. Le revêtement chauffable 2 est relié à un dispositif de mise sous tension des barres 3 d'amenée de courant (non représentés sur les figures), comprenant des connecteurs soudés aux barres 3 et à des câbles électriques (non représentés) eux-mêmes connectés en fonctionnement à un générateur de tension,

en particulier une simple prise secteur, pour le passage du courant électrique au travers du revêtement chauffable 2.

- [0105] Dans un tel vitrage multiple selon l'invention, le revêtement chauffable 2 est avantageusement disposé sur la face 2 du vitrage multiple, les faces étant conventionnellement numérotées depuis l'extérieur vers l'intérieur du vitrage (dans le cas d'une porte réfrigérante l'intérieur étant le corps de l'élément réfrigérant).
- [0106] De même, l'empilement bas émissif est disposé en face 3 du vitrage multiple.
- [0107] Ainsi, selon la présente invention, le revêtement chauffable 2 et l'empilement bas émissif 3 sont tournés vers l'intérieur du vitrage multiple, c'est à dire au contact de la cavité 13 de celui-ci.
- [0108] Lorsque le revêtement 2 est chauffé, celui-ci augmente la température de la surface extérieure du substrat verrier 1, la condensation sur la surface extérieure de la porte du réfrigérateur est ainsi évitée. De même la combinaison du revêtement chauffant en face 2 du vitrage et de l'empilement bas émissif 14 en face 3 du vitrage permet de prévenir la condensation. La présence d'un empilement bas-émissif permet de maintenir la face extérieure moins froide, ce qui se traduit par une consommation énergétique moindre de l'élément réfrigérant. Il devient possible selon l'invention de diminuer fortement la puissance de chauffe sur la couche d'ITO pour passer au-dessus du point de rosé de la surface extérieure et éviter ainsi la condensation.
- [0109] Enfin, les revêtements selon l'invention présentent une transmittance élevée et une faible réflectivité, de sorte qu'ils ne réduisent pas de manière critique la vision à travers la vitre. Une telle configuration est particulièrement bien adaptée à l'utilisation d'un tel vitrage comme porte transparente d'un réfrigérateur, c'est-à-dire d'un compartiment dont l'espace intérieur est maintenu à une température pouvant aller jusqu'à des valeurs de l'ordre de -5°C.
- [0110] On ne sortirait cependant pas de la présente invention si le revêtement chauffant 2 était disposé en face 3 du double vitrage, notamment pour éviter la condensation cette fois sur le verre intérieur du double vitrage. Dans une telle configuration, le revêtement bas-émissif 14 est avantageusement déposé en face 2 pour limiter la consommation énergétique de l'élément réfrigérant.
- [0111] Dans le cas où le vitrage selon l'invention est utilisé comme porte d'un dispositif de congélation, c'est-à-dire pour lequel la température intérieure est inférieure à -15°, voire inférieure à -20°C, la configuration en triple vitrage présentée dans la [Fig.3] ci-jointe est appropriée, bien qu'une configuration en double vitrage telle que décrite précédemment pourrait également être utilisée sans sortir du cadre de l'invention. Le triple vitrage semble cependant énergétiquement moins consommateur et reste dans ce cas une solution plus économique.
- [0112] Dans un tel triple vitrage, une troisième feuille de verre 15 est utilisée, qui est reliée

aux deux autres au moyen d'un second espaceur 16 pour délimiter entre les deux feuilles de verre une deuxième cavité 17 comprenant un gaz qui peut être classiquement de l'air mais aussi un gaz rare comme l'argon ou le krypton pour une meilleure isolation. Ce troisième substrat de verre est muni d'un autre empilement bas émissif 18 du type décrit précédemment, voire identique à celui-ci, et comprenant de préférence au moins une couche d'argent entourée par des couches diélectriques, cet empilement étant disposé en face 5 du triple vitrage.

- [0113] On ne sortirait cependant pas de la présente invention si le revêtement chauffant était disposé en face 5 du triple vitrage, notamment pour éviter la condensation cette fois sur le verre intérieur du triple vitrage.
- [0114] Dans une telle configuration, le revêtement bas-émissif 18 est avantageusement déposé en face 2, ou face 4 ou en faces 2 et en face 4 pour limiter la consommation énergétique de l'élément réfrigérant.
- [0115] Selon l'invention, pour les deux modes de réalisation précédemment décrits (double ou triple vitrage), en fonction de la température intérieure du compartiment froid et des conditions extérieures (en particulier la température extérieure et le taux d'humidité extérieur), il est possible de programmer la mise en fonctionnement du revêtement chauffant pour toujours se trouver au-dessus du point de rosée au niveau de la surface de verre extérieure du vitrage (face 1 du double vitrage ou du triple vitrage) et éviter ainsi la formation de condensation sur la face extérieure de celui-ci.
- [0116] Les exemples qui suivent, purement illustratifs et non limitatifs de la présente invention, permettent de mieux comprendre ses avantages.

A. **Configuration en double vitrage**

- [0117] Dans un premier temps deux séries d'articles verriers sont synthétisés par les techniques classiques et bien connus de dépôt magnétron sous vide.
- [0118] Selon une première série d'articles de référence, on dépose, par pulvérisation cathodique assistée par magnétron, sur un substrat verrier de verre clair commercialisé par la société déposante sous la référence Planilux d'épaisseur 3,15 mm de dimensions L 684 mm x H 822 mm, un empilement comprenant successivement à partir de la surface de verre :
- une couche à base de nitrure de silicium d'épaisseur 5 nanomètres
 - une couche transparente conductrice d'ITO d'épaisseur 10 nanomètres
 - une couche à base de nitrure de silicium d'épaisseur 10 nanomètres.
- [0119] Selon une seconde série d'articles selon l'invention, on dépose, sur un même substrat verrier, un empilement selon l'invention et comprenant successivement à partir de la surface de verre:
- une couche à base de nitrure de silicium d'épaisseur 5 nanomètres
 - une couche transparente conductrice d'ITO d'épaisseur 10 nanomètres

- une couche à base de nitrure de silicium d'épaisseur 10 nanomètres
 - une couche en oxyde de titane et de zirconium d'épaisseur 2 nanomètres.
- [0120] Ladite couche en oxyde de titane et de zirconium est obtenue par pulvérisation d'une cible céramique comprenant entre 70% et 80% massique de TiO_2 et entre 20% et 30% massique de ZrO_2 , sous atmosphère d'argon/oxygène, selon les techniques habituelles de pulvérisation cathodique assisté par magnétron, parfaitement connues de l'homme du métier.
- [0121] Dans les deux configurations de revêtement, la résistance par carré mesurée est de l'ordre de 250 Ohms par carré.
- [0122] Pour tous les articles ainsi obtenus, les verres sont émargés, bordés et lavés et des bandes d'amenée du courant sont sérigraphiées manuellement par dépôt d'une pâte d'Ag dans une fritte de verre (88% poids d'argent) commercialisée par la société Ferro, selon le schéma illustré par la [Fig.4]. Les dimensions des barres 3 sont les suivantes :
- largeur des barres : 654 mm
 - distance entre les barres : 734 mm
- [0123] L'article est ensuite chauffé à 715°C puis trempé selon les techniques en cours. Des connecteurs sont ensuite soudés à chacune des bandes 3 et reliés électriquement via des câbles électriques à un multimètre pour mesurer leur résistance totale.
- [0124] Les articles verriers ainsi obtenus sont ensuite assemblés en double vitrage avec un autre substrat de verre comprenant un empilement bas-émissif intégrant 1 couche en argent tel que décrit dans l'exemple 1 de la publication FR2940272A1, selon les principes donnés précédemment et conformément à la [Fig.2] ci-jointe. Le revêtement chauffant est disposé en face 2 et l'empilement bas émissif est disposé en face 3 du vitrage double.
- [0125] Pour chacune des configurations obtenues, on mesure la résistance totale du revêtement 2 pour les deux séries de vitrage (selon l'invention et de référence).
- [0126] Au regard des dimensions des barres d'amenée de courant, de la distance entre eux et des dimensions du vitrage, il est attendu une résistance de l'ordre de 280 Ohms, avec une marge de tolérance de plus ou moins 20 Ohms.
- [0127] Dans les figures 5 et 6 on a représenté les résistances obtenues pour les revêtements pour l'ensemble des vitrages mesurés (un point correspondant à un échantillon).
- [0128] La [Fig.5] correspond aux vitrages de la première série d'articles de référence et la [Fig.6] correspond aux vitrages de la seconde série d'articles selon l'invention.
- [0129] On peut voir que les vitrages selon l'invention présentent une variabilité moindre de la résistance totale de l'empilement après trempé.
- [0130] En outre, certains échantillons de la série de référence se retrouvant même parfois en dehors de la spécification requise comme il est visible sur la [Fig.5] alors que tous les échantillons selon l'invention respectent ladite spécification (cf. [Fig.6]).

[0131] Des essais complémentaires en fonctionnement réel ont montré que l'application d'un tel vitrage comme porte transparente de réfrigérateur permettait efficacement de prévenir l'apparition de condensation sur la surface extérieure du vitrage et la parfaite visibilité au travers de celui-ci dans des conditions de froid de l'ordre de -4°C , même si une tension relativement basse est appliquée sur le revêtement chauffable, notamment de l'ordre de 110V.

A. **Configuration en triple vitrage**

[0132] Selon une seconde série d'expériences, des articles verriers configurés pour être utilisés dans un vitrage triple convenant pour une utilisation comme une porte transparente sont fabriqués.

[0133] Selon une première série d'articles de référence, on dépose par pulvérisation cathodique assistée par magnétron, sur un substrat verrier de verre clair commercialisé par la société déposante sous la référence Planilux d'épaisseur 3,15 mm de dimensions L 678 mm x H 1543 mm, un empilement comprenant successivement :

- une couche à base de nitrure de silicium d'épaisseur 5 nanomètres
- une couche transparente conductrice d'ITO d'épaisseur 27 nanomètres
- une couche à base de nitrure de silicium d'épaisseur 10 nanomètres.

[0134] Selon une seconde série d'articles selon l'invention, on dépose, sur un même substrat verrier, un empilement selon l'invention et comprenant successivement :

- une couche à base de nitrure de silicium d'épaisseur 5 nanomètres
- une couche transparente conductrice d'ITO d'épaisseur 27 nanomètres
- une couche à base de nitrure de silicium d'épaisseur 10 nanomètres
- une couche en oxyde de titane d'épaisseur 2 nanomètres.

[0135] Dans les deux configurations de revêtement, la résistance par carré mesurée est de l'ordre de 70 Ohms par carré.

[0136] Pour tous les articles ainsi obtenus, les verres sont émargés, bordés et lavés et des bandes d'amenée du courant sont sérigraphiées manuellement par dépôt d'une pâte d'Ag dans une fritte de verre (88% poids d'argent) commercialisée par la société Ferro, selon le schéma illustré par la [Fig.4]. Les dimensions des barres 3 sont les suivantes :

- largeur des barres : 648 mm
- distance entre les barres : 1443 mm

[0137] L'article est ensuite chauffé à 715°C puis trempé selon les techniques en cours. Des connecteurs sont ensuite soudés à chacune des bandes 3 et reliés électriquement via des câbles électriques à un multimètre pour mesurer leur résistance totale.

[0138] Les articles ainsi obtenues (de référence et selon l'invention) sont ensuite assemblés en triple vitrage avec deux autres substrats de verre comprenant un empilement bas-émissif intégrant une couche en argent tel que décrit dans l'exemple 1 de la publication FR2940272A1, selon les principes donnés précédemment et conformément à la [Fig.3]

ci-jointe. Le revêtement chauffant est disposé en face 2 et les empilements bas émissifs sont disposés respectivement en face 3 et 5 du vitrage triple.

- [0139] Comme pour les exemples précédents, pour chacune des configurations obtenues, on mesure la résistance totale du revêtement 2 pour une pluralité de vitrages des deux séries de vitrage (selon l'invention et comparatif).
- [0140] Au regard des dimensions des barres d'amenée de courant, de la distance entre eux et des dimensions du vitrage, il est attendu une résistance de l'ordre de 155 Ohms, avec une marge de tolérance de plus ou moins 10 Ohms.
- [0141] Dans les figures 7 et 8 on a représenté les résistances obtenues pour les revêtements pour l'ensemble des vitrages mesurés (un point correspondant à un échantillon).
- [0142] La [Fig.7] correspond aux vitrages de la première série d'articles de référence et la [Fig.8] correspond aux vitrages de la seconde série d'articles selon l'invention.
- [0143] On peut voir que les vitrages selon l'invention présentent une variabilité moindre et très faible de la résistance totale de l'empilement après trempe.
- [0144] En outre, certains échantillons de la série de référence se retrouvant même parfois en dehors de la spécification requise comme il est visible sur la [Fig.7] alors que tous les échantillons selon l'invention respectent ladite spécification (cf. [Fig.8]).
- [0145] Des essais complémentaires en fonctionnement réel ont montré que l'application d'un tel vitrage comme porte transparente d'un congélateur permettait efficacement de prévenir l'apparition de condensation sur la surface extérieure du vitrage et la parfaite visibilité au travers de celui-ci dans des conditions de froid de l'ordre de -24°C, même si une tension basse est appliquée sur le revêtement chauffable, notamment de l'ordre de 110V ou même moins.
- [0146] En particulier des essais effectués montrent qu'aucune trace de condensation n'apparaît sur la surface extérieure d'un triple vitrage selon l'invention, dans des conditions de température extérieure de 35 à 40°C et un taux d'humidité de l'ordre de 75 à 85%, lorsque la température du compartiment réfrigéré est maintenue à -24°C.

Revendications

- [Revendication 1] Article verrier comprenant un substrat verrier sur lequel est déposé un revêtement chauffable, ledit revêtement chauffable comprenant la succession de couches suivante, depuis la surface dudit substrat :
- une première couche de matériau diélectrique comprenant du nitrure de silicium, d'épaisseur comprise entre 1 et 20 nm, de préférence comprise entre 1 et 10 nm.
 - une couche d'un oxyde transparent conducteur électriquement (TCO), d'épaisseur comprise entre 1 nm et 40 nm, de préférence comprise entre 5 et 35 nm,
 - une seconde couche de matériau diélectrique comprenant du nitrure de silicium, d'épaisseur comprise entre 1 et 20 nm, de préférence comprise entre 5 et 15 nm,
 - une couche comprenant un oxyde de titane, un oxyde de zirconium ou un oxyde de zirconium et de titane, d'épaisseur comprise entre 1 nm et 15 nm, de préférence comprise entre 1 et 5 nm.
- [Revendication 2] Article verrier selon la revendication 1, dans laquelle la couche électriquement conductrice comprend et de préférence est à base d'un oxyde d'indium et d'étain.
- [Revendication 3] Article verrier selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle la couche électriquement conductrice a une épaisseur de 8 nm à 15 nm.
- [Revendication 4] Article verrier selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel la couche électriquement conductrice a une épaisseur de 15 nm à 30 nm.
- [Revendication 5] Article verrier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite première couche diélectrique est constitué essentiellement de nitrure de silicium, éventuellement dopé avec un élément choisi parmi Al, Zr, B, de préférence Al, ladite couche pouvant être éventuellement partiellement oxydée sous l'effet d'un traitement thermique.
- [Revendication 6] Article verrier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite seconde couche diélectrique est constituée essentiellement de nitrure de silicium, éventuellement dopé avec un élément choisi parmi Al, Zr, B, de préférence Al, ladite couche pouvant être éventuellement partiellement oxydée sous l'effet d'un traitement thermique.
- [Revendication 7] Article verrier selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre au moins deux bandes d'amenée de courant disposées au-dessus dudit revêtement chauffable et au contact de celui-ci.
- [Revendication 8] Article verrier selon la revendication précédente, dans lesdites au moins

deux bandes d'amenée de courant sont disposées selon deux extrémités opposées dudit article, de préférence dans le sens de sa plus grande longueur.

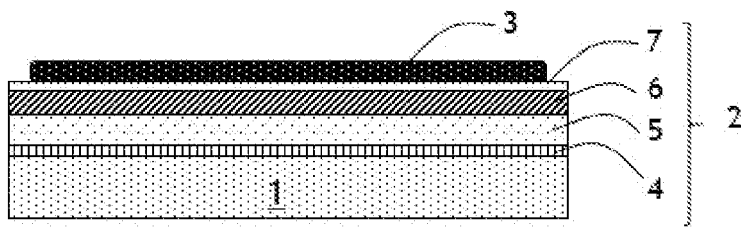
- [Revendication 9] Article verrier selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit revêtement a une résistance par carré comprise entre 50 ohms par carré et 400 ohms par carré.
- [Revendication 10] Article verrier selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le substrat est une vitre en verre thermiquement précontraint, avant ou après le dépôt dudit revêtement.
- [Revendication 11] Vitrage multiple, comprenant un article verrier selon l'une des revendications précédentes et au moins un autre substrat verrier séparé dudit article par une lame de gaz ou un feuillet thermoplastique, notamment de PVB, ledit revêtement étant au contact de la lame de gaz ou du feuillet thermoplastique.
- [Revendication 12] Vitrage multiple selon la revendication précédente, dans lequel ledit revêtement est déposé sur la face 2 ou la face 3 dudit vitrage, de préférence sur la face 2 dudit vitrage.
- [Revendication 13] Vitrage selon l'une des revendications 11 à 12 comprenant en outre un empilement bas-émissif, de préférence déposé sur la face 3 dudit vitrage.
- [Revendication 14] Vitrage multiple selon l'une des revendications 11 à 13, dans lequel le vitrage est un double vitrage, de préférence dans lequel ledit revêtement est déposé sur la face 2 dudit vitrage et de préférence encore dans lequel un empilement bas-émissif est déposé sur la face 3 dudit vitrage.
- [Revendication 15] Vitrage multiple selon l'une des revendications 11, dans lequel le vitrage est un triple vitrage.
- [Revendication 16] Vitrage triple selon la revendication précédente, dans lequel ledit revêtement est déposé sur la face 2 ou la face 5 dudit vitrage, de préférence sur la face 2 dudit vitrage.
- [Revendication 17] Vitrage triple selon l'une des revendications 15 ou 16, dans lequel ledit revêtement est déposé sur la face 2 dudit vitrage et dans lequel ledit vitrage comprend un revêtement bas-émissif, ledit revêtement bas-émissif étant disposé sur la face 3 et/ou sur la face 5, de préférence sur la face 3 dudit vitrage.
- [Revendication 18] Vitrage triple selon l'une des revendications 15 ou 16, dans lequel ledit revêtement est déposé sur la face 5 dudit vitrage et dans lequel ledit vitrage comprend un revêtement bas-émissif, ledit revêtement bas-émissif étant disposé sur la face 2 et/ou sur la face 4, de préférence sur

la face 2 dudit vitrage.

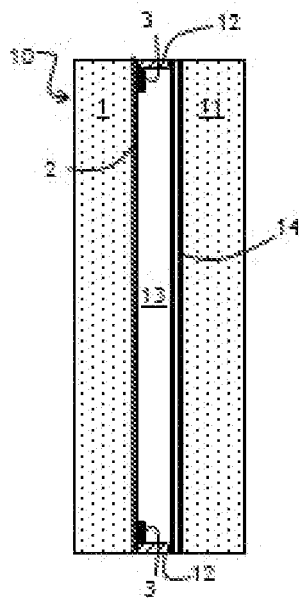
[Revendication 19] Vitrage multiple selon l'une des revendications 13, 14, 17 ou 18, dans lequel ledit ou lesdits empilement(s) bas-émissif comprend au moins une couche en argent et des couches en matériaux diélectriques.

[Revendication 20] Vitrage multiple selon l'une des revendications 13, 14, 17 ou 18, dans lequel ledit ou lesdits empilement(s) bas-émissif comprend une couche en ITO et des couches en matériaux diélectriques.

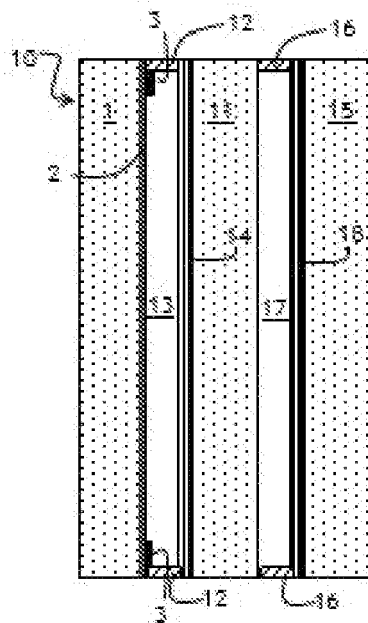
[Fig. 1]



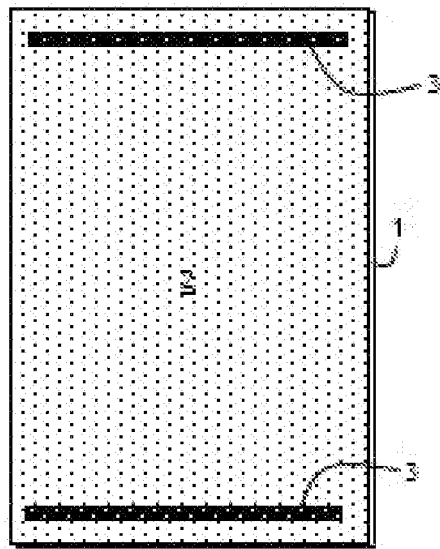
[Fig. 2]



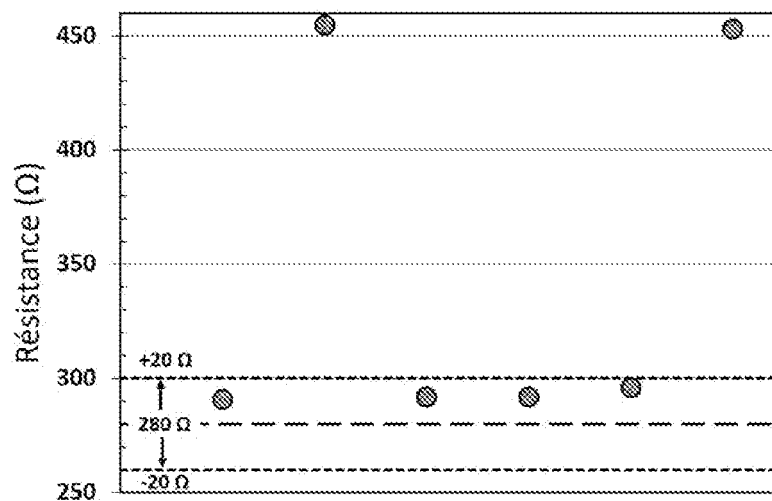
[Fig. 3]



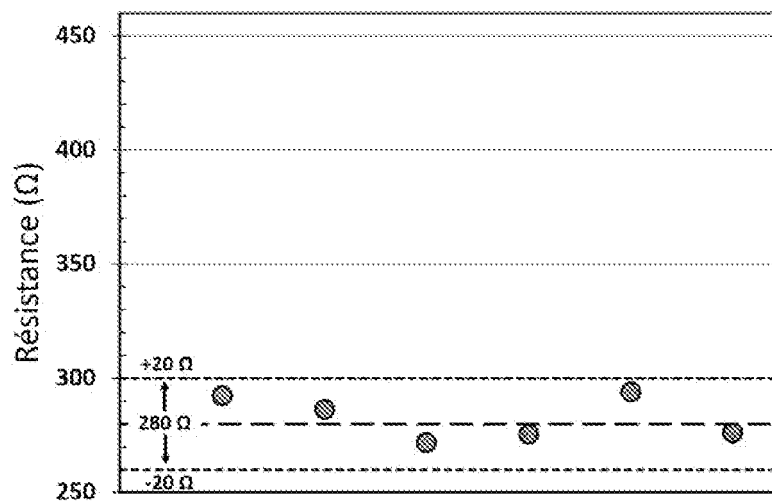
[Fig. 4]



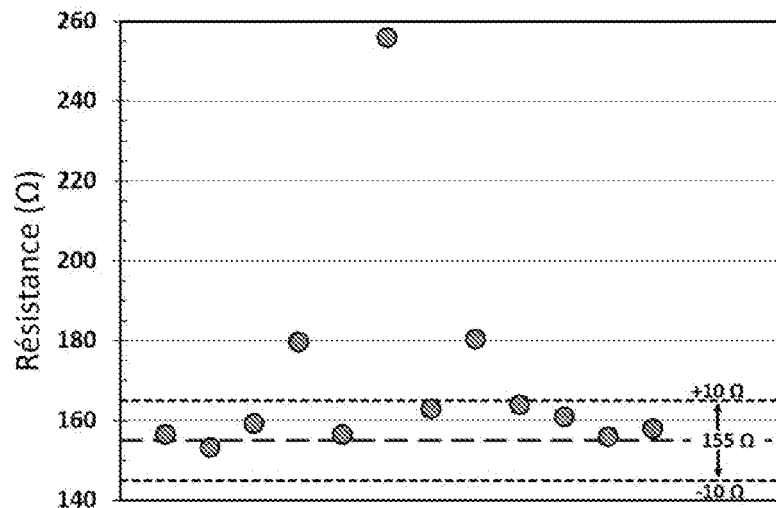
[Fig. 5]



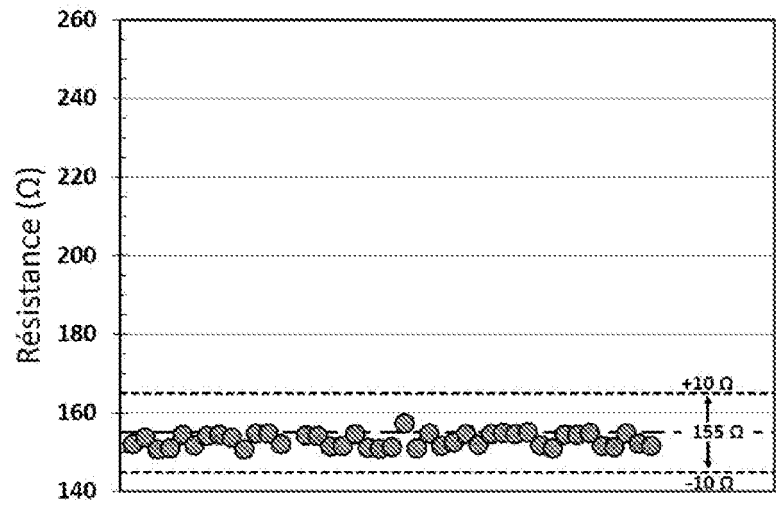
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 908781
FR 2206244

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	US 2018/312428 A1 (VANDAL ROBERT A [US] ET AL) 1 novembre 2018 (2018-11-01) * alinéa [0033] *	1-10	C03C17/34 H05B3/84 H05B3/14 F25D21/08
X	FR 3 078 385 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 30 août 2019 (2019-08-30) * page 16, lignes 1-2 * * page 9, ligne 33 - page 10, ligne 2 *	1-20	
X	KR 2016 0044599 A (SAINT GOBAIN [FR]) 25 avril 2016 (2016-04-25) * alinéas [0023], [0123] *	1-20	
A	FR 2 963 343 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 3 février 2012 (2012-02-03) * page 12; exemples 3,4 *	1-20	
A	FR 2 987 618 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 6 septembre 2013 (2013-09-06) * exemple 1 *	1-20	
A	FR 3 012 821 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 8 mai 2015 (2015-05-08) * Vitrage 3 *	1-20	
A	FR 3 010 074 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 6 mars 2015 (2015-03-06) * exemple 1 *	1-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	FR 2 997 770 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 9 mai 2014 (2014-05-09) * exemples 1-5 * * page 21, ligne 19 - page 22, ligne 2; tableau 5 *	1-20	C03C E06B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 décembre 2022		Saldamli, Saltuk	
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 2206244 FA 908781**

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 **21-12-2022**
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 2018312428 A1		01-11-2018	CN 110546114 A	06-12-2019
			EP 3615484 A1	04-03-2020
			JP 2020520870 A	16-07-2020
			KR 20190140437 A	19-12-2019
			US 2018312428 A1	01-11-2018
			WO 2018200467 A1	01-11-2018

FR 3078385 A1		30-08-2019	EP 3759396 A1	06-01-2021
			FR 3078385 A1	30-08-2019
			KR 20200126389 A	06-11-2020
			US 2021094870 A1	01-04-2021
			WO 2019166736 A1	06-09-2019

KR 20160044599 A		25-04-2016	AU 2014335974 A1	02-06-2016
			BR 112016006759 A2	01-08-2017
			CA 2924811 A1	23-04-2015
			CN 105658592 A	08-06-2016
			EA 201690791 A1	31-08-2016
			EP 3057914 A1	24-08-2016
			FR 3012133 A1	24-04-2015
			FR 3012134 A1	24-04-2015
			JP 6148405 B2	14-06-2017
			JP 2016536246 A	24-11-2016
			KR 20160044599 A	25-04-2016
			MX 355110 B	05-04-2018
			MY 172449 A	26-11-2019
			US 2016229741 A1	11-08-2016
			WO 2015055944 A1	23-04-2015

FR 2963343 A1		03-02-2012	BR 112013000924 A2	17-05-2016
			CA 2806026 A1	23-02-2012
			CN 103003216 A	27-03-2013
			EA 201390177 A1	28-06-2013
			EP 2598455 A2	05-06-2013
			ES 2523932 T3	02-12-2014
			FR 2963343 A1	03-02-2012
			JP 5866356 B2	17-02-2016
			JP 2013533202 A	22-08-2013
			KR 20130041281 A	24-04-2013
			PL 2598455 T3	31-03-2015
			PT 2598455 E	18-12-2014
			US 2013129945 A1	23-05-2013
			WO 2012022876 A2	23-02-2012

FR 2987618 A1		06-09-2013	CA 2865696 A1	12-09-2013
			CN 104159862 A	19-11-2014

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2206244 FA 908781**

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 **21-12-2022**
 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
			DK 2822909 T3	29-08-2016
			EA 201491639 A1	30-12-2014
			EP 2822909 A2	14-01-2015
			ES 2588598 T3	03-11-2016
			FR 2987618 A1	06-09-2013
			HU E030891 T2	28-06-2017
			JP 6603020 B2	06-11-2019
			JP 2015516354 A	11-06-2015
			KR 20140143359 A	16-12-2014
			PL 2822909 T3	30-12-2016
			PT 2822909 T	04-10-2016
			US 2015239774 A1	27-08-2015
			WO 2013132176 A2	12-09-2013
FR 3012821	A1	08-05-2015	DK 3066228 T3	20-05-2019
			EP 3066228 A1	14-09-2016
			FR 3012821 A1	08-05-2015
			KR 20160082995 A	11-07-2016
			PL 3066228 T3	30-08-2019
			TR 201907265 T4	21-06-2019
			WO 2015067893 A1	14-05-2015
FR 3010074	A1	06-03-2015	EP 3041805 A1	13-07-2016
			FR 3010074 A1	06-03-2015
			US 2016214887 A1	28-07-2016
			WO 2015033067 A1	12-03-2015
FR 2997770	A1	09-05-2014	CA 2890846 A1	15-05-2014
			CN 203658697 U	18-06-2014
			DE 202013006875 U1	08-11-2013
			DK 2917781 T3	03-08-2020
			EP 2917781 A1	16-09-2015
			FR 2997770 A1	09-05-2014
			JP 2016505862 A	25-02-2016
			KR 20150082472 A	15-07-2015
			MX 351386 B	12-10-2017
			PL 2917781 T3	21-09-2020
			US 2015286079 A1	08-10-2015
			WO 2014072596 A1	15-05-2014

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82