

WO 2015/181501 A1

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2015/181501 A1

(43) Date de la publication internationale
3 décembre 2015 (03.12.2015)

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/051404

(22) Date de dépôt international :
27 mai 2015 (27.05.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1454870 28 mai 2014 (28.05.2014) FR

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

(72) Inventeur : BROSSARD, Sophie; 5320 Lyndale Avenue South, The Boulevard 101, Minneapolis, Minnesota 55419 (US).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; Département Propriété Industrielle, 39, Quai Lucien Lefranc, 93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR OBTAINING A MATERIAL COMPRISING A FUNCTIONAL LAYER MADE FROM SILVER RESISTANT TO A HIGH-TEMPERATURE TREATMENT

(54) Titre : PROCÉDÉ D'OBTENTION D'UN MATERIAU COMPRENANT UNE COUCHE FONCTIONNELLE À BASE D'ARGENT RÉSISTANT À UN TRAITEMENT À TEMPÉRATURE ÉLEVÉE

(57) Abstract : The invention concerns a method for obtaining a material comprising a transparent substrate coated with a stack of thin layers comprising at least one functional metal layer made from silver located on top of at least one anti-reflective coating, the transparent substrate coated with the stack being intended to withstand heat treatment at a temperature Tmax greater than 400°C, the anti-reflective coating comprising at least one dielectric layer likely to generate hole defects, the method comprising the following sequence of steps: - depositing the anti-reflective coating comprising at least one dielectric layer likely to generate hole defects on the transparent substrate, then - subjecting the dielectric layer likely to generate hole defects to a heat pretreatment, then - depositing said at least one functional metal layer made from silver.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent située au-dessus d'au moins un revêtement antireflet, le substrat transparent revêtu de l'empilement est destiné à subir un traitement thermique à une température Tmax supérieure à 400 °C, le revêtement antireflet comporte au moins une couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou, le procédé comporte la séquence d'étapes suivantes : - on dépose le revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou sur le substrat transparent, puis - on soumet la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou à un prétraitement thermique, puis - on dépose ladite au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

**PROCEDE D'OBTENTION D'UN MATERIAU COMPRENANT UNE COUCHE
FONCTIONNELLE A BASE D'ARGENT RESISTANT A UN TRAITEMENT A
TEMPERATURE ELEVEE**

5 L'invention concerne un procédé d'obtention d'un matériau, tel qu'un vitrage, comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent. Le matériau est destiné à subir un traitement thermique à température élevée.

10 Les couches métalliques fonctionnelles à base d'argent (ou couches d'argent) ont des propriétés de conduction électrique et de réflexion des rayonnements infrarouges (IR) avantageuses, d'où leur utilisation dans des vitrages dits « de contrôle solaire » visant à diminuer la quantité d'énergie solaire entrante et/ou dans des vitrages dits « bas émissifs » visant à diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur d'un bâtiment ou d'un véhicule.

15 Ces couches d'argent sont déposées entre des revêtements antireflets qui comprennent généralement plusieurs couches diélectriques permettant d'ajuster les propriétés optiques de l'empilement. Ces couches diélectriques permettent en outre de protéger la couche d'argent des agressions chimiques ou mécaniques.

20 Les propriétés optiques et électriques du matériau dépendent directement de la qualité des couches d'argent telle que leur état cristallin, leur homogénéité ainsi que de leur environnement tel que la nature des couches situées au-dessus et en-dessous de la couche d'argent.

25 L'invention concerne tout particulièrement un matériau soumis à un traitement thermique à température élevée tel qu'un recuit, un bombage et/ou une trempe. Les traitements thermiques à haute température peuvent provoquer des modifications au sein de la couche d'argent et notamment générer des défauts. Certains de ces défauts se présentent sous forme de trou.

30 Les défauts de type « trou » correspondent à l'apparition de zones dépourvues d'argent présentant une forme circulaire ou dendritique, c'est-à-dire à un démouillage partiel de la couche d'argent.

La présence de défauts génère des phénomènes de diffusion de la lumière se traduisant visuellement par l'apparition d'un halo lumineux appelé « flou », visible généralement sous lumière intense. Le flou (« haze ») correspond à la quantité de la lumière transmise qui est diffusée à des angles de plus de 2,5 °.

La présence de ces défauts semble générer également une diminution de la conductivité, de la résistance mécanique et une plus grande sensibilité à l'apparition de points de corrosion. Ces points de corrosion sont souvent visibles même en lumière normale.

5 Les raisons et mécanismes de la formation de ces défauts sont encore mal compris. L'occurrence des défauts de type trou semble fortement tributaire de la nature des couches diélectriques constituant les revêtements antireflets situés au-dessus et en-dessous de la couche d'argent. La présence de certains matériaux diélectriques dans l'empilement, notamment certains oxydes, augmente la formation de
10 certains défauts.

L'objectif de l'invention est de mettre au point un procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat revêtu d'un empilement pouvant subir des traitements thermiques à haute température de type bombage, trempe et/ou recuit tout en préservant de bonnes propriétés optiques, mécaniques et de résistance à la
15 corrosion.

Le demandeur a découvert que la présence d'une couche à base d'oxyde de titane (TiO_2), d'oxyde de niobium (Nb_2O_5) ou d'oxyde d'étain (SnO_2) dans des revêtements antireflets, notamment situés en-dessous de la couche d'argent, favorise la formation de défaut de type trou dans la couche d'argent lors d'un traitement
20 thermique à température élevée. Or, ces matériaux sont des matériaux optiquement intéressants de par leur haut indice de réfraction.

Le demandeur a découvert que la réalisation d'un prétraitement thermique des couches susceptibles de générer des défauts de type trou, avant dépôt de la couche d'argent, permet d'éviter que ces trous apparaissent lors du traitement thermique de
25 l'empilement complet.

L'invention concerne un procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent située au-dessus d'au moins un revêtement antireflet,
30 le substrat transparent revêtu de l'empilement est destiné à subir un traitement thermique à une température T_{max} supérieure à 400 °C,
le revêtement antireflet comporte au moins une couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou,
le procédé comporte la séquence d'étapes suivantes :

- on dépose le revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou sur le substrat transparent, puis
 - on soumet la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou à un prétraitement thermique, puis
- 5 - on dépose ladite au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

Le procédé de l'invention permet l'obtention des propriétés avantageuses malgré la présence dans l'empilement de couches minces susceptibles de générer des défauts de type trou.

La température maximale Tmax correspond à la température la plus élevée
10 atteinte lors du traitement thermique auquel est soumis le substrat transparent revêtu de l'empilement.

Le prétraitement de la couche susceptibles de générer des défauts de type trou permet d'empêcher significativement le démouillage et l'apparition de défauts de type trou dendritique dans la couche d'argent lorsque le substrat revêtu de l'empilement est
15 soumis à un traitement thermique.

L'empilement est déposé par pulvérisation cathodique, notamment assisté par un champ magnétique (procédé magnétron). Chaque couche de l'empilement peut être déposée par pulvérisation cathodique.

Sauf mention contraire, les épaisseurs évoquées dans le présent document sont
20 des épaisseurs physiques. On entend par couche mince, une couche présentant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et 100 micromètres.

Dans toute la description le substrat selon l'invention est considéré posé horizontalement. L'empilement de couches minces est déposé au-dessus du substrat. Le sens des expressions « au-dessus » et « en-dessous » et « inférieur » et
25 « supérieur » est à considérer par rapport à cette orientation. A défaut de stipulation spécifique, les expressions « au-dessus » et « en-dessous » ne signifient pas nécessairement que deux couches et/ou revêtements sont disposés au contact l'un de l'autre. Lorsqu'il est précisé qu'une couche est déposée « au contact » d'une autre couche ou d'un revêtement, cela signifie qu'il ne peut y avoir une ou plusieurs couches
30 intercalées entre ces deux couches.

Les couches diélectriques susceptibles de générer des défauts de type trou sont choisies parmi les couches à base d'oxyde de titane (TiO_2), d'oxyde de niobium (Nb_2O_5) et d'oxyde d'étain (SnO_2).

Les couches diélectriques susceptibles de générer des défauts de type trou sont
35 déposées par pulvérisation cathodique.

Les couches diélectriques susceptibles de générer des défauts de type trou ont une épaisseur supérieure à 5 nm, de préférence comprise entre 8 et 20 nm.

La solution proposée selon l'invention convient lorsque la couche mince susceptible de générer des défauts de type trou est suffisamment proche de la couche fonctionnelle à base d'argent pour induire des défauts. En effet, dans le cas d'empilement complexe comprenant des revêtements antireflets avec un certain nombre de couches diélectriques, lorsque la couche susceptible de générer des défauts de type trou est séparée de la couche fonctionnelle à base d'argent par une épaisseur importante d'une ou plusieurs couches non susceptibles de générer des défauts ou susceptibles de générer des défauts de type dôme, l'aptitude à générer des défauts de type trous est diminuée voire annulée.

La couche mince susceptible de générer des défauts de type trou du revêtement antireflet est séparée de la couche fonctionnelle par une ou plusieurs couches, l'épaisseur de toutes les couches interposées entre la couche susceptible de générer des défauts de type trou et la couche fonctionnelle est d'au plus 20 nm, de préférence d'au plus 15 nm.

Le prétraitement thermique de la couche mince susceptible de générer des défauts de type trou avant dépôt de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent peut être réalisé par tout procédé de chauffage. Le prétraitement peut être réalisé en plaçant le substrat dans un four ou une étuve ou en soumettant le substrat à un rayonnement.

Le prétraitement thermique est avantageusement réalisé en soumettant le substrat revêtu de la couche à traiter à un rayonnement, de préférence un rayonnement laser focalisé sur ladite couche sous la forme d'au moins une ligne laser.

Le prétraitement thermique peut être réalisé en apportant une énergie susceptible de porter chaque point de la couche mince susceptible de générer des défauts de type trou à une température de préférence d'au moins 300 °C, notamment 350 °C, voire 400 °C, et même 500 °C ou 600 °C. Chaque point du revêtement subit le prétraitement thermique pendant une durée inférieure ou égale à 1 seconde, voire 0,5 seconde et avantageusement comprise dans un domaine allant de 0,05 à 10 ms, notamment de 0,1 à 5 ms, ou de 0,1 à 2 ms.

La longueur d'onde du rayonnement est de préférence comprise dans un domaine allant de 500 à 2000 nm, notamment de 700 à 1100 nm, voire de 800 à 1000 nm. Des diodes laser de puissance émettant à une ou plusieurs longueurs

d'onde choisie parmi 808 nm, 880 nm, 915 nm, 940 nm ou 980 nm se sont révélées particulièrement bien appropriées.

Le prétraitement thermique peut également être réalisé en soumettant le substrat à un rayonnement infrarouge issu de dispositifs de chauffage conventionnels tels que 5 des lampes infrarouge.

Les couches minces susceptibles de générer des défauts de type trou peuvent être déposées à partir de cibles métalliques ou céramiques comprenant les éléments destinés à former lesdites couches. Ces couches peuvent être déposée à dans une atmosphère oxydante ou non oxydante (c'est-à-dire sans introduction volontaire 10 d'oxygène), de préférence oxydante constituée de préférence de gaz noble(s) (He, Ne, Xe, Ar, Kr).

Lorsque la couche mince susceptible de générer des défauts de type trou est une couche à base d'oxyde de titane, cette couche peut être totalement oxydée sous forme TiO₂ ou partiellement sous-oxydée. Cette couche peut également 15 éventuellement être dopée par exemple au zirconium. Lorsqu'elle est partiellement sous-oxydée, elle n'est donc pas déposée sous forme stœchiométrique, mais sous forme sous-stœchiométrique, du type TiO_x, où x est un nombre différent de la stœchiométrie de l'oxyde de titane TiO₂, c'est-à-dire différent de 2 et de préférence inférieur à 2, en particulier compris entre 0,75 fois et 0,99 fois la stœchiométrie 20 normale de l'oxyde. TiO_x peut être en particulier tel que 1,5 < x < 1,98 ou 1,5 < x < 1,7, voire 1,7 < x < 1,95.

La couche d'oxyde de titane peut être déposée à partir d'une cible céramique ou d'une cible métallique de titane.

La couche d'oxyde de niobium peut être déposée à partir d'une cible céramique 25 de Nb₂O₅ ou d'une cible métallique de niobium.

La couche d'oxyde d'étain peut être déposée à partir d'une cible céramique de SnO₂ ou d'une cible métallique d'étain.

L'épaisseur des couches fonctionnelles à base d'argent est par ordre de préférence croissant comprise de 5 à 20 nm, de 8 à 15 nm.

30 Les couches métalliques fonctionnelles à base d'argent peuvent être au contact d'une couche de blocage. Une sous-couche de blocage correspond à une couche de blocage disposée sous une couche fonctionnelle, position définie par rapport au substrat. Une couche de blocage disposée sur la couche fonctionnelle à l'opposé du substrat est appelée surcouche de blocage.

Les couches de blocages sont choisies parmi les couches à base de NiCr, NiCrN, NiCrO_x, NiO ou NbN. L'épaisseur de chaque couche de blocage est d'au moins 0,5 nm et d'au plus 4,0 nm.

L'empilement comporte au moins deux revêtements antireflets, chaque 5 revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements antireflets. Le procédé comporte en outre l'étape selon laquelle on dépose un revêtement antireflet au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

Les revêtements antireflets peuvent comprendre des couches diélectriques à 10 fonction barrière et/ou des couches diélectriques à fonction stabilisante.

Les couches diélectriques des revêtements antireflets peuvent être choisies parmi les oxydes ou nitrures d'un ou plusieurs éléments choisi(s) parmi le titane, le silicium, l'aluminium, l'étain et le zinc.

Les couches diélectriques du ou des revêtements antireflets sont de préférence 15 déposées par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique.

On entend par couches diélectriques à fonction stabilisante, une couche en un matériau apte à stabiliser l'interface entre la couche fonctionnelle et cette couche. Les couches diélectriques à fonction stabilisante sont de préférence à base d'oxyde cristallisé, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins 20 un autre élément, comme l'aluminium. La ou les couches diélectriques à fonction stabilisante sont de préférence des couches d'oxyde de zinc. En effet, il est avantageux d'avoir une couche à fonction stabilisante, par exemple, à base d'oxyde de zinc en-dessous d'une couche fonctionnelle, car elle facilite l'adhésion et la cristallisation de la couche fonctionnelle à base d'argent et augmente sa qualité et sa 25 stabilité à haute température. Il est également avantageux d'avoir une couche à fonction stabilisante, par exemple, à base d'oxyde de zinc au-dessus d'une couche fonctionnelle.

La ou les couches diélectriques à fonction stabilisante peuvent donc se trouver au-dessus et/ou en-dessous d'au moins une couche métallique fonctionnelle à base 30 d'argent ou de chaque couche métallique fonctionnelle à base d'argent, soit directement à son contact ou soit séparées par une couche de blocage. De préférence, chaque couche métallique fonctionnelle à base d'argent est au-dessus d'un revêtement antireflet dont la couche supérieure est une couche diélectrique à fonction stabilisante, de préférence à base d'oxyde de zinc et/ou en-dessous d'un revêtement

antireflet dont la couche inférieure est une couche diélectrique à fonction stabilisante, de préférence à base d'oxyde de zinc.

Cette couche diélectrique à fonction stabilisante peut avoir une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment une épaisseur comprise entre 5 et 25 nm et mieux de 8 à 5 15 nm.

La couche mince susceptible de générer des défauts de type trou du revêtement antireflet est donc en général séparée de la couche fonctionnelle par la couche stabilisante du revêtement antireflet et éventuellement par une couche de blocage.

La couche mince susceptible de générer des défauts de type trou du revêtement 10 antireflet est séparée de la couche fonctionnelle par une ou plusieurs couches, l'épaisseur de toutes les couches interposées entre la couche susceptible de générer des défauts de type trou et la couche fonctionnelle est d'au moins 6 nm, de préférence d'au moins 7,5 nm.

On entend par couches diélectriques à fonction barrière, une couche en un 15 matériau apte à faire barrière à la diffusion de l'oxygène, des alcalins et/ou de l'eau à haute température, provenant de l'atmosphère ambiante ou du substrat transparent, vers la couche fonctionnelle. Les couches diélectriques à fonction barrière peuvent être à base de composés de silicium choisis parmi les oxydes tels que SiO₂, les nitrures de silicium Si₃N₄ et les oxynitrites SiO_xN_y, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un 20 autre élément, comme l'aluminium, à base de nitrures d'aluminium AlN ou à base d'oxyde de zinc et d'étain.

Le substrat transparent revêtu de l'empilement destiné à subir un traitement thermique peut comprendre :

- un revêtement antireflet comprenant au moins une couche mince susceptible de 25 générer des défauts de type trou,
- éventuellement une couche de blocage,
- une couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- un revêtement antireflet.

Selon un mode de réalisation avantageux, l'empilement peut comprendre : 30

- un revêtement antireflet situé en-dessous de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent comprenant au moins une couche mince susceptible de générer des défauts de type trou et une couche diélectrique à fonction stabilisante à base d'oxyde de zinc séparant la couche présentant un saut de contrainte de la couche fonctionnelle métallique à base d'argent,

- éventuellement une couche de blocage, située immédiatement au contact de la couche diélectrique à fonction stabilisante à base d'oxyde de zinc,
 - une couche métallique fonctionnelle à base d'argent située immédiatement au contact de la couche de blocage,
- 5 - éventuellement une surcouche de blocage,
- un revêtement antireflet situé au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
 - éventuellement une couche de protection supérieure.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, l'empilement peut comprendre
10 en partant du substrat :

- un revêtement antireflet comprenant au moins une couche diélectrique à fonction barrière et au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante,
 - éventuellement une couche de blocage,
 - une couche fonctionnelle,
- 15 - un revêtement antireflet comprenant au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante et une couche diélectrique à fonction barrière.

L'empilement peut comprendre une couche supérieure de protection déposée comme dernière couche de l'empilement notamment pour conférer des propriétés anti-rayures. Ces couches supérieures de protection ont de préférence une épaisseur
20 comprise entre 2 et 5 nm.

Le substrat peut être en tout matériau susceptible de résister aux températures élevées du traitement thermique. Les substrats transparents selon l'invention sont de préférence en un matériau rigide minéral, comme en verre, notamment silico-sodo-calcique. L'épaisseur du substrat varie généralement entre 0,5 mm et 19 mm.
25 L'épaisseur du substrat est de préférence inférieure ou égale à 6 mm, voire 4 mm.

Le demandeur a découvert que parmi les couches à base d'oxyde susceptibles de générer des trous lors du traitement thermique, certains oxydes, déposés en couche mince sur un substrat, présentent un saut de contrainte. Un saut de contrainte correspond à un changement significatif de la pente de la courbe reliant l'évolution de
30 la contrainte en fonction de la température.

Des procédés pour mesurer la contrainte en fonction de la température sont connus. L'article intitulé « Effect of postdeposition annealing on the structure, composition, and the mechanical and optical characteristics of niobium and tantalum oxide films », Applied Optics, Vol. 51, Issue 27, pp. 6498-6507 de Eda Çetinörgü-Goldenberg, Jolanta-Ewa Klemberg-Sapieha, and Ludvik Martinu, décrit notamment
35

les courbes d'évolution de la contrainte en fonction de la température pour l'oxyde de niobium. Des résultats similaires à ceux obtenus pour l'oxyde de niobium ont été obtenus avec de l'oxyde de titane. En effet, une couche à base d'oxyde de titane ou une couche à base d'oxyde de niobium peuvent présenter une variation supérieure à 5 0,1 GPa pour une variation de température de moins de 75 °C.

Le saut de contrainte peut être lié à une cristallisation du matériau constituant la couche pendant le traitement thermique. En effet, après refroidissement les valeurs de contrainte du matériau sont plus élevées que celles avant traitement thermique. Une fois le saut de contrainte réalisé, la couche mince peut être chauffée et refroidie sans 10 que ne se produise à nouveau de saut de contrainte.

Le saut de contrainte se produit en général dans une plage de température inférieure à la température Tmax du traitement thermique.

La réalisation d'un prétraitement thermique des couches présentant un saut de contrainte, avant dépôt de la couche d'argent, permet d'éviter que ce saut de 15 contrainte ne se produise lors du traitement thermique de l'empilement complet. La couche d'argent ne subit dans ce cas pas de déformations dues à sa proximité de la couche présentant un saut de contrainte.

La couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou est choisie parmi une couche diélectrique présentant un saut de contrainte se produisant 20 dans une plage de température inférieure à la température Tmax du traitement thermique et correspondant à une variation des valeurs de contrainte supérieure à 0,1 GPa pour une variation de température de moins de 50 °C. Le prétraitement 5 thermique est réalisé en apportant une énergie susceptible de porter chaque point de ladite couche une température supérieure ou égale à une température située dans la 25 plage de température dans laquelle se produit le saut de contrainte.

Le prétraitement thermique est avantageusement réalisé de manière à ce que chaque point de la couche soit porté à une température d'au moins 300 °C tout en maintenant en tout point la face du substrat opposée à celle comprenant l'empilement à une température inférieure ou égale à 150 °C.

30 Par « point de la couche », on entend une zone de la couche subissant le traitement à un instant donné. Selon l'invention, la totalité de la couche (donc chaque point) est portée à une température d'au moins 300 °C, mais chaque point de la couche n'est pas nécessairement traité simultanément. La couche peut être traitée au même instant dans son ensemble, chaque point de la couche étant simultanément porté à 35 une température d'au moins 300 °C. La couche peut alternativement être traitée de

manière à ce que les différents points de la couche ou des ensembles de points soient successivement portés à une température d'au moins 300 °C, ce deuxième mode étant plus souvent employé dans le cas d'une mise en œuvre continue à l'échelle industrielle.

5 Ces prétraitements thermiques présentent l'avantage de ne chauffer que la couche, sans échauffement significatif de la totalité du substrat, chauffage modéré et contrôlé d'une zone limitée du substrat, et donc d'éviter des problèmes de casse. Il est donc préférable pour la mise en œuvre de la présente invention que la température de la face du substrat opposée à la face portant la couche présentant un saut de
10 contrainte traitée ne soit pas supérieure à 150 °C. Cette caractéristique est obtenue en choisissant un mode de chauffage spécialement adapté au chauffage de la couche et non du substrat et en contrôlant le temps ou l'intensité de chauffage et/ou d'autres paramètres en fonction du mode de chauffage employé. De préférence, chaque point de la couche mince est soumis au traitement selon l'invention (c'est-à-dire porté à une
15 température supérieure ou égale à 300 °C) pour une durée généralement inférieure ou égale à 1 seconde, voire 0,5 seconde.

Afin de limiter au maximum le nombre de casses pour les substrats les plus grands (par exemple de 6 m de long sur 3 m de large), on maintient de préférence tout au long du traitement une température inférieure ou égale à 100 °C, notamment 50 °C,
20 en tout point de la face du substrat opposée à la face sur laquelle est déposée la couche présentant un saut de contrainte.

Les paramètres du chauffage tels que la puissance des moyens de chauffage ou le temps de chauffage sont à adapter au cas par cas par l'homme du métier en fonction de divers paramètres tels que la nature du procédé de chauffage, l'épaisseur
25 de la couche, la taille et l'épaisseur des substrats à traiter etc.

L'étape de prétraitement thermique consiste de préférence à soumettre le substrat revêtu de la couche à traiter à un rayonnement, de préférence un rayonnement laser focalisé sur ladite couche sous la forme d'au moins une ligne laser. Les lasers ne pouvant irradier qu'une faible surface (typiquement de l'ordre d'une
30 fraction de mm² à quelque centaines de mm²), il est nécessaire, afin de traiter toute la surface, de prévoir un système de déplacement du faisceau laser dans le plan du substrat ou un système formant un faisceau laser en ligne irradiant simultanément toute la largeur du substrat, et sous laquelle ce dernier vient défiler.

La température maximale est normalement subie au moment où le point du
35 revêtement considéré passe sous la ligne laser. A un instant donné, seuls les points de

la surface du revêtement situés sous la ligne laser et dans ses environs immédiats (par exemple à moins d'un millimètre) sont normalement à une température d'au moins 300 °C. Pour des distances à la ligne laser (mesurées selon la direction de défilement) supérieures à 2 mm, notamment 5 mm, y compris en aval de la ligne laser, la 5 température du revêtement est normalement d'au plus 50 °C, et même 40 °C ou 30 °C.

Le rayonnement laser est de préférence généré par des modules comprenant une ou plusieurs sources laser ainsi que des optiques de mise en forme et de redirection.

Les sources laser sont typiquement des diodes laser ou des lasers à fibre ou à 10 disque. Les diodes laser permettent d'atteindre de manière économique de fortes densités de puissance par rapport à la puissance électrique d'alimentation, pour un faible encombrement.

Le rayonnement issu des sources laser est de préférence continu.

Les optiques de mise en forme et de redirection comprennent de préférence 15 des lentilles et des miroirs, et sont utilisées comme moyens de positionnement, d'homogénéisation et de focalisation du rayonnement.

Les moyens de positionnement ont pour but le cas échéant de disposer selon une ligne les rayonnements émis par les sources laser. Ils comprennent de préférence des miroirs. Les moyens d'homogénéisation ont pour but de superposer les profils 20 spatiaux des sources laser afin d'obtenir une puissance linéique homogène tout au long de la ligne. Les moyens d'homogénéisation comprennent de préférence des lentilles permettant la séparation des faisceaux incidents en faisceaux secondaires et la recombinaison desdits faisceaux secondaires en une ligne homogène. Les moyens de focalisation du rayonnement permettent de focaliser le rayonnement sur le 25 revêtement à traiter, sous la forme d'une ligne de longueur et de largeur voulues. Les moyens de focalisation comprennent de préférence une lentille convergente.

Lorsqu'une seule ligne laser est utilisée, la longueur de la ligne est avantageusement égale à la largeur du substrat.

La puissance linéique de la ligne laser est de préférence d'au moins 300 W/cm, 30 avantageusement 350 ou 400 W/cm, notamment 450 W/cm, voire 500 W/cm et même 550 W/cm. Elle est même avantageusement d'au moins 600 W/cm, notamment 800 W/cm, voire 1000 W/cm. La puissance linéique est mesurée à l'endroit où la ou chaque ligne laser est focalisée sur le revêtement. Elle peut être mesurée en disposant un détecteur de puissance le long de la ligne, par exemple un puissance-mètre 35 calorimétrique, tel que notamment le puissance-mètre Beam Finder S/N 2000716 de la

société Coherent Inc. La puissance est avantageusement répartie de manière homogène sur toute la longueur de la ou chaque ligne. De préférence, la différence entre la puissance la plus élevée et la puissance la plus faible vaut moins de 10% de la puissance moyenne.

5 La densité d'énergie fournie au revêtement est de préférence d'au moins 20 J/cm², voire 30 J/cm².

Les puissances et densités d'énergies élevées permettent de chauffer le revêtement très rapidement, sans échauffer le substrat de manière significative.

De préférence, la ou chaque ligne laser est fixe, et le substrat est en
10 mouvement, si bien que les vitesses de déplacement relatif correspondront à la vitesse de défilement du substrat.

Le prétraitement thermique de la couche susceptible de générer des défauts de type trou peut être réalisé pendant le dépôt dans l'enceinte de dépôt, soit à l'issue du dépôt, en dehors de l'enceinte de dépôt. Le prétraitement thermique peut se faire sous
15 vide, sous air et/ou à pression atmosphérique. Le prétraitement thermique en dehors de l'enceinte de dépôt n'est pas préféré car il peut générer des problèmes de pollution.

Le dispositif de traitement thermique peut donc être intégré dans une ligne de dépôt de couches, par exemple une ligne de dépôt par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (procédé magnétron). La ligne comprend en général
20 des dispositifs de manutention des substrats, une installation de dépôt, des dispositifs de contrôle optique, des dispositifs d'empilage. Les substrats défilent, par exemple sur des rouleaux convoyeurs, successivement devant chaque dispositif ou chaque installation.

Le dispositif de traitement thermique peut être intégré à l'installation de dépôt.
25 Par exemple, le laser peut être introduit dans une des chambres d'une installation de dépôt par pulvérisation cathodique, notamment dans une chambre où l'atmosphère est raréfiée, notamment sous une pression comprise entre 10⁻⁶ mbar et 10⁻² mbar. Le dispositif de traitement thermique peut aussi être disposé en dehors de l'installation de dépôt, mais de manière à traiter un substrat situé à l'intérieur de ladite installation. Il
30 suffit de prévoir à cet effet un hublot transparent à la longueur d'onde du rayonnement utilisé, au travers duquel le rayonnement laser viendrait traiter la couche. Il est ainsi possible de traiter une couche susceptible de générer des défauts de type trou avant le dépôt subséquent d'une autre couche dans la même installation. Le prétraitement thermique est de préférence un traitement laser par rayonnement dans un système où
35 le laser est intégré dans un dispositif magnétron.

De préférence, le prétraitement thermique est réalisé sous vide au sein même de l'enceinte de dépôt du dispositif magnétron.

Le prétraitement thermique peut également être réalisé par chauffage à l'aide d'un rayonnement infrarouge, d'une torche plasma ou d'une flamme tel que décrit dans 5 la demande WO 2008/096089.

Des systèmes de lampes infrarouges associées à un dispositif de focalisation (par exemple une lentille cylindrique) permettant d'atteindre de fortes puissances par unité de surface sont également utilisables.

Le substrat transparent revêtu est destiné à subir un traitement thermique à une 10 température Tmax supérieure à 400 °C. Les traitements thermiques sont choisis parmi un recuit, par exemple par un recuit flash tel qu'un recuit laser ou flammage, une trempe et/ou un bombage. La température du traitement thermique est supérieure à 400 °C, de préférence supérieure à 450 °C, et mieux supérieure à 500 °C.

Le substrat revêtu de l'empilement peut être est un verre bombé et/ou trempé.

15 Le matériau peut être sous forme de vitrage monolithique, de vitrage feuilleté, de vitrage asymétrique ou d'un vitrage multiple notamment un double-vitrage ou un triple vitrage.

Exemples

20

Des empilements de couches minces définis ci-après sont déposés sur des substrats en verre sodo-calcique clair d'une épaisseur de 2 ou 4 mm.

Pour ces exemples, les conditions de dépôt des couches déposées par 25 pulvérisation (pulvérisation dite « cathodique magnétron ») sont résumées dans le tableau 1 ci-dessous.

Les couches d'oxyde de titane TiO₂ sont déposées à partir d'une cible céramique, dans une atmosphère oxydante.

Tableau 1	Cibles employées	Pression dépôt (mbar)	Gaz	Indice 550 nm
Si3N4	Si:Al (92:8 % poids)	1,5.10-3	Ar 47 % - N2 53 %	2,00
ZnO	Zn:Al (98-2 % poids)	1,5.10-3	Ar 91 % - O2 9 %	2,04
NiCr	NiCr (80-20% at.)	8.10-3	Ar à 100 %	-
Ag	Ag	8.10-3	Ar à 100 %	-
TiO2	TiOx	1,5.10-3	Ar 88 % - O2 12 %	2,32

At. = atomique

Les tableaux ci-dessous listent les matériaux et les épaisseurs physiques en nanomètres (sauf autres indications) de chaque couche ou revêtement qui constitue les empilements des exemples comparatifs et des exemples selon l'invention en 5 fonction de leurs positions vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement.

Vitrage	Couches	D comp.	D Inv.
Couche protectrice	TiO ₂	2	2
Revêtement antireflet AR2	Si ₃ N ₄ ZnO	40 5	40 5
Couche blocage OB	NiCr	0,5	0,5
Couche fonctionnelle	Ag	10	10
Couche blocage UB	NiCr	-	-
Revêtement antireflet AR1	ZnO TiO ₂	5 30	5 30
Substrat (mm)	Verre	2	2
Prétraitement thermique	-	Non	Oui
Figures	-	3	4

Le procédé d'obtention de ces vitrages comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces est le suivant :

- 10 - on dépose la couche de TiO₂ (30nm), puis
 - on soumet éventuellement la couche à un prétraitement thermique, puis
 - on dépose le reste de l'empilement, puis
 - on soumet le substrat revêtu de l'empilement complet à un traitement thermique à une température Tmax supérieure à 400 °C.
- 15 Le vitrage comparatif comprend l'empilement D comp., c'est-à-dire un empilement comprenant une couche d'oxyde de titane sous la couche d'argent n'ayant pas été soumis à un prétraitement thermique avant dépôt de la couche d'argent et traitement thermique. Le vitrage de l'invention comprend l'empilement D Inv., c'est-à-dire un empilement comprenant une couche d'oxyde de titane sous la couche d'argent 20 soumis à un prétraitement thermique par recuit laser à 980 nm avant dépôt de la couche d'argent. Le traitement thermique correspond à un recuit à 620 °C pendant 10 minutes.

I. Analyse par microscopie

Les couches diélectriques susceptibles de générer des défauts de type trou 5 peuvent être identifiées grâce à une analyse par microscopie. Pour cela, on dépose sur un substrat un empilement comprenant une couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou au contact ou à proximité d'une couche d'argent. On soumet l'ensemble à un traitement thermique. L'observation des images permettent d'identifier si des défauts sont générés. Le cas échéant, si ces défauts sont de type 10 trou.

Les figures 1, 2.a et 2.b sont des images de vitrage comprenant un empilement 15 comprenant une couche susceptible de générer des défauts de type trou soumis à un traitement thermique dans un four Naber simulant une trempe avec un recuit à 620 °C pendant 10 minutes. Le substrat est selon l'art antérieur, c'est à dire obtenu selon un procédé ne comportant l'étape de prétraitement thermique avant dépôt de la couche d'argent.

La figure 1 montre des tâches noires de forme dendritique correspondant aux zones sans argent, c'est-à-dire aux défauts de type trou obtenus après trempe.

La figure 2.a est une image en coupe prise au microscope en transmission d'un 20 défaut de type trou. La figure 2.b est une image prise au microscope électronique à balayage qui localise par le trait blanc la coupe de la figure 2.a. Sur cette image, on distingue le substrat en verre 1, le revêtement antireflet 2 comprenant plusieurs couches diélectriques situé en-dessous de la couche d'argent, la couche d'argent 3, le revêtement antireflet 4 situé au-dessus de la couche d'argent et une couche 25 protectrice 5.

Les figures 3 et 4 sont des images au microscope électronique à balayage :

- d'un vitrage comprenant un empilement D comp. correspondant à un empilement comprenant une couche d'argent située au-dessus d'un revêtement antireflet comportant une couche d'oxyde de titane non prétraitée, l'empilement complet a 30 subi un traitement thermique à 620 °C pendant 10 min (figure 3),
- d'un vitrage comprenant un empilement D Inv. correspondant à un empilement comprenant une couche d'argent située au-dessus d'un revêtement antireflet comportant une couche d'oxyde de titane prétraitée avant dépôt de la couche d'argent, l'empilement complet a subi un traitement thermique à 620 °C pendant 35 10 min (figure 4).

On observe de nombreux trous dendritiques sur la figure 3.

Sur la figure 4, l'absence de tache noire montre l'absence de défaut de type trou.

Les quelques taches blanches correspondent à des défauts de type dôme. Ces défauts ne correspondant pas à un démouillage de la couche d'argent. On note que la 5 quantité de défauts, et donc le flou, est réduite grâce au prétraitement thermique selon le procédé de l'invention.

La présence de défauts après traitement thermique peut être quantifiée en mesurant la proportion de surface comprenant des défauts sur les vitrages traités thermiquement. La mesure consiste à déterminer le pourcentage de surface occupé 10 par les trous.

Le tableau ci-dessus récapitule les images prises au microscope optique des différents vitrages ainsi que l'aire occupée par lesdits défauts.

Figure	Vitrage	Aire des défauts
Figure 3	D Comp.	8 % de défaut de type trou 0 % de défaut de type dôme
Figure 4	D Inv.	1,3 % de défaut de type trou 0,1 % de défaut de type dôme

15 La solution de l'invention permet donc une diminution du flou significative.

On observe une nette diminution du nombre de défaut de type trou et donc du flou après traitement thermique à température élevée.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent située au-dessus d'au moins un revêtement antireflet,
5 le substrat transparent revêtu de l'empilement est destiné à subir un traitement thermique à une température Tmax supérieure à 400 °C,
le revêtement antireflet comporte au moins une couche diélectrique susceptible de 10 générer des défauts de type trou,
le procédé comporte la séquence d'étapes suivantes :
 - on dépose le revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou sur le substrat transparent, la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou est déposée 15 par pulvérisation cathodique, puis
 - on soumet la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou à un prétraitement thermique, puis
 - on dépose ladite au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent.
2. Procédé selon la revendication 1, tel que le substrat est en verre, notamment 20 silico-sodo-calcique.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, tel que la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou est choisie parmi les couches à base d'oxyde de titane, d'oxyde de niobium et d'oxyde d'étain.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, tel que 25 l'empilement comporte au moins deux revêtements antireflets, chaque revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements antireflets, ledit procédé comporte l'étape selon laquelle on dépose un revêtement antireflet au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, tel que le substrat revêtu de l'empilement subi un traitement thermique à une température Tmax supérieure à 450 °C, de préférence 500 °C.
6. Procédé selon la revendication précédente, tel que le traitement thermique est un recuit, un bombage et/ou une trempe.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel le prétraitement thermique est réalisé en apportant une énergie susceptible de porter chaque point de la couche à une température supérieure ou égale à 300 °C, de préférence supérieure à 400 °C.

5 8. Procédé selon la revendication précédente, tel que le prétraitement thermique est réalisé en apportant une énergie susceptible de porter chaque point de la couche à une température supérieure ou égale à 300 °C pour une durée inférieure ou égale à 1 seconde, voire 0,5 seconde.

10 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que le prétraitement thermique est réalisé à l'aide d'un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise dans un domaine allant de 500 à 2000 nm, notamment de 700 à 1100 nm, voire de 800 à 1000 nm.

15 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou a une épaisseur supérieure à 5 nm, de préférence comprise entre 8 et 20 nm.

20 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou est séparée de la couche fonctionnelle par une ou plusieurs couches, l'épaisseur de toutes les couches interposées entre la couche susceptible de générer des défauts de type trou et la couche fonctionnelle est d'au plus 20 nm, de préférence d'au plus 15 nm.

25 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou du revêtement antireflet est séparée de la couche fonctionnelle par une ou plusieurs couches, l'épaisseur de toutes les couches interposées entre la couche susceptible de générer des défauts de type trou et la couche fonctionnelle est d'au moins 6 nm, de préférence d'au moins 7,5 nm.

30 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que la couche diélectrique susceptible de générer des défauts de type trou est choisie parmi une couche diélectrique présentant un saut de contrainte se produisant dans une plage de température inférieure à la température Tmax du traitement thermique et correspondant à une variation des valeurs de contrainte supérieure à 0,1 GPa pour une variation de température de moins de 50 °C.

14. Procédé selon la revendication 13, tel que le prétraitement thermique est réalisé en apportant une énergie susceptible de porter chaque point de ladite couche

- 19 -

une température supérieure ou égale à une température située dans la plage de température dans laquelle se produit le saut de contrainte.

1/2

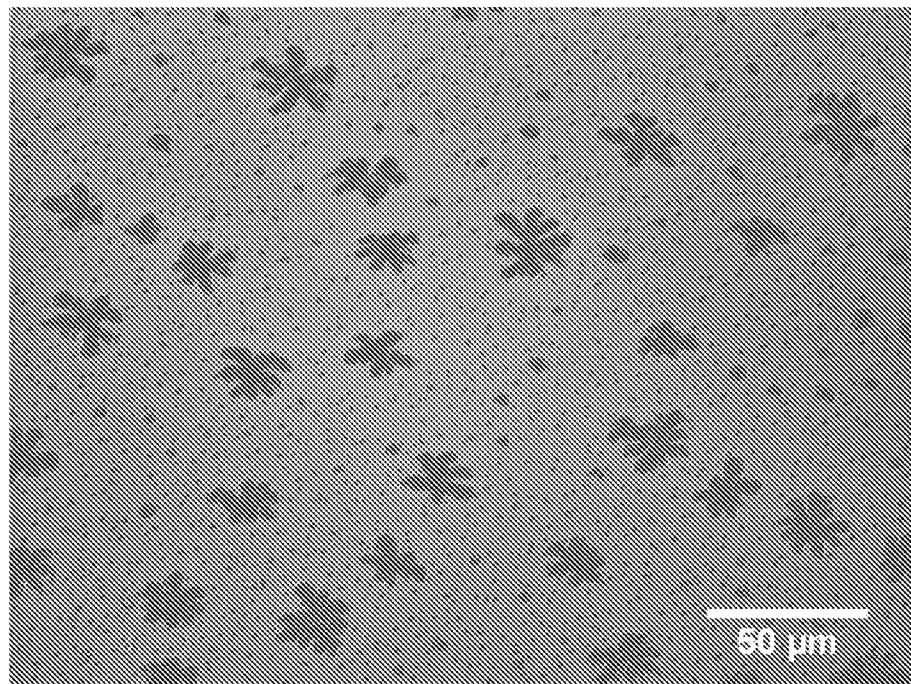


Figure 1

Figure 2.b

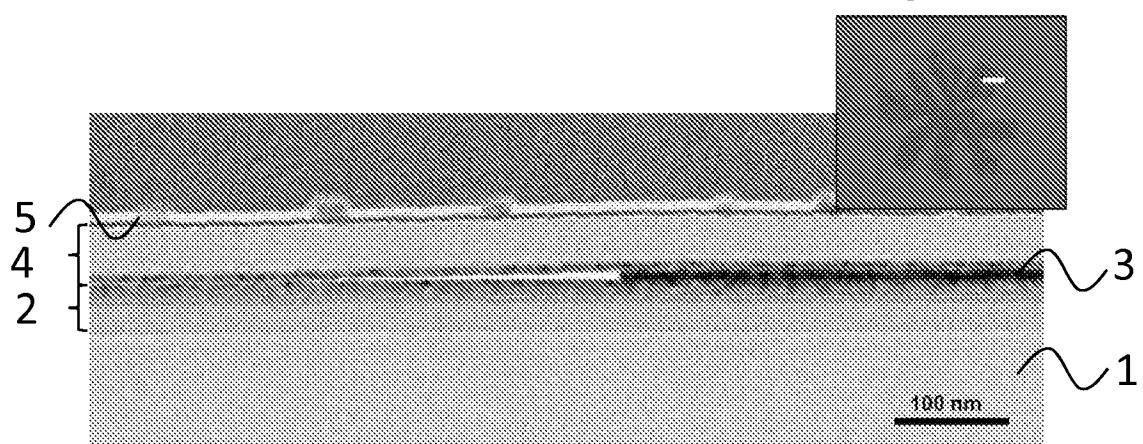


Figure 2.a

2/2

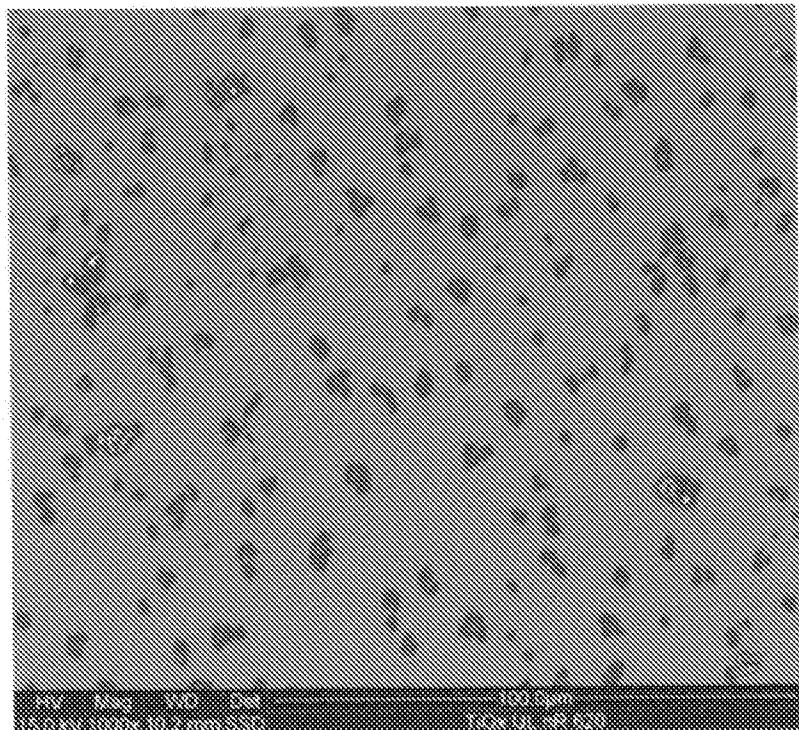


Figure 3

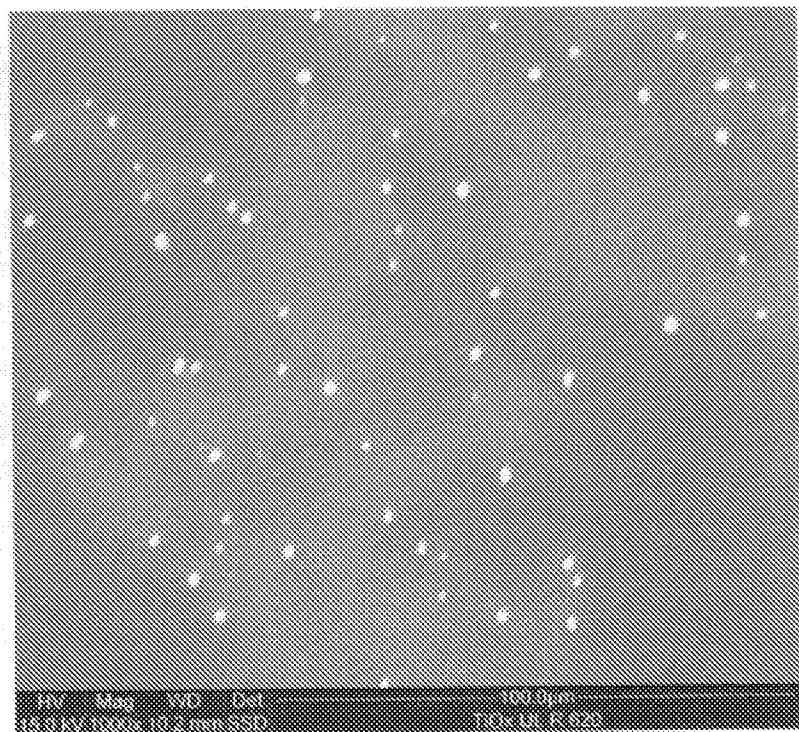


Figure 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/051404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C17/36
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/038718 A2 (PILKINGTON GROUP LTD [GB]; RIDEALGH JOHN ANDREW [GB]; BUCKETT JOHN [GB] 29 March 2012 (2012-03-29) claims 1,3-5,11 Les exemples; page 9 -----	1-14
A	WO 2009/001143 A1 (PILKINGTON GROUP LTD [GB]; UNQUERA JAVIER [GB]; RIDEALGH JOHN ANDREW []) 31 December 2008 (2008-12-31) page 1, line 13 - line 26 -----	1-14
A	WO 03/048060 A2 (GUARDIAN INDUSTRIES [US]) 12 June 2003 (2003-06-12) Les exemples ----- -/-	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 August 2015	25/08/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Saldamli, Saltuk

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/051404

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/214889 A1 (GLENN DARIN [US] ET AL) 27 August 2009 (2009-08-27) paragraph [0001] - paragraph [0018] -----	1-14
A	US 2003/175529 A1 (STACHOWIAK GRZEGORZ [US]) 18 September 2003 (2003-09-18) Les exemples -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2015/051404
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2012038718	A2	29-03-2012	NONE	

WO 2009001143	A1	31-12-2008	BR PI0813432 A2 EP 2173677 A1 US 2010136365 A1 WO 2009001143 A1	07-04-2015 14-04-2010 03-06-2010 31-12-2008

WO 03048060	A2	12-06-2003	AU 2002359462 A1 CA 2466712 A1 EP 1463689 A1 EP 2246314 A1 ES 2349768 T3 ES 2432022 T3 PL 203097 B1 US 6586102 B1 WO 03048060 A2	17-06-2003 12-06-2003 06-10-2004 03-11-2010 11-01-2011 29-11-2013 31-08-2009 01-07-2003 12-06-2003

US 2009214889	A1	27-08-2009	CA 2366406 A1 US 2003049464 A1 US 2003148115 A1 US 2006147727 A1 US 2007207327 A1 US 2009214889 A1 US 2012321867 A1	04-03-2003 13-03-2003 07-08-2003 06-07-2006 06-09-2007 27-08-2009 20-12-2012

US 2003175529	A1	18-09-2003	AU 2002367150 A1 CA 2467332 A1 EP 1458655 A1 EP 2256095 A2 PL 204049 B1 US 2003175529 A1 WO 03055818 A1	15-07-2003 10-07-2003 22-09-2004 01-12-2010 31-12-2009 18-09-2003 10-07-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051404

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

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2012/038718 A2 (PILKINGTON GROUP LTD [GB]; RIDEALGH JOHN ANDREW [GB]; BUCKETT JOHN [GB] 29 mars 2012 (2012-03-29) revendications 1,3-5,11 Les exemples; page 9 -----	1-14
A	WO 2009/001143 A1 (PILKINGTON GROUP LTD [GB]; UNQUERA JAVIER [GB]; RIDEALGH JOHN ANDREW [] 31 décembre 2008 (2008-12-31) page 1, ligne 13 - ligne 26 -----	1-14
A	WO 03/048060 A2 (GUARDIAN INDUSTRIES [US]) 12 juin 2003 (2003-06-12) Les exemples ----- -/-	1-14

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 août 2015

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/08/2015

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Saldamli, Saltuk

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051404

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2009/214889 A1 (GLENN DARIN [US] ET AL) 27 août 2009 (2009-08-27) alinéa [0001] - alinéa [0018] -----	1-14
A	US 2003/175529 A1 (STACHOWIAK GRZEGORZ [US]) 18 septembre 2003 (2003-09-18) Les exemples -----	1-14
1		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051404

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 2012038718	A2	29-03-2012	AUCUN		
WO 2009001143	A1	31-12-2008	BR	PI0813432 A2	07-04-2015
			EP	2173677 A1	14-04-2010
			US	2010136365 A1	03-06-2010
			WO	2009001143 A1	31-12-2008
WO 03048060	A2	12-06-2003	AU	2002359462 A1	17-06-2003
			CA	2466712 A1	12-06-2003
			EP	1463689 A1	06-10-2004
			EP	2246314 A1	03-11-2010
			ES	2349768 T3	11-01-2011
			ES	2432022 T3	29-11-2013
			PL	203097 B1	31-08-2009
			US	6586102 B1	01-07-2003
			WO	03048060 A2	12-06-2003
US 2009214889	A1	27-08-2009	CA	2366406 A1	04-03-2003
			US	2003049464 A1	13-03-2003
			US	2003148115 A1	07-08-2003
			US	2006147727 A1	06-07-2006
			US	2007207327 A1	06-09-2007
			US	2009214889 A1	27-08-2009
			US	2012321867 A1	20-12-2012
US 2003175529	A1	18-09-2003	AU	2002367150 A1	15-07-2003
			CA	2467332 A1	10-07-2003
			EP	1458655 A1	22-09-2004
			EP	2256095 A2	01-12-2010
			PL	204049 B1	31-12-2009
			US	2003175529 A1	18-09-2003
			WO	03055818 A1	10-07-2003