

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 131 742**

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

②① N° d'enregistrement national : **22 00150**

⑤① Int Cl⁸ : **C 03 C 17/36 (2022.01), E 06 B 3/67, G 02 B 1/115**

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Vitrage contrôle solaire.

②② Date de dépôt : 10.01.22.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 14.07.23 Bulletin 23/28.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 06.06.25 Bulletin 25/23.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥① 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) : *PEYROT David, LELARGE Anne et
GUIMARD Denis.*

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

⑦④ Mandataire(s) : *SAINT-GOBAIN RECHERCHE.*

FR 3 131 742 - B1



Description

Titre de l'invention : Vitrage contrôle solaire

- [0001] L'invention concerne un vitrage de protection solaire. Les vitrages de protection solaire performants connus sont des vitrages multiples comprenant au moins deux substrats séparés par au moins une lame de gaz intercalaire. Le substrat constituant la paroi extérieure du vitrage comprend sur sa face tournée vers l'intérieur un empilement de couches comprenant au moins une couche fonctionnelle à base d'argent.
- [0002] 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 ces vitrages dits « de contrôle solaire » visant à diminuer la quantité d'énergie solaire entrante dans un bâtiment ou un véhicule.
- [0003] Ces couches d'argent sont déposées entre des revêtements à base de matériaux diélectriques comprenant généralement plusieurs couches diélectriques (ci-après « revêtements 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.
- [0004] Il existe une demande forte de vitrage de protection solaire combinant les propriétés suivantes :
- une transmission lumineuse élevée, notamment d'au moins 70 %, 75 % voire 78 %,
 - un facteur solaire faible ou modéré,
 - une faible déperdition thermique se traduisant par des coefficients Ug faibles notamment 1,15 W/m².K, 1,10 W/m².K, voire de 1,00 W/m².K.
- [0005] Le facteur solaire du vitrage « FS ou g » correspond au rapport en % entre l'énergie totale entrant dans le local à travers le vitrage et l'énergie solaire incidente. Le facteur solaire mesure donc la contribution d'un vitrage à l'échauffement de la « pièce ». Plus le facteur solaire est petit, plus les apports solaires sont faibles.
- [0006] Le coefficient de déperdition thermique également appelé « valeur Ug » exprime le flux thermique par mètre carré de vitrage causé par une différence de température existant entre l'environnement extérieur et l'intérieur séparé par le vitrage. Plus cette valeur est basse, plus les déperditions sont réduites et meilleure est l'isolation.
- [0007] Il est très difficile d'obtenir une absorption suffisamment faible avec des empilements à plusieurs couches fonctionnelles à base d'argent. Cela est notamment dû à la présence d'au moins quatre interfaces « métal / diélectrique » qui génèrent chacune nécessairement de l'absorption. De préférence, l'invention est limitée aux empilements comprenant une seule couche fonctionnelle à base d'argent car ils sont susceptibles de présenter des valeurs d'absorption lumineuse dans le visible plus faibles et donc de plus hautes transmissions lumineuses.

- [0008] L'obtention en combinaison d'aussi hautes transmissions lumineuses, d'un faible facteur solaire et de faibles déperditions thermiques est délicate car très peu de modifications de l'empilement sont possibles. Pour obtenir d'aussi faible déperdition thermique à ces niveaux de transmission lumineuse, en particulier avec des empilements à une seule couche fonctionnelle à base d'argent, il faut diminuer l'émissivité de l'empilement sans augmenter l'absorption ou la réflexion. Il n'y a donc pas de grande souplesse d'action.
- [0009] De plus, ces propriétés doivent être obtenues même lorsque l'empilement ou le substrat porteur de l'empilement n'a pas subi de traitement thermique à température élevée. Cela représente une forte contrainte supplémentaire dans le cas de vitrage à haute transmission lumineuse. Généralement, les traitements thermiques à température élevée tels qu'un recuit, un bombage et/ou une trempe provoquent des modifications au sein de la couche d'argent conduisant à une diminution de l'émissivité. Dans le cas présent, on ne peut pas compter sur une amélioration imputable à un traitement thermique.
- [0010] Or, il est très difficile de diminuer l'émissivité sans diminuer la transmission lumineuse. En effet, augmenter l'épaisseur des couches d'argent permet d'abaisser l'émissivité mais au détriment de la transmission lumineuse.
- [0011] L'émissivité dépend directement de la qualité des couches d'argent telle que leur état cristallin, leur homogénéité ainsi que de leur environnement. On entend par « environnement », la nature des couches à proximité de la couche d'argent et la rugosité de surface des interfaces avec ces couches. Une autre voie pour diminuer l'émissivité consiste donc à améliorer la qualité de la couche d'argent en choisissant un environnement favorable. L'émissivité et la résistivité (ou résistance) par carré varient de manière proportionnée. Par conséquent, il est souvent possible d'évaluer l'émissivité d'un matériau en évaluant sa résistance par carré.
- [0012] Pour améliorer la qualité des couches métalliques fonctionnelles à base d'argent, il est connu d'utiliser sous les couches d'argent des revêtements diélectriques comprenant des couches diélectriques à fonction stabilisante destinées à favoriser le mouillage, la nucléation et la cristallisation de la couche d'argent. Des couches diélectriques à base d'oxyde de zinc cristallisé sont notamment utilisées à cette fin. En effet, l'oxyde de zinc déposé par le procédé de pulvérisation cathodique cristallise sans nécessiter de traitement thermique additionnel. La couche à base d'oxyde de zinc peut donc servir de couche de croissance épitaxiale pour la couche d'argent.
- [0013] Une autre piste pour prévenir la dégradation des couches d'argent réside sur le choix de la couche située au-dessus et au contact de la couche d'argent. Parmi les propositions connues figurent l'utilisation des couches dites de blocage ou des couches diélectriques à base d'oxyde de zinc cristallisé. L'objectif est de protéger les couches

fonctionnelles d'une éventuelle dégradation lors du dépôt du revêtement diélectrique supérieur et/ou lors d'un traitement thermique.

- [0014] Les couches de blocage sont généralement à base d'un métal choisi parmi le nickel, le chrome, le titane, le niobium, ou d'un alliage de ces différents métaux. Les différents métaux ou alliages cités peuvent également être partiellement oxydés, notamment présenter une sous-stoechiométrie en oxygène (par exemple TiO_x ou $NiCrO_x$).
- [0015] Ces couches de blocage sont très fines, normalement d'une épaisseur inférieure à 2 nm et sont susceptibles à ces épaisseurs d'être partiellement oxydées pendant un traitement thermique ou lors du dépôt d'une couche sus-jacente. D'une manière générale, ces couches de blocage sont des couches sacrificielles, susceptibles de capter l'oxygène provenant de l'atmosphère ou du substrat, évitant ainsi l'oxydation de la couche d'argent.
- [0016] L'utilisation de ces fines couches de blocage ne permet pas d'obtenir des vitrages suffisamment performants présentant notamment une émissivité suffisamment faible pour obtenir en combinaison une haute transmission lumineuse et des déperditions thermiques suffisamment faibles.
- [0017] De bons résultats en terme de résistivité ont été obtenus jusqu'alors avec un matériau ne comprenant pas de couche de blocage et dont chaque revêtement diélectrique comprend au moins une couche comprenant du silicium. La couche d'argent est située au contact des deux couches d'oxyde de zinc cristallisé située respectivement au-dessus et en dessous de la couche d'argent. Des matériaux de ce type comprenant la séquence $ZnO/Ag/ZnO$ sont qualifiés de matériau de référence dans la présente demande.
- [0018] Cette solution consistant à utiliser uniquement des couches à base d'oxyde de zinc cristallisé en-dessous et au-dessus de l'argent ne donne pas non plus entière satisfaction.
- [0019] Le demandeur a découvert de manière surprenante que l'utilisation d'une couche d'oxyde de titane épaisse située au-dessus et au-contact de la couche fonctionnelle à base d'argent, dans un empilement particulier, permet de pallier ces inconvénients. La solution de l'invention permet d'atteindre les propriétés requises à savoir obtenir un vitrage de protection solaire présentant une transmission lumineuse élevée, notamment de l'ordre de 78,5 % et une faible émissivité. L'émissivité peut être notamment suffisamment faible pour permettre d'obtenir des coefficients de transfert thermique (valeurs U_g) les plus bas possibles.
- [0020] L'invention concerne donc un vitrage multiple comprenant au moins deux substrats séparés par au moins une lame de gaz intercalaire, le substrat constituant la paroi extérieure du vitrage comprend sur sa face tournée vers l'intérieur un empilement de couches comprenant une couche métallique fonctionnelle à base d'argent et au moins

deux revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que la couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques, caractérisé en ce que le revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche fonctionnelle comprend :

- une couche à base d'oxyde de titane située au-dessus et au contact de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent ayant une épaisseur supérieure ou à égale à 3 nm, et
- au moins une couche comprenant du silicium et/ou de l'aluminium.

[0021] La couche à base d'oxyde de titane ayant une épaisseur supérieure ou à égale à 3 nm se trouve au-dessus et au contact de la couche fonctionnelle à base d'argent. Le demandeur a découvert de manière surprenante que l'utilisation cette couche à base d'oxyde de titane épaisse au-dessus de l'argent permet un gain en résistivité de l'ordre de 10 % même en l'absence de traitement thermique. Dans certains modes de réalisation, l'amélioration de la résistivité est obtenue sans augmentation de l'absorption Ce gain en résistivité permet d'atteindre des valeurs d'émissivité suffisamment basse pour atteindre les valeurs U_g requises sans augmenter les épaisseurs de la couche d'argent et donc sans baisser la transmission lumineuse.

[0022] Cette solution permet donc d'atteindre des hauts niveaux de transmission lumineuse, même dans le cas d'empilements utilisés tels que déposés, c'est à dire sans être soumis à un traitement ultérieur à haute température. Pour ces empilements, la qualité des couches d'argent ne permet pas d'obtenir des résistances par carré aussi faibles que dans le cas d'empilements trempés ou traités au laser. L'obtention de faibles valeurs U_g requière l'utilisation de couches d'argent plus épaisses qui empêchent l'obtention de niveau de transmission lumineuse suffisamment élevé. Le gain en résistance par carré obtenu grâce à la solution de l'invention permet de contourner cette difficulté.

[0023] De préférence, le revêtement diélectrique situé en dessous de la couche d'argent comprend une couche à haut indice de réfraction. La présence conjointe d'une couche haut indice au-dessus et en dessous de la couche fonctionnelle à base d'argent concourt à l'obtention d'une haute transmission lumineuse.

[0024] Le demandeur a également découvert de manière surprenante que l'utilisation d'une couche à base d'oxyde de titane épaisse associée avec une couche à base d'oxyde de zinc et d'étain particulière concourt à l'obtention des propriétés avantageuses de l'invention. Il semble que cette couche permet de réduire l'absorption résiduel en cas d'oxydation non complète de la couche à base d'oxyde de titane. L'invention combinant une couche épaisse d'oxyde de titane au contact d'une couche d'oxyde de zinc et d'étain permet d'obtenir :

- il présente une valeur U_g inférieure à $1,15 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ inférieure à $1,10 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ ou inférieure à $1,00 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$,
- l'empilement comprend une seule couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- l'empilement a été soumis à un recuit thermique rapide,
- l'empilement et le substrat ont été soumis à un traitement thermique à une température élevée supérieure à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ tel qu'une trempe, un recuit ou un bombage.

[0027] L'invention concerne également :

- un vitrage selon l'invention monté sur un véhicule ou sur un bâtiment, et
- l'utilisation d'un vitrage selon l'invention en tant que vitrage de contrôle solaire pour le bâtiment ou les véhicules,
- un bâtiment, un véhicule ou un dispositif comprenant un vitrage selon l'invention.

[0028] 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 « 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) couche(s) intercalée(s) entre ces deux couches (ou couche et revêtement).

[0029] Toutes les caractéristiques lumineuses décrites sont obtenues selon les principes et méthodes des normes européennes EN 410 se rapportant à la détermination des caractéristiques lumineuses et solaires des vitrages utilisés dans le verre pour la construction. La méthode de calcul du coefficient U_g du vitrage isolant est décrite dans la norme NF EN 673. On considère que la lumière solaire entrant dans un bâtiment va de l'extérieur vers l'intérieur.

[0030] Selon l'invention, les caractéristiques lumineuses sont mesurées selon l'illuminant D65 à 2° perpendiculairement au matériau monté dans un double vitrage :

- TL correspond à la transmission lumineuse dans le visible en %,
- Rext correspond à la réflexion lumineuse extérieure dans le visible en %, observateur côté espace extérieur,
- Rint correspond à la réflexion lumineuse intérieure dans le visible en %, observateur coté espace intérieur,
- a^*T et b^*T correspondent aux couleurs en transmission a^* et b^* dans le système $L^*a^*b^*$,
- a^*R_{ext} et b^*R_{ext} correspondent aux couleurs en réflexion a^* et b^* dans le système $L^*a^*b^*$, observateur côté espace extérieur,

- a*Rint et b*Rint correspondent aux couleurs en réflexion a* et b* dans le système L*a*b*, observateur côté espace intérieur.

- [0031] Comme expliqué précédemment, selon l'invention les propriétés doivent être obtenues même lorsque l'empilement ou le substrat porteur de l'empilement n'a pas subi de traitement thermique à température élevée.
- [0032] Les empilements selon l'invention peuvent être utilisés indifféremment :
- tels que déposés, c'est à dire sans avoir été soumis à un quelconque traitement thermique à température élevée, dans ce cas ni le substrat revêtu de l'empilement, ni l'empilement seul, n'a subi de traitement thermique à température élevée,
 - traités par rayonnement laser, dans ce cas, seul l'empilement subit un traitement thermique à température élevée,
 - traités par recuit ou trempe, dans ce cas le substrat et l'empilement subissent un traitement thermique à température élevée.
- [0033] La présente invention concerne donc le substrat revêtu non traité thermiquement. L'empilement peut ne pas avoir subi un traitement thermique à une température supérieure à 500 °C, de préférence 300 °C.
- [0034] La présente invention concerne également le substrat revêtu de l'empilement traité thermiquement. Les traitements thermiques sont choisis parmi :
- un recuit, par exemple un recuit rapide,
 - une trempe et/ou un bombage.
- [0035] Le substrat revêtu de l'empilement, peut avoir subi un traitement thermique à température élevée. L'empilement et le substrat peuvent avoir été soumis à un traitement thermique à une température élevée tel qu'une trempe, un recuit ou un bombage.
- [0036] Il est également possible de traiter thermiquement uniquement l'empilement. Dans ce cas, l'empilement seulement peut avoir subi un traitement thermique.
- [0037] Dans ces deux cas, l'empilement peut avoir subi un traitement thermique à une température supérieure à 300 °C, de préférence 500 °C. La température de traitement thermique (au niveau de l'empilement) est supérieure à 300 °C, de préférence supérieure à 400 °C, et mieux supérieure à 500 °C.
- [0038] Selon l'invention, il est également possible de réaliser un recuit thermique rapide (« Rapid Thermal Process ») tel qu'un recuit laser ou lampe flash. Le recuit thermique rapide est par exemple décrit dans les demandes WO2008/096089 et WO2015/185848. Dans ces cas, seul l'empilement est soumis à un traitement thermique. Lors de ce type de traitement, on porte chaque point de l'empilement à une température d'au moins 300°C en maintenant une température inférieure ou égale à 150°C en tout point de la face du substrat opposée à celle sur laquelle se situe l'empilement. Ce procédé présente

l'avantage de ne chauffer que l'empilement, sans échauffement significatif de la totalité du substrat.

- [0039] Dans le cas d'un traitement laser, les matériaux revêtus peuvent être traités à l'aide d'une ligne laser formée à partir de sources laser de type diodes laser InGaAs ou laser à disque Yb :YAG. Ces sources continues émettent à une longueur d'onde comprise entre 900 et 1100 nm. La ligne laser a une longueur de l'ordre de 3,3 m, égale à la largeur 1 du substrat, et une largeur à mi-hauteur FWHM moyenne entre 45 et 100 μm .
- [0040] Les matériaux sont disposés sur un convoyeur à rouleaux de manière à défilier selon une direction X, parallèlement à sa longueur. La ligne laser est fixe et positionnée au-dessus de la surface revêtue du substrat avec sa direction longitudinale Y s'étendant perpendiculairement à la direction X de défilement du substrat, c'est-à-dire selon la largeur du substrat, en s'étendant sur toute cette largeur.
- [0041] La position du plan focal de la ligne laser est ajustée pour se situer dans l'épaisseur du revêtement fonctionnel lorsque le substrat est positionné sur le convoyeur. La puissance surfacique de la ligne laser au niveau du plan focal est inférieure à 100kW/cm². On a fait défilier le substrat sous la ligne laser à une vitesse d'environ 8 m/min.
- [0042] L'empilement peut donc avoir été soumis à un recuit thermique rapide dans lequel on porte chaque point de l'empilement à une température d'au moins 300°C en maintenant une température inférieure ou égale à 150°C en tout point de la face du substrat opposée à celle sur laquelle se situe l'empilement.
- [0043] Il est également possible de combiner les traitements thermiques. Par exemple, il est possible de réaliser un recuit thermique rapide suivi d'une trempe.
- [0044] L'empilement et le substrat peuvent avoir été soumis à un traitement thermique à une température élevée supérieure à 500 °C tel qu'une trempe, un recuit ou un bombage. Le substrat revêtu de l'empilement peut être un verre bombé ou trempé.
- [0045] L'empilement est déposé par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique (procédé magnétron). Selon ce mode de réalisation avantageux, toutes les couches de l'empilement sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique.
- [0046] 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) couche(s) intercalée(s) entre ces deux couches (ou couche et revêtement).
- [0047] Sauf mention contraire, les épaisseurs évoquées dans le présent document sont des épaisseurs physiques et les couches sont des couches minces. On entend par couche mince, une couche présentant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et 100 micromètres.

- [0048] Dans la présente description, sauf autre indication, l'expression « à base de », utilisée pour qualifier un matériau ou une couche quant à ce qu'il ou elle contient, signifie que la fraction massique du constituant qu'il ou elle comprend est d'au moins 50%, en particulier au moins 70%, de préférence au moins 90%.
- [0049] L'empilement peut comprendre une seule couche métallique fonctionnelle à base d'argent.
- [0050] Les couches fonctionnelles métalliques à base d'argent comprennent au moins 95,0 %, de préférence au moins 96,5 % et mieux au moins 98,0 % en masse d'argent par rapport à la masse de la couche fonctionnelle. De préférence, une couche métallique fonctionnelle à base d'argent comprend moins de 1,0 % en masse de métaux autres que de l'argent par rapport à la masse de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.
- [0051] Les couches fonctionnelles métalliques à base d'argent ont une épaisseur :
- supérieure à 5 nm, 6 nm, 7 nm, 8 nm, 9 nm, 10 nm, 11 nm, 12 nm, 13 nm, 14 nm, 15 nm ou 16 nm, et/ou
 - inférieure à 25 nm, 22 nm, 20 nm, 18 nm.
- [0052] Les revêtements diélectriques comprennent des couches diélectriques. Par « couche diélectrique » au sens de la présente invention, il faut comprendre que du point de vue de sa nature, le matériau est « non métallique », c'est-à-dire n'est pas un métal. Dans le contexte de l'invention, ce terme désigne un matériau présentant un rapport n/k sur toute la plage de longueur d'onde du visible (de 380 nm à 780 nm) égal ou supérieur à 5. n désigne l'indice de réfraction réel du matériau à une longueur d'onde donnée et k représente la partie imaginaire de l'indice de réfraction à une longueur d'onde donnée ; le rapport n/k étant calculé à une longueur d'onde donnée identique pour n et pour k .
- [0053] L'épaisseur d'un revêtement diélectrique correspond à la somme des épaisseurs des couches le constituant. De préférence, les revêtements diélectriques présentent une épaisseur supérieure à 10 nm, supérieure à 15 nm, comprise entre 15 et 200 nm, comprise entre 15 et 100 nm ou comprise entre 15 et 70 nm.
- [0054] Les couches diélectriques des revêtements présentent les caractéristiques suivantes seules ou en combinaison :
- elles sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique,
 - elles ont une épaisseur supérieure à 2 nm, de préférence comprise entre 4 et 200 nm.
- [0055] Les couches diélectriques, outre leur fonction optique, peuvent avoir différentes autres fonctions. A titre d'exemple, on peut citer les couches stabilisantes, les couches de lissage, et les couches barrières.
- [0056] Les couches diélectriques sont classiquement choisies parmi les couches à base d'oxyde, à base de nitrure ou à base d'oxynitrure. Les couches à base d'oxyde d'un ou plusieurs éléments comprennent essentiellement de l'oxygène et très peu d'azote.

Les couches à base d'oxyde comprennent notamment au moins 90 % en pourcentage atomique d'oxygène par rapport à l'oxygène et l'azote dans ladite couche. Les couches à base de nitrure comprennent essentiellement de l'azote et très peu d'oxygène. Les couches à base nitrure comprennent au moins 90 % en pourcentage atomique d'azote par rapport à l'oxygène et l'azote dans ladite couche. Les couches à base d'oxynitrure comprennent un mélange d'oxygène et d'azote. Les couches à base d'oxynitrure de silicium comprennent 10 à 90 % (bornes exclues) en pourcentage atomique d'azote par rapport à l'oxygène et l'azote dans ladite couche. Les quantités d'oxygène et d'azote dans une couche sont déterminées en pourcentages atomiques par rapport aux quantités totales d'oxygène et d'azote dans la couche considérée.

[0057] Les couches diélectriques sont classiquement choisies parmi :

- les couches comprenant du silicium, de l'aluminium et/ou du zirconium, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément,
- les couches à base d'oxyde de zinc et d'étain,
- les couches à base d'oxyde de titane,
- les couches à base d'oxyde de zinc.

[0058] L'empilement comprend au moins une couche à base d'oxyde de titane située au-dessus et au contact d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent ayant une épaisseur supérieure à égale à 3 nm. Cela signifie que la couche est une couche à base d'oxyde de titane sur toute cette épaisseur. Selon l'invention, cette couche à base d'oxyde de titane fait partie d'un revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche d'argent. Cela signifie que lorsque l'on détermine l'épaisseur de ce revêtement diélectrique, on prend en considération l'épaisseur de cette couche.

[0059] La couche à base d'oxyde de titane épaisse au contact de l'argent concourt à l'obtention des propriétés avantageuses de l'invention. Cette couche d'oxyde est non absorbante et ce, a fortiori, quand elle est en majeure partie déposée à partir d'une cible céramique dans une atmosphère oxydante.

[0060] La couche à base d'oxyde de titane est avantageusement déposée à partir d'une cible céramique, notamment sous stœchiométrique, dans une atmosphère contrôlée comprenant de l'oxygène. De préférence, on dépose au contact de la couche d'argent une première fine épaisseur de couche à base d'oxyde de titane, à partir d'une cible céramique, dans une atmosphère non oxydante. Puis, on dépose une épaisseur plus épaisse de couche à base d'oxyde de titane à partir d'une cible céramique dans une atmosphère oxydante. La couche à base d'oxyde de titane épaisse selon l'invention est constituée de ces deux épaisseurs. La partie de la couche à base d'oxyde de titane en contact avec la couche fonctionnelle est moins oxydée que la partie la plus éloignée de la couche fonctionnelle.

- [0061] Ce dépôt en plusieurs étapes permet d'obtenir majoritairement dans le revêtement une couche d'oxyde de titane avec une grande quantité d'oxygène, tout en protégeant la couche fonctionnelle à base d'argent d'une première couche d'oxyde de titane faiblement oxydée. L'absorption de l'empilement avant traitement thermique est alors fortement réduite.
- [0062] La quantité d'oxygène dans la première partie de la couche à base d'oxyde de titane doit être relativement faible pour ne pas dégrader la couche fonctionnelle à base d'argent. Pour cela on peut utiliser une première couche déposée à partir d'une cible céramique, notamment sous stœchiométrique, dans une atmosphère sans oxygène ou avec très peu d'oxygène. L'épaisseur de la première partie de la couche à base d'oxyde de titane peut être aussi fine que celle d'une couche de blocage standard (<1nm), tant que la couche fonctionnelle à base d'argent ne s'avère pas dégradée par l'oxygène présent pendant le dépôt de la partie suivante de la couche à base d'oxyde de titane, déposée avec plus d'oxygène que la première.
- [0063] La couche à base d'oxyde de titane présente une épaisseur :
- supérieure à 3 nm, supérieure à 4 nm, supérieure ou égale à 5 nm, supérieure ou égale à 8 nm, supérieure ou égale à 10 nm, supérieure ou égale à 12 nm et/ou
 - inférieure ou égale à 30 nm, inférieure ou égale à 25 nm, inférieure ou égale à 20 nm, inférieure ou égale à 15 nm.
- [0064] Les couches à base d'oxyde de titane comprennent au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 %, au moins 95,0 %, au moins 96,5 % et mieux au moins 98,0 % en masse de titane par rapport à la masse de tous les éléments constituant la couche à base d'oxyde de titane autre que de l'oxygène.
- [0065] Les couches à base d'oxyde de titane peuvent comprendre ou être constituées d'éléments autres que le titane et l'oxygène. Ces éléments peuvent être choisis parmi le silicium, le chrome et le zirconium. De préférence, les éléments sont choisis parmi le zirconium.
- [0066] De préférence, la couche à base d'oxyde de titane comprend au plus 35 %, au plus 20 % ou au plus 10 % en masse d'éléments autres que du titane par rapport à la masse de tous les éléments constituant la couche à base d'oxyde de titane autres que de l'oxygène.
- [0067] Les couches à base d'oxyde de titane peuvent être obtenues :
- par pulvérisation cathodique,
 - à partir d'une cible métallique de titane ou d'une cible céramique à base d'oxyde de titane de préférence sous stœchiométrique.
- [0068] Lorsque la couche à base d'oxyde de titane est obtenue à partir d'une cible métallique, l'atmosphère de dépôt comprend des proportions importantes d'oxygène.

- [0069] Les couches à base d'oxyde de titane sont de préférence obtenues à partir d'une cible céramique d'oxyde de titane, de préférence sous stœchiométrique en oxygène, dans une atmosphère comprenant de l'oxygène ou sans oxygène. La quantité d'oxygène dans l'atmosphère de dépôt peut être adaptée en fonction des propriétés recherchées.
- [0070] De préférence, toute la couche à base d'oxyde de titane est déposée à partir d'une cible céramique, notamment sous stœchiométrique. La couche à base d'oxyde de titane peut être déposée à partir d'une cible céramique de TiO_x sous stœchiométrique, où x est un nombre différent de la stœchiométrie de l'oxyde de titane TiO_2 , 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 normale de l'oxyde. TiO_x peut être en particulier tel que $1,5 < x < 1,98$ ou $1,5 < x < 1,7$, voire $1,7 < x < 1,95$.
- [0071] L'atmosphère de dépôt peut comprendre un mélange de gaz noble (He, Ne, Xe, Ar, Kr) et d'oxygène. Le gaz noble est de préférence de l'argon. Le seuil maximal d'oxygène peut varier dans une certaine mesure en fonction, par exemple :
- de la nature de la cible de TiO_x , notamment de sa sous-stœchiométrie en oxygène ou
 - de la puissance,
 - de la configuration de chambre de dépôt de pulvérisation cathodique (géométrie, lieux des arrivées de gaz...
- [0072] La couche à base d'oxyde de titane ayant une épaisseur supérieure ou à égale à 3 nm se trouve en-dessous et au contact d'une couche diélectrique. La couche diélectrique peut être à base d'oxyde, de nitrure ou d'oxynitrure d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le silicium, le zirconium, le titane, l'aluminium, l'étain et/ou le zinc. De préférence, cette couche diélectrique a une épaisseur supérieure à 5 nm, 8 nm, 10 nm ou 15 nm.
- [0073] L'empilement peut comprendre au moins une couche comprenant du silicium. De préférence, le revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche fonctionnelle à base d'argent peut comprendre une couche comprenant du silicium. Chaque revêtement diélectrique peut aussi comprendre au moins une couche comprenant du silicium.
- [0074] Les couches comprenant du silicium sont extrêmement stables aux traitements thermiques. Par exemple, on n'observe pas de migrations des éléments les constituant. Par conséquent, ces éléments ne sont pas susceptibles d'altérer la couche d'argent. Les couches comprenant du silicium contribuent donc également à la non altération des couches d'argent et donc à l'obtention d'une faible émissivité après traitement thermique.
- [0075] Les couches comprenant du silicium comprennent au moins 50 % en masse de silicium par rapport à la masse de tous les éléments constituant la couche comprenant du silicium autres que de l'azote et de l'oxygène.

- [0076] Les couches comprenant du silicium peuvent être choisies parmi les couches à base d'oxyde, à base de nitrure ou à base d'oxynitrure telles que les couches à base d'oxyde de silicium, les couches à base de nitrure de silicium et les couches à base d'oxynitrure de silicium.
- [0077] Les couches à base d'oxyde de silicium comprennent au moins 90 % en pourcentage atomique d'oxygène par rapport à l'oxygène et l'azote dans la couche à base d'oxyde de silicium. Les couches à base nitrure de silicium comprennent au moins 90 % en pourcentage atomique d'azote par rapport à l'oxygène et l'azote dans la couche à base de nitrure de silicium. Les couches à base d'oxynitrure de silicium comprennent 10 à 90 % (bornes exclues) en pourcentage atomique d'azote par rapport à l'oxygène et l'azote dans la couche à base d'oxyde de silicium. De préférence, les couches à base d'oxyde de silicium sont caractérisées par un indice de réfraction à 550 nm, inférieur ou égale à 1,55. De préférence, les couches à base de nitrure de silicium sont caractérisées par un indice de réfraction à 550 nm, supérieur ou égale à 1,95.
- [0078] Les couches comprenant du silicium peuvent comprendre ou être constituées d'éléments autres que le silicium, l'oxygène et l'azote. Ces éléments peuvent être choisis parmi l'aluminium, le bore, le titane, et le zirconium. Les couches comprenant du silicium peuvent comprendre au moins 2 %, au moins 5 % ou au moins 8 % en masse d'aluminium par rapport à la masse de tous les éléments constituant la couche comprenant du silicium autres que de l'oxygène et l'azote.
- [0079] Les couches comprenant de l'aluminium peuvent être choisies parmi les couches à base d'oxyde, à base de nitrure ou à base d'oxynitrure telles que les couches à base d'oxyde de d'aluminium tels que Al_2O_3 , les couches à base de nitrure d'aluminium tels que AlN et les couches à base d'oxynitrure d'aluminium tels que AlO_xNy .
- [0080] Les couches à base de nitrure de silicium et de zirconium $Si_xZr_yN_z$ font parties des couches comprenant du silicium, notamment des couches à base de nitrure du silicium.
- [0081] L'indice de réfraction des couches à base de nitrure de silicium et de zirconium augmente avec l'augmentation des proportions de zirconium dans ladite couche.
- [0082] Les couches à base de nitrure de silicium peuvent comprendre de l'aluminium et/ou du zirconium. De tels couches peuvent comprendre, en proportion atomique par rapport au proportion atomique de Si, Zr et Al :
- 50 à 98 %, 60 à 90 %, 60 à 70 % atomique de silicium,
 - 0 à 10%, 2 à 10 % atomique d'aluminium,
 - 0 à 30 %, 10 à 40 % ou 15 à 30 % atomique de zirconium.
- [0083] De préférence, le revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche d'argent comprend une couche comprenant du silicium. Ces couches comprenant du silicium ont, par ordre de préférence croissant, une épaisseur :
- inférieure ou égale à 40 nm et/ou

- supérieure ou égale à 5 nm, supérieure ou égale à 10 nm ou supérieure ou égale à 15 nm.

[0084] De préférence, au moins un revêtement diélectrique comprend une couche comprenant du silicium choisie parmi les couches à base de nitrure de silicium. De préférence, le revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche fonctionnelle à base d'argent comprend une couche comprenant du silicium choisie parmi les couches à base de nitrure de silicium. Chaque revêtement diélectrique peut comprendre une couche comprenant du silicium choisie parmi les couches à base de nitrure de silicium.

[0085] De préférence, la somme des épaisseurs de toutes les couches comprenant du silicium dans le revêtement diélectrique situé au-dessus de la première couche métallique fonctionnelle à base d'argent peut être supérieure à 35 %, supérieure à 50 %, de l'épaisseur totale du revêtement diélectrique.

[0086] De préférence, la somme des épaisseurs de toutes les couches comprenant du silicium à base de nitrure de silicium dans chaque revêtement diélectrique situé au-dessus de la première couche métallique fonctionnelle à base d'argent peut être supérieure à 35 %, supérieure à 50 %, de l'épaisseur totale du revêtement diélectrique.

[0087] L'empilement peut comprendre une couche à base d'oxyde de zinc et d'étain comprenant au moins 10 % en masse d'étain par rapport à la masse totale de zinc et d'étain, située au-dessus et au contact de la couche à base d'oxyde de titane. La couche à base d'oxyde de zinc et d'étain comprend en masse d'étain par rapport à la masse totale de zinc et d'étain :

- au moins 10 %, au moins 15 %, au moins 20 %, au moins 30 %, au moins 40 %, au moins 45 %, au moins 50 % ou au moins 55 %,

- au plus 90 %, au plus 80 %, au plus 70 %, au plus 65 % ou au plus 60 % en masse de zinc.

La couche à base d'oxyde de zinc et d'étain située dans le revêtement diélectrique au-dessus de la couche fonctionnelle à base d'argent présente une épaisseur :

- supérieure à 5 nm, supérieure à 10 nm, supérieure à 15 nm, supérieure à 18 nm,

- inférieure à 40 nm, inférieure à 30 nm, inférieure à 25 nm.

[0088] Le revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche d'argent peut comprendre :

- la couche à base d'oxyde de titane,

- une couche comprenant du silicium, de préférence une couche à base de nitrure de silicium ou une couche à base de nitrure de silicium et de zirconium ou une combinaison de ces deux couches.

[0089] Le revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche d'argent peut comprendre :

- la couche à base d'oxyde de titane,

- une couche à base d'oxyde de zinc et d'étain comprenant au moins 10 % en masse d'étain par rapport à la masse totale de zinc et d'étain, située au-dessus et au contact de la couche à base d'oxyde de titane,
- une couche comprenant du silicium, située au-dessus et au contact de la couche à base d'oxyde de zinc et d'étain, de préférence une couche à base de nitrure de silicium ou une couche à base de nitrure de silicium et de zirconium ou une combinaison de ces deux couches.

[0090] Le revêtement diélectrique situé en dessous de la couche d'argent peut comprendre une couche dite stabilisante qui renforce l'adhérence de la couche fonctionnelle aux couches qui l'entourent. Les couches stabilisantes sont de préférence des couches à base d'oxyde de zinc éventuellement dopé, par exemple, par de l'aluminium. L'oxyde de zinc est cristallisé. La couche à base d'oxyde de zinc comprend, par ordre de préférence croissant au moins 90,0 %, au moins 92 %, au moins 95 %, au moins 98,0 % en masse de zinc par rapport à la masse d'éléments autres que l'oxygène dans la couche à base d'oxyde de zinc.

[0091] Selon ce mode de réalisation, le revêtement diélectrique situé en-dessous de la couche fonctionnelle peut comprendre en outre une couche à base d'oxyde de zinc située directement à son contact. En effet, il est avantageux d'avoir une couche stabilisante, en-dessous et au contact 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 stabilité. La couche fonctionnelle métallique est déposée au-dessus et au contact d'une couche à base d'oxyde de zinc. La couche à base d'oxyde de zinc peut être déposée à partir d'une cible céramique, avec ou sans oxygène ou à partir d'une cible métallique. Les couches d'oxyde de zinc ont une épaisseur :

- d'au moins 1,0 nm, d'au moins 2,0 nm, d'au moins 3,0 nm, d'au moins 4,0 nm, d'au moins 5,0 nm, d'au moins 6,0 nm et/ou
- d'au plus 25 nm, d'au plus 10 nm, d'au plus 8,0 nm.

[0092] Le revêtement diélectrique situé en dessous de la couche d'argent peut également comprendre une couche à base d'oxyde de zinc et d'étain comprenant au moins 10 % en masse d'étain par rapport à la masse totale de zinc et d'étain, située en dessous et au contact de la couche à base d'oxyde de zinc.

[0093] L'empilement peut donc comprendre une ou plusieurs couches à base d'oxyde de zinc et d'étain comprenant au moins 10 % en masse d'étain par rapport à la masse totale de zinc et d'étain, située au-dessus et au contact de la couche à base d'oxyde de titane. Les couches à base d'oxyde de zinc et d'étain comprennent de préférence en masse d'étain par rapport à la masse totale de zinc et d'étain :

- au moins 10 %, au moins 15 %, au moins 20 %, au moins 30 %, au moins 40 %, au moins 45 %, au moins 50 % ou au moins 55 %,

- au plus 90 %, au plus 80 % au plus 70 %, au plus 65 % ou au plus 60 % en masse de zinc.

Les couches à base d'oxyde de zinc et d'étain présentent une épaisseur :

- supérieure à 5 nm, et/ou
- inférieure à 40 nm, inférieure à 30 nm, inférieure à 25 nm.

[0094] De préférence, le revêtement diélectrique situé en dessous de la couche d'argent comprend une couche à haut indice de réfraction. La présence de couches haut indice au-dessus et en dessous de la couche fonctionnelle à base d'argent concourt à l'obtention d'une haute transmission lumineuse.

[0095] Parmi les couches diélectriques, on distingue, en fonction de leur indice de réfraction à 550 nm, les couches à bas indice de réfraction, les couches d'indice de réfraction intermédiaire et les couches à haut indice de réfraction. Les couches à bas à bas indice de réfraction présentent un indice de réfraction inférieure à 1,70. Les couches d'indice de réfraction intermédiaire présentent un indice de réfraction compris entre 1,70 et 2,2. Les couches à haut indice de réfraction présentent un indice de réfraction supérieur à 2,2.

[0096] Les couches à haut indice de réfraction peuvent être choisies parmi :

- les couches à base d'oxyde de titane ($n_{550}=2,4$),
- les couches à base d'oxyde mixte de titane et d'un autre composant choisi dans le groupe constitué par Zn, Zr et Sn,
- les couches à base une couche de nitrure de zirconium ($n_{550} = 2,55$),
- les couches à base de nitrure de silicium et de zirconium ($n_{550} \text{ nm} = 2,20 - 2,40$),
- les couches à base une couche d'oxyde de zirconium,
- les couches à base d'oxyde de manganèse MnO ($n_{550} = 2,16$),
- les couches à base une couche d'oxyde de tungstène ($n_{550} = 2,15$),
- les couches à base une couche d'oxyde de niobium ($n_{550} = 2,30$),
- les couches à base une couche d'oxyde de bismuth ($n_{550} = 2,60$).

De préférence, la couche à haut indice de réfraction est choisie parmi les couche à base d'oxyde de titane et le couche à base de nitrure de silicium et de zirconium.

[0097] De préférence, l'empilement ne comprend pas de couche de blocage métallique ou à base d'oxyde de titane en-dessous et au contact de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent. Dans ce cas, la couche métallique fonctionnelle à base d'argent est située au-dessus et au contact d'une couche diélectrique du revêtement diélectrique. De préférence, cette couche diélectrique est une couche stabilisante.

[0098] Le revêtement diélectrique situé en dessous de la couche fonctionnelle peut comprendre une séquence de couche, définie en partant du substrat, choisie parmi :

- couche à base d'oxyde de titane (couche haut indice) // couche à base d'oxyde de zinc,

- couche à base de nitrure de silicium // couche à base d'oxyde de zinc,
- couche à base de nitrure de silicium et de zirconium (couche haut indice) // couche à base d'oxyde de zinc,
- couche à base de nitrure de silicium // couche à base de nitrure de silicium et de zirconium (couche haut indice) // couche à base d'oxyde de zinc,
- couche à base de nitrure de silicium // couche à base d'oxyde de titane (couche haut indice) // couche à base d'oxyde de zinc,
- couche à base de nitrure de silicium et de zirconium (couche haut indice) // couche à base d'oxyde de titane (couche haut indice) // couche à base d'oxyde de zinc,
- couche à base de nitrure de silicium // couche à base de nitrure de silicium et de zirconium // couche à base d'oxyde de titane (couche haut indice) // couche à base d'oxyde de zinc,
- couche à base d'oxyde de titane (couche haut indice) // couche à base d'oxyde de zinc et d'étain // couche à base d'oxyde de zinc,
- couche à base de nitrure de silicium // couche à base d'oxyde de zinc et d'étain // couche à base d'oxyde de zinc,
- couche à base de nitrure de silicium et de zirconium (couche haut indice) // couche à base d'oxyde de zinc et d'étain // couche à base d'oxyde de zinc,
- couche à base de nitrure de silicium // couche à base de nitrure de silicium et de zirconium (couche haut indice) // couche à base d'oxyde de zinc et d'étain // couche à base d'oxyde de zinc,
- couche à base de nitrure de silicium // couche à base d'oxyde de titane (couche haut indice) // couche à base d'oxyde de zinc et d'étain // couche à base d'oxyde de zinc ?
- couche à base de nitrure de silicium et de zirconium // couche à base d'oxyde de titane (couche haut indice) // couche à base d'oxyde de zinc et d'étain // couche à base d'oxyde de zinc,
- couche à base de nitrure de silicium // couche à base de nitrure de silicium et de zirconium // couche à base d'oxyde de titane (couche haut indice) // couche à base d'oxyde de zinc et d'étain // couche à base d'oxyde de zinc.

[0099] Lorsque l'empilement comprend une couche de nitrure de silicium et une couche de nitrure de silicium et de zirconium, ces couches sont différentes, c'est à dire qu'elles ne sont pas composées des mêmes éléments dans les mêmes proportions.

[0100] Le revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche d'argent peut comprendre une séquence de couche, définie en partant du substrat, choisie parmi :

- la couche à base d'oxyde de titane // couche à base de nitrure de silicium,
- la couche à base d'oxyde de titane // couche à base de nitrure de silicium et de zirconium,

- la couche à base d'oxyde de titane // couche à base de nitrure de silicium et de zirconium // couche à base de nitrure de silicium,
- la couche à base d'oxyde de titane // couche à base d'oxyde de zinc et d'étain // couche à base de nitrure de silicium,
- la couche à base d'oxyde de titane // couche à base d'oxyde de zinc et d'étain // couche à base d'oxyde de silicium,
- la couche à base d'oxyde de titane // couche à base d'oxyde de zinc et d'étain // couche à base de nitrure de silicium et de zirconium,
- la couche à base d'oxyde de titane // couche à base d'oxyde de zinc et d'étain // couche à base de nitrure de silicium et de zirconium // couche à base de nitrure de silicium,
- la couche à base d'oxyde de titane // couche à base d'oxyde de zinc et d'étain // couche à base de nitrure de silicium // couche à base d'oxyde de zinc et d'étain,
- la couche à base d'oxyde de titane // couche à base de nitrure de silicium // couche à base d'oxyde de silicium,
- la couche à base d'oxyde de titane // couche à base d'oxyde de zinc et d'étain // couche à base de nitrure de silicium // couche à base d'oxyde de silicium,
- la couche à base d'oxyde de titane // couche à base de nitrure de silicium et de zirconium // couche à base de nitrure de silicium // couche à base d'oxyde de silicium.

- [0101] L'empilement de couches minces peut éventuellement comprendre une couche de protection. La couche de protection est de préférence la dernière couche de l'empilement, c'est-à-dire la couche la plus éloignée du substrat revêtu de l'empilement (avant traitement thermique). Ces couches ont en général une épaisseur comprise entre 0,5 et 10 nm, entre 1 et 5 nm, entre 1 et 3 nm ou entre 1 et 2,5 nm. Cette couche de protection peut être choisie parmi une couche de titane, de zirconium, d'hafnium, de silicium, de zinc et/ou d'étain, ce ou ces métaux étant sous forme métallique, oxydée ou nitrurée. Selon un mode de réalisation, la couche de protection est à base d'oxyde de zirconium et/ou de titane, de préférence à base d'oxyde de zirconium, d'oxyde de titane ou d'oxyde de titane et de zirconium. Lorsque l'on détermine l'épaisseur d'un revêtement diélectrique, on prend en compte l'épaisseur de la couche de protection.
- [0102] Les substrats transparents selon l'invention sont de préférence en un matériau rigide minéral, comme en verre, ou organiques à base de polymères (ou en polymère).
- [0103] Les substrats transparents organiques selon l'invention peuvent également être en polymère, rigides ou flexibles. Des exemples de polymères convenant selon l'invention comprennent, notamment :
- le polyéthylène,

- les polyesters tels que le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutylène téréphtalate (PBT), le polyéthylène naphtalate (PEN) ;
- les polyacrylates tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ;
- les polycarbonates ;
- les polyuréthanes ;
- les polyamides ;
- les polyimides ;
- les polymères fluorés comme les fluoroesters tels que l'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), l'éthylène de chlorotrifluoroéthylène (ECTFE), les copolymères éthylène-propylène fluores (FEP) ;
- les résines photoréliculables et/ou photopolymérisables, telles que les résines thiolène, polyuréthane, uréthane-acrylate, polyester-acrylate et
- les polythiouréthanes.

[0104] Le substrat est de préférence une feuille de verre ou de vitrocéramique.

[0105] Le substrat est de préférence transparent, incolore (il s'agit alors d'un verre clair ou extra-clair) ou coloré, par exemple en bleu, gris ou bronze. Le verre est de préférence de type silico-sodo-calcique, mais il peut également être en verre de type borosilicate ou alumino-borosilicate. Selon un mode de réalisation préféré, le substrat est en verre, notamment silico-sodo-calcique ou en matière organique polymérique.

[0106] Le substrat possède avantageusement au moins une dimension supérieure ou égale à 1 m, voire 2 m et même 3 m. L'épaisseur du substrat varie généralement entre 0,5 mm et 19 mm, de préférence entre 0,7 et 9 mm, notamment entre 2 et 8 mm, voire entre 4 et 6 mm. Le substrat peut être plan ou bombé, voire flexible.

[0107] L'invention concerne un vitrage sous forme de vitrage multiple, en particulier double vitrage ou triple vitrage.

Un double vitrage comporte 4 faces, la face 1 est à l'extérieur du bâtiment et constitue donc la paroi extérieure du vitrage, la face 4 est à l'intérieur du bâtiment et constitue donc la paroi intérieure du vitrage, les faces 2 et 3 étant à l'intérieur du double vitrage. L'empilement selon l'invention se trouve en face 2.

Un triple vitrage comporte 6 faces, la face 1 est à l'extérieur du bâtiment et constitue donc la paroi extérieure du vitrage, la face 6 est à l'intérieur du bâtiment et constitue donc la paroi intérieure du vitrage, les faces 2 et 3 et 4 et 5 étant à l'intérieur du double vitrage. L'empilement selon l'invention peut se trouver en face 2 et/ou en face 5.

Ces vitrages peuvent être montés sur un bâtiment ou un véhicule.

[0108] Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemples

[0109] **I. Préparation des substrats : Empilement s, conditions de dépôt**

Des empilements de couches minces définis ci-après sont déposés sur des substrats en verre sodocalcique clair d'une épaisseur de 4 mm. Dans les exemples de l'invention :

- les couches fonctionnelles sont des couches d'argent (Ag),
- les couches diélectriques sont à base de nitrure de silicium dopé à l'aluminium (Si_3N_4 : Al), à base de nitrure de silicium et de zirconium dopé à l'aluminium (SiZrN : Al), à base d'oxyde de zinc et d'étain, à base d'oxyde de zinc (ZnO).

Les couches d'oxyde de titane TiO_x sont déposées à partir d'une cible céramique de TiO_x avec ou sans oxygène dans l'atmosphère de dépôt.

Les conditions de dépôt des couches, qui ont été déposées par pulvérisation (pulvérisation dite « cathodique magnétron »), sont résumées dans le tableau 1.

[0110] [Tableaux1]

Matériaux	Composition	cible	Pression	Puissance	Gaz sccm			
					Ar	O ₂	N ₂	Ar/O ₂ (90/10)
ZnO	ZnO:Al 2% wt	céramique	2 µbar	1300 W	40	2	-	-
TiO _x _0 %	TiO _x	céramique	2 µbar	2000 W	30	0	-	-
TiO _x _10 %	TiO _x	céramique	2 µbar	2000 W	30	03	-	-
SnZnO	Sn:Zn 60/40 %wt	métallique	2 µbar	1000 W	7	44		
Ag	Ag	métallique	8 µbar	210 W	80	-	-	-
Si ₃ N ₄	Si:Al 8%wt	métallique	2 µbar	2000 W	18	-	24	-
SiZrN	Si:Zr 27% a t	métallique	2 µbar	1000 W	15	-	15	-

[0111] %wt : % en poids ; at% : atomique.

[0112] **I.1. Vitrage avec empilement non traité thermiquement**

[0113] Les empilements suivants ont été développés pour être utilisés tels que déposés c'est à dire sans avoir été soumis à un quelconque traitement thermique à température élevée. Ni le substrat revêtu de l'empilement, ni l'empilement seul, n'a subi de traitement thermique à température élevée.

Pour cette première série d'exemple, on cherche à obtenir une transmission lumineuse de 78,5 % et une résistance par carré de 2,3 Ω/\square .

Le tableau ci-dessous liste les matériaux et les épaisseurs physiques en nanomètres (sauf autres indications) de chaque couche ou revêtement qui constitue les

empilements en fonction de leurs positions vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement.

[0114] [Tableaux2]

Matériaux	Couches	Réf.1	I.1a	I.1b	I.1c
Rev. diélectrique	TiOx	1	1	1	1
	Si ₃ N ₄	25	22	20	14
	SiZrN	-	-	8	-
	SnZnO	-	-	-	10
	TiOx 10 % O2	13	19	13	18
	ZnO	5	-	-	-
	TiOx : 0% O2	1	1	1	1
Couche fonctionnelle	Ag	17,4	16,2	16,2	16,2
Rev. diélectrique	ZnO	5	5	5	5
	TiOx	22	22	15	22
	SiZrN	-	-	8	-
Substrat (mm)	verre	4	4	4	4

[0115] Dans tous les tableaux exposant les caractéristiques optiques et performances, les caractéristiques ont été mesurées sur un double vitrage présentant une structure 4/16/4 : verre de 4 mm / espace intercalaire de 16 mm rempli de 90 % d'argon et 10 % d'air / verre de 4 mm, l'empilement étant positionné en face 2 (la face 1 du vitrage étant la face la plus à l'extérieur du vitrage, comme habituellement).

La résistance carré Rsq, correspondant à la résistance rapportée à la surface, est mesurée par induction avec un Nagy SMR-12.

La sélectivité « s » correspond au rapport Tl/g.

Des vitrages comprenant chacun les empilements décrits ci-dessus ont été testés.

[0116] [Tableaux3]

Vitra ge	g	s	TL	a*T	b*T	RLe xt	a*	b*	RLi nt	a*	b*	Rsq	Ug
V.Réf .1	49,6	1,53	76,1	-3,9	3,8	16,0	3,5	-6,8	14,8	5,4	-8 ,5	2,30	1,11
VI.1a	52,8	1,49	78,5	-3,0	3,5	14,0	1,5	-7,5	13,1	3,3	-8 ,4	2,30	1,11

VI.1b	53,0	1,48	78,5	-3,0	3,5	14,1	1,5	-7,6	13,2	3,2	-8,4	2,30	1,11
VI.1c	52,8	1,49	78,5	-3,1	3,5	14,0	1,9	-7,5	13,1	3,6	-8,3	2,30	1,11

- [0117] Dans le cas de l'empilement de référence ne comprenant pas de couche à base d'oxyde de titane épaisse, une transmission lumineuse de 78,5 % ne peut pas être obtenue lorsque l'on impose la contrainte sur la résistivité d'au moins $2,3 \Omega/\square$. Pour atteindre cette valeur de $2,3 \Omega/\square$, une couche de 17 nm d'argent est nécessaire. Or, il n'est pas possible d'atteindre une transmission lumineuse supérieure à 76 % avec de telles épaisseurs.
- [0118] Les empilements I.1a, I.1b et I.1c comprennent des revêtements à base d'oxyde de titane (revêtement à gradient d'oxygène) comprenant au moins deux couches d'oxyde de titane comprenant des proportions d'oxygène différentes. La première couche est déposée en contact de la couche d'argent et dans une atmosphère sans oxygène avec une épaisseur de 1 nanomètres. Cette couche est donc sous oxydée. La deuxième couche à base d'oxyde de titane est déposée dans une atmosphère avec 10 % d'oxygène en débit volumique et présente une épaisseur d'au moins 5 nm. Cette couche est donc plus oxydée que la première.
- [0119] Dans le cas des vitrages de l'invention VI.1a, VI.1b et VI.1c, comprenant en face 2, un empilement comprenant une couche à base d'oxyde de titane épaisse, une transmission lumineuse de 78,5 % peut être atteinte et des valeurs de résistance par carré de $2,3 \Omega/\square$. Le gain en résistivité apporté par l'utilisation de cette couche épaisse à base d'oxyde de titane permet d'obtenir la valeur de $2,3 \Omega/\square$, avec une plus fine couche d'argent. Ces plus fines épaisseurs d'argent permettent d'obtenir des hautes valeurs de transmission lumineuse, notamment 78,5 %.
- [0120] En conclusion, dans le cas d'empilement utilisé « tel que déposé », l'invention permet bien l'obtention de haute transmission lumineuse tout en maintenant des valeurs de résistivité suffisamment faible pour atteindre une basse émissivité et ainsi de faible valeur de U_g .
On note également l'obtention de couleurs en réflexion extérieure plus neutres, c'est à dire moins rouges (valeur de a^* plus proche de 0).
On remarque que la substitution d'une partie de la couche de TiO_x par du nitrure de silicium et de zirconium dans chaque revêtement diélectrique conduit à des résultats similaires (comparaison VI.1a et VI.1b).
- [0121] Enfin, l'utilisation d'une couche d'oxyde de zinc et d'étain au contact de la couche épaisse à base d'oxyde de titane (VI.1c) conduit également à des résultats similaires en terme de facteur solaire, transmission lumineuse et résistivité. Cette couche a toutefois

pour objectif de réduire l'absorption résiduelle pouvant résulter de l'incomplète oxydation du TiOx. De plus, l'introduction de cette couche à base d'oxyde de zinc et d'étain améliore la résistance mécanique. Cela se traduit notamment par des résultats satisfaisants aux test suivants :

- Test de rayure Erichsen (EST),
- Test Erichsen à la Brosse (EBT) avant et après trempe à 1000 cycles.

[0122] Le test Erichsen à la Brosse (EBT) consiste à soumettre différents substrats revêtus à un certain nombre de cycles (1000) pendant lesquelles l'empilement recouvert d'eau est frotté à l'aide d'une brosse. On considère qu'un substrat satisfait au test si aucune marque n'est visible à l'oeil nu. Le test avant trempe donne une bonne indication sur l'aptitude du vitrage à être rayé lors d'une opération de lavage.

[0123] Le test de rayure Erichsen (EST) consiste à appliquer une force sur l'échantillon, en Newton, à l'aide d'une pointe (pointe de Van Laar, bille d'acier). En fonction de la résistance à la rayure de l'empilement, différents types de rayures peuvent être obtenus : continues, discontinues, larges, étroites, etc.

[0124] **I.2. Vitrage avec empilement traité par rayonnement laser**

[0125] Les empilements suivants ont été développés pour être utilisés après avoir été soumis à un traitement thermique laser. Dans ce cas, seul l'empilement subit un traitement thermique à température élevée. Les substrats revêtus ont été traités à l'aide d'une ligne laser formée à partir d'un laser à disque. Les conditions suivantes ont été utilisées :

- source laser à disque : Yb :YAG,
- longueur d'onde : 1030nm,
- largeur : 60µm,
- densité de puissance : 70kW/cm².

[0126] Le tableau ci-dessous liste les matériaux et les épaisseurs physiques en nanomètres (sauf autres indications) de chaque couche ou revêtement qui constitue les empilements en fonction de leurs positions vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement.

[0127] [Tableaux4]

Matériaux	Couches	Réf.2	I.2a	I.2b	I.2c
Rev. diélectrique	TiOx	1	1	1	1
	Si ₃ N ₄	18	22	19	13
	SiZrN	-	-	13	-
	SnZnO	-	-	-	11
	TiOx X%	17	18	8	17
	ZnO	5	-	-	-

	TiOx : 0% O2	1	1	1	1
Couche fonctionnelle	Ag	15,7	16,1	16,1	16,1
Rev. diélectrique	ZnO	5	5	5	5
	TiOx	21	21	15	21
	SiZrN	-	-	6	-
Substrat (mm)	verre	4	4	4	4

[0128] Pour cette série d'exemple, on cherche à obtenir une transmission lumineuse de 78,5 % et une résistance par carré la plus faible possible.

[0129] [Tableaux5]

Vitra ge	g	s	TL	a*T	b*T	RLe xt	a*	b*	RLi nt	a*	b*	Rsq	Ug
VRéf.2	53,2	1,477	78,5	-2,9	3,5	14,4	1,4	-7,3	13,4	3,0	-8 ,1	2,02	1,09
VI.2a	52,9	1,484	78,5	-2,9	3,5	14,4	1,4	-7,1	13,5	3,0	-7 ,9	1,76	1,08
VI.2b	53,0	1,482	78,5	-2,9	3,5	14,5	1,5	-7,2	13,5	3,0	-7 ,9	1,76	1,08
VI.2c	52,9	1,483	78,5	-2,9	3,5	14,5	1,4	-6,9	13,5	3,0	-7 ,7	1,77	1,08

[0130] Pour une valeur de transmission lumineuse donnée, les vitrages selon l'invention présentent les plus faibles valeurs de facteur solaire (-0.3%) et de résistance par carré (1,76 vs. 2,02 Ω/\square). Dans tous les cas, la solution de l'invention permet d'obtenir les spécifications du vitrage plus facilement.

Une substitution d'une partie en épaisseur de la couche de TiOx par du nitrure de silicium et de zirconium dans chaque revêtement diélectrique conduit à des résultats similaires (comparaison VI.2a et VI.2b).

Enfin, l'utilisation d'une couche d'oxyde de zinc et d'étain au contact de la couche épaisse à base d'oxyde de titane VI.2c) conduit également à des résultats similaires en terme de facteur solaire, transmission lumineuse et résistivité.

Cette couche a toutefois pour objectif de réduire l'absorption résiduelle pouvant résulter de l'incomplète oxydation du TiOx suite au traitement laser.

[0131] **I. 3 . Vitrage avec empilement traité par traitement thermique de type trempe**
Les empilements suivants ont été développés pour être utilisés après avoir été soumis à un traitement thermique de type trempe. Les traitements thermiques sont réalisés au four NABER à une température de 650°C pendant 10 minutes.

[0132] [Tableaux6]

Matériaux	Couches	Ref.3	I.3a	I.3b	I.3c
Rev. diélectrique	TiOx	1	1	1	1
	Si ₃ N ₄	19	27	24	19
	SiZrN	17	-	11	
	SnZnO	-	-	-	10
	TiOx 10%	-	15	8	15
	ZnO	5	-	-	-
	TiOx : 0% O 2	-	1	1	1
	NiCr	0,7			
Couche fonctionnel le	Ag	15,1	15,7	15,7	15,7
Rev. diélectrique	ZnO	5	5	5	5
	SiZrN	22	22	22	22
Substrat (mm)	verre	4	4	4	4

[0133] Pour cette série d'exemple, on cherche à obtenir une transmission lumineuse de 78,5 % et une résistance par carré la plus faible possible 2,3 Ω/□.

[0134] [Tableaux7]

	g	s	TL	a*T	b*T	RL 1	a*	b*	RL2	a*	b*	Rsq	Ug
V Ref .3	54,1	1,45	78,5	-2,9	3,5	14,1	1,6	-7,8	13,2	3,0	-7,9	2,13	1,09
VI.3	53,6	1,46	78,5	-2,8	3,5	14,5	1,6	-7,4	13,5	3,0	-7,8	1,82	1,10

[0135] Le vitrage de l'invention VI.3a présente un facteur solaire plus faible (-0.5%) et une résistance par carré plus faible (1,82 vs. 2.13Ω/□) pour un même niveau de transmission lumineuse.

Des résultats équivalents ont été obtenus avec les empilements 3b et 3c comprenant respectivement :

- une couche haut indice à base de nitrure de silicium et de zirconium dans le revêtement diélectrique supérieure (3b),
- une couche à base d'oxyde de zinc et d'étain dans le revêtement diélectrique supérieure (3c).

Pour ces exemples selon l'invention subissant un traitement de type trempe, on observe :

- une diminution de la résistivité,
- une amélioration de la résistance aux rayures avec :
- des rayures moins visibles,
- si présentes, une absence de corrosion à chaud des rayures existantes.

[0136] Les exemples concernant le mode de réalisation dans lequel la couche de TiO_x est au contact d'une couche d'oxyde de zinc et d'étain montrent que la combinaison de l'invention permet :

- [0137] - de ne pas augmenter l'absorption après traitement thermique,
- d'obtenir un gain en résistance carré,
 - d'obtenir une bonne résistance à la corrosion et l'absence de flou,
 - d'obtenir une bonne résistance au test à la brosse après traitement thermique.

Grace à la solution de l'invention combinant une fine couche sous oxydée et une couche plus épaisse oxydée, on limite l'absorption et donc on contribue à l'obtention de transmission lumineuse élevée.

Revendications

- [Revendication 1] Vitrage multiple comprenant au moins deux substrats séparés par au moins une lame de gaz intercalaire, le substrat constituant la paroi extérieure du vitrage comprend sur sa face tournée vers l'intérieur un empilement de couches comprenant une couche métallique fonctionnelle à base d'argent et au moins deux revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que la couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques, caractérisé en ce que le revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche fonctionnelle comprend :
- une couche à base d'oxyde de titane située au-dessus et au contact de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent ayant une épaisseur supérieure ou à égale à 5 nm et inférieure ou égale à 30 nm, et
 - au moins une couche comprenant du silicium et/ou de l'aluminium, le vitrage présente une transmission lumineuse supérieure à 70%.
- [Revendication 2] Vitrage selon la revendication précédente caractérisé en ce que la couche à base d'oxyde de titane est déposée à partir d'une cible céramique, notamment sous stœchiométrique.
- [Revendication 3] Vitrage selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche à base d'oxyde de titane a une épaisseur d'au moins 10 nm.
- [Revendication 4] Vitrage selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche fonctionnelle comprend une couche comprenant du silicium choisie parmi les couches de nitrure de silicium.
- [Revendication 5] Vitrage selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche comprenant du silicium et/ou de l'aluminium a une épaisseur supérieure à 5 nm.
- [Revendication 6] 6. Vitrage selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche fonctionnelle comprend en outre une couche à base d'oxyde de zinc et d'étain comprenant au moins 10 % en masse d'étain par rapport à la masse totale de zinc et d'étain, située au-dessus et au contact de la couche à base d'oxyde de titane.

- [Revendication 7] Vitrage selon la revendication précédente caractérisé en ce que la couche à base d'oxyde de zinc et d'étain présente une épaisseur :
- supérieure à 5 nm,
 - inférieure à 40 nm.
- [Revendication 8] Vitrage selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le revêtement diélectrique situé en-dessous de la couche fonctionnelle comprend une couche à base d'oxyde de zinc située au contact de la couche fonctionnelle.
- [Revendication 9] Vitrage selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le revêtement diélectrique situé en-dessous de la couche fonctionnelle comprend une couche d'indice de réfraction à 550 supérieur à 2,20.
- [Revendication 10] Vitrage selon la revendication précédente caractérisé en ce que la couche d'indice de réfraction supérieur à 2,20 est choisie parmi les couches à base d'oxyde de titane et les couche à base de nitrure de silicium et de zirconium.
- [Revendication 11] Vitrage selon la revendication 9 ou 10 caractérisé en ce que l'épaisseur de toutes les couches d'indice de réfraction supérieur à 2,20 dans le revêtement diélectrique situé en-dessous de la couche fonctionnelle est supérieure à 10 nm.
- [Revendication 12] Vitrage selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente une transmission lumineuse supérieure à 75 %, supérieure à 76 % ou supérieure à 78 %.
- [Revendication 13] Vitrage selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente une valeur U_g inférieure à 1,15 W/m².K inférieure à 1,10 W/m².K ou inférieure à 1,00 W/m².K.
- [Revendication 14] Vitrage selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement comprend une seule couche métallique fonctionnelle à base d'argent.
- [Revendication 15] 15. Vitrage selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce l'empilement a été soumis à un recuit thermique rapide.
- [Revendication 16] 16. Vitrage selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce l'empilement et le substrat ont été soumis à un traitement thermique à une température élevée supérieure à 500 °C tel qu'une trempe, un recuit ou un bombage.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

WO 2006/122900 A1 (GLAVERBEL [BE]; ROQUINY
PHILIPPE [BE]; HECQ ANDRE [BE])
23 novembre 2006 (2006-11-23)

WO 2009/115595 A1 (AGC FLAT GLASS EUROPE
SA [BE]; DI STEFANO GAETAN [BE])
24 septembre 2009 (2009-09-24)

EP 1 010 677 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE
[FR]) 21 juin 2000 (2000-06-21)

EP 0 995 724 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE
[FR]) 26 avril 2000 (2000-04-26)

WO 2012/115111 A1 (ASAHI GLASS CO LTD
[JP]; SUZUKI SUSUMU [JP] ET AL.)
30 août 2012 (2012-08-30)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT