

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
06 août 2020 (06.08.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/157424 A1

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

SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2020/050125

(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), eurasién (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).

(22) Date de dépôt international :
28 janvier 2020 (28.01.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1900796 29 janvier 2019 (29.01.2019) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]
; 12 place de l'Iris, Tour Saint-Gobain, 92400 Courbevoie (FR).

Publiée:

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

(72) Inventeurs : MAILLAUD, Laurent ; 101, Rue du 8 mai 1986, 91300 MASSY (FR). DEVYS, Lucie ; 20, Quai de la Marne, 75019 PARIS (FR). MIMOUN, Emmanuel ; 88, Rue du Château, 92100 BOULOGNE-BILLANCOURT (FR).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING A SUBSTRATE COATED WITH A FUNCTIONAL LAYER

(54) Titre : PROCEDE D'OBTENTION D'UN SUBSTRAT REVETU D'UNE COUCHE FONCTIONNELLE

(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining a material comprising a substrate having one of its faces coated with a functional layer, said method comprising: - a step of depositing the functional layer; then - a step of depositing an absorbent sacrificial layer onto said functional layer; then - a step of heat treating by means of radiation having a treatment wavelength between 200 and 2500 nm, said absorbent sacrificial layer being in contact with the air during this heat treatment step, characterised in that the absorbent sacrificial layer is a layer based on carbon particles and in that the absorbent sacrificial layer is deposited from a suspension comprising carbon particles and an anionic dispersing agent, said dispersing agent comprising an aryl group and a polyethoxylated chain.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat revêtu sur une de ses faces d'une couche fonctionnelle, ledit procédé comprenant : - une étape de dépôt de la couche fonctionnelle, puis - une étape de dépôt d'une couche sacrificielle absorbante sur ladite une couche fonctionnelle, puis - une étape de traitement thermique au moyen d'un rayonnement possédant une longueur d'onde de traitement comprise entre 200 et 2500 nm, ladite couche sacrificielle absorbante étant au contact de l'air durant cette étape de traitement thermique, caractérisé en ce que la couche sacrificielle absorbante est une couche à base de particules de carbone et que la couche sacrificielle absorbante est déposée à partir d'une suspension comprenant des particules de carbone et un agent dispersant anionique, ledit agent dispersant comprenant un groupement aryle et une chaîne polyéthoxylée.



WO 2020/157424 A1

DESCRIPTION**TITRE : PROCEDE D'OBTENTION D'UN SUBSTRAT REVETU
D'UNE COUCHE FONCTIONNELLE**

5 L'invention se rapporte à l'obtention de substrats revêtus d'au moins une couche fonctionnelle.

Certaines couches fonctionnelles nécessitent des traitements thermiques, soit pour améliorer leurs propriétés, soit même pour leur conférer leur

10 fonctionnalité. On peut citer à titres d'exemples les couches fonctionnelles bas-émissives à base d'argent ou d'oxydes transparents conducteurs (TCO) dont l'émissivité et la résistivité électrique sont abaissées suite à des traitements thermiques. Des couches photocatalytiques à

15 base d'oxyde de titane sont également plus actives après traitement thermique, car ce dernier favorise la croissance cristalline. Des traitements thermiques permettent également de créer de la porosité dans des couches à base de silice pour abaisser leur facteur de réflexion

20 lumineuse.

On connaît de la demande WO 2010/139908 une méthode de traitement thermique au moyen d'un rayonnement, notamment un rayonnement laser infrarouge focalisé sur la couche. Un tel traitement permet de chauffer très

25 rapidement la couche sans échauffer le substrat de manière significative. Typiquement, la température en tout point de la face du substrat opposée à celle portant la couche ne dépasse pas 150°C, voire 100°C durant le traitement. D'autres types de rayonnement, comme celui issu de lampes

30 flash sont également utilisables dans le même but.

Certaines couches absorbent toutefois très peu le rayonnement infrarouge, de sorte que la majeure partie de l'énergie du rayonnement traverse le matériau sans

l'échauffer de manière significative. Les procédés connus ne peuvent alors être utilisés.

La demande WO 2015/185848 décrit un procédé dans lequel une couche sacrificielle absorbante soluble ou
5 dispersible dans des solvants aqueux ou alcooliques, utilisée pour absorber le rayonnement lumineux et infrarouge et le restituer sous forme de chaleur aux couches sous-jacentes, est éliminée par lavage après traitement thermique. La couche sacrificielle est une
10 couche de zinc ou de magnésium métallique qui s'oxyde lors du traitement thermique, ou une couche organique contenant des colorants ou pigments.

La présente invention propose d'améliorer encore ce procédé par l'utilisation d'une couche sacrificielle
15 absorbante à base de particules de carbone. L'utilisation d'une telle couche absorbante s'est en effet avérée bien plus efficace, tant du point de vue de la capacité d'absorption de la couche que de la facilité de mise en œuvre du procédé, tant du point de vue du dépôt de cette
20 couche que de son élimination.

La présente invention a donc pour objet un procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat revêtu sur une de ses faces d'une couche fonctionnelle, ledit procédé comprenant :

25 - une étape de dépôt de la couche fonctionnelle, puis
- une étape de dépôt d'une couche sacrificielle absorbante sur ladite une couche fonctionnelle, puis
- une étape de traitement thermique au moyen d'un rayonnement, ledit rayonnement possédant au moins une
30 longueur d'onde de traitement comprise entre 200 et 2500 nm, ladite couche sacrificielle absorbante étant au contact de l'air durant cette étape de traitement thermique caractérisé en ce que la couche sacrificielle absorbante est une couche à base de particules de carbone et que la

couche sacrificielle absorbante est déposée à partir d'une suspension comprenant des particules de carbone et un agent dispersant anionique, ledit agent dispersant comprenant un groupement aryle et une chaîne polyéthoxylée.

- 5 Un autre objet de l'invention est un matériau comprenant un substrat revêtu sur au moins une de ses faces d'un revêtement comprenant une couche fonctionnelle et une couche sacrificielle absorbante située au-dessus de la
- 10 couche fonctionnelle caractérisé en ce que la couche sacrificielle absorbante est une couche à base de particules de carbone et comprend un agent dispersant anionique, ledit agent dispersant comprenant un groupement aryle et une chaîne polyéthoxylée. Ce matériau correspond à un matériau intermédiaire du procédé selon l'invention, la
- 15 couche sacrificielle absorbante étant généralement éliminée à l'issue du traitement thermique.

Toutes les caractéristiques ou tous les modes de réalisation décrits ci-après s'appliquent aussi bien au procédé qu'au matériau selon l'invention.

- 20 On entend par couche sacrificielle absorbante (ou couche absorbante) à base de particules de carbone, une couche comprenant de préférence au moins 30% en poids, voire au moins 40%, au moins 50%, ou même au moins 60% en poids, et jusqu'à 90% en poids, voire jusqu'à 80%, ou même
- 25 jusqu'à 70% en poids de particules de carbone.

- Les particules de carbone peuvent être choisies parmi les particules de noir de carbone, de graphite, de graphène, de nanotubes de carbone, ou les mélanges de ceux-ci. Les particules de noir de carbone sont cependant
- 30 préférées notamment pour des raisons économiques. Les particules de carbone présentent typiquement une taille moyenne de 50 nm, voire 100 nm à 1500 nm, voire 1200 nm, 1000 nm ou même 800 nm. La taille des particules est déterminée par diffusion dynamique de la lumière.

Du fait de sa teneur élevée en particules de carbone, et des propriétés d'absorption de celles-ci, la couche absorbante absorbe la quasi-totalité du rayonnement utilisé lors de l'étape de traitement thermique. Elle

5 absorbe typiquement au moins 80%, de préférence au moins 85%, voire au moins 90% du rayonnement utilisé lors du traitement thermique. L'absorption est définie comme étant égale à la valeur de 100% auxquelles sont soustraites la transmission et la réflexion (spectrale et diffuse) de la

10 couche. Elle peut de manière connue être déduite de mesures réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre muni d'une sphère intégrante. La plus grande partie de l'énergie du rayonnement est ainsi absorbée par la couche absorbante et transférée au revêtement, notamment la couche

15 fonctionnelle, par diffusion thermique. La couche absorbante ne laisse passer qu'une quantité négligeable du rayonnement. Elle transmet typiquement moins de 10%, voire moins de 5% ou même moins de 1% du rayonnement. Le reste du revêtement, notamment la couche fonctionnelle, n'est ainsi

20 directement impacté que par une portion négligeable du rayonnement, ce qui a pour effet de réduire fortement la sensibilité du revêtement aux inhomogénéités de traitement. Sans vouloir être lié à une quelconque théorie, il semble que, par un processus d'absorption-diffusion de l'énergie,

25 la couche absorbante selon l'invention permette une répartition plus homogène de l'énergie au revêtement comparé à aux procédés connus dans lesquels, même en présence de couches absorbantes, une partie non négligeable du rayonnement impacte directement le revêtement. Il en

30 résulte une atténuation, voire une élimination des défauts, notamment optiques, attribués aux inhomogénéités de traitement dues aux variations de puissance du rayonnement et/ou aux irrégularités dans le convoyage du substrat. La meilleure tolérance vis-à-vis des inhomogénéités de

35 traitement obtenue à l'aide du procédé selon l'invention

permet en outre d'abaisser les exigences relatives aux systèmes optiques et/ou aux systèmes de convoyage, et d'en réduire ainsi les coûts d'investissement et de maintenance.

Le substrat est de préférence une feuille de verre, de vitrocéramique, ou d'une matière organique polymérique. Il est de préférence transparent, incolore (il peut s'agir alors d'un verre clair ou extra-clair) ou coloré, par exemple en bleu, vert, gris ou bronze. Le verre est de préférence de type silico-sodo-calciq

10 également être en verre de type borosilicate ou alumino-borosilicate, notamment pour les applications à haute température (portes de four, inserts de cheminée, vitrages anti-feu). Les matières organiques polymériques préférées sont le polycarbonate ou le polyméthacrylate de méthyle ou

15 encore le polyéthylènetéréphtalate (PET). Le substrat présente 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 1 et 8 mm,

20 voire entre 4 et 6 mm. Le substrat peut être plan ou bombé, voire flexible.

Le substrat de verre est de préférence du type flotté, c'est-à-dire susceptible d'avoir été obtenu par un procédé consistant à déverser le verre fondu sur un bain

25 d'étain en fusion (bain « float »). Dans ce cas, la couche à traiter peut aussi bien être déposée sur la face « étain » que sur la face « atmosphère » du substrat. On entend par faces « atmosphère » et « étain », les faces du substrat ayant été respectivement en contact avec

30 l'atmosphère régnant dans le bain float et en contact avec l'étain fondu. La face étain contient une faible quantité superficielle d'étain ayant diffusé dans la structure du verre. Le substrat de verre peut également être obtenu par

laminage entre deux rouleaux, technique permettant en particulier d'imprimer des motifs à la surface du verre.

On entend par verre clair un verre silico-sodo-calci-
calci- obtenu par flottage, non revêtu de couches, et
5 présentant une transmission lumineuse de l'ordre de 90%,
une réflexion lumineuse de l'ordre de 8% et une
transmission énergétique de l'ordre de 83% pour une
épaisseur de 4 mm. Les transmissions et réflexions
lumineuses et énergétiques sont telles que définies par la
10 norme NF EN 410. Des verres clairs typiques sont par
exemple commercialisés sous la dénomination SGG Planilux
par la société Saint-Gobain Glass France ou sous la
dénomination Planibel Clair par la société AGC Flat Glass
Europe. Ces substrats sont classiquement employés pour la
15 fabrication de vitrages bas-émissifs.

La couche fonctionnelle, ainsi qu'éventuellement
l'ensemble des couches déposées sur ou sous celle-ci, sont
typiquement des couches minces, au sens où leur épaisseur
est généralement de 0,5 nm à 10 μm , plus généralement de
20 1 nm à 1 μm . Par « épaisseur » on entend l'épaisseur
physique dans l'ensemble du présent texte.

La couche fonctionnelle et la couche absorbante sont
de préférence déposées sur au moins 90% de la surface du
substrat. Dans certains modes de réalisation, la couche
25 absorbante peut cependant être déposée sur une partie
seulement de la surface du substrat, notamment sur une
région périphérique, sur une région centrale, ou encore de
façon à créer un motif, par exemple un motif périodique ou
un logo.

30 Dans la présente demande, les termes « sous » ou «
au-dessous » et « sur » ou « au-dessus », associés à la
position d'une première couche par rapport à une deuxième
couche, signifient que la première couche est plus proche,
respectivement plus éloignée, du substrat que la deuxième

couche. Ces termes n'excluent cependant pas la présence d'autres couches entre lesdites première et deuxième couches. Au contraire, une première couche « en contact direct » avec une deuxième couche signifie qu'aucune autre
5 couche n'est disposée entre celles-ci. Il en va de même pour les expressions « directement sur » ou « directement au-dessus » et « directement sous » ou « directement au-dessous ». Ainsi, il est entendu que, sauf s'il est indiqué autrement, d'autres couche peuvent être intercalées entre
10 chacune des couches de l'empilement.

Dans l'ensemble du texte, hormis pour la couche absorbante, on entend par « à base de » le fait qu'une couche comprenne généralement au moins 50% en poids de l'élément considéré (métal, oxyde etc...), de préférence au
15 moins 60% et même 70% ou 80%, voire 90%, 95% ou 99% en poids de cet élément. Dans certains cas, la couche est constituée de cet élément, sauf impuretés.

La couche fonctionnelle apporte de préférence au substrat revêtu au moins une fonctionnalité choisie parmi
20 une faible émissivité, une faible résistivité électrique, un effet antireflet, une fonction autonettoyante ou de facilité de nettoyage.

De préférence la couche fonctionnelle est choisie parmi les couches à base d'un métal, notamment l'argent,
25 les couches à base d'oxyde de titane, les couches à base de silice ou les couches à base d'un oxyde transparent électro-conducteur.

La couche fonctionnelle peut être la seule couche déposée sur le substrat (en plus de la couche absorbante).
30 Alternativement, la couche fonctionnelle peut être comprise dans un empilement de couches minces. On qualifie de « revêtement » l'ensemble comprenant la(les) couche(s) fonctionnelle(s), la couche absorbante, ainsi que le cas échéant toute autre couche déposée sur la même face du

substrat. Le revêtement peut comprendre une pluralité de couches fonctionnelles, notamment deux, trois, ou quatre couches fonctionnelles.

L'épaisseur de la ou de chaque couche fonctionnelle
5 est typiquement comprise entre 1 nm et 5 μ m, notamment entre 2 nm et 2 μ m, plus particulièrement entre 10 nm et 1 μ m.

Selon un mode de réalisation préféré, la couche fonctionnelle est à base d'un métal, typiquement l'argent,
10 ou encore l'or, le molybdène ou le niobium. La couche fonctionnelle est de préférence constituée de ce métal. De tels métaux possèdent des propriétés de faible émissivité et de faible résistivité électrique, si bien que les substrats revêtus peuvent servir à la fabrication de
15 vitrages à isolation thermique renforcée, de vitrages chauffants ou encore d'électrodes. L'épaisseur de la couche fonctionnelle est alors de préférence comprise dans un domaine allant de 2 à 20 nm.

Dans ce mode de réalisation, le revêtement comprend
20 au moins une couche fonctionnelle métallique, par exemple une, deux ou trois couches fonctionnelles, chacune étant généralement disposée entre au moins deux couches diélectriques, typiquement des couches d'oxyde, de nitrure ou d'oxynitrure, par exemple des couches de nitrure de
25 silicium, d'oxyde de zinc et/ou d'étain, d'oxyde de titane etc... Ce type de revêtement est de préférence entièrement déposé par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique (procédé magnétron) - à l'exception de la couche absorbante.

30 Selon un autre mode de réalisation préféré, la couche fonctionnelle est une couche à base d'oxyde de titane, notamment une couche constituée ou essentiellement constituée d'oxyde de titane.

Les couches minces à base d'oxyde de titane ont la particularité d'être autonettoyantes, en facilitant la dégradation des composés organiques sous l'action de rayonnements ultraviolets (phénomène de photocatalyse) et
5 l'élimination des salissures minérales (poussières) sous l'action d'un ruissellement d'eau. Le dioxyde de titane cristallisé sous la forme anatase est bien plus efficace en termes de dégradation des composés organiques que le
10 dioxyde de titane amorphe ou cristallisé sous la forme rutile ou brookite. L'oxyde de titane peut éventuellement être dopé par un ion métallique, par exemple un ion d'un métal de transition, ou par des atomes d'azote, de carbone, de fluor... L'oxyde de titane peut également être sous-
stœchiométrique ou sur-stœchiométrique en oxygène (TiO_2 ou
15 TiO_x).

La couche à base d'oxyde de titane est préférentiellement déposée par pulvérisation cathodique magnétron. Cette technique ne permet toutefois pas
d'obtenir des couches très actives, car l'oxyde de titane
20 qu'elles contiennent est peu voire pas cristallisé. Le traitement thermique est alors nécessaire pour conférer des propriétés autonettoyantes appréciables. Afin d'améliorer ces propriétés, il est préférable, en particulier lorsque
substrat est destinée à subir un traitement thermique
25 prolongé, par exemple un traitement de trempe ou de bombage, d'insérer entre le substrat et la couche en oxyde de titane au moins une couche barrière à la migration des alcalins, notamment choisie parmi les couches à base de silice, d'oxycarbure de silicium, d'alumine, de nitrure de
30 silicium.

Selon un autre mode de réalisation préféré, la couche fonctionnelle est une couche à base d'un oxyde transparent électro-conducteur. L'oxyde transparent électro-conducteur est de préférence choisi parmi les

couches d'oxyde d'étain et d'indium (ITO), les couches d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ou au gallium et les couches d'oxyde d'étain dopé au fluor ou à l'antimoine.

Ce type de couches confère des propriétés de
5 conduction électrique mais aussi de faible émissivité, permettant au matériau d'être employé dans la fabrication de vitrages isolants, de vitrages anticondensation, ou d'électrodes, par exemple pour cellules photovoltaïques, pour écrans de visualisation ou pour dispositifs
10 d'éclairage.

Selon encore un autre mode de réalisation préféré, la couche fonctionnelle est une couche à base de silice. Ce type de couches absorbe peu dans le domaine de longueurs d'onde considéré, en particulier dans le proche infrarouge,
15 si bien qu'en l'absence de couche absorbante le traitement thermique est inefficace.

La couche à base de silice est de préférence, après traitement thermique, essentiellement constituée voire constituée de silice. La couche à base de silice est
20 avantageusement antireflets, au sens où le facteur de réflexion lumineuse côté couche est d'au plus 6%, notamment 5% après traitement thermique, lorsque la couche est déposée sur une seule face d'un substrat de verre (la valeur tient donc compte de la réflexion de la face opposée
25 non revêtue, qui est d'environ 4%).

Selon une première variante, la couche à base de silice comprend avant traitement thermique du silicium, de l'oxygène, du carbone et éventuellement de l'hydrogène, ces deux derniers éléments étant au moins partiellement
30 éliminés lors du traitement thermique de manière à obtenir une couche poreuse essentiellement constituée de silice. Cette couche est préférentiellement déposée par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible en silicium ou en silice ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté

par plasma en utilisant comme précurseur de silicium un composé organométallique tel que par exemple l'hexamethyldisiloxane.

Selon une deuxième variante, la couche à base de
5 silice comprend avant traitement thermique une matrice de silice et des agents porogènes, ces derniers étant éliminés lors du traitement thermique de manière à obtenir une couche poreuse essentiellement constituée de silice. Les agents porogènes sont de préférence organiques, notamment
10 polymériques, par exemple en polyméthacrylate de méthyle, leur taille moyenne étant de préférence comprise dans un domaine allant de 20 à 200 nm. Cette couche est préférentiellement déposée par un procédé du type sol-gel.

La couche fonctionnelle peut être obtenue par tout
15 type de procédé de dépôt de couche mince. Il peut par exemple s'agir de procédés de type sol-gel, pyrolyse (liquide ou solide), dépôt chimique en phase vapeur (CVD), notamment assisté par plasma (APCVD), éventuellement sous pression atmosphérique (APPECVD), évaporation,
20 pulvérisation cathodique, notamment assistée par un champ magnétique (procédé magnétron). Dans ce dernier procédé, un plasma est créé sous un vide poussé au voisinage d'une cible comprenant les éléments chimiques à déposer. Les espèces actives du plasma, en bombardant la cible,
25 arrachent lesdits éléments, qui se déposent sur le substrat en formant la couche mince désirée. Ce procédé est dit « réactif » lorsque la couche est constituée d'un matériau résultant d'une réaction chimique entre les éléments arrachés de la cible et le gaz contenu dans le plasma.
30 L'avantage majeur de ce procédé réside dans la possibilité de déposer sur une même ligne un empilement très complexe de couches en faisant successivement défiler le substrat sous différentes cibles, ce généralement dans un seul et même dispositif. Il est ainsi possible d'obtenir de cette

manière l'empilement complet, à l'exception de la couche absorbante.

La couche sacrificielle absorbante est déposée à partir d'une suspension de particules de carbone dans un solvant (typiquement l'eau, un alcool ou un mélange eau-alcool). Il s'agit avantageusement d'une suspension aqueuse. La suspension peut être déposée sur le substrat revêtu par toute méthode conventionnelle de dépôt en phase liquide telle qu'un dépôt par pulvérisation (*spray coating*), par aspersion (*flow coating*), par rideau (*curtain coating*) ou par enduction au rouleau (*roller coating*). Elle peut également être déposée par des méthodes d'impression telles que l'impression à jet d'encre, la flexographie ou la sérigraphie, notamment pour l'obtention de motifs. Le dépôt est ensuite séché pour obtenir une couche absorbante ayant typiquement une épaisseur de 0,5 à 5 µm, de préférence de 0,7 à 4 µm, voire de 0,8 à 3 µm. Une couche trop épaisse ne permettra pas en effet une diffusion optimale de l'énergie absorbée par la couche absorbante vers le revêtement, et notamment la couche fonctionnelle, affectant ainsi l'efficacité du traitement thermique.

La suspension comprend typiquement 0,5 à 10%, de préférence de 1 à 5%, en poids de particules de carbone.

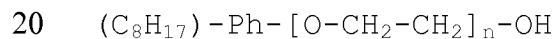
Afin d'améliorer à la fois une dispersion homogène des particules de carbone dans la suspension mais aussi une bonne stabilité du revêtement humide au cours du séchage, la suspension comprend un agent dispersant anionique. L'agent de dispersion comprend un groupement aryle et une chaîne polyéthoxylée. Des exemples d'agents dispersants particulièrement bien adaptés pour obtenir à la fois une suspension homogène et une bonne stabilité du revêtement humide comprennent les alkylarylpolyéthoxyalcools, notamment de formule :

$$\text{R-Ar-[O-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-OH}$$

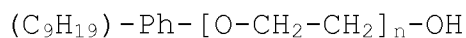
dans laquelle :

- R est un akyle linéaire ou ramifié en C5-C12, de préférence en C6-C10, tel que 1,1-diméthylpropyle, 2,2-diméthylpropyle, 3,3-tétraméthylbutyle, 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, *n*-pentyle, 2,4-diméthylpentyle, 4,4-diméthylpentyle, 2,3,4-triméthylpentyle, 2,2,4,4-tétraméthylpentyle, *n*-hexyle, 2,4-diméthylhexyle, 5,5-diméthylhexyle, 1,3,5-triméthylhexyle, 2,4,5-triméthylhexyle, 3,3,5,5-tétraméthylhexyle, 1,2,3,4,5-pentaméthylhexyle, 1,1,3,3,5,5-hexaméthylhexyle, *n*-heptyle, 4,6-diméthyleheptyle, 6,6-diméthyleheptyle, 1,3,5-triméthyleheptyle, 2,4,6-triméthylheptyle, 1,3,5,6-tétraméthylheptyle, 4,4,6,6-hexaméthylheptyle, *n*-octyle, *n*-nonyle, *n*-décyle, *n*-undécyle, *n*-dodécyle ;
- Ar est un aryle, de préférence un phényle ;
- n est un entier compris entre 5 et 40, de préférence entre 7 et 20, plus préférentiellement entre 9 et 10.

De préférence, l'agent de dispersion est un octylphényléthoxyalcool de formule



ou un nonylphényléthoxyalcool de formule



dans lesquelles n est un entier compris entre 5 et 40, notamment 7 et 20, ou même 9 et 10.

- 25 Une suspension aqueuse de particules de carbone comprenant de tels agents de dispersion permet, grâce à la fois à la bonne dispersion des particules et la bonne stabilité du revêtement humide au cours du séchage, d'assurer un dépôt régulier des particules de carbone à
- 30 l'aide de techniques usuelles adaptées à une industrialisation. Cela contribue de façon importante à l'obtention d'un traitement homogène de la couche fonctionnelle.

La suspension comprend typiquement 0,1 à 6%, de préférence de 0,5 à 3%, en poids d'agent de dispersion.

Dans un mode de réalisation, la suspension peut également comprendre un agent d'adhésion. L'utilisation
5 d'un agent d'adhésion en faible quantité peut être avantageuse pour améliorer la durabilité de la couche sacrificielle absorbante, par exemple lorsque le procédé met en œuvre des opérations de manutention du substrat revêtu avant l'étape de traitement thermique. La suspension
10 peut comprendre jusqu'à 2%, de préférence 0.1 à 1%, en poids d'agent d'adhésion. L'agent d'adhésion est typiquement un polymère soluble ou dispersable dans l'eau. Il peut être notamment choisi parmi les alcool polyvinylique (PVA), polyvinylpyrrolidone (PVP),
15 polyéthylène glycol, polyacrylamide, éthers de cellulose, gélatine, dextrine, caséine, dextrans et pullulane.

Ainsi la couche sacrificielle absorbante peut comprendre, voire être essentiellement constituée de (c'est-à-dire à au moins 95%, voire au moins 98%, ou même
20 au moins 99% en poids) : 50 à 90%, de préférence 55 à 70%, en poids de particules de carbone ; 10 à 50%, de préférence 30 à 45%, en poids d'agent de dispersion ; et 0 à 20 %, de préférence 1 à 10%, en poids d'agent d'adhésion.

Dans un autre mode de réalisation particulier, la
25 suspension est constituée essentiellement (c'est-à-dire à au moins 90% en poids, voire au moins 95% en poids ou même au moins 99% en poids) du solvant, des particules de carbone et de l'agent de dispersion. Plus particulièrement, la suspension ne comprend avantageusement
30 pas d'agent d'adhésion. La couche sacrificielle absorbante est dans ce cas constituée essentiellement (c'est-à-dire à au moins 95%, voire 98% ou même 99% en poids) de particules de noir de carbone (typiquement de 50 à 90%, de préférence de 55 à 70% en poids) et d'agent dispersant (typiquement de

10 à 50%, de préférence de 30 à 45% en poids), et ne comprend notamment pas d'agent d'adhésion. La couche sacrificielle peut être très facilement éliminée après traitement par lavage à l'eau ou essuyage.

- 5 Quel que soit le mode de réalisation, la dispersion peut comprendre jusqu'à 20%, de préférence 3 à 13%, en poids de matière sèche. Des teneurs supérieures en matière sèche peuvent en effet nécessiter des techniques spécifiques difficilement industrialisable pour pouvoir
10 obtenir une couche absorbante homogène suffisamment fine.

- La couche absorbante est en contact avec une atmosphère oxydante, généralement l'air, durant l'étape de traitement thermique selon l'invention. En d'autres termes, la couche absorbante constitue la dernière couche du
15 revêtement. En particulier, dans le cas de pluralité de couches fonctionnelles, la couche absorbante est située au-dessus de la couche fonctionnelle la plus éloignée du substrat.

- Lors du traitement thermique selon l'invention, le rayonnement est en grande partie absorbé par la couche
20 absorbante et l'énergie absorbée est restituée par diffusion au reste du revêtement permettant ainsi le recuit de celui-ci sans impact direct significatif du revêtement, notamment de la couche fonctionnelle, par le rayonnement.

- 25 Lors du traitement thermique, le rayonnement est de préférence choisi parmi un rayonnement laser, un rayonnement issu d'au moins une lampe infra-rouge, ou un rayonnement issu d'au moins une lampe flash.

- 30 Selon un premier mode de réalisation préféré, le rayonnement est issu d'au moins une lampe flash.

De telles lampes se présentent généralement sous la forme de tubes en verre ou en quartz scellés et remplis d'un gaz rare, munis d'électrodes à leurs extrémités. Sous

- l'effet d'une impulsion électrique de courte durée, obtenue par décharge d'un condensateur, le gaz s'ionise et produit une lumière incohérente particulièrement intense. Le spectre d'émission comporte généralement au moins deux
- 5 raies d'émission ; il s'agit de préférence d'un spectre continu présentant un maximum d'émission dans le proche ultraviolet et s'étendant jusqu'au proche infrarouge. Dans ce cas, le traitement thermique met en œuvre un continuum de longueurs d'onde de traitement.
- 10 La lampe est de préférence une lampe au xénon. Elle peut également être une lampe à l'argon, à l'hélium ou au krypton. Le spectre d'émission comprend de préférence plusieurs raies, notamment à des longueurs d'onde allant de 160 à 1000 nm.
- 15 La durée du flash est de préférence comprise dans un domaine allant de 0,05 à 20 millisecondes, notamment de 0,1 à 5 millisecondes. Le taux de répétition est de préférence compris dans un domaine allant de 0,1 à 5 Hz, notamment de 0,2 à 2 Hz.
- 20 Le rayonnement peut être issu de plusieurs lampes disposées côte à côte, par exemple 5 à 20 lampes, ou encore 8 à 15 lampes, de manière à traiter simultanément une zone plus large. Toutes les lampes peuvent dans ce cas émettre des flashes de manière simultanée.
- 25 La ou chaque lampe est de préférence disposée transversalement aux plus grands côtés du substrat. La ou chaque lampe possède une longueur de préférence d'au moins 1 m notamment 2 m et même 3 m de manière à pouvoir traiter des substrats de grande taille. L'utilisation d'une couche
- 30 absorbante selon l'invention permet néanmoins d'utiliser des modules de plus faibles longueurs combinés entre eux pour atteindre la longueur souhaitée sans toutefois affecter l'homogénéité du traitement généralement induit

par les zones de recouvrement entre les zones d'irradiation de chaque module.

Le condensateur est typiquement chargé à une tension de 500 V à 500 kV. La densité de courant est de préférence d'au moins 4000 A/cm². La densité d'énergie totale émise par les lampes flash, rapportée à la surface du revêtement, est de préférence comprise entre 1 et 100 J/cm², notamment entre 1 et 30 J/cm², voire entre 5 et 20 J/cm².

Selon un deuxième mode de réalisation préféré, le rayonnement est un rayonnement laser, notamment un rayonnement laser sous la forme d'au moins une ligne laser, de préférence focalisé sur la couche absorbante.

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 fibrés, notamment des lasers à fibre, à diodes ou encore à 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. L'encombrement des lasers fibrés est encore plus réduit, et la puissance linéique obtenue peut être encore plus élevée, pour un coût toutefois plus important. On entend par lasers fibrés des lasers dans lesquels le lieu de génération de la lumière laser est déporté spatialement par rapport à son lieu de délivrance, la lumière laser étant délivrée au moyen d'au moins une fibre optique. Dans le cas d'un laser à disque, la lumière laser est générée dans une cavité résonnante dans laquelle se trouve le milieu émetteur qui se présente sous la forme d'un disque, par exemple un disque mince (d'environ 0,1 mm d'épaisseur) en Yb:YAG. La lumière ainsi générée est couplée dans au moins une fibre optique dirigée vers le lieu de traitement. Le laser peut également être à

fibre, au sens où le milieu d'amplification est lui-même une fibre optique. Les lasers à fibre ou à disque sont de préférence pompés optiquement à l'aide de diodes laser. Le rayonnement issu des sources laser est de préférence
5 continu. Il peut alternativement être pulsé.

La longueur d'onde du rayonnement laser, donc la longueur d'onde de traitement, est de préférence comprise dans un domaine allant de 200 à 2500 nm, de préférence 500 à 1300 nm, notamment de 800 à 1100 nm. Des diodes laser de
10 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. Dans le cas d'un laser à disque, la longueur d'onde de traitement est par exemple de 1030 nm (longueur d'onde d'émission pour
15 un laser Yb :YAG). Pour un laser à fibre, la longueur d'onde de traitement est typiquement de 1070 nm.

Le nombre de lignes laser et leur disposition sont avantageusement choisis pour que la totalité de la largeur du substrat soit traitée.

20 Plusieurs lignes disjointes peuvent être employées, par exemple disposées en quinconce ou en vol d'oiseau. En général, les lignes laser sont cependant combinées de sorte à former une seule ligne laser. Dans le cas de substrats de faible largeur, cette ligne laser peut être générée par un
25 seul module laser. Pour des substrats de grande largeur en revanche, par exemple supérieure à 1 m, voire 2 m et même 3 m, la ligne laser résulte avantageusement de la combinaison d'une pluralité de lignes laser élémentaires générées chacune par des modules laser indépendants. La
30 longueur de ces lignes laser élémentaires va typiquement de 10 à 100 cm, notamment de 30 à 75 cm, voire de 30 à 60 cm. Les lignes élémentaires sont de préférence disposées de manière à se superposer partiellement dans le sens de la longueur et présentent de préférence un décalage dans le

sens de la largeur, ledit décalage étant inférieur à la demi-somme des largeurs de deux lignes élémentaires adjacentes.

On entend par « longueur » de la ligne la plus
5 grande dimension de la ligne, mesurée sur la surface du revêtement dans une première direction, et par « largeur » la dimension selon la seconde direction, perpendiculaire à la première direction. Comme il est d'usage dans le domaine des lasers, la largeur w de la ligne correspond à la
10 distance (selon cette seconde direction) entre l'axe du faisceau (où l'intensité du rayonnement est maximale) et le point où l'intensité du rayonnement est égale à $1/e^2$ fois l'intensité maximale. Si l'axe longitudinal de la ligne laser est nommé x , on peut définir une distribution de
15 largeurs selon cet axe, nommée $w(x)$.

La largeur moyenne de la ou chaque ligne laser est de préférence d'au moins 35 μm , notamment comprise dans un domaine allant de 40 à 100 μm , voire de 40 à 70 μm , ou dans un domaine allant de 110 μm à 30 mm. Dans l'ensemble du
20 présent texte on entend par « moyenne » la moyenne arithmétique. Sur toute la longueur de la ligne, la distribution de largeurs est de préférence étroite afin de limiter autant que faire se peut toute hétérogénéité de traitement. Ainsi, la différence entre la largeur la plus
25 grande et la largeur la plus petite vaut de préférence au plus 10% de la valeur de la largeur moyenne. Ce chiffre est de préférence d'au plus 5% et même 3%. Dans certains modes de réalisation cette différence peut être supérieure à 10%, par exemple de 11 à 20%.

30 La puissance linéique de la ligne laser est de préférence d'au moins 50 W/cm, avantageusement 100 ou 150 W/cm, notamment 200 W/cm, voire 300 W/cm et même 350 W/cm. Elle est même avantageusement d'au moins 400 W/cm, notamment 500 W/cm, voire 600, 800 ou 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 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.

La couche absorbante selon l'invention s'avère adaptée à un traitement laser présente au moins une des caractéristiques 1 à 3 suivantes ou leurs combinaisons, notamment 1+2, 1+3 ou 1+2+3 :

- 1- une largeur moyenne de la ligne de 110 μm à 30 mm ;
- 2- une puissance linéique de 50 à 290 W/cm ;
- 3- différence entre la largeur la plus grande et la largeur la plus petite de 11% à 20% de la valeur de la largeur moyenne.

Selon un troisième mode de réalisation préféré, le rayonnement est un rayonnement issu d'une ou plusieurs lampes infra-rouge. La ou les lampes infra-rouge ont de préférence une puissance de 50 à 150 W/m². Leur spectre d'émission présente typiquement au moins 80% de l'intensité comprise entre 400 et 1500 nm avec un maximum entre 800 et 1000 nm.

Afin de traiter la totalité de la surface du substrat, un déplacement relatif entre la source de rayonnement et ledit substrat est de préférence créé. De préférence, en particulier pour les substrats de grande taille, la ou chaque source de rayonnement (notamment ligne laser ou lampe flash) est fixe, et le substrat est en mouvement, si bien que les vitesses de déplacement relatif

correspondront à la vitesse de défilement du substrat. De préférence, la ou chaque ligne laser est sensiblement perpendiculaire à la direction de déplacement.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de
5 ne chauffer que le revêtement, sans échauffement significatif de la totalité du substrat. Il n'est ainsi plus nécessaire de procéder à un refroidissement lent et contrôlé du substrat avant la découpe ou le stockage. Durant toute l'étape de traitement thermique, la
10 température en tout point de la face du substrat opposée à celle portant la couche fonctionnelle est de préférence d'au plus 150°C, notamment 100°C et même 50°C.

La température maximale subie par chaque point du revêtement lors du traitement thermique est de préférence
15 d'au moins 300°C, notamment 350°C, voire 400°C, et même 500°C ou 600°C, et de préférence inférieure à 800°C, voire inférieure à 700°C. La température maximale est notamment subie au moment où le point du revêtement considéré passe sous la ligne laser ou est irradié par le flash de lampe
20 flash. A un instant donné, seuls les points de la surface du revêtement situés sous la ligne laser ou sous la lampe flash 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
25 selon la direction de défilement) supérieures à 2 mm, notamment 5 mm, y compris en aval de la ligne laser, la température du revêtement est normalement d'au plus 50°C, et même 40°C ou 30°C.

Chaque point du revêtement subit le traitement
30 thermique (ou est porté à la température maximale) pendant une durée 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. Dans le cas d'un traitement au moyen d'une ligne laser, cette durée est fixée à la fois par la largeur de la ligne

laser et par la vitesse de déplacement relatif entre le substrat et la ligne laser. Dans le cas d'un traitement au moyen d'une lampe flash, cette durée correspond à la durée du flash.

- 5 Le substrat peut être mis en mouvement à l'aide de tous moyens mécaniques de convoyage, par exemple à l'aide de bandes, de rouleaux, de plateaux en translation. Le système de convoyage permet de contrôler et réguler la vitesse du déplacement. Si le substrat est en matière
- 10 organique polymérique souple, le déplacement peut être réalisé à l'aide d'un système d'avance de films sous forme d'une succession de rouleaux.

- Toutes les positions relatives du substrat et du laser sont bien entendu possibles, du moment que la surface
- 15 du substrat peut être convenablement irradiée. Le substrat sera le plus généralement disposé de manière horizontale, mais il peut aussi être disposé verticalement, ou selon toute inclinaison possible. Lorsque le substrat est disposé horizontalement, le dispositif de traitement est
- 20 généralement disposé de manière à irradier la face supérieure du substrat. Le dispositif de traitement peut également irradier la face inférieure du substrat. Dans ce cas, il faut que le système de support du substrat, éventuellement le système de convoyage du substrat lorsque
- 25 ce dernier est en mouvement, laisse passer le rayonnement dans la zone à irradier. C'est le cas par exemple lorsque l'on utilise un rayonnement laser et des rouleaux de convoyage : les rouleaux étant disjoints, il est possible de disposer le laser dans une zone située entre deux
- 30 rouleaux successifs.

 La vitesse du mouvement de déplacement relatif entre le substrat et la ou chaque source de rayonnement (notamment la ou chaque ligne laser) est avantageusement d'au moins 2 m/min, notamment 5 m/min et même 6 m/min ou

7 m/min, ou encore 8 m/min et même 9 m/min ou 10 m/min. Celle-ci peut être ajustée en fonction de la nature de la couche fonctionnelle à traiter et de la puissance de la source de rayonnement utilisée.

- 5 Le dispositif de traitement thermique peut être intégré dans une ligne de dépôt de couches, par exemple une ligne de dépôt par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (procédé magnétron), ou une ligne de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), notamment assistée par
- 10 plasma (PECVD), sous vide ou sous pression atmosphérique (APPECVD). La ligne comprend en général des dispositifs de manutention du substrat, une installation de dépôt, des dispositifs de contrôle optique, des dispositifs d'empilage. Les substrats, notamment en verre, défilent,
- 15 par exemple sur des rouleaux convoyeurs, successivement devant chaque dispositif ou chaque installation.

- Le dispositif de traitement thermique est de préférence situé juste après l'installation de dépôt du revêtement, par exemple à la sortie de l'installation de
- 20 dépôt. Le substrat revêtu peut ainsi être traité en ligne après le dépôt du revêtement, à la sortie de l'installation de dépôt et avant les dispositifs de contrôle optique, ou après les dispositifs de contrôle optique et avant les dispositifs d'empilage des substrats.

- 25 Le dispositif de traitement thermique peut aussi être intégré à l'installation de dépôt. Par exemple, le laser ou la lampe flash peut être introduit dans une des chambres d'une installation de dépôt par pulvérisation cathodique, notamment dans une chambre où l'atmosphère est
- 30 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 suffit de prévoir à

cet effet un hublot transparent à la longueur d'onde du rayonnement utilisé, au travers duquel le rayonnement viendrait traiter la couche. Il est ainsi possible de traiter une couche fonctionnelle (par exemple une couche d'argent) avant le dépôt subséquent d'une autre couche dans la même installation.

Que le dispositif de traitement thermique soit en dehors de ou intégré à l'installation de dépôt, ces procédés, dits en ligne ou en continu, sont préférables à un procédé en reprise dans lequel il serait nécessaire d'empiler les substrats de verre entre l'étape de dépôt et le traitement thermique.

Les procédés en reprise peuvent toutefois avoir un intérêt dans les cas où la mise en œuvre du traitement thermique selon l'invention est faite dans un lieu différent de celui où est réalisé le dépôt, par exemple dans un lieu où est réalisée la transformation du verre. Le dispositif de traitement thermique peut donc être intégré à d'autres lignes que la ligne de dépôt de couches. Il peut par exemple être intégré à une ligne de fabrication de vitrages multiples (doubles ou triples vitrages notamment), à une ligne de fabrication de vitrages feuilletés, ou encore à une ligne de fabrication de vitrages bombés et/ou trempés. Les vitrages feuilletés ou bombés ou trempés peuvent être utilisés aussi bien en tant que vitrages bâtiment ou automobile. Dans ces différents cas, le traitement thermique selon l'invention est de préférence réalisé avant la réalisation du vitrage multiple ou feuilleté. Le traitement thermique peut toutefois être mis en œuvre après réalisation du double vitrage ou du vitrage feuilleté.

Le dispositif de traitement thermique est de préférence disposé dans une enceinte close permettant de sécuriser les personnes en évitant tout contact avec le

rayonnement et d'éviter toute pollution, notamment du substrat, des optiques ou de la zone de traitement.

Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape de lavage après l'étape de traitement thermique.

- 5 Cette étape de lavage réalisée à l'aide d'un solvant, typiquement l'eau, permet d'éliminer le résidu de la couche absorbante après traitement thermique. Dans un premier mode de réalisation, le lavage peut intervenir immédiatement après l'étape de traitement thermique. Dans un autre mode
- 10 de réalisation, l'étape de lavage n'est au contraire pas réalisée immédiatement après l'étape de traitement thermique. En effet, il a été remarqué que le résidu de la couche absorbante après traitement thermique semble jouer le rôle de lubrifiant lorsque les substrats traités sont
- 15 empilés entre eux, et peut ainsi servir de substitut à l'utilisation d'un intercalaire entre les substrats traités lors du stockage. Dans ce cas, le procédé selon l'invention ne comprend de préférence pas d'étape de lavage entre l'étape de traitement thermique et un stockage subséquent
- 20 du substrat. L'étape de lavage peut être réalisée juste avant les opérations d'intégration, par exemple dans un vitrage, notamment après stockage et transport éventuel des substrats.

- Dans le cas d'un substrat de verre, le matériau
- 25 obtenu par le procédé selon l'invention peut former ou être intégré à un vitrage, notamment pour le bâtiment ou le transport. Il peut s'agir par exemple d'un vitrage multiple (double, triple...), d'un vitrage monolithique, d'un vitrage bombé, d'un vitrage feuilleté. Dans le cas des couches à
- 30 base d'oxyde de titane autonettoyantes, le matériau peut notamment constituer la première feuille d'un vitrage multiple, la couche fonctionnelle étant positionné en face 1 dudit vitrage. Dans le cas des couches à base d'argent,

la couche fonctionnelle est de préférence positionnée à l'intérieur du vitrage multiple.

Le matériau obtenu par le procédé selon l'invention peut encore être intégré à une cellule photovoltaïque. Dans
5 le cas des couches à base de silice antireflets telles que mentionnées précédemment, le matériau qui en est revêtu peut former la face avant d'une cellule photovoltaïque.

Le matériau obtenu par le procédé selon l'invention peut encore être intégré à un écran de visualisation ou un
10 dispositif d'éclairage ou une cellule photovoltaïque, en tant que substrat muni d'une électrode.

L'invention est illustrée à l'aide des exemples de réalisation non limitatifs qui suivent.

Exemple

15 Des particules de noir de carbone d'un diamètre moyen de 500nm ont été dispersées sous ultrasons pendant 1h dans une solution aqueuse comprenant un agent dispersant. Les agents dispersant utilisés sont les suivant :

Ex1 : TX100 (alkylarylpoloxyéthoxysulfates), 1% en poids
20 Ex2 : DOWFAX 2A1 (alkyldiphényloxydisulfonate), 1% en poids
Ex3 : SDS (laurylsulfate de sodium), 1% en poids

Les suspensions obtenues ont ensuite été déposées sur un substrat de verre Planiclear® revêtu d'un empilement
25 bas émissif constitué des couches successives suivantes :
//TiO₂/ZnO/Ag/Ti/ZnO₂/Si₃N₄

Le dépôt a été effectué à l'aide d'une racle. Après séchage, les couches à base de noir de carbone obtenues présentaient une épaisseur d'environ 1 µm. L'Ex1 correspond
30 à une couche sacrificielle absorbante selon l'invention.

L'homogénéité des suspensions, la stabilité du revêtement humide au cours du séchage et l'homogénéité du dépôt ont été évaluées comme suit :

Homogénéité des suspensions (observée au microscope optique):

- ++ : aucun agrégat de dimension supérieur à 1 μm n'est observé,
- 5 + : des agrégats de dimension comprise entre 1 et 2 μm sont observés,
- : des agrégats de dimension supérieur à 5 μm sont observés
- : des agglomérats d'agrégats sont observés.
- 10 Stabilité du revêtement humide au cours du séchage :
- ++ : le revêtement humide reste stable jusqu'à la fin du séchage,
- + : le revêtement humide se rétracte légèrement depuis les bords,
- 15 - : l'épaisseur du revêtement humide varie localement
- : le revêtement humide démouille fortement et forme des gouttes à la surface du substrat.
- Homogénéité du dépôt :
- ++ : homogène,
- 20 + : bords inhomogènes et/ou dépôt sur-épais,
- : inhomogène en épaisseur
- : discontinu

- Le tableau ci-dessous récapitule les résultats
- 25 obtenus en fonction de la composition des suspensions.

[Table 1]

	Ex1	Ex2	Ex3
Agent dispersant (quantité % en poids)	TX100 (1%)	DOWFAX (1%)	SDS (1%)
Homogénéité de la suspension	++	--	+
Stabilité du revêtement humide au cours du séchage	++	-	--

Homogénéité du dépôt	++	--	--
----------------------	----	----	----

La suspension selon l'Ex1 a été également déposée sur un substrat de verre Planiclear® revêtu d'une part d'un revêtement photocatalytique //SiO₂/TiO₂, et d'autre part d'un revêtement antireflet constitué d'une couche de silice comprenant des billes de polyméthacrylate de méthyle. Des résultats équivalents à l'Ex1 ont été observés en termes d'homogénéité de la suspension, de stabilité du revêtement humide au cours du séchage, et homogénéité du dépôt.

10

Le substrat revêtu et surmonté d'une couche sacrificielle absorbante selon l'invention obtenu à l'Ex1 a été soumis à un traitement thermique par une ligne laser. La couche sacrificielle absorbante de l'Ex1 présente une absorption supérieure à 80% aux longueurs d'onde du rayonnement laser. Pour comparaison, un substrat revêtu identique et surmonté d'une couche métallique SnZn d'épaisseur 3nm (Ex4) a été soumis au même traitement thermique.

20

Les caractéristiques du traitement laser sont les suivantes : longueur d'onde 915 nm et 980 nm ; largeur de la ligne au plan focal 45 µm ; longueur de la ligne 30 cm ; vitesse de défilement des substrats de 12 m/min. La puissance du laser a pour sa part été ajustée pour atteindre un gain de conductivité (défini comme la différence entre la R□ initiale, avant traitement thermique, et la R□ finale, après traitement thermique, rapporté à la R□ initiale) d'au moins 20%. Pour l'échantillon de l'Ex1 selon l'invention, une puissance de 150W/mm est suffisante pour atteindre un gain d'au moins 20%. Au contraire, ce gain n'est atteint avec l'échantillon de l'Ex... qu'avec des puissances supérieures à 320 W/cm.

30

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat revêtu sur une de ses faces d'une couche fonctionnelle, ledit procédé comprenant :
- une étape de dépôt de la couche fonctionnelle, puis
 - une étape de dépôt d'une couche sacrificielle absorbante sur ladite une couche fonctionnelle, puis
 - une étape de traitement thermique au moyen d'un rayonnement possédant une longueur d'onde de traitement comprise entre 200 et 2500 nm, ladite couche sacrificielle absorbante étant au contact de l'air durant cette étape de traitement thermique, caractérisé en ce que la couche sacrificielle absorbante est une couche à base de particules de carbone et que la couche sacrificielle absorbante est déposée à partir d'une suspension comprenant des particules de carbone et un agent dispersant anionique, ledit agent dispersant comprenant un groupement aryle et une chaîne polyéthoxylée.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche sacrificielle absorbante comprend au moins 30% en poids de particules de carbone.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les particules de carbone sont choisies parmi les particules de de noir de carbone, de graphite, de graphène, de nanotubes de carbone, ou les mélanges de ceux-ci, de préférence les particules de carbone sont des particules de noir de carbone.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les particules de carbone ont un diamètre moyen de 50 à 1500 nm.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche sacrificielle absorbante a une épaisseur de 0,5 à 5 μm .
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le rayonnement est choisi parmi un rayonnement laser, un rayonnement issu d'une lampe infrarouge ou un rayonnement issu d'une lampe flash.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couche sacrificielle comprend un agent d'adhésion choisi parmi polymère soluble ou dispersable dans l'eau, tel que les alcool polyvinylique (PVA), polyvinylpyrrolidone (PVP), polyéthylène glycol, polyacrylamide, éthers de cellulose, gélatine, dextrine, caséine, dextrane et pullulan.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la couche sacrificielle ne comprend pas d'agent d'adhésion.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la suspension de particules de carbone est une suspension aqueuse ou d'un mélange eau-alcool.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'agent dispersant est choisi parmi les alkylarylpolyéthoxyalcools.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2020/050125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C03C 17/36**(2006.01)i

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.
A	WO 2010139908 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; PETER EMMANUELLE [FR] ET AL.) 09 December 2010 (2010-12-09) cited in the application claim 1; examples	1-10
A	WO 2018197802 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 01 November 2018 (2018-11-01) claim 1; examples	1-10
A	WO 2015067893 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 14 May 2015 (2015-05-14) claim 1; examples	1-10

☐ 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

07 April 2020

Date of mailing of the international search report

20 April 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Pollio, Marco

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2020/050125

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2010139908	A1	09 December 2010	AU	2010255583	A1 02 February 2012
				BR	PI1012893	A2 13 March 2018
				CA	2762312	A1 09 December 2010
				CN	102459110	A 16 May 2012
				DE	202010018224	U1 29 October 2014
				EA	201171299	A1 29 June 2012
				EG	27173	A 31 August 2015
				EP	2438024	A1 11 April 2012
				FR	2946335	A1 10 December 2010
				JP	6022935	B2 09 November 2016
				JP	2012528779	A 15 November 2012
				KR	20120030405	A 28 March 2012
				US	2012094075	A1 19 April 2012
				WO	2010139908	A1 09 December 2010
WO	2018197802	A1	01 November 2018	CO	2019011957	A2 28 February 2020
				EP	3615486	A1 04 March 2020
				FR	3065724	A1 02 November 2018
				KR	20190139299	A 17 December 2019
				WO	2018197802	A1 01 November 2018
WO	2015067893	A1	14 May 2015	DK	3066228	T3 20 May 2019
				EP	3066228	A1 14 September 2016
				FR	3012821	A1 08 May 2015
				KR	20160082995	A 11 July 2016
				PL	3066228	T3 30 August 2019
				TR	201907265	T4 21 June 2019
				WO	2015067893	A1 14 May 2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2020/050125

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
A	WO 2010/139908 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; PETER EMMANUELLE [FR] ET AL.) 9 décembre 2010 (2010-12-09) cité dans la demande revendication 1; exemples -----	1-10
A	WO 2018/197802 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 1 novembre 2018 (2018-11-01) revendication 1; exemples -----	1-10
A	WO 2015/067893 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 14 mai 2015 (2015-05-14) revendication 1; exemples -----	1-10



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

7 avril 2020

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/04/2020

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

Pollio, Marco

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2020/050125

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010139908 A1	09-12-2010	AU 2010255583 A1	02-02-2012
		BR PI1012893 A2	13-03-2018
		CA 2762312 A1	09-12-2010
		CN 102459110 A	16-05-2012
		DE 202010018224 U1	29-10-2014
		EA 201171299 A1	29-06-2012
		EG 27173 A	31-08-2015
		EP 2438024 A1	11-04-2012
		FR 2946335 A1	10-12-2010
		JP 6022935 B2	09-11-2016
		JP 2012528779 A	15-11-2012
		KR 20120030405 A	28-03-2012
		US 2012094075 A1	19-04-2012
		WO 2010139908 A1	09-12-2010
WO 2018197802 A1	01-11-2018	CO 2019011957 A2	28-02-2020
		EP 3615486 A1	04-03-2020
		FR 3065724 A1	02-11-2018
		KR 20190139299 A	17-12-2019
		WO 2018197802 A1	01-11-2018
WO 2015067893 A1	14-05-2015	DK 3066228 T3	20-05-2019
		EP 3066228 A1	14-09-2016
		FR 3012821 A1	08-05-2015
		KR 20160082995 A	11-07-2016
		PL 3066228 T3	30-08-2019
		TR 201907265 T4	21-06-2019
		WO 2015067893 A1	14-05-2015