(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
8 juin 2017 (08.06.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/093677 A1

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/053172

(22) Date de dépôt international :
1 décembre 2016 (01.12.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1561722 2 décembre 2015 (02.12.2015) FR

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

(72) Inventeurs : **GUIMARD, Denis**; 80A rue Bobillot, 75013 Paris (FR). **MARIANI, Silvia**; 39 rue Monge, 75005 Paris (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, JP, KE, KG, 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, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

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

WO 2017/093677 A1

(54) **Title** : SUSBTRATE PROVIDED WITH A STACK HAVING THERMAL PROPERTIES, COMPRISING AT LEAST ONE NICKEL OXIDE LAYER

(54) **Titre** : SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES COMPORTANT AU MOINS UNE COUCHE EN OXYDE DE NICKEL

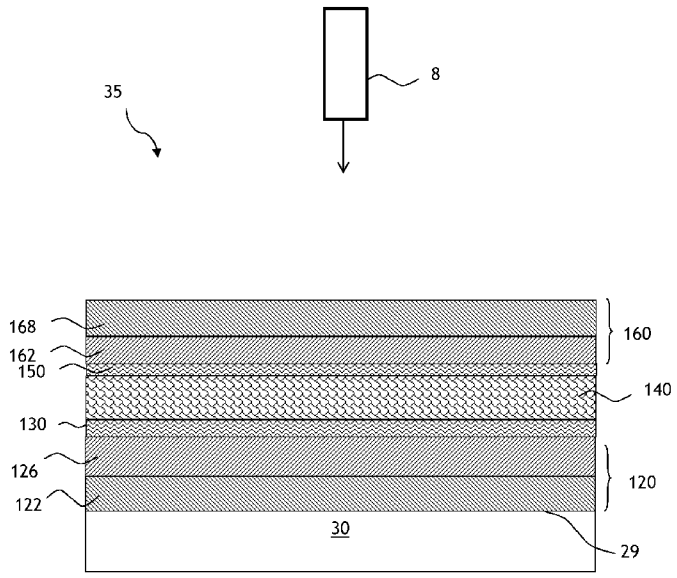

Fig. 1

(57) **Abstract** : The invention relates to a transparent substrate (30), the main face of which is provided with a stack of thin layers including at least one, or a single, functional metal layer (140) having reflection properties in the infrared and/or solar radiation ranges, in particular based on silver or metal alloy containing silver, and two anti-reflection coatings (120, 160), each comprising at least one dielectric layer (122, 126; 162, 168). The above-mentioned functional layer (140) is disposed between the two anti-reflection coatings (120, 160). The substrate is characterised in that at least one nickel oxide layer Ni_xO is located under or in contact with the functional layer (140) in the direction of the substrate (30), the physical thickness of said nickel oxide layer Ni_xO being at least 0.3 nm, or between 0.6 and 8.0 nm, or even between 1.0 and 5.0 nm.

(57) **Abrégé** : L'invention se rapporte à un substrat (30) transparent muni sur une face principale d'un empilement de couches minces comportant au moins une, voire une seule,couche fonctionnelle (140) métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou

[Suite sur la page suivante]

dans le rayonnement solaire, notamment à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et deux revêtements antireflet (120, 160), lesdits revêtements antireflet comportant chacun au moins une couche diélectrique (122, 126; 162, 168), ladite couche fonctionnelle (140) étant disposée entre les deux revêtements antireflet (120, 60), caractérisé en ce que au moins une couche en oxyde de nickel Ni_xO est située sous et au contact de la couche fonctionnelle (140)en direction dudit substrat (30), avec une épaisseur physique de ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO d'au moins 0,3 nm, voire entre 0,6 et 8,0 nm, voire entre 1,0et 5,0 nm.

SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES COMPORTANT AU MOINS UNE COUCHE EN OXYDE DE NICKEL

L'invention concerne un substrat transparent notamment en un matériau rigide minéral comme le verre, ledit substrat étant revêtu d'un empilement de couches minces comprenant une couche fonctionnelle de type métallique pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde.

L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation de tels substrats pour fabriquer des vitrages d'isolation thermique et/ou de protection solaire. Ces vitrages peuvent être destinés aussi bien à équiper les bâtiments que les véhicules, en vue notamment de diminuer l'effort de climatisation et/ou d'empêcher une surchauffe excessive (vitrages dits « de contrôle solaire ») et/ou diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur (vitrages dits « bas émissifs ») entraînée par l'importance toujours croissante des surfaces vitrées dans les bâtiments et les habitacles de véhicules.

Ces vitrages peuvent par ailleurs être intégrés dans des vitrages présentant des fonctionnalités particulières, comme par exemple des vitrages chauffants ou des vitrages électrochromes.

Un type d'empilement de couches connu pour conférer aux substrats de telles propriétés est constitué d'une couche métallique fonctionnelle à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment une couche fonctionnelle métallique à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent.

Dans ce type d'empilement, la couche fonctionnelle se trouve ainsi disposée entre deux revêtements antireflets comportant chacun en général plusieurs couches qui sont chacune en un matériau diélectrique du type nitrure et notamment nitrure de silicium ou d'aluminium ou du type oxyde. Du point de vue optique, le but de ces revêtements qui encadrent la couche fonctionnelle métallique est « d'antirefléter » cette couche fonctionnelle métallique.

Un revêtement de blocage est toutefois intercalé parfois entre un ou chaque revêtement antireflet et la couche métallique fonctionnelle, le revêtement de blocage disposé sous la couche fonctionnelle en direction du substrat, la protège lors d'un éventuel traitement thermique à haute température, du type bombage et/ou trempe et le revêtement de blocage disposé sur la couche fonctionnelle à l'opposé du substrat protège cette couche d'une éventuelle dégradation lors du dépôt du

revêtement antireflet supérieur et lors d'un éventuel traitement thermique à haute température, du type bombage et/ou trempe.

Il est connu, par exemple de la demande de brevet européen N° EP 718 250 qu'une couche diélectrique dite « de mouillage » à base d'oxyde de zinc disposée directement sous une couche fonctionnelle métallique à base d'argent, en direction du substrat porteur, favorise l'obtention d'un état cristallographique adéquat de la couche fonctionnelle métallique tout en présentant l'avantage de pouvoir supporter un traitement thermique à haute température de bombage, trempe.

Ce document divulgue par ailleurs l'effet favorable de la présence d'une couche déposée sous forme métallique directement sur et au contact de la couche fonctionnelle à base d'argent pour la protection de la couche fonctionnelle pendant le dépôt des autres couches au-dessus et pendant le un traitement thermique à haute température. L'homme du métier connaît ce type de couche sous l'appellation générique de « couche de blocage » ou « blocker ».

Il est en outre connu de la demande internationale de brevet N° WO 2010/142926 différentes solutions pour réaliser un chauffage éclair (« flash heating » en anglais) d'un empilement de couches minces comportant une ou plusieurs couches fonctionnelles à base d'argent. Le traitement par chauffage éclair permet d'améliorer la qualité de la couche fonctionnelle métallique et donc de diminuer l'émissivité (qui est directement liée à la résistance par carré) et l'utilisation d'une couche intermédiaire absorbante permet d'accroitre l'absorption de l'empilement pendant le traitement afin qu'il soit court mais efficace. Comme la couche intermédiaire absorbante devient transparente lors du traitement, les caractéristiques optiques de l'empilement après traitement sont intéressantes (une transmission lumineuse élevée peut notamment être obtenue).

Le but de l'invention est de parvenir à remédier aux inconvénients de l'art antérieur, en mettant au point un nouveau type d'empilement de couches monocouche fonctionnelle ou pluri-couches fonctionnelles, empilement qui présente une résistance par carré réduite (et donc une émissivité réduite), après un (ou des) traitement(s) thermique(s) à haute température du type bombage et/ou trempe et/ou recuit et/ou chauffage éclair.

Il a été découvert que, d'une manière surprenante, la présence d'une couche en oxyde de nickel dans un tel empilement avait des effets très favorables sur la réduction de la résistance par carré de l'empilement dans le cas où cette couche en oxyde de nickel est directement au contact et sous une couche fonctionnelle métallique à base d'argent.

L'invention a ainsi pour objet, dans son acception la plus large, un substrat transparent selon la revendication 1. Ce substrat est muni sur une face principale d'un empilement de couches minces comportant au moins une, voire une seule, couche fonctionnelle métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et deux revêtements antireflet, lesdits revêtements antireflet comportant chacun au moins une couche diélectrique, ladite couche fonctionnelle étant disposée entre les deux revêtements antireflet, au moins une couche en oxyde de nickel Ni_xO étant située sous et au contact de la couche fonctionnelle en direction dudit substrat, avec une épaisseur physique de ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO d'au moins 0,3 nm, voire entre 0,6 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 5,0 nm.

Par « couche métallique » au sens de la présente invention, il faut comprendre que la couche ne comprend ni oxygène, ni azote.

Par « revêtement » au sens de la présente invention, il faut comprendre qu'il peut y avoir une seule couche ou plusieurs couches de matériaux différents à l'intérieur du revêtement.

Par « au contact » on entend au sens de l'invention qu'aucune couche n'est interposée entre les deux couches considérées.

Par « à base de » on entend au sens de l'invention que l'élément ou le matériau ainsi désigné est présent à plus de 50 % atomique dans la couche considérée.

Avantageusement, l'unique (ou les) couche(s) fonctionnelle(s) métallique(s) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, est (ou sont) une (ou des) couche(s) continue(s).

De fait, selon l'invention, la couche en oxyde de nickel Ni_xO ne comporte aucun autre élément que Ni et O. Le matériau constituant cette couche peut être qualifié de : « oxyde de nickel pur ».

L'expression « Ni_xO » vise le fait qu'il peut y avoir Ni_1O_1 mais aussi que le matériau constitutif de la couche peut ne pas présenter exactement cette stœchiométrie stable :

- le matériau de la couche peut être légèrement sur-stœchiométrique en Ni, avec par exemple un $0,8 \leq x < 1$ et notamment $0,8 \leq x \leq 0,95$ ou
- le matériau de la couche peut être légèrement sous stœchiométrique en Ni avec par exemple un $1 < x \leq 1,2$ et notamment $1,05 \leq x \leq 1,2$.

Dans une variante particulière, ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO présente un x entre 1,2 et 0,5, voire entre 0,9 et 0,6.

Dans une variante toute particulière, une couche à base d'oxyde de zinc est située en dessous, en direction dudit substrat, et au contact de ladite couche en oxyde de Nickel Ni_xO.

De préférence, une couche en oxyde de Nickel Ni_yO est située au-dessus et au contact, et/ou est située en dessous et au contact, de ladite couche en oxyde de Nickel Ni_xO, une couche en oxyde de nickel la plus proche de ladite couche fonctionnelle étant alors moins oxydée qu'une autre couche en oxyde de nickel plus éloignée de ladite couche fonctionnelle en partant du substrat. En effet, une couche d'oxyde de nickel plus oxydée est meilleure bloqueur et une couche d'oxyde de nickel moins oxydée est meilleure absorbant lumineux.

De préférence en outre, lesdits revêtements antireflet sous-jacent et antireflet sus-jacent comportent chacun au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.

Il est possible par ailleurs qu'une autre couche en oxyde de nickel Ni_xO soit dans l'empilement, située sur la couche fonctionnelle et au contact de la couche fonctionnelle, avec une épaisseur physique de ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO d'au moins 0,3 nm, voire entre 0,6 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 5,0 nm. Le x est de préférence le même pour ces deux couches en oxyde de nickel Ni_xO afin de faciliter le dépôt.

Sinon, il est possible qu'une couche métallique, notamment comprenant du nickel et du chrome, soit située sur et au contact de la couche fonctionnelle, avec une épaisseur physique de ladite couche métallique d'au moins 0,3 nm, voire entre 0,6 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 5,0 nm.

Il est possible en outre qu'une couche en oxyde de nickel Ni_xO soit située sur ladite couche fonctionnelle en direction du substrat, avec interposition d'au moins une couche ou d'une seule couche en un matériau différent entre ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO et ladite couche fonctionnelle, cette couche en oxyde de nickel Ni_xO présentant de préférence une épaisseur comprise entre 0,3 et 10,0 nm, voire entre 0,6 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 5,0 nm. Cela peut aussi avoir une influence favorable sur l'état cristallographique de la couche fonctionnelle métallique, et donc la résistance par carré de l'empilement.

L'empilement peut comporter une dernière couche (« overcoat » en anglais), c'est-à-dire une couche de protection,

Cette couche de protection présente, de préférence, une épaisseur physique comprise entre 0,5 et 10 nm.

Le vitrage selon l'invention incorpore au moins le substrat porteur de l'empilement selon l'invention, éventuellement associé à au moins un autre substrat. Chaque substrat peut être clair ou coloré. Un des substrats au moins notamment peut être en verre coloré dans la masse. Le choix du type de coloration va dépendre du niveau de transmission lumineuse et/ou de l'aspect colorimétrique recherchés pour le vitrage une fois sa fabrication achevée.

Le vitrage selon l'invention peut présenter une structure feuilletée, associant notamment au moins deux substrats rigides du type verre par au moins une feuille de polymère thermoplastique, afin de présenter une structure de type verre/empilement de couches minces/feuille(s)/verre. Le polymère peut notamment être à base de polyvinylbutyral PVB, éthylène vinylacétate EVA, polyéthylène téréphtalate PET, polychlorure de vinyle PVC.

Le vitrage peut par ailleurs présenter une structure de type verre/empilement de couches minces/feuille(s) de polymère.

Les vitrages selon l'invention sont aptes à subir un traitement thermique sans dommage pour l'empilement de couches minces. Ils sont donc éventuellement bombés et/ou trempés.

Le vitrage peut être bombé et/ou trempé en étant constitué d'un seul substrat, celui muni de l'empilement. Il s'agit alors d'un vitrage dit « monolithique ». Dans le cas où ils sont bombés, notamment en vue de constituer des vitrages pour véhicules, l'empilement de couches minces se trouve de préférence sur une face au moins partiellement non plane.

Le vitrage peut aussi être un vitrage multiple, notamment un double-vitrage, au moins le substrat porteur de l'empilement pouvant être bombé et/ou trempé. Il est préférable dans une configuration de vitrage multiple que l'empilement soit disposé de manière à être tourné du côté de la lame de gaz intercalaire. Dans une structure feuilletée, l'empilement peut être en contact avec la feuille de polymère.

Le vitrage peut aussi être un triple vitrage constitué de trois feuilles de verre séparées deux par deux par une lame de gaz. Dans une structure en triple vitrage, le substrat porteur de l'empilement peut être en face 2 et/ou en face 5, lorsque l'on considère que le sens incident de la lumière solaire traverse les faces dans l'ordre croissant de leur numéro.

Lorsque le vitrage est monolithique ou multiple du type double-vitrage, triple vitrage ou vitrage feuilleté, au moins le substrat porteur de l'empilement peut être

en verre bombé ou trempé, ce substrat pouvant être bombé ou trempé avant ou après le dépôt de l'empilement.

Avantageusement, la présente invention permet ainsi de réaliser un empilement de couches minces monocouche fonctionnelle métallique ou pluri-couches fonctionnelles métalliques qui présente une résistance par carré plus faible après traitement thermique, sans influencer de manière néfastes les paramètres optiques de l'empilement.

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent des exemples non limitatifs suivants, illustrés à l'aide des figures ci-jointes illustrant :

- en figure 1, un empilement monocouche fonctionnelle selon l'invention, la couche fonctionnelle étant déposée directement sur un revêtement de sous-blocage et directement sous un revêtement de sur-blocage, l'empilement étant illustré pendant le traitement à l'aide d'une source produisant un rayonnement ;
- en figure 2, une solution de double vitrage incorporant un empilement monocouche fonctionnelle ;
- en figure 3, la courbe d'hystérésis de l'oxyde de nickel déposé à partir d'une cible métallique en présence d'oxygène ;
- en figure 4, le profil partiel de l'élément Ni analysé par SIMS pour l'exemple 1 avant traitement thermique (4BHT) et après traitement thermique (4AHT) ; et
- en figure 5, le profil partiel de l'élément Ni analysé par SIMS pour l'exemple 2 avant traitement thermique (5BHT) et après traitement thermique (5AHT).

Dans les figures 1 et 2, les proportions entre les épaisseurs des différentes couches ou des différents éléments ne sont pas rigoureusement respectées afin de faciliter leur lecture.

La figure 1 illustre une structure d'un empilement 35 monocouche fonctionnelle selon l'invention déposé sur une face 29 d'un substrat 30 verrier, transparent, dans laquelle la couche fonctionnelle 140 unique, en particulier à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, est disposée entre deux revêtements antireflet, le revêtement antireflet sous-jacent 120 situé en dessous de la couche fonctionnelle 140 en direction du substrat 30 et le revêtement antireflet sus-jacent 160 disposé au-dessus de la couche fonctionnelle 140 à l'opposé du substrat 30.

Ces deux revêtements antireflet 120, 160, comportent chacun au moins une couche diélectrique 122, 126 ; 162, 168 et de préférence chacun au moins deux couches diélectriques : dans chaque revêtement diélectrique, une couche diélectrique 126, 162, de préférence à base d'oxyde de zinc qui est plus proche de la couche fonctionnelle 140 et une couche diélectrique 122, 168, de préférence à base de nitrure de silicium, plus éloignée de la couche fonctionnelle 140.

Eventuellement, d'une part la couche fonctionnelle 140 peut être déposée directement sur un revêtement de sous-blocage 130 disposé entre le revêtement antireflet sous-jacent 120 et la couche fonctionnelle 140 et d'autre part la couche fonctionnelle 140 peut être déposée directement sous un revêtement de sur-blocage 150 disposé entre la couche fonctionnelle 140 et le revêtement antireflet sus-jacent 160.

Les couches de sous et/ou sur-blocage, bien que déposées sous forme métalliques et présentées comme étant des couches métalliques, sont parfois dans la pratique des couches oxydées car une de leurs fonctions (en particulier pour la couche de sur-blocage) est de s'oxyder au cours du dépôt de l'empilement afin de protéger la couche fonctionnelle.

Selon l'invention, au moins une couche en oxyde de nickel Ni_xO (la couche 135 dans le tableau 1 ci-après) est située sous et au contact de la couche fonctionnelle 140 en direction dudit substrat 30, avec une épaisseur physique de ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO 135 d'au moins 0,3 nm, voire entre 0,6 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 5,0 nm.

Lorsqu'un empilement est utilisé dans un vitrage multiple 100 de structure double vitrage, comme illustré en figure 2, ce vitrage comporte deux substrats 60, 30 qui sont maintenus ensemble par une structure de châssis 90 et qui sont séparés l'un de l'autre par une lame de gaz intercalaire 19. Chaque substrat 30, 60 comporte ainsi respectivement une face intérieure 29, 61 en contact avec la lame de gaz intercalaire 19, l'autre face 31, 59 du substrat 30, 60 étant en contact avec l'espace intérieur IS, respectivement l'espace extérieur ES.

Le vitrage réalise ainsi une séparation entre un espace extérieur ES et un espace intérieur IS.

L'empilement peut être positionné en face 3 (sur la feuille la plus à l'intérieur du bâtiment en considérant le sens incident de la lumière solaire entrant dans le bâtiment et sur sa face tournée vers la lame de gaz).

La figure 2 illustre ce positionnement (le sens incident de la lumière solaire entrant dans le bâtiment étant illustré par la double flèche) en face 3 d'un

empilement de couches minces 35 positionné sur une face intérieure 29 du substrat 30 en contact avec la lame de gaz intercalaire 19, l'autre face 31 du substrat 30 étant en contact avec l'espace intérieur IS.

Toutefois, il peut aussi être envisagé que dans cette structure de double vitrage, l'un des substrats présente une structure feuilletée.

Pour tous les exemples ci-après, les conditions de dépôt des couches sont :

Couche	Cible employée	Pression de dépôt	Gaz
Si_3N_4	Si:Al à 92:8 % wt	$1,5.10^{-3}$ mbar	Ar /(Ar + N_2) à 22 %
ZnO	Zn:O à 50:50 % atomique	2.10^{-3} mbar	Ar /(Ar + O_2) à 90 %
NiCr	Ni:Cr à 80:20 % atomique	8.10^{-3} mbar	Ar à 10 %
Ni_xO	Ni	5.10^{-3} mbar	Ar /(Ar + O_2) à 87 %
Ni_yO	Ni	5.10^{-3} mbar	Ar /(Ar + O_2) à 81 %
Ag	Ag	8.10^{-3} mbar	Ar à 100 %

Les couches déposées peuvent ainsi être classées en quatre catégories :

i- couches en matériau antireflet/diélectrique, présentant un rapport n/k sur toute la plage de longueur d'onde du visible supérieur en 5 : Si_3N_4, ZnO ;

ii- couches fonctionnelles métalliques en matériau à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire : Ag ; Il a été constaté que l'argent présente un rapport $0 < n/k < 5$ sur toute la plage de longueur d'onde du visible, et sa résistivité électrique à l'état massif est inférieure à 10^{-6} Ω.cm ;

iii- couches de sous-blocage et de sur-blocage destinées à protéger la couche fonctionnelle contre une modification de sa nature lors du dépôt de l'empilement ;

iv- couche en oxyde de nickel Ni_xO et Ni_yO ; La figure 3 illustre les conditions de dépôt de ces deux couches.

Il est à noter qu'une cible céramique en Ni_1O_1 a également été testée et a conduit à des résultats similaires à ceux constatés avec les exemples ci-après.

Dans tous les exemples ci-après l'empilement de couches minces est déposé sur un substrat en verre sodo-calcique clair d'une épaisseur de 4 mm de la marque Planiclear, distribué par la société SAINT-GOBAIN.

Dans le tableau 1, la colonne « N° » indique le numéro de la couche et la seconde colonne indique le revêtement, en lien avec la configuration de la figure 1 ;

la troisième colonne indique le matériau déposé pour la couche de la première colonne.

Dans ce tableau 1, le substrat 30 est situé sous la couche 122 et les couches des exemples sont situées dans l'ordre indiqué par la colonne de gauche, de bas en haut en partant de ce substrat 30 ; les couches numérotées dans ces tableaux qui ne sont pas indiquées dans la figure 1 se trouvent ainsi localisées dans les exemples de la même manière qu'indiqué dans le tableau 1.

Ex.			1	2	3	4	5	6
N°								
168	160	Si_3N_4	20	20	20	20	20	20
162		ZnO	5	5	5	5	5	5
150		NiCr	1	1	1	1	1	1
140		Ag	10	10	10	10	10	10
136	130	**Ni_yO**	-	-	2	2		-
135		Ni_xO	-	5		3	1	5
134		**Ni_yO**	-	-		-	2	-
126	120	ZnO	5	5	5	5	5	-
122		Si_3N_4	20	20	20	20	20	20

Tableau 1

Dans la série d'exemple du tableau 2, pour les exemples 2 à 6 la couche en oxyde de nickel 134 et/ou 135 et/ou 136 est dans le revêtement de blocage 130 sous-jacent et est au contact de la couche fonctionnelle métallique 140.

L'oxyde de nickel Ni_yO de la couche 134 ou 136 est différent de l'oxyde de nickel Ni_xO de la couche 135 : en référence à la figure 3 qui illustre la courbe d'hystérésis de l'oxyde de nickel déposé à partir d'une cible métallique dans une atmosphère oxydante (l'abscisse indique le flux d'oxygène, en sccm et l'ordonnée indique la tension aux bornes de la cible), le Ni_xO est déposé dans des conditions normales conduisant à un oxyde riche en oxygène (autrement dit sur-stœchiométrique en oxygène, ou stœchiométrique en oxygène, voire légèrement sous stœchiométrique en oxygène), alors que le Ni_yO est déposé dans des conditions conduisant à un oxyde riche en Ni (autrement dit franchement sous-stœchiométrique en oxygène). L'utilisation de Ni_yO conduit à l'obtention d'une absorption lumineuse plus élevée.

Ex.	1	2	3
R (Ω/carré)	4,7	4,5 (-5%)	3,9 (-17%)
Abs (%)	9,4	9,4	10,0

Tableau 2

Dans le tableau 2, les caractéristiques du substrat revêtu de l'empilement présentées consistent en la mesure, après un traitement thermique de trempe à 650 °C pendant 10 minutes puis un refroidissement :

- pour R, de la résistance par carré mesurée comme habituellement avec une sonde à quatre points, en ohms par carré, et
- pour Abs, de l'absorption lumineuse dans le visible en %, mesurées selon l'illuminant D65 2°, côté opposé à la face principale du substrat sur laquelle est déposée l'empilement de couches minces.

La valeur entre parenthèse inique l'amélioration (la diminution) de la résistance par carré par rapport à la référence que constitue l'exemple 1.

La différence entre l'exemple 6 et l'exemple 2 est que dans le cadre de l'exemple 2 (comme pour les autres exemples), la couche en oxyde de nickel Ni_xO 135 est déposée directement sur une couche à base d'oxyde de zinc 126, alors que dans le cadre de l'exemple 6, la couche en oxyde de nickel Ni_xO 135 est déposée directement sur une couche 122 à base de nitrure de silicium. Il a été remarqué que la résistance par carré de l'exemple 6 est plus haute que celle de l'exemple 2 car cet exemple 6 ne bénéficie pas des conditions favorables obtenues lorsque la couche en oxyde de nickel est déposée directement sur une couche à base d'oxyde de zinc.

Le traitement thermique aurait pu consister en un défilement du substrat 30 à une vitesse de 10 m/min sous une ligne laser 8. A titre d'exemple, une telle ligne laser peut être de 60 µm de large et de puissance 25 W/mm avec la ligne laser orientée perpendiculairement à la face 29 et en direction de la couche terminale de l'empilement, celle la plus éloignée de la face 29, c'est-à-dire en disposant la ligne laser (illustrée par la flèche noire droite) au-dessus de l'empilement et en orientant le laser en direction de l'empilement, comme visible en figure 1.

D'autres essais ont été réalisés avec une couche en oxyde de nickel Ni_xO 135 d'une épaisseur de 1 nm et ont donné des résultats similaires.

D'autres essais ont été réalisés avec une couche fonctionnelle métallique en argent d'une épaisseur de 15 nm et ont donné des résultats similaires.

Pour tenter de comprendre l'amélioration surprenante de la résistance par carré, le profil de l'élément Ni a été analysé par SIMS :

- pour l'exemple 1, il est montré en figure 4, et
- pour l'exemple 2, il est montré en figure 5.

Le profil de l'élément Ni a été analysé tant avant traitement thermique (courbes 4 BHT et 5 BHT), qu'après un traitement thermique à 650°C pendant 10 minutes puis refroidissement à l'air libre jusqu'à la température de la pièce de 20 °C.

Pour ces deux figures, l'abscisse expose une unité arbitraire de temps qui permet de localiser les différentes couches, qui sont rappelées par leur numéro de référence au-dessus des figures ; l'ordonnée expose une unité arbitraire d'intensité.

La comparaison de la courbe 4BHT avec la courbe 4AHT montre qu'une quantité importante d'élément Ni de la couche de blocage 150 en NiCr ne se trouve plus dans cette couche 150 après le traitement thermique car l'intensité du signal de Ni a très fortement baissé : cela suggère que le matériau constitutif de la couche de blocage a migré ailleurs en raison du traitement thermique.

La courbe 5BHT montre la présence de Ni à la fois dans la couche de blocage 150 et dans la couche 135 en Ni_xO ; la courbe 5AHT suggère que du matériau constitutif de la couche de blocage 150 a migré, à travers la couche de mouillage 140, dans la couche 135 en Ni_xO, en raison du traitement thermique, où il a été en quelque sorte piégé.

Cet effet de piégeage a également été constaté pour un empilement similaire à l'exemple 2 mais avec pour seule différence une couche de blocage 150 non pas en NiCr mais en Ti.

Par ailleurs, des essais ont été réalisés pour tenter de comprendre si le mode de dépôt de la couche 135 en Ni_xO, sur la base de l'exemple 2, pouvait influencer les améliorations obtenues. En effet, une couche en Ni_xO peut être obtenue :

i. soit par pulvérisation d'une cible métallique, ne contenant que du Ni, dans une atmosphère contenant de l'oxygène, voire en outre un gaz neutre comme l'argon ;
ii. soit par pulvérisation d'une cible dite « céramique », contenant à la fois du Ni et de l'oxygène, dans une atmosphère contenant un gaz neutre comme l'argon, voire en outre de l'oxygène.

Il a été constaté que le pic de diffraction par XRD de l'argent de la couche fonctionnelle métallique 140 selon <200> était plus prononcé dans le cas i ; toutefois, à épaisseur de couche 135 en Ni_xO identique (5 nm), l'amélioration (diminution) de la résistance par carré par rapport à l'exemple 1 est la même : - 5%.

Il a été constaté qu'une couche 135 en Ni_xO déposée dans le cas i présente le même effet que dans le cas ii : elle améliore (diminue) la résistance par carré avec le même ordre de grandeur.

Sur la base de l'exemple 2, il a été constaté qu'une couche 135 en Ni_xO épaisse, de 19 nm, déposée dans le cas i, améliorait encore plus (diminuait encore plus) la résistance par carré, avec une diminution de - 28 % par rapport à celle de l'exemple 1 après traitement thermique ; toutefois, l'absorption lumineuse dans le visible, Abs est alors montée à 36 % après traitement thermique

Il a été constaté par ailleurs que la résistivité du Ni_xO déposé selon le cas i ci-dessus, avant traitement thermique était de l'ordre de 190 µΩcm, soit une valeur proche de celle de l'ITO (environ 200 µΩcm) et bien plus élevée que la résistivité de l'argent utilisé pour la couche fonctionnelle 140, qui est de l'ordre de 3 µΩcm ; après le traitement thermique à 650 °C pendant 10 minutes, la résistivité de ce même Ni_xO déposé selon le cas i ci-dessus est descendu à environ 30 µΩcm.

Enfin, toujours sur la base de l'exemple 2, deux autres épaisseurs ont été testées pour la couche 135 en Ni_xO : 3 nm et 10 nm. La diminution de la résistance par carré après le traitement thermique a été du même ordre de grandeur que pour l'exemple 2 : - 5 % par rapport à l'exemple 1.

La résistance mécanique de l'exemple 2 a été testée et comparée à celle de l'exemple 1 : elle est aussi bonne, voire parfois même meilleure pour les fortes charges.

Du fait de la faible résistance par carré obtenue ainsi que des bonnes propriétés optiques (en particulier la transmission lumineuse dans le visible), il est possible, par ailleurs, d'utiliser le substrat revêtu de l'empilement selon l'invention pour réaliser un substrat électrode transparent.

D'une manière générale, le substrat électrode transparent peut convenir pour tout vitrage chauffant, pour tout vitrage électrochrome, tout écran de visualisation, ou encore pour une cellule (ou panneau) photovoltaïque et notamment pour une face arrière de cellule photovoltaïque transparente.

La présente invention est décrite dans ce qui précède à titre d'exemple. Il est entendu que l'homme du métier est à même de réaliser différentes variantes de l'invention sans pour autant sortir du cadre du brevet tel que défini par les revendications.

REVENDICATIONS

1. Substrat (30) transparent muni sur une face principale d'un empilement de couches minces comportant au moins une, voire une seule, couche fonctionnelle (140) métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et deux revêtements antireflet (120, 160), lesdits revêtements antireflet comportant chacun au moins une couche diélectrique (122, 126 ; 162, 168), ladite couche fonctionnelle (140) étant disposée entre les deux revêtements antireflet (120, 160), ***caractérisé en ce que*** au moins une couche en oxyde de nickel Ni_xO (135) est située sous et au contact de la couche fonctionnelle (140) en direction dudit substrat (30), avec une épaisseur physique de ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO (135) d'au moins 0,3 nm, voire entre 0,6 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 5,0 nm.

2. Substrat (30) selon la revendication 1, ***caractérisé en ce que*** ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO (135) présente un x entre 1,2 et 0,5, voire entre 0,9 et 0,6.

3. Substrat (30) selon la revendication 1 ou 2, ***caractérisé en ce qu'***une couche à base d'oxyde de zinc est située en dessous et au contact de ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO (135).

4. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, ***caractérisé en ce qu'***une couche en oxyde de nickel Ni_yO (134, 136) est située en dessous et au contact et/ou en dessous et au contact de ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO (135), une couche en oxyde de nickel la plus proche de ladite couche fonctionnelle (140) étant moins oxydée qu'une autre couche en oxyde de nickel plus éloignée.

5. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, ***caractérisé en ce qu'***une couche en oxyde de nickel Ni_xO est située sur et au contact de la couche fonctionnelle (140), avec une épaisseur physique de ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO d'au moins 0,3 nm, voire entre 0,6 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 5,0 nm.

6. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, ***caractérisé en ce qu'***une couche métallique, notamment comprenant du nickel et du chrome, est située sur et au contact de la couche fonctionnelle (140), avec une épaisseur physique de ladite couche métallique d'au moins 0,3 nm, voire entre 0,6 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 5,0 nm.

7. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, ***caractérisé en ce qu'***une couche en oxyde de nickel Ni_xO est située sur ladite couche fonctionnelle (140) en direction du substrat (30), avec interposition d'au moins une couche ou d'une seule couche en un matériau différent entre ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO et ladite couche fonctionnelle (140), cette couche en oxyde de nickel Ni_xO présentant de préférence une épaisseur comprise entre 0,3 et 10,0 nm, voire entre 0,6 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 5,0 nm.

8. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, ***caractérisé en ce que*** lesdits revêtements antireflet sous-jacent (20) et antireflet sus-jacent (60) comportent chacun au moins une couche diélectrique (22, 66) à base de nitrure de silicium, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.

9. Vitrage (100) incorporant au moins un substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, éventuellement associé à au moins un autre substrat.

10. Vitrage (100) selon la revendication 9 monté en monolithique ou en vitrage multiple du type double-vitrage ou triple vitrage ou vitrage feuilleté, ***caractérisé en ce qu'au*** moins le substrat porteur de l'empilement est bombé et/ou trempé.

11. Utilisation du substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour réaliser une électrode transparente d'un vitrage chauffant ou d'un vitrage électrochrome ou d'un dispositif d'éclairage ou d'un dispositif de visualisation ou d'un panneau photovoltaïque.

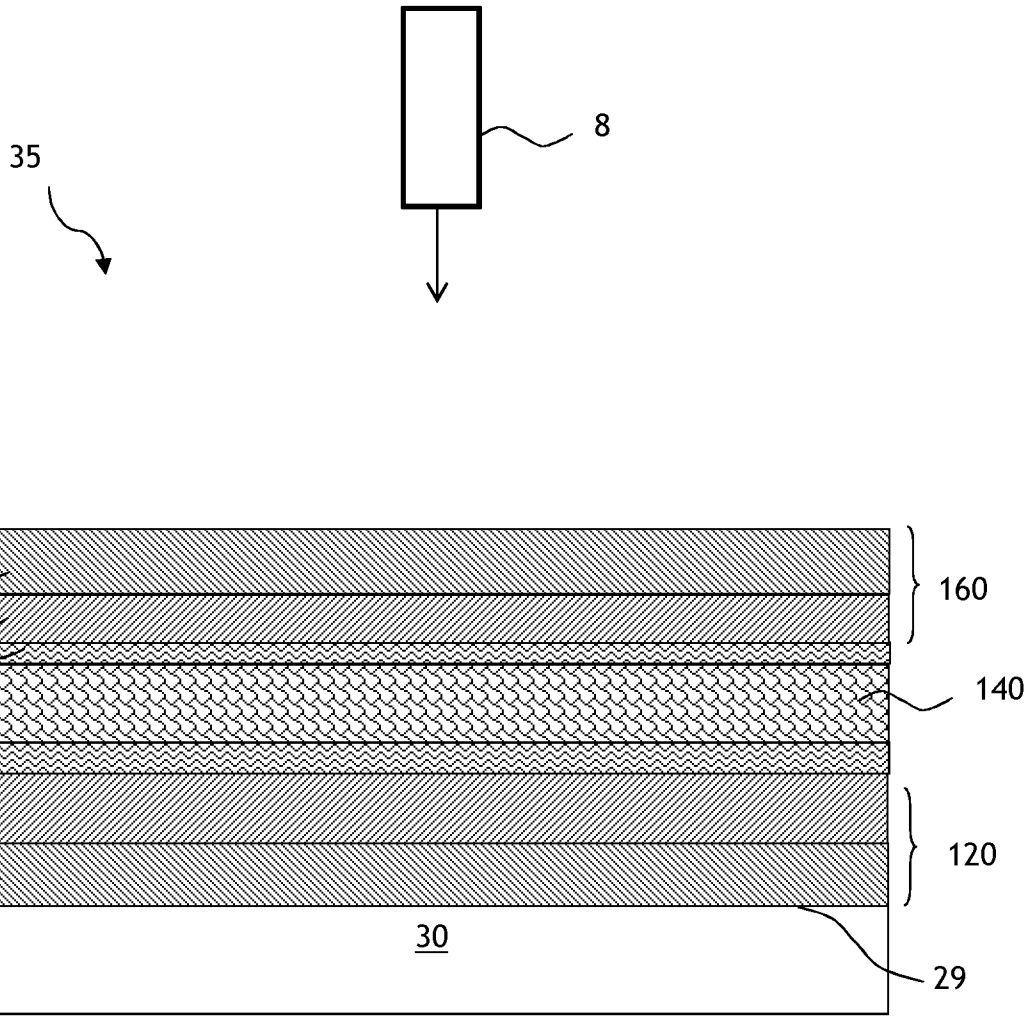
35
8
168
162
150
130
126
122
160
140
120
30
29

Fig. 1

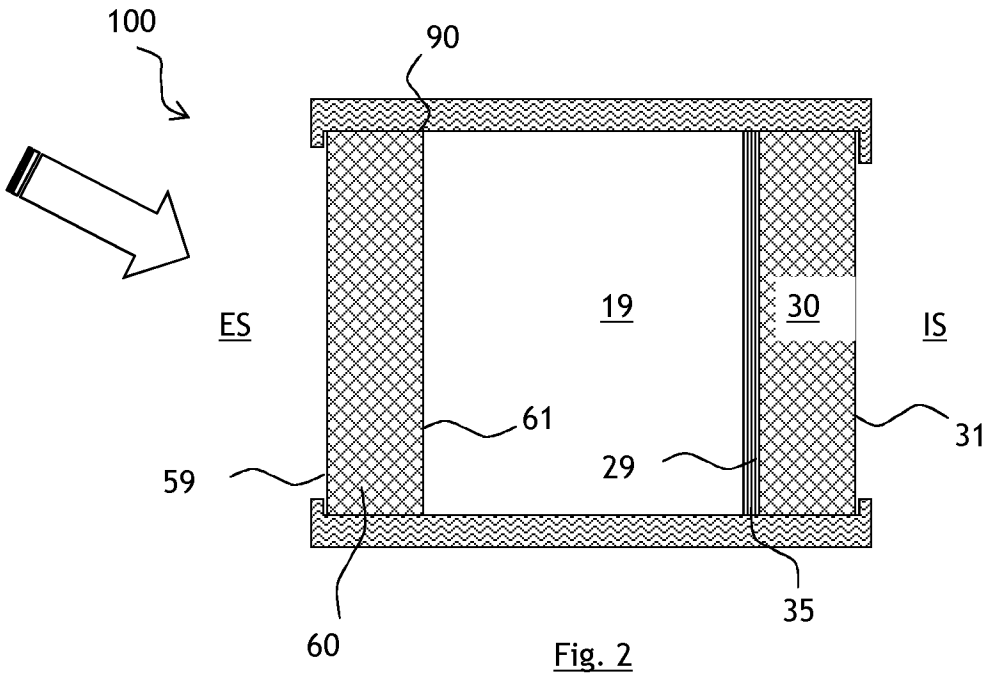
100
90
ES
19
30
IS
61
31
59
29
60
35

Fig. 2

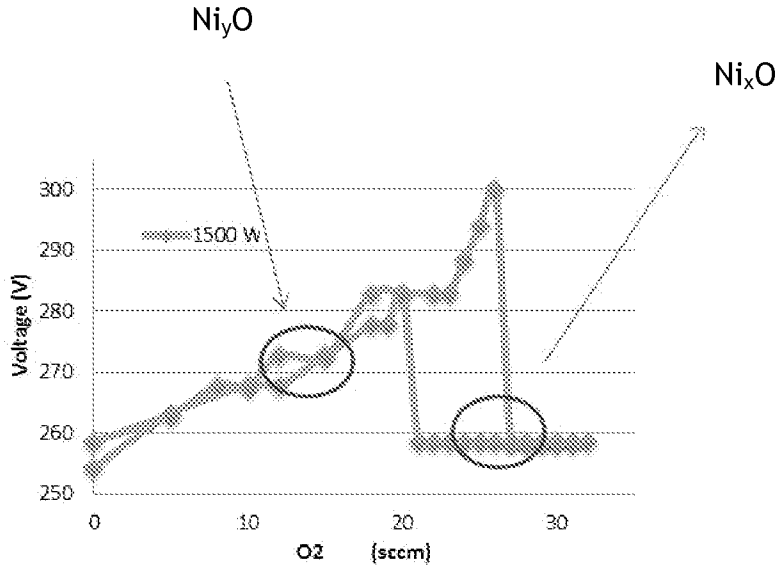

Fig. 3

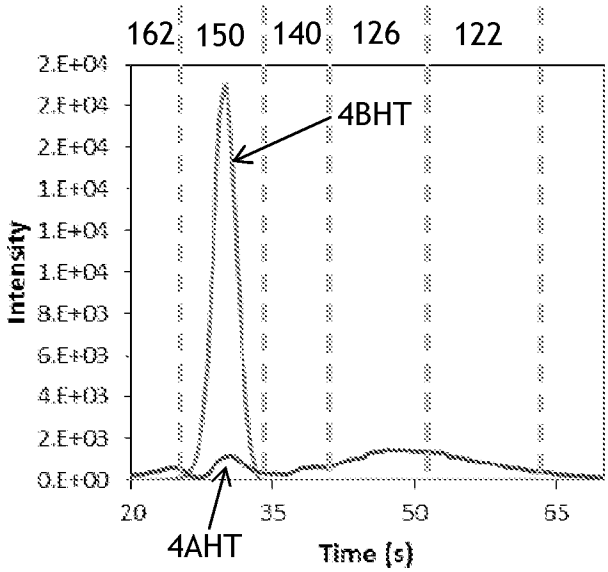

Fig. 4

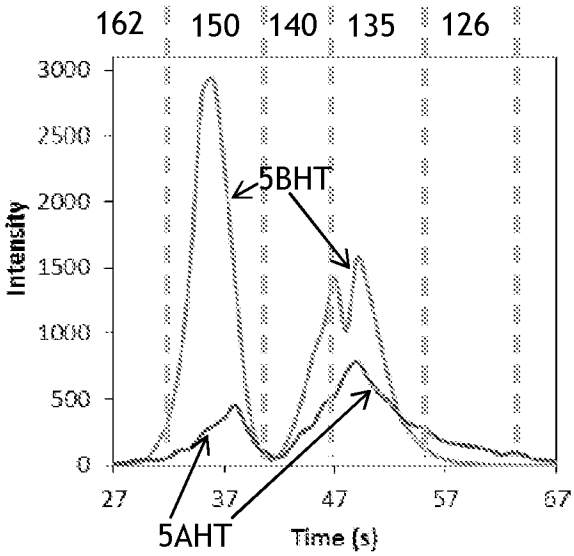

Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/053172

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

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/021495 A1 (LINGLE PHILIP J [US])	1,2,4,5,
	21 February 2002 (2002-02-21)	7-10
Y	claim 1	6
A	paragraphs [0037], [0039]	11

X	US 2003/150711 A1 (LAIRD RONALD E [US])	1-5,7-10
	14 August 2003 (2003-08-14)	
Y	claims 7,11,16	6
A	paragraph [0049]	11

X	US 2006/046072 A1 (FERREIRA JOSE [LU] ET	1-5,7,9
	AL) 2 March 2006 (2006-03-02)	
Y	claim 18	6
A		11

Y	WO 2015/067895 A1 (SAINT GOBAIN [FR])	6
	14 May 2015 (2015-05-14)	
	page 11, line 16 - line 22	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 January 2017	10/02/2017

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Saldamli, Saltuk

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2016/053172

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002021495 A1	21-02-2002	US 2002021495 A1	21-02-2002
		US 2002192474 A1	19-12-2002
US 2003150711 A1	14-08-2003	CA 2459505 A1	24-04-2003
		EP 1441996 A1	04-08-2004
		PL 200138 B1	31-12-2008
		US 2003150711 A1	14-08-2003
		US 2005025917 A1	03-02-2005
		US 2005164015 A1	28-07-2005
		US 2011284366 A1	24-11-2011
		US 2013323514 A1	05-12-2013
		WO 03033427 A1	24-04-2003
US 2006046072 A1	02-03-2006	CA 2575949 A1	16-03-2006
		EP 1784303 A2	16-05-2007
		EP 2540681 A2	02-01-2013
		US 2006046072 A1	02-03-2006
		US 2007128451 A1	07-06-2007
		WO 2006028629 A2	16-03-2006
WO 2015067895 A1	14-05-2015	CA 2927405 A1	14-05-2015
		CN 105683117 A	15-06-2016
		EA 201690960 A1	31-08-2016
		EP 3066057 A1	14-09-2016
		FR 3013043 A1	15-05-2015
		JP 2016540723 A	28-12-2016
		US 2016244361 A1	25-08-2016
		WO 2015067895 A1	14-05-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2016/053172

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

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2002/021495 A1 (LINGLE PHILIP J [US]) 21 février 2002 (2002-02-21)	1,2,4,5, 7-10
Y	revendication 1	6
A	alinéas [0037], [0039]	11

X	US 2003/150711 A1 (LAIRD RONALD E [US]) 14 août 2003 (2003-08-14)	1-5,7-10
Y	revendications 7,11,16	6
A	alinéa [0049]	11

X	US 2006/046072 A1 (FERREIRA JOSE [LU] ET AL) 2 mars 2006 (2006-03-02)	1-5,7,9
Y	revendication 18	6
A		11

Y	WO 2015/067895 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 14 mai 2015 (2015-05-14) page 11, ligne 16 - ligne 22	6

☐ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
31 janvier 2017	10/02/2017

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

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2016/053172

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002021495 A1	21-02-2002	US 2002021495 A1	21-02-2002
		US 2002192474 A1	19-12-2002
US 2003150711 A1	14-08-2003	CA 2459505 A1	24-04-2003
		EP 1441996 A1	04-08-2004
		PL 200138 B1	31-12-2008
		US 2003150711 A1	14-08-2003
		US 2005025917 A1	03-02-2005
		US 2005164015 A1	28-07-2005
		US 2011284366 A1	24-11-2011
		US 2013323514 A1	05-12-2013
		WO 03033427 A1	24-04-2003
US 2006046072 A1	02-03-2006	CA 2575949 A1	16-03-2006
		EP 1784303 A2	16-05-2007
		EP 2540681 A2	02-01-2013
		US 2006046072 A1	02-03-2006
		US 2007128451 A1	07-06-2007
		WO 2006028629 A2	16-03-2006
WO 2015067895 A1	14-05-2015	CA 2927405 A1	14-05-2015
		CN 105683117 A	15-06-2016
		EA 201690960 A1	31-08-2016
		EP 3066057 A1	14-09-2016
		FR 3013043 A1	15-05-2015
		JP 2016540723 A	28-12-2016
		US 2016244361 A1	25-08-2016
		WO 2015067895 A1	14-05-2015