

(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
18 mai 2007 (18.05.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/054656 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/36 (2006.01) **B32B 17/10** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/051152

(22) Date de dépôt international :
8 novembre 2006 (08.11.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0553386 8 novembre 2005 (08.11.2005) FR

(71) Déposant (pour US seulement) : **SAINT-GOBAIN
GLASS FRANCE** [FR/FR]; 18 Avenue D'alsace, F-92400
Courbevoie (FR).

(71) Déposants et

(72) Inventeurs (pour tous les États désignés sauf US) :
MARTIN, Estelle [FR/FR]; 5 Avenue Des Gobelins,
F-75005 Paris (FR). **MATTMANN, Eric** [FR/FR]; 20 Rue
Oudry, F-75013 Paris (FR). **REUTLER, Pascal** [FR/FR];
22 Rue Perdonnet, F-75010 Paris (FR). **PETITJEAN,
Eric** [FR/FR]; 4 Rue De Romainville, F-93260 Les Lilas
(FR). **SCHNEIDER, Jonathan** [FR/FR]; 57 Rue Edouard
Vaillant, F-94140 Alfortville (FR).

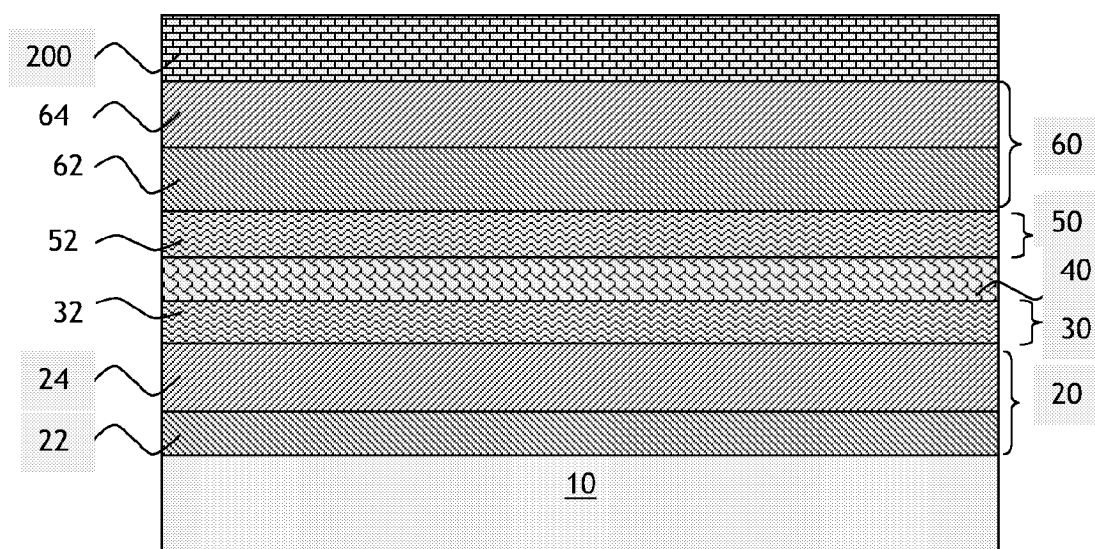
(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39
Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: SUBSTRATE WHICH IS EQUIPPED WITH A STACK HAVING THERMAL PROPERTIES

(54) Titre : SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES



(57) Abstract: The invention relates to a substrate (10), such as a transparent glass substrate, which is equipped with a stack of thin layers comprising an alternating stack of n functional layers (40) having reflection properties in the infrared and/or solar radiation range, particularly metal functional layers based on silver or metal alloy containing silver, and (n+1) dielectric coatings (20, 60), wherein n = 1, said coatings being formed by one or more layers (22, 24, 62, 64) of which at least one is made from a dielectric material, such that each functional layer (40) is disposed between at least two dielectric coatings (20, 60). The invention is characterised in that at least one functional layer (40) comprises a blocking coating (30, 50) consisting of at least one interface layer (32, 52) which is in direct contact with the functional layer and which is based on titanium oxide TiO_x.

[Suite sur la page suivante]

WO 2007/054656 A1



NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé :** L'invention se rapporte à un substrat (10), notamment substrat verrier transparent, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de « n » couches fonctionnelles (40) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment de couches fonctionnelles métalliques à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de « (n + 1) » revêtements diélectriques (20, 60), avec $n \geq 1$, lesdits revêtements étant composés d'une ou d'une pluralité de couches (22, 24, 62, 64), dont au moins une en matériau diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle (40) soit disposée entre au moins deux revêtements diélectriques (20, 60), caractérisé en ce qu'au moins une couche fonctionnelle (40) comporte un revêtement de blocage (30, 50) constitué d'au moins une couche d'interface (32, 52) immédiatement en contact avec ladite couche fonctionnelle, cette couche d'interface étant à base d'oxyde de titane TiO_x .

SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES

L'invention concerne les substrats transparents, notamment en matériau rigide minéral comme le verre, lesdits substrats étant revêtus d'un
5 empilement de couches minces comprenant au moins 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.
10 Ces vitrages sont destinés aussi bien à équiper les bâtiments que les véhicules, en vue notamment de diminuer l'effort de climatisation et/ou de réduire une surchauffe excessive (vitrages dits « de contrôle solaire ») et/ou diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur (vitrages dits « bas émissifs ») entraînés par l'importance toujours croissante des surfaces vitrées dans les
15 bâtiments et les habitacles de véhicules.

Un type d'empilement de couches connu pour conférer aux substrats de telles propriétés est constitué d'au moins une couche fonctionnelle métallique, comme une couche à base d'argent, qui se trouve disposée entre deux revêtements en matériau diélectrique du type oxyde ou nitrure
20 métallique. Cet empilement est généralement obtenu par une succession de dépôts effectués par une technique utilisant le vide comme la pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique. Peuvent aussi être prévus deux revêtement très fins, disposés un de chaque côté de la couche d'argent, le revêtement sous-jacent en tant que couche d'accrochage,
25 de nucléation et/ou de protection lors d'un éventuel traitement thermique postérieurement au dépôt, et le revêtement sus-jacent en tant que revêtement de protection ou « sacrificiel » afin d'éviter l'altération de l'argent si la couche d'oxyde qui la surmonte est déposée par pulvérisation cathodique en présence d'oxygène et/ou si l'empilement subit
30 postérieurement au dépôt un traitement thermique.

- 2 -

Il est ainsi connu des brevets européens EP-0 611 213, EP-0 678 484 et EP-0 638 528 des empilements de ce type, à une ou deux couches fonctionnelles métalliques à base d'argent.

On demande actuellement de plus en plus que ces vitrages bas-émissifs ou de protection solaire présentent aussi des caractéristiques inhérentes aux substrats eux-mêmes, notamment esthétiques (qu'ils puissent être bombés), mécaniques (qu'ils soient plus résistants), ou de sécurité (qu'ils ne blessent pas en cas de bris). Cela nécessite de faire subir aux substrats verriers des traitements thermiques connus en eux-mêmes du type bombage, recuit, trempe et/ou des traitements liés à la réalisation d'un vitrage feuilleté.

Il faut alors adapter l'empilement de couches pour préserver l'intégrité des couches fonctionnelles du type couches en argent, notamment prévenir leur altération. Une première solution consiste à augmenter significativement l'épaisseur des fines couches métalliques évoquées précédemment et qui entourent les couches fonctionnelles : on s'assure ainsi que tout l'oxygène susceptible de diffuser à partir de l'atmosphère ambiante et/ou de migrer à partir du substrat en verre à haute température soit « capté » par ces couches métalliques en les oxydant, sans atteindre la (les) couche(s) fonctionnelle(s).

Ces couches sont parfois nommées « couches de blocage » ou « couches de bloqueur ».

On pourra se reporter notamment à la demande de brevet EP-A-0 506 507 pour la description d'un empilement « trempable » avec une couche d'argent disposée entre une couche d'étain et une couche de nickel-chrome. Mais il est clair que le substrat revêtu avant traitement thermique n'était considéré que comme un produit « semi-fini », les caractéristiques optiques le rendaient fréquemment inutilisable tel quel. Il était donc nécessaire de développer et fabriquer, en parallèle, deux types d'empilement de couches, l'un pour les vitrages non bombés/non trempés, l'autre pour les vitrages destinés à être trempés ou bombés, ce qui peut être compliqué en termes de gestion de stocks et de production notamment.

Une amélioration proposée dans le brevet EP-0 718 250 a permis de s'affranchir de cette contrainte ; l'enseignement de ce document consistant à concevoir un empilement de couches minces tel que ses propriétés optiques, ainsi que thermiques, restaient pratiquement inchangées, que le substrat une
5 fois revêtu de l'empilement subisse ou non un traitement thermique. On parvient à un tel résultat en combinant deux caractéristiques :

- d'une part, on prévoit au-dessus de la (des) couche(s) fonctionnelle(s) une couche en un matériau apte à faire barrière à la diffusion de l'oxygène à haute température, matériau qui lui-même
10 ne subit pas à haute température une modification chimique ou structurale qui entraînerait une modification de ses propriétés optiques ; Il peut ainsi s'agir de nitrure de silicium Si_3N_4 ou de nitrure d'aluminium AlN ,
- d'autre part, la (les) couche(s) fonctionnelle(s) est (sont)
15 directement au contact du revêtement diélectrique sous-jacent, notamment en oxyde de zinc ZnO .

Une couche unique de blocage (ou revêtement de blocage monocouche) est, de préférence en outre, prévue sur la ou les couche(s) fonctionnelle(s). Cette couche de blocage est à base d'un métal choisi parmi le niobium Nb, le
20 tantale Ta, le titane Ti, le chrome Cr ou le nickel Ni ou d'un alliage à partir d'au moins deux de ces métaux, notamment d'un alliage de niobium et de tantale (Nb/Ta), de niobium et de chrome (Nb/Cr) ou de tantale et de chrome (Ta/Cr) ou de nickel et de chrome (Ni/Cr).

Si cette solution permet effectivement de conserver au substrat après
25 traitement thermique un niveau de T_L et un aspect en réflexion extérieure assez constants, elle est encore susceptible d'amélioration.

Par ailleurs, la recherche d'une meilleure résistivité, c'est-à-dire d'une résistivité plus faible, de l'empilement est une recherche constante.

L'état de la couche fonctionnelle a fait l'objet de nombreuses études car il est, bien évidemment, un facteur majeur de la résistivité de la couche fonctionnelle.

Les inventeurs ont choisi d'explorer une autre voie dans l'amélioration de la résistivité : la nature de l'interface entre la couche fonctionnelle et la couche de blocage immédiatement adjacente.

L'art antérieur connaît de la demande internationale de brevet N° WO 2004/058660 une solution selon laquelle le revêtement de sur-blocage est une monocouche de NiCrO_x et peut présenter un gradient d'oxydation. Selon ce document, la partie de la couche de blocage en contact avec la couche fonctionnelle est moins oxydée que la partie de cette couche la plus éloignée de la couche fonctionnelle en utilisant une atmosphère de dépôt particulière.

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 à couche(s) fonctionnelle(s) du type de ceux décrits précédemment, empilement qui puisse subir des traitements thermiques à haute température du type bombage, trempe ou recuit en préservant sa qualité optique et sa tenue mécanique et en présentant une résistivité améliorée.

L'invention constitue en particulier une solution adéquate à la problématique habituelle de l'application visée et qui consiste à élaborer un compromis entre les qualités thermiques et les qualités optiques de l'empilement de couches minces.

En effet, une amélioration de la résistivité, des propriétés de réflexion dans l'infrarouge et de l'émissivité d'un empilement a normalement pour effet une dégradation de la transmission lumineuse et des couleurs en réflexion de cet empilement.

L'invention a ainsi pour objet, dans son acception la plus large, un substrat, notamment substrat verrier transparent, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de « n » couches fonctionnelles à

- 5 -

propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment de couches fonctionnelles métalliques à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de « (n + 1) » revêtements diélectriques, avec $n \geq 1$ (n étant évidemment un nombre entier), lesdits revêtements étant

5 composés d'une ou d'une pluralité de couches, dont au moins une en matériau diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre au moins deux revêtements diélectriques, caractérisé en ce qu'au moins une couche fonctionnelle comporte un revêtement de blocage constitué d'au moins une couche d'interface immédiatement en contact avec ladite couche

10 fonctionnelle, cette couche d'interface étant à base d'oxyde de titane TiO_x .

L'invention a ainsi consisté à prévoir un revêtement de blocage pour la couche fonctionnelle à au moins une couche, ce revêtement de blocage étant situé sous (revêtement de « sous-blocage ») et/ou sur (revêtement de « sur-blocage ») la couche fonctionnelle.

15 Les inventeurs se sont ainsi rendus compte que l'état, et même le degré d'oxydation de la couche immédiatement en contact avec la couche fonctionnelle pouvaient avoir une influence majeure sur la résistivité de la couche.

L'invention ne s'applique pas seulement à des empilements ne

20 comportant qu'une seule couche « fonctionnelle », disposée entre deux revêtements. Elle s'applique aussi à des empilements comportant une pluralité de couches fonctionnelles, notamment deux couches fonctionnelles alternées avec trois revêtements, ou de trois couches fonctionnelles alternées avec quatre revêtements, voire encore quatre couches fonctionnelles

25 alternées avec cinq revêtements.

Dans le cas d'un empilement pluri-couches fonctionnelles, au moins une, et de préférence chaque, couche fonctionnelle est muni d'un revêtement de sous blocage et/ou de sur-blocage selon l'invention, c'est-à-dire d'un revêtement de blocage comprenant au moins deux couches distinctes.

Dans une variante particulière, la couche d'interface est partiellement oxydée. Elle n'est donc pas déposée sous forme stoechiométrique, mais sous forme non-stoechiométrique et de préférence sous- stoechiométrique, du type MO_x , où M représente le matériau et x est un nombre différent de la stoechiométrie de l'oxyde de titane TiO_2 , c'est-à-dire différent de 2 et de préférence inférieur à 2, en particulier compris entre 0,75 fois et 0,99 fois la stoechiométrie normale de l'oxyde. TiO_x peut être en particulier tel que $1,5 \leq x \leq 1,98$ ou $1,5 < x < 1,7$, voire $1,7 \leq x \leq 1,95$.

La couche d'interface présente, de préférence, une épaisseur géométrique inférieure à 5 nm et de préférence comprise entre 0,5 et 2 nm et le revêtement de blocage présente ainsi, de préférence, une épaisseur géométrique inférieure à 5 nm et de préférence comprise entre 0,5 et 2 nm. Cette épaisseur peut toutefois être supérieure et en particulier être du double de l'épaisseur de la couche d'interface si une autre couche est prévue dans le revêtement de blocage.

L'effet sous-jacent à l'invention peut être confirmé par l'analyse chimique locale effectuée au contact de la couche fonctionnelle et du revêtement de blocage en utilisant la microscopie électronique en transmission (TEM) combinée avec la spectroscopie de déperdition d'énergie d'électron (EELS).

La couche d'interface selon l'invention peut comporter un (ou plusieurs) autre(s) élément(s) chimique(s) choisi parmi l'un au moins des matériaux suivants Ti, V, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, ou d'un alliage à base d'au moins un de ces matériaux.

Par ailleurs, le revêtement de blocage selon l'invention peut comporter en outre une (ou plusieurs) autre(s) couche(s), plus éloignée(s) de la couche fonctionnelle que la couche d'interface en TiO_x , comme par exemple une couche métallique, et en particulier une couche de titane métallique Ti.

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 recherché(s) pour le vitrage une fois sa fabrication achevée.

Ainsi pour des vitrages destinés à équiper des véhicules, des normes imposent que le pare-brise ait une transmission lumineuse T_L d'environ 75 % selon certaines normes ou 70 % selon d'autres normes, un tel niveau de transmission n'étant pas exigé pour les vitrages latéraux ou le toit-auto, par exemple. Les verres teintés que l'on peut retenir sont par exemple ceux qui, pour une épaisseur de 4 mm, présentent une T_L de 65 % à 95 %, une transmission énergétique T_E de 40 % à 80 %, une longueur d'onde dominante en transmission de 470 nm à 525 nm associée à une pureté de transmission de 0,4 % à 6 % selon l'illuminant D_{65} , ce que l'on peut « traduire » dans le système de colorimétrie (L , a^* , b^*) par des valeurs de a^* et b^* en transmission respectivement comprises entre -9 et 0 et entre -8 et +2.

Pour des vitrages destinés à équiper des bâtiments, le vitrage présente, de préférence, une transmission lumineuse T_L d'au moins 75% voire plus pour des applications « bas-émissif », et une transmission lumineuse T_L d'au moins 40% voire plus pour des applications « contrôle solaire ».

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 aussi présenter une structure de vitrage feuilleté dit asymétrique, associant un substrat rigide de type verre à au moins une feuille

de polymère de type polyuréthane à propriétés d'absorbeur d'énergie, éventuellement associée à une autre couche de polymères à propriétés « auto-cicatrisantes ». Pour plus de détails sur ce type de vitrage, on pourra se reporter notamment aux brevets EP-0 132 198, EP-0 131 523, EP-0 389 354.

- 5 Le vitrage peut alors présenter une structure de type verre/empilement de couches minces/feuille(s) de polymère.

Dans une structure feuilletée, le substrat porteur de l'empilement est de préférence en contact avec une feuille de polymère.

- 10 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. On parle alors de vitrage « monolithique ». Dans le cas où ils sont bombés, notamment en vue de
15 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 étant bombé et/ou trempé. Il est préférable dans une configuration de vitrage multiple que
20 l'empilement soit disposé de manière à être tourné du côté de la lame de gaz intercalaire.

- Lorsque le vitrage est monolithique ou en vitrage multiple du type double-vitrage ou vitrage feuilleté, au moins le substrat porteur de l'empilement peut être en verre bombé ou trempé, le substrat pouvant être
25 bombé ou trempé avant ou après le dépôt de l'empilement.

- L'invention concerne également le procédé de fabrication des substrats selon l'invention, qui consiste à déposer l'empilement de couches minces sur son substrat, notamment en verre, par une technique sous vide du type
30 pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique. Il

est possible ensuite d'effectuer sur le substrat revêtu un traitement thermique de bombage/trempe ou recuit sans dégradation de sa qualité optique et/ou mécanique.

Il n'est toutefois pas exclu que la première ou les premières couches
5 puissent être déposée(s) par une autre technique, par exemple par une technique de décomposition thermique de type pyrolyse.

La couche d'interface est déposée à partir d'une cible céramique, dans une atmosphère non oxydante (c'est-à-dire sans introduction volontaire d'oxygène) constituée de préférence de gaz noble(s) (He, Ne, Xe, Ar, Kr).

10

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

- la figure 1 illustre un empilement monocouche fonctionnelle dont la couche fonctionnelle est revêtue d'un revêtement de blocage selon
15 l'invention ;

- la figure 2 illustre un empilement monocouche fonctionnelle dont la couche fonctionnelle est déposée sur un revêtement de blocage selon l'invention ;

- la figure 3 illustre un empilement monocouche fonctionnelle dont la
20 couche fonctionnelle est déposée sur un revêtement de sur-blocage selon l'invention et sous un revêtement de sous-blocage selon l'invention ;

- la figure 4 illustre la résistivité en ohms par carré d'un empilement selon l'exemple 5 en fonction de l'épaisseur en angströms de la couche d'interface selon l'invention.

25 - la figure 5 illustre un empilement bicouches fonctionnelles dont chaque couche fonctionnelle est déposée sur un revêtement de sous-blocage selon l'invention ; et

- la figure 6 illustre un empilement quadricouches fonctionnelles dont chaque couche fonctionnelle est déposée sur un revêtement de sous-
30 blocage selon l'invention.

Les figures d'empilements ne respectent pas les proportions entre les épaisseurs des différentes couches afin que leur lecture en soit facilitée.

Les figures 1 et 2 illustrent des schémas d'empilements monocouche
5 fonctionnelle, respectivement lorsque la couche fonctionnelle est munie d'un revêtement de sur-blocage et lorsque la couche fonctionnelle est munie d'un revêtement de sous-blocage.

Dans les exemples 1 à 5 et 11 à 13 qui suivent, l'empilement est déposé
10 sur le substrat 10, qui est un substrat en verre silico-sodo-calcique clair de 2,1 mm d'épaisseur. L'empilement comporte une couche fonctionnelle unique à base d'argent 40.

Sous la couche fonctionnelle 40 se trouve un revêtement diélectrique 20
constitué d'une pluralité de couches superposées à base de matériau diélectrique référencées 22, (23), 24 et sur la couche fonctionnelle 40 se
15 trouve un revêtement diélectrique 60 constitué d'une pluralité de couches superposées à base de matériau diélectrique référencées 62, 64.

Dans les exemples 1 à 3 et 11 à 13 :

- les couches 22 sont à base de Si_3N_4 et présentent une épaisseur physique de 20 nm ;
- 20 • les couches 24 sont à base de ZnO et présentent une épaisseur physique de 8 nm ;
- les couches 62 sont à base de ZnO et présentent une épaisseur physique de 8 nm ;
- les couches 64 sont à base de Si_3N_4 et présentent une épaisseur
25 physique de 20 nm ;
- les couches 40 sont à base d'argent et présentent une épaisseur physique de 10 nm.

Seules changent, dans les différents exemples 1 à 3 et 11 à 13, la nature et l'épaisseur du revêtement de blocage.

Pour les exemples 1 et 11, qui sont des contre-exemples, le revêtement de blocage respectivement 50, 30 comporte une seule couche respectivement en métal, ici du titane métallique ni oxydé, ni nitruré, cette couche étant déposée dans une atmosphère d'argon pur.

5 Dans le cas des exemples 2 et 12, qui sont des exemples selon l'invention, le revêtement de blocage respectivement 50, 30 comporte une couche une couche d'interface, respectivement 52, 32 en oxyde, ici de l'oxyde de titane sous-stoechiométrique TiO_x , d'une épaisseur de 1 nm, déposée dans une atmosphère d'argon pur à l'aide d'une cathode en
10 céramique.

Dans le cas des exemples 3 et 13, qui sont des exemples selon l'invention, le revêtement de blocage respectivement 50, 30 comporte une couche d'interface, respectivement 52, 32 en oxyde, ici de l'oxyde de titane sous-stoechiométrique TiO_x , d'une épaisseur de 2 nm, déposée dans une
15 atmosphère d'argon pur à l'aide d'une cathode en céramique.

Dans tous ces exemples, les dépôts successifs des couches de l'empilement s'effectuent par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, mais toute autre technique de dépôt peut être envisagée à partir du moment où elle permet un bon contrôle et une bonne maîtrise des
20 épaisseurs des couches à déposer.

L'installation de dépôt comprend au moins une chambre de pulvérisation munie de cathodes équipées de cibles en matériaux appropriés sous lesquels le substrat 1 passe successivement. Ces conditions de dépôt pour chacune des couches sont les suivantes :

- 25 • les couches 40 à base d'argent sont déposées à l'aide d'une cible en argent, sous une pression de 0,8 Pa dans une atmosphère d'argon pur,
- les couches 24 et 62 à base de ZnO sont déposées par pulvérisation réactive à l'aide d'une cible de zinc, sous une
30 pression de 0,3 Pa et dans une atmosphère argon/oxygène,

- 12 -

- les couches 22 et 64 à base de Si_3N_4 sont déposées par pulvérisation réactive à l'aide d'une cible en silicium dopée au à l'aluminium, sous une pression de 0,8 Pa dans une atmosphère argon/azote.

5 Les densités de puissance et les vitesses de défilement du substrat 10 sont ajustées de manière connue pour obtenir les épaisseurs de couches voulues.

Pour chacun des exemples, la résistance de chaque empilement a été mesurée, avant un traitement thermique (BHT) et après ce traitement
10 thermique (AHT).

Le traitement thermique appliqué a constitué à chaque fois en un réchauffement à 620°C pendant 5 minutes, puis un refroidissement rapide à l'air ambiant (environ 25°C).

Les résultats des mesures de résistance ont été transformés en
15 résistivités R en ohms par carré et ont été rassemblées dans les tableaux ci-après.

Revêtement de sur-blocage 50

	<i>R BHT(ohms/□)</i>	<i>R AHT(ohms/□)</i>
Ex. 1	8,3	4,8
Ex. 2	5,1	4
Ex. 3	5	4

Tableau 1

20

Pour la couche d'interface en TiO_x , la comparaison des valeurs de résistivité avant traitement thermique de l'exemple 1 avec les valeurs de résistivité avant traitement thermique des exemples 2 et 3 montre clairement une amélioration de la résistivité des exemples 2 et 3 avec des valeurs de
25 résistivité bien inférieures à celles de l'exemple 1.

La présence de la couche de TiO_x déposée sur la couche fonctionnelle métallique à base d'argent à la place de la couche de titane métallique améliore donc la résistivité avant ou sans traitement thermique.

La comparaison des valeurs de résistivité après traitement thermique de l'exemple 1 avec les valeurs de résistivité après traitement thermique des exemples 2 et 3 montre également clairement une amélioration de la résistivité dans le cas des exemples 2 et 3 avec des valeurs de résistivité inférieures à celles obtenues avec l'exemple 1.

Ces résultats prouvent l'influence forte de l'état d'oxydation à l'interface avec la couche métallique fonctionnelle à base d'argent dans le revêtement de sur-blocage.

Ainsi, pour le revêtement de sur-blocage, un état oxydé du titane à cette interface avec la couche à base d'argent améliore la résistivité alors qu'un état métallique est néfaste pour la résistivité.

Pour s'en assurer, nous avons par la suite procédé à un dépôt identique à celui de l'exemple 3 à ceci près que l'atmosphère de dépôt de la couche d'interface 52 en TiO_x a été modifiée : d'une atmosphère non oxydante, nous sommes passé à une atmosphère très légèrement oxydante avec un flux d'oxygène de 1 sccm pour un flux d'argon de 150 sccm.

Nous avons observé qu'avec un état pourtant seulement très légèrement oxydant la résistivité de l'empilement était encore bien plus grande que dans le cas de l'exemple 1.

Le mécanisme fondamental de cette réduction de la résistivité à l'interface avec l'argent n'est pas complètement compris. Il est possible qu'il se produise une réaction chimique et/ou une diffusion de l'oxygène.

Un profil en spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS) a été réalisé à travers le revêtement de blocage de ce contre-exemple de l'exemple 3. Cette expérience a montré qu'à proximité de la couche fonctionnelle le signal de l'oxygène est détecté pour ce contre-exemple.

Revêtement de sous-blocage 30

	<i>R BHT(ohms/□)</i>	<i>R AHT(ohms/□)</i>	<i>T_L(%) BHT</i>	<i>T_L(%) AHT</i>
Ex. 11	8	4,8	81,4	84,5
Ex. 12	7,7	5		
Ex. 13	6,7	4,7	82,9	87,3

Tableau 2

- 5 Le cas du revêtement de sous-blocage est plus complexe que celui de sur-blocage car ce revêtement influence l'hétéro-épitaxie de l'argent sur la couche sous-jacente d'oxyde, en l'occurrence à base d'oxyde de zinc.

Contrairement au revêtement de sur-blocage, le revêtement de sous-blocage n'est en général pas exposé à une atmosphère de plasma contenant de l'oxygène. Ceci implique que lorsque le revêtement de sous-blocage est en titane métallique non oxydé et/ou non nitruré, il ne sera bien sûr pas oxydé ni nitruré à l'interface avec la couche fonctionnelle à base d'argent.

Le dépôt d'une couche d'interface en oxyde entre la couche de blocage métallique et la couche fonctionnelle métallique est ainsi la seule manière de commander le contenu d'oxygène à l'interface entre le revêtement de sous-blocage et la couche métallique fonctionnelle.

Pour la couche d'interface en TiO_x , la comparaison des valeurs de résistivité avant traitement thermique de l'exemple 11 avec les valeurs de résistivité avant traitement thermique des exemples 12 et 13 montre clairement une amélioration de la résistivité des exemples 12 et 13, avec des valeurs de résistivité bien inférieures à celles de l'exemple 11.

La présence de la couche de TiO_x déposée à la place de la couche de titane métallique et sous la couche fonctionnelle métallique à base d'argent améliore donc la résistivité avant ou sans traitement thermique.

La comparaison des valeurs de résistivité après traitement thermique de l'exemple 11 avec les valeurs de résistivité après traitement thermique des exemples 12 et 13 ne montre pas d'amélioration de la résistivité dans le cas des exemples 12 et 13 avec des valeurs de résistivité similaires à celles
5 obtenues avec l'exemple 11.

Ces résultats prouvent également l'influence forte de l'état d'oxydation à l'interface avec la couche métallique fonctionnelle à base d'argent dans le revêtement de sous-blocage.

10 Ainsi, pour le revêtement de sous-blocage aussi, un état oxydé du titane à cette interface avec la couche à base d'argent améliore la résistivité alors qu'un état métallique est néfaste pour la résistivité.

Par ailleurs, la présence de la couche d'interface en TiO_x 32 améliore la
15 transmission lumineuse, tant avant le traitement thermique que après ce traitement.

Enfin, les mesures de colorimétrie en réflexion côté empilement ont montré que dans le cas de l'exemple 13, les valeurs de a^* et b^* dans le système LAB restaient dans la « boîte de couleur » préférée, c'est-à-dire avec
20 des valeurs de a^* de l'ordre de 0 et des valeurs de b^* de l'ordre de -3,5 alors que dans le cas de l'exemple 11, les valeurs de a^* étaient de l'ordre de 1,2 et les valeurs de b^* étaient de l'ordre de -6,8.

Les résultats de résistance mécanique aux différents tests habituellement appliqués aux empilements de couche minces (test Taber, test
25 Erichsen brosse, ...) ne sont pas très bon, mais ces résultats sont améliorés par la présence d'une couche de protection sur le dessus de l'empilement.

Dans les exemples 4 et 5 selon l'invention, une configuration similaire à celle de la figure 1 a été employée, avec dans l'ordre, sur le substrat :

30 • une couche 22 à base de SnO_2 ;

- une couche intermédiaire 23 (non illustrée sur la figure 1) à base de TiO_2 ;
- une couche 24 à base de ZnO ;
- une couche métallique fonctionnelle 40 à base d'argent ;
- 5 • une couche d'interface 52 en oxyde de titane sous-stoechiométrique TiO_x , d'une épaisseur physique de 2 nm ;
- une couche 62 à base de ZnO ;
- une couche 64 à base de Si_3N_4 ;
- 10 • une couche de protection à base d'oxyde mixte d'étain et de zinc d'une épaisseur physique de 3 nm.

Dans le cas des exemples 4 et 5, qui sont des exemples selon l'invention, le revêtement de blocage respectivement 50 comporte une couche d'interface 52 en oxyde, ici de l'oxyde de titane sous-stoechiométrique TiO_x , d'une épaisseur de 2 nm, déposée dans une atmosphère d'argon pur à l'aide d'une cathode en céramique.

Les couches 24, 40, 52, 62 et 64 sont déposées comme précédemment.

La couche 22 à base de SnO_2 est déposée par pulvérisation réactive à l'aide d'une cible métallique d'étain, sous une pression de 0,3 Pa et dans une atmosphère argon/oxygène et la couche 23 à base de TiO_2 est déposée par pulvérisation réactive à l'aide d'une cible métallique d'étain, sous une pression de 0,3 Pa et dans une atmosphère argon/oxygène.

Le tableau 3 ci-après résume les épaisseurs physiques en nanomètres des couches des deux exemples 4 et 5 selon l'invention et le tableau 4 les caractéristiques essentielles de ces exemples.

- 17 -

<i>Couches</i>	<i>Ex. 4</i>	<i>Ex. 5</i>
22	9	12
23	11	12
24	5	6
40	14	10,5
52	2	2
62	8	7
64	40	32

Tableau 3

Par ailleurs, un contre-exemple de l'exemple 5 a été réalisé en déposant un empilement identique à celui de l'exemple 5 sauf en ce que la couche 52 n'a pas été déposée sous forme d'oxyde de titane d'une épaisseur de 2 nm, mais sous forme de titane métallique d'une épaisseur de 0,5 nm, déposé sous atmosphère neutre (argon).

	<i>R BHT(ohms/□)</i>	<i>T_L(%) BHT</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>
Ex. 4	2	78,5	1	-5
Ex. 5	3,5	88	1,5	-6,5
Contre-ex. 5	3,8	88	2,5	-6

(les couleurs sont celle observées en réflexion côté couches)

Tableau 4

Les caractéristiques de ce contre-exemple montrent bien l'effet positif de la couche d'interface selon l'invention sur la résistivité de l'empilement, ainsi que sur la colorimétrie.

Pour mieux comprendre encore cet effet, une série d'essais a été réalisée sur la base de l'exemple 5 en faisant varier l'épaisseur de la couche d'interface entre 0,5 et 3 nanomètres.

- 5 La résistivité obtenue est reportée sur la figure 4. Cette figure montre ainsi que la résistivité obtenue est assez constante, quelle que soit l'épaisseur de la couche d'interface dans l'intervalle testé : elle se situe environ entre 3,5 et 3,7 Ω/\square .

- 10 Il se trouve qu'en utilisant le même type d'empilement mais utilisant une couche de blocage en Ti métallique à la place de la couche d'interface comme dans le cas du contre-exemple 5 et en faisant varier l'épaisseur de la couche de blocage en Ti métallique sur la même plage d'épaisseur, une variation de plusieurs ohms est observée d'une extrémité à l'autre de la plage.

15 Revêtement de sous-blocage 30 et de sur-blocage 50

La figure 3 illustre une variante de l'invention correspondant à un empilement monocouche fonctionnelle, dont la couche fonctionnelle 40 est munie d'un revêtement de sous-blocage 30 et d'un revêtement de sur-blocage 50.

- 20 On a constaté que les effets obtenus pour les empilements des exemples 2 et 3 d'une part et 12 et 13 d'autre part étaient cumulables et que la résistivité de l'empilement était encore améliorée.

- 25 Pour améliorer la résistance mécanique, l'empilement est recouvert d'une couche de protection 200 à base d'oxyde mixte, comme un oxyde mixte d'étain et de zinc.

Des exemples à plusieurs couches fonctionnelles ont également été réalisés. Ils conduisent aux mêmes conclusions que précédemment.

La figure 5 illustre ainsi une variante à deux couches métalliques fonctionnelles à base d'argent 40 ; 80 ; et de trois revêtements diélectriques 20 ; 60 ; 100 ; lesdits revêtements étant composés d'une pluralité de couches, respectivement 22, 24 ; 62, 64, 66 ; 102, 104, de
5 manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre au moins deux revêtements diélectriques.

- les couches 40 ; 80 ; à base d'argent sont déposées à l'aide d'une cible en argent, sous une pression de 0,8 Pa dans une atmosphère d'argon pur,
- 10 • les couches 24 ; 62, 66 ; 102, sont à base de ZnO et sont déposées par pulvérisation réactive à l'aide d'une cible de zinc, sous une pression de 0,3 Pa et dans une atmosphère argon/oxygène,
- les couches 22, 64, et 104, sont à base de Si_3N_4 et sont déposées par pulvérisation réactive à l'aide d'une cible en silicium dopée à
15 l'aluminium, sous une pression de 0,8 Pa dans une atmosphère argon/azote.

L'empilement est recouvert d'une couche de protection 200 à base d'oxyde mixte, comme un oxyde mixte d'étain et de zinc.

Chaque couche fonctionnelle 40, 80 est déposée sur un revêtement de
20 sous-blocage 30, 70 constitué respectivement d'une couche d'interface 32, 72 en oxyde de titane TiO_x immédiatement en contact avec ladite couche fonctionnelle.

La figure 6 illustre par ailleurs une variante à quatre couches métalliques
25 fonctionnelles à base d'argent 40 ; 80 ; 120 ; 160 ; et de cinq revêtements diélectriques 20 ; 60 ; 100 ; 140 ; 180 ; lesdits revêtements étant composés d'une pluralité de couches, respectivement 22, 24 ; 62, 64, 66 ; 102, 104, 106 ; 142, 144, 146 ; 182, 184 ; de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre au moins deux revêtements diélectriques.

- 20 -

- les couches 40 ; 80 ; 120 ; 160 à base d'argent sont déposées à l'aide d'une cible en argent, sous une pression de 0,8 Pa dans une atmosphère d'argon pur,
- 5 • les couches 24 ; 62, 66 ; 102, 106 ; 142, 146 ; 182 sont à base de ZnO et sont déposées par pulvérisation réactive à l'aide d'une cible de zinc, sous une pression de 0,3 Pa et dans une atmosphère argon/oxygène,
- 10 • les couches 22, 64, 104, 144 et 184 sont à base de Si_3N_4 et sont déposées par pulvérisation réactive à l'aide d'une cible en silicium dopée au bore ou à l'aluminium, sous une pression de 0,8 Pa dans une atmosphère argon/azote.

L'empilement est également recouvert d'une couche de protection 200 à base d'oxyde mixte, comme un oxyde mixte d'étain et de zinc.

15 Chaque couche fonctionnelle 40 ; 80 ; 120 ; 160 est déposée sur un revêtement de sous-blocage 30 ; 70 ; 110 ; 150 constitué respectivement d'une couche d'interface 32 ; 72 ; 112 ; 152 en oxyde de titane TiO_x immédiatement en contact avec ladite couche fonctionnelle.

20 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.

REVENDEICATIONS

1. Substrat (10), notamment substrat verrier transparent, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de « n » couches fonctionnelles (40) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment de couches fonctionnelles métalliques à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de « (n + 1) » revêtements diélectriques (20, 60), avec $n \geq 1$, lesdits revêtements étant composés d'une ou d'une pluralité de couches (22, 24, 62, 64), dont au moins une en matériau diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle (40) soit disposée entre au moins deux revêtements diélectriques (20, 60), **caractérisé en ce qu'**au moins une couche fonctionnelle (40) comporte un revêtement de blocage (30, 50) constitué d'au moins une couche d'interface (32, 52) immédiatement en contact avec ladite couche fonctionnelle, cette couche d'interface étant à base d'oxyde de titane TiO_x .

2. Substrat (10) selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'empilement comporte deux couches fonctionnelles (40, 80) alternées avec trois revêtements (20, 60, 100).

3. Substrat (10) selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** la couche d'interface (32, 52) en TiO_x est partiellement oxydée avec $1,5 \leq x \leq 1,98$.

4. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche d'interface (32, 52) présente une épaisseur géométrique inférieure à 5 nm et de préférence comprise entre 0,5 et 2 nm.

5. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche d'interface (32, 52) comporte

un (ou plusieurs) autre(s) élément(s) chimique(s) choisi parmi l'un au moins des matériaux suivants Ti, V, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, ou d'un alliage à base d'au moins un de ces matériaux.

6. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications
5 précédentes, **caractérisé en ce que** la couche d'interface (32, 52) est déposée à partir d'une cible céramique, dans une atmosphère non oxydante.

7. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement de blocage (30, 50) comporte en outre une (ou plusieurs) autre(s) couche(s).

10 8. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement de blocage (30, 50) présente une épaisseur géométrique comprise entre 0,5 et 5 nm, voire entre 1 et 10 nm s'il comporte au moins deux couches.

15 9. Vitrage incorporant au moins un substrat (10) selon l'une quelconque des revendications précédentes, éventuellement associé à au moins un autre substrat.

10 10. Vitrage selon la revendication précédente monté en monolithique ou en vitrage multiple du type double-vitrage ou vitrage feuilleté, **caractérisé en ce qu'au** moins le substrat porteur de l'empilement est en
20 verre bombé ou trempé.

11. Procédé de fabrication du substrat (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'on** dépose l'empilement de couches minces sur le substrat (10) par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique, **et**
25 **en ce que** la couche d'interface (32, 52) est déposée à partir d'une cible céramique, dans une atmosphère non oxydante.

1 / 4

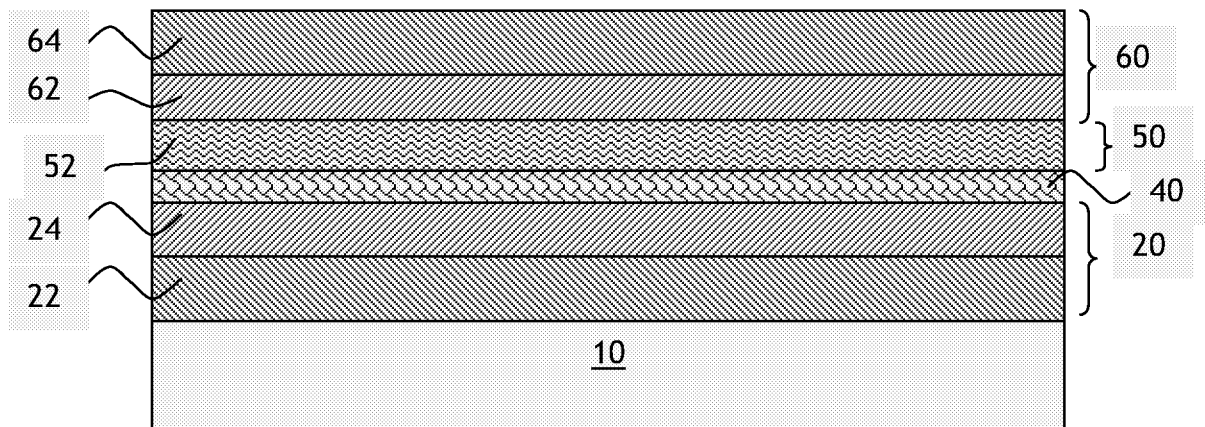


Fig. 1

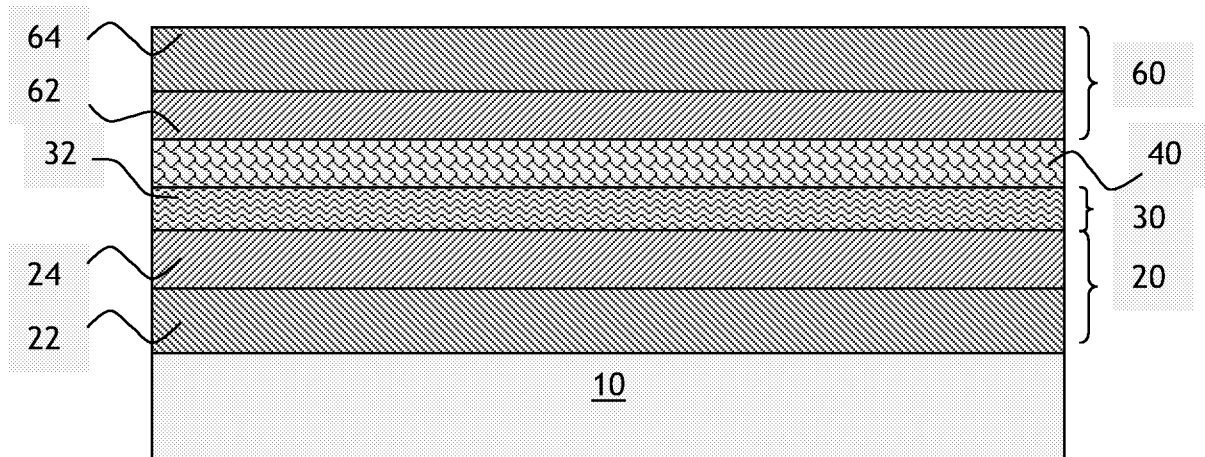


Fig. 2

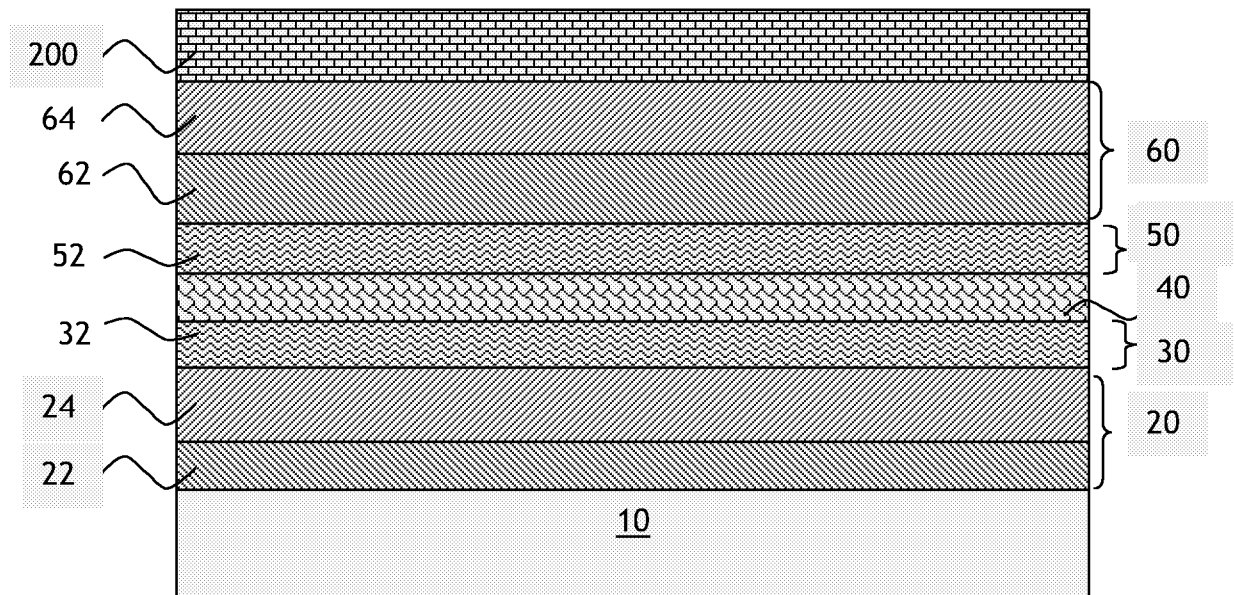


Fig. 3

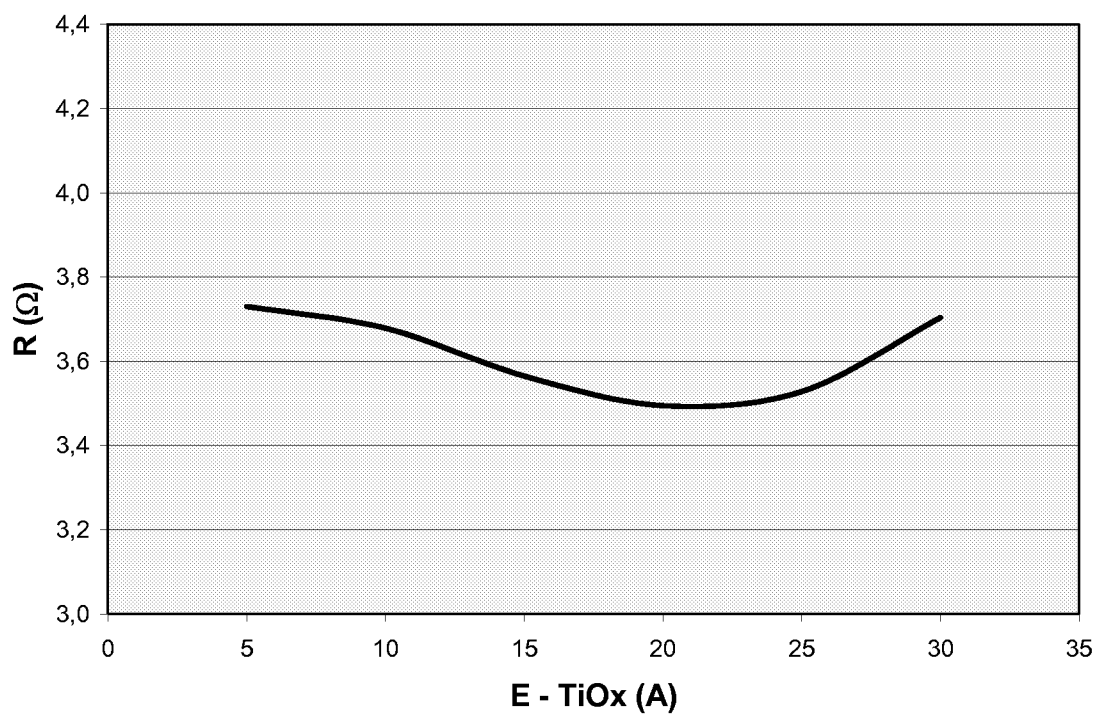
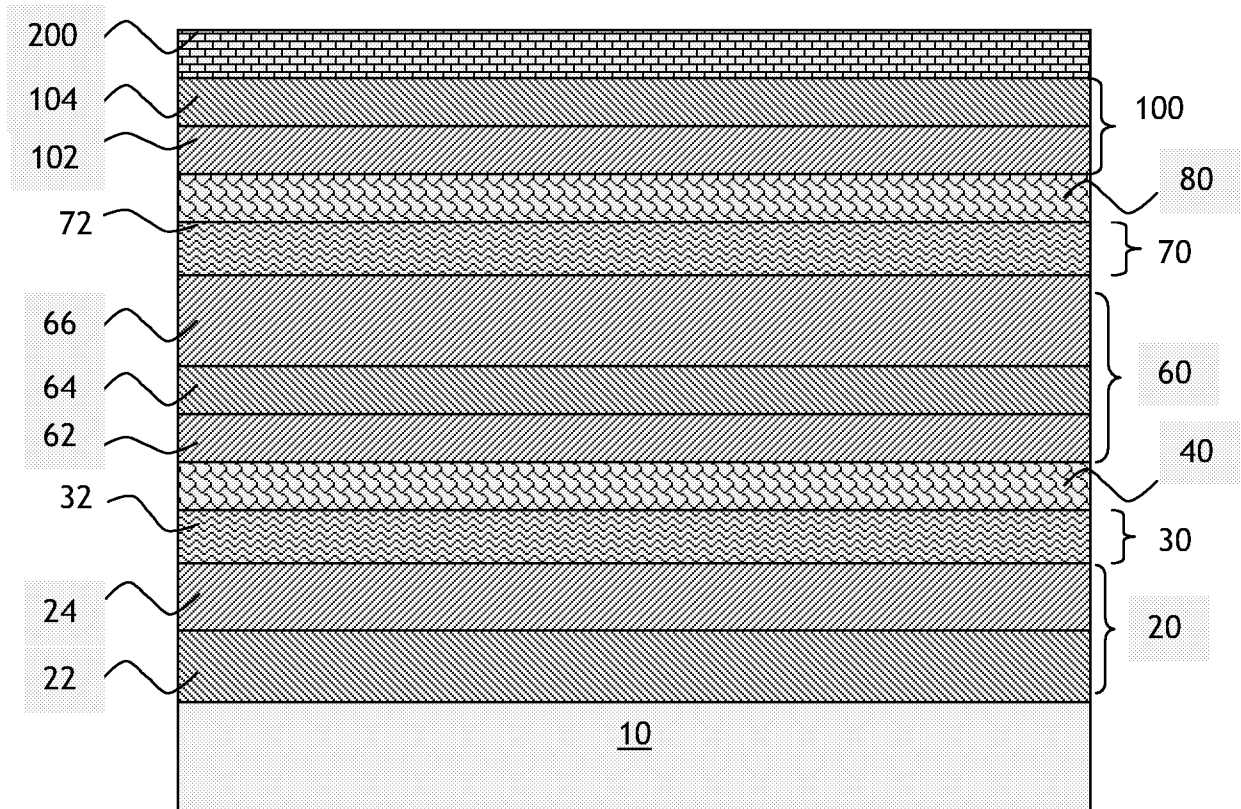


Fig. 4

Fig. 5

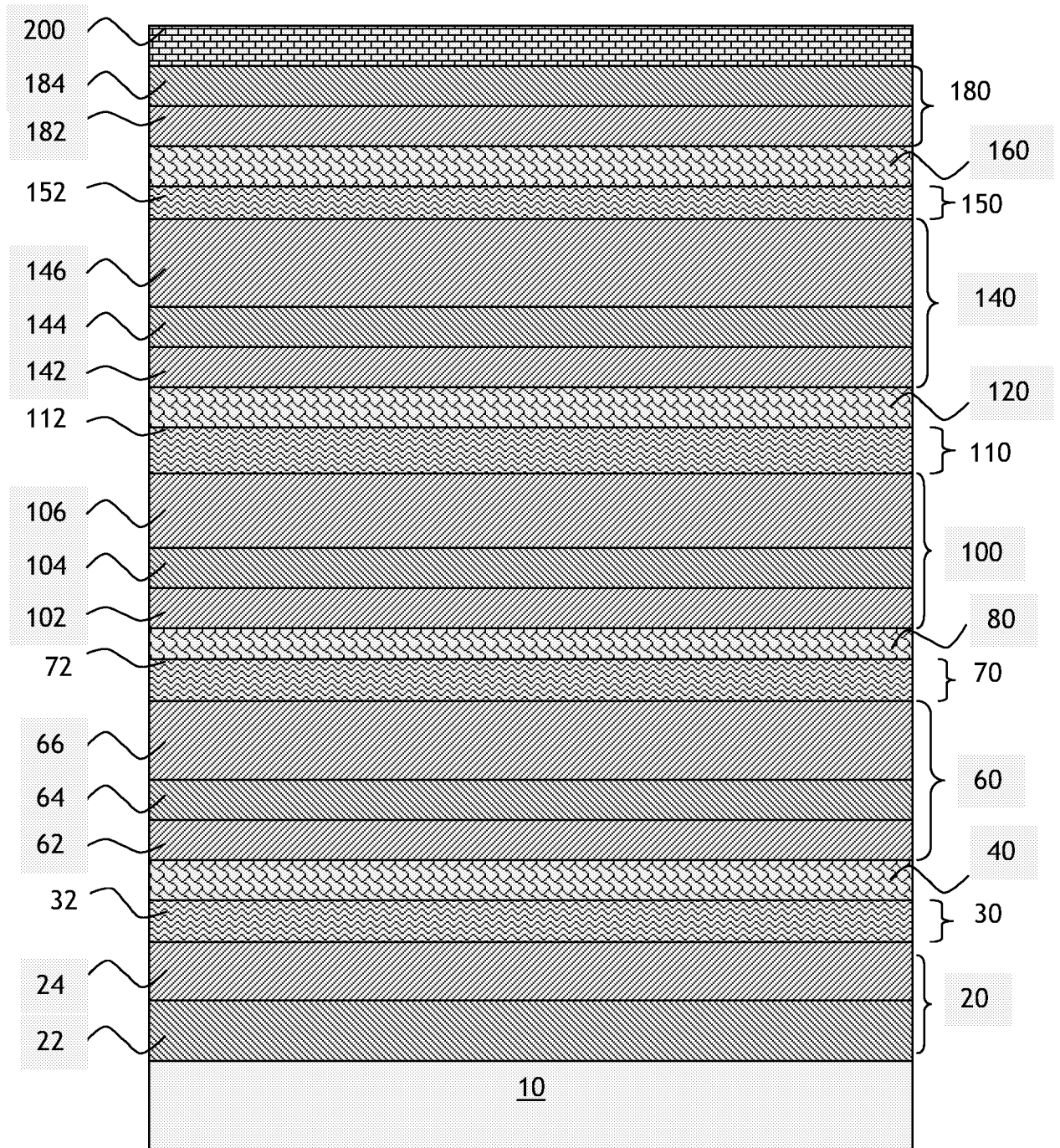


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/051152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C03C17/36 B32B17/10

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 B32B

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

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) 21 February 2002 (2002-02-21) page 2, paragraph 15-29 page 2, paragraph 37 - page 4, paragraph 54 page 5, paragraph 56-64 page 6, paragraph 66-70 page 7, paragraph 82 - page 8, paragraph 88 tables II-IV	1-11
Y	claims 1-10	1-11
Y	US 4 017 661 A (GILLERY ET AL) 12 April 1977 (1977-04-12) column 1, line 60 - column 2, line 68 column 3, line 43 - column 5, line 37; claims 1-11; examples I,II ----- -/--	1-11



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 document 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

22 March 2007

Date of mailing of the international search report

29/03/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Maurer, Renate

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2006/051152

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 718 250 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE; SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE) 26 June 1996 (1996-06-26) page 3, line 1 - page 5, line 37; claims 1-14 -----	1-11
Y	FR 2 708 926 A (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNAL) 17 February 1995 (1995-02-17) page 4, line 12 - page 6, line 37; claims 1-14 -----	1-11
Y	WO 99/64362 A (GLAVERBEL; NOVIS, YVAN; DEPAUW, JEAN-MICHEL; DECROUPET, DANIEL) 16 December 1999 (1999-12-16) page 3, line 35 - page 6, line 36 page 7, line 29 - page 8, line 15; claims 1-24 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2006/051152

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002021495 A1	21-02-2002	US 2002192474 A1	19-12-2002
US 4017661 A	12-04-1977	NONE	
EP 0718250 A	26-06-1996	AT 245132 T	15-08-2003
		DE 69531281 D1	21-08-2003
		DE 69531281 T2	13-05-2004
		ES 2203633 T3	16-04-2004
		FR 2728559 A1	28-06-1996
		JP 8238710 A	17-09-1996
		US 5935702 A	10-08-1999
FR 2708926 A	17-02-1995	NONE	
WO 9964362 A	16-12-1999	AT 253021 T	15-11-2003
		AU 4124899 A	30-12-1999
		DE 69912427 D1	04-12-2003
		DE 69912427 T2	02-09-2004
		EP 0963960 A1	15-12-1999
		ES 2211092 T3	01-07-2004
		US 2006078747 A1	13-04-2006

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C03C17/36 B32B17/10

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 B32B

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

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) 21 février 2002 (2002-02-21) page 2, alinéa 15-29 page 2, alinéa 37 - page 4, alinéa 54 page 5, alinéa 56-64 page 6, alinéa 66-70 page 7, alinéa 82 - page 8, alinéa 88 tableaux II-IV	1-11
Y	revendications 1-10	1-11
Y	US 4 017 661 A (GILLERY ET AL) 12 avril 1977 (1977-04-12) colonne 1, ligne 60 - colonne 2, ligne 68 colonne 3, ligne 43 - colonne 5, ligne 37; revendications 1-11; exemples I,II ----- -/--	1-11



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

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 mars 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/03/2007

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Maurer, Renate

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 718 250 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE; SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE) 26 juin 1996 (1996-06-26) page 3, ligne 1 - page 5, ligne 37; revendications 1-14 -----	1-11
Y	FR 2 708 926 A (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNAL) 17 février 1995 (1995-02-17) page 4, ligne 12 - page 6, ligne 37; revendications 1-14 -----	1-11
Y	WO 99/64362 A (GLAVERBEL; NOVIS, YVAN; DEPAUW, JEAN-MICHEL; DECROUPET, DANIEL) 16 décembre 1999 (1999-12-16) page 3, ligne 35 - page 6, ligne 36 page 7, ligne 29 - page 8, ligne 15; revendications 1-24 -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale n°

PCT/FR2006/051152

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 2002192474 A1	19-12-2002
US 4017661 A	12-04-1977	AUCUN	
EP 0718250 A	26-06-1996	AT 245132 T	15-08-2003
		DE 69531281 D1	21-08-2003
		DE 69531281 T2	13-05-2004
		ES 2203633 T3	16-04-2004
		FR 2728559 A1	28-06-1996
		JP 8238710 A	17-09-1996
		US 5935702 A	10-08-1999
FR 2708926 A	17-02-1995	AUCUN	
WO 9964362 A	16-12-1999	AT 253021 T	15-11-2003
		AU 4124899 A	30-12-1999
		DE 69912427 D1	04-12-2003
		DE 69912427 T2	02-09-2004
		EP 0963960 A1	15-12-1999
		ES 2211092 T3	01-07-2004
		US 2006078747 A1	13-04-2006