

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-516919
(P2017-516919A)

(43) 公表日 平成29年6月22日(2017.6.22)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C23C 14/58 (2006.01)	C 23 C 14/58	A 4 G 05 9
C03C 17/36 (2006.01)	C 03 C 17/36	4 K 02 9
C23C 14/08 (2006.01)	C 23 C 14/08	N

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2016-569416 (P2016-569416)	(71) 出願人	500374146 サンゴバン グラス フランス フランス国, エフ-92400 クールブ ボワ, アベニュ ダルザス, 18
(86) (22) 出願日	平成27年5月27日 (2015.5.27)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成29年1月24日 (2017.1.24)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(86) 國際出願番号	PCT/FR2015/051404	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開番号	W02015/181501	(74) 代理人	100128495 弁理士 出野 知
(87) 國際公開日	平成27年12月3日 (2015.12.3)	(74) 代理人	100123593 弁理士 関根 宣夫
(31) 優先権主張番号	1454870		
(32) 優先日	平成26年5月28日 (2014.5.28)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高温処理に対し耐性を示す銀製の機能性層を含む材料を得るための方法

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも1つの反射防止コーティングの上に位置する銀で製作した少なくとも1つの機能性金属層を含む薄層のスタックにより被覆された透明基材を含む材料を得るための方法であり、前記スタックにより被覆された前記透明基材は400を超える温度 T_{max} での熱処理に耐えることを意図したものであり、前記反射防止コーティングは孔欠陥を発生しやすい少なくとも1つの誘電体層を含んでいる、薄層のスタックにより被覆された透明基材を含む材料を得るための方法であって、次の一連の工程、すなわち、孔欠陥を発生しやすい少なくとも1つの誘電体層を含む反射防止コーティングを透明基材上に被着させる工程、次いで前記孔欠陥を発生しやすい誘電体層を事前の熱処理に付す工程、次いで前記銀で製作した少なくとも1つの機能性金属層を被着させる工程、を含む、薄層のスタックにより被覆された透明基材を含む材料を得るための方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの反射防止コーティングの上に位置する銀ベースの少なくとも 1 つの機能性金属層を含む薄層のスタックにより被覆された透明基材を含む材料を得るための方法であり、

前記スタックにより被覆された前記透明基材は 400 を超える温度 T_{max} で熱処理を受けることを意図するものであり、

前記反射防止コーティングは孔タイプの欠陥を発生しやすい少なくとも 1 つの誘電体層を含んでいる、

薄層のスタックにより被覆された透明基材を含む材料を得るための方法であって、下記の一連の段階、すなわち、

・孔タイプの欠陥を発生しやすい少なくとも 1 つの誘電体層を含む反射防止コーティングを透明基材上に被着させる段階であって、該孔タイプの欠陥を発生しやすい誘電体層を陰極スパッタリングにより被着させる、反射防止コーティングの被着段階、次いで、

- ・前記孔タイプの欠陥を発生しやすい誘電体層を事前の熱処理に付す段階、次いで、
- ・前記銀ベースの少なくとも 1 つの機能性金属層を被着させる段階、

を含む、薄層のスタックにより被覆された透明基材を含む材料を得るための方法。

【請求項 2】

前記基材がガラス製、特にソーダ石灰シリカガラス製である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

孔タイプの欠陥を発生しやすい誘電体層を、酸化チタンをベースとする層、酸化ニオブをベースとする層及び酸化スズをベースとする層から選ぶ、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記スタックが、各機能性金属層が 2 つの反射防止コーティングの間に配置されるように、少なくとも 2 つの反射防止コーティングを含み、各反射防止コーティングは少なくとも 1 つの誘電体層を含み、当該方法が反射防止コーティングを銀ベースの機能性金属層の上に被着させる段階を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記スタックにより被覆された基材を、450 より高い、好ましくは 500 より高い温度 T_{max} での熱処理に付す、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記熱処理が焼きなまし、曲げ加工及び / 又は焼き戻しである、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記事前の熱処理を、層の各点を 300 以上の温度、好ましくは 400 を超える温度にすることができるエネルギーを与えることにより行う、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

前記事前の熱処理を、1 秒以内、実際のところさらには 0.5 秒以内の時間、層の各点を 300 以上の温度にすることができるエネルギーを与えることにより行う、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記事前の熱処理を、波長が 500 ~ 2000 nm、特に 700 ~ 1100 nm、実際のところさらには 800 ~ 1000 nm の範囲内の放射線を用いて行う、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

孔タイプの欠陥を発生しやすい誘電体層の厚さが 5 nm を超え、好ましくは 8 nm と 20 nm の間である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

前記孔タイプの欠陥を発生しやすい誘電体層を 1 以上の層により前記機能性層から切り離し、前記孔タイプの欠陥を発生しやすい層と前記機能性層との間に挿入されるすべての

10

20

30

40

50

層の厚さは最大で 20 nm、好ましくは最大で 15 nm である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

前記反射防止コーティングの孔タイプの欠陥を発生しやすい誘電体層を 1 以上の層により前記機能性層から切り離し、前記孔タイプの欠陥を発生しやすい層と前記機能性層との間に挿入されるすべての層の厚さは少なくとも 6 nm、好ましくは少なくとも 7.5 nm である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

孔タイプの欠陥を発生しやすい誘電体層を、熱処理の温度 T_{max} よりも低い温度範囲で起こりそして 50 未満の温度の変動に対して 0.1 GPa を超える応力値の変動に対応する応力ジャンプを示す誘電体層から選ぶ、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 14】

前記事前の熱処理を、前記層の各点を応力ジャンプを起こす温度範囲にある温度以上の温度にすることができるエネルギーを与えることにより行う、請求項 13 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銀をベースとする少なくとも 1 つの機能性金属層を含む薄層のスタックにより被覆された透明基材を含む材料、例えばグレージングなど、を得るための方法に関する。この材料は、高温の熱処理を受けることを目的としている。

20

【背景技術】

【0002】

銀をベースとする機能性金属層（又は銀層）は、電気を伝導し及び赤外線（IR）を反射することから、太陽エネルギーの入射量を低減することを目的とした「日射制御」グレージング及び／又は建物又は乗り物の外側に向けて散逸されるエネルギーの量を低減することを目的とした「低 e 」グレージングにおいて使用されるという、有利な特性を有する。

30

【0003】

これらの銀層は、スタックの光学特性を調節することを可能にする複数の誘電体層を一般に含む反射防止コーティングの間に被着される。さらに、これらの誘電体層は化学的又は機械的攻撃から銀層を保護することを可能にする。

30

【0004】

この材料の光学的及び電気的特性は、銀層の結晶状態、その均一性などの、銀層の品質に、そしてまたその環境、例えば銀層の上及び下にある層の性質などに、直接依存する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、とりわけ、焼きなまし、曲げ加工及び／又は焼き戻しなどの高温熱処理を受ける材料に関する。これらの高温熱処理は銀層内で変性を生じさせることがあり、特に欠陥を発生させかねない。これらの欠陥の一部は孔の形態で存在する。

40

【0006】

「孔」タイプの欠陥は、円形又は樹枝状形態を示す銀を欠いた領域の出現に対応し、すなわち銀層の部分的ディウェッティングに対応する。

【0007】

欠陥の存在は光の散乱現象を発生させ、この現象は高強度光下で一般に見ることができる「曇り」としても知られる明るい光輪の出現により視覚的に示される。曇りは、2.5° を超える角度で散乱される透過光の量に対応する。

【0008】

これらの欠陥の存在はまた、導電性及び機械的強度を減少させるようであり、そして腐

50

食点をより出現しやすくするようである。これらの腐食点は、多くの場合垂直光でも目に見える。

【0009】

これらの欠陥の形成の理由及びメカニズムは、いまだにあまり理解されていない。孔タイプの欠陥の発生は、銀層の上及び下に位置する反射防止コーティングを構成する誘電体層の特質に強く依存するようである。スタッツにおける特定の誘電体材料、特に特定の酸化物の存在は、特定の欠陥の形成を増加させる。

【0010】

本発明の目的は、良好な光学的特性、機械的特性及び耐腐食性を保持しながら、曲げ加工、焼き戻し及び/又は焼きなましタイプの高温熱処理を受けることができるスタッツにより被覆された基材を含む材料を得るための方法を開発することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

出願人は、特に銀層の下に位置する反射防止コーティング中に酸化チタン(TiO_2)、酸化ニオブ(Nb_2O_5)又は酸化スズ(SnO_2)をベースとする層が存在すると、高温熱処理の間に銀層中に孔タイプの欠陥が生じるのが促進されることを見いだした。実際は、これらの材料はその高い屈折率のために、光学的に有利な材料である。

【0012】

出願人は、銀層の被着前に孔タイプの欠陥を発生しやすい層に対して事前の熱処理を行うことで、完成したスタッツの熱処理の間にこれらの孔が出現するのを防止することができるを見いだした。

20

【0013】

本発明は、少なくとも1つの反射防止コーティングの上に位置する銀ベースの少なくとも1つの機能性金属層を含む薄層のスタッツにより被覆された透明基材を得るための方法であり、

前記スタッツにより被覆された前記透明基材は 400 を超える温度 T_{max} で熱処理を受けることが意図されていて、

30

前記反射防止コーティングは孔タイプの欠陥を発生しやすい少なくとも1つの誘電体層を含んでいる、

薄層のスタッツにより被覆された透明基材を得るための方法であって、下記の一連の段階、すなわち、

・孔タイプの欠陥を発生しやすい少なくとも1つの誘電体層を含む反射防止コーティングを透明基材上に被着させる段階、次いで、

・孔タイプの欠陥を発生しやすい誘電体層を事前の熱処理に付す段階、次いで、

・前記銀ベースの少なくとも1つの機能性金属層を被着させる段階、

を含む、薄層のスタッツにより被覆された透明基材を得るための方法に関する。

40

【0014】

本発明の方法は、孔タイプの欠陥を発生しやすい薄層がスタッツ中に存在するにもかかわらず、有利な特性を得ることを可能にする。

40

【0015】

最高温度 T_{max} は、スタッツにより被覆された透明基材が受ける熱処理の間に到達する一番高い温度に相当する。

【0016】

孔タイプの欠陥を発生しやすい層の事前処理が、スタッツにより被覆された基材が熱処理を受ける際の銀層におけるディウェッティング及び樹枝状の孔タイプの欠陥の出現を有意に防止することを可能にする。

【0017】

スタッツは、陰極スパッタリング、特に磁場により支援される陰極スパッタリング(マグネットロン法)により被着される。スタッツの各々の層を陰極スパッタリングにより被着

50

させることができる。

【0018】

特に触れない限り、本書中で言及する厚さは物理的な厚さである。薄層は、0.1 nmと100 μmの間の厚さを示す層を意味するものと理解される。

【0019】

本書全体を通して、本発明による基材は水平に配置されるものと見なす。薄層のスタックは基材上に被着される。「…の上」及び「…の下」、「…より下」及び「…より上」との表現の意味は、この方向性に関して考えられる。特に断らない限り、「…の上」及び「…の下」との表現は、2つの層及び/又はコーティングが互いに接触して配置されていることを必ずしも意味しない。層が別の層又はコーティングと「接触して」被着されることを明記している場合、これはこれらの2つの層の間に挿入された1以上の層が存在することはできないことを意味する。

10

【0020】

孔タイプの欠陥を発生しやすい誘電体層は、酸化チタン(TiO₂)、酸化ニオブ(Nb₂O₅)及び酸化スズ(SnO₂)をベースとする層から選ばれる。

【0021】

孔タイプの欠陥を発生しやすい誘電体層は、陰極スパッタリングにより被着される。

【0022】

孔タイプの欠陥を発生しやすい誘電体層は、厚さが5 nmを超え、好ましくは8 nmと20 nmの間である。

20

【0023】

本発明により提供される解決策は、孔タイプの欠陥を発生しやすい薄層が欠陥を生じさせるのに十分に銀ベースの機能性層に近い場合に適する。これは、特定の数の誘電体層を有する反射防止コーティングを含む複雑なスタックの場合には、孔タイプの欠陥を発生しやすい層が、欠陥を発生しやくない又はドームタイプの欠陥を発生しやすい1以上の層の大きな厚さによって銀ベースの機能性層から離れているときに、孔タイプの欠陥を発生する能力が低減され、実際のところさらにはなくなるからである。

【0024】

反射防止コーティングの孔タイプの欠陥を発生しやすい薄層は、1以上の層によって機能性層から切り離されており、孔タイプの欠陥を発生しやすい層と機能性層との間に挿入されているすべての層の厚さは最大で20 nm、好ましくは最大で15 nmである。

30

【0025】

孔タイプの欠陥を発生しやすい薄層の、銀ベースの機能性金属層被着前の事前熱処理は、任意の加熱方法により行うことができる。この事前処理は、基材を炉又はオープン内に入れるか、又は基材を放射線にさらすことにより行うことができる。

【0026】

事前の熱処理は、処理対象の層により被覆された基材を放射線にさらすこと、好ましくは少なくとも1つのレーザーラインの形態で前記層に焦点を合わせたレーザー線にさらすことにより行うのが有利である。

【0027】

事前の熱処理は、孔タイプの欠陥を発生しやすい薄層の各点を、好ましくは少なくとも300、特に350、実際のところさらには400、そしてさらには500又は600の温度にすることができるエネルギーを与えることにより行うことができる。コーティングの各点は、1秒以下、実際のところさらには0.5秒以下、有利には、0.05~1.0ミリ秒の範囲内、特に0.1~5ミリ秒又は0.1~2ミリ秒の範囲内の時間、事前の熱処理に付される。

40

【0028】

放射線の波長は好ましくは、500~2000 nmの範囲、特に700~1100 nm、実際のところさらには800~1000 nmの範囲にある。808 nm、880 nm、915 nm、940 nm又は980 nmから選ばれる1つ以上の波長で発光する高出力レ

50

ーザダイオードが、特に好適であることが分かっている。

【0029】

事前の熱処理はまた、赤外線ランプなどの通常の加熱装置から生じる赤外線に基材をさらすことにより行うこともできる。

【0030】

孔タイプの欠陥を発生しやすい薄層は、該層を形成することを目的とした元素を含む金属もしくはセラミックターゲットから被着させることができる。これらの層は、酸化性雰囲気又は非酸化性（すなわち酸素の意図的な導入のない）雰囲気中で被着させることができ、好ましくは希ガス（He、Ne、Xe、Ar又はKr）からなるのが好ましい酸化性雰囲気中で、被着させることができる。

10

【0031】

孔タイプの欠陥を発生しやすい薄層が酸化チタンをベースとする層である場合、この層は完全に酸化されて TiO_2 の形態であってもよく、又は部分的に酸化されて亜酸化状態であってもよい。この層はまた場合により、例えばジルコニウムで、ドープされていてもよい。それゆえ、部分的に酸化されて亜酸化状態である場合、それは化学量論組成の形態では被着されず、 TiO_x タイプの準化学量論組成の形態で被着され、ここでの x は酸化チタン TiO_2 の化学量論組成とは異なる数値であり、すなわち 2 とは異なり、好ましくは 2 未満、特に該酸化物の通常の化学量論組成の 0.75 倍と 0.99 倍の間である。 TiO_x は、特に、 $1.5 < x < 1.98$ 又は $1.5 < x < 1.7$ であるような、実際のところさらには $1.7 < x < 1.95$ であるようなものでよい。

20

【0032】

酸化チタンの層は、セラミックターゲット又はチタン金属ターゲットから被着させることができる。

【0033】

酸化ニオブの層は、 Nb_2O_5 セラミックターゲット又はニオブ金属ターゲットから被着させることができる。

【0034】

酸化スズの層は、 SnO_2 セラミックターゲット又はスズ金属ターゲットから被着させることができる。

30

【0035】

銀ベースの機能性層の厚さは、好ましさが増す順に、5 ~ 20 nm、8 ~ 15 nm である。

【0036】

銀ベースの機能性金属層は、プロッキング層と接触することができる。プロッキング下層は、機能性層の下に配置されたプロッキング層に相当し、この位置は基材に対して規定される。基材から反対側にある機能性層の上に配置されたプロッキング層は、プロッキング上層として知られている。

【0037】

プロッキング層は、NiCr、NiCrN、NiCrO_x、NiO 又は NbN をベースとする層から選ばれる。各プロッキング層の厚さは少なくとも 0.5 nm、最大 4.0 nm である。

40

【0038】

スタックは、各機能性金属層が 2 つの反射防止コーティングの間に配置されるように、少なくとも 2 つの反射防止コーティングを含み、各反射防止コーティングは少なくとも 1 つの誘電体層を含む。前記方法は、反射防止コーティングを銀ベースの機能性金属層の上に被着させる段階をさらに含む。

【0039】

反射防止コーティングは、バリア機能を有する誘電体層及び / 又は安定化機能を有する誘電体層を含むことができる。

【0040】

50

反射防止コーティングの誘電体層は、チタン、ケイ素、アルミニウム、スズ及び亜鉛から選ばれる1種以上の元素の酸化物又は窒化物から選ぶことができる。

【0041】

反射防止コーティングの誘電体層は、磁場により支援される陰極スパッタリングにより被着させるのが好ましい。

【0042】

安定化機能を有する誘電体層は、機能性層とこの層との界面を安定化させることができ
る材料から製作された層を意味するものと理解される。安定化機能を有する誘電体層は、
好ましくは、結晶化酸化物をベースとし、特に酸化亜鉛をベースとし、場合によりアルミ
ニウムなどの少なくとも1種の他の元素を用いてドープされる。安定化機能を有する1又
は複数の誘電体層は、好ましくは酸化亜鉛の層である。これは、安定化機能を有する層は
銀をベースとする機能性層の密着及び結晶化を促進し、そしてその品質及びその高温安定
性を向上させるので、安定化機能を有する層、例えば酸化亜鉛をベースとする層が、機能
性層の下にあることが有利だからである。また、安定化機能を有する層、例えば酸化亜鉛
をベースとする層が、機能性層の上にあることも有利である。

10

【0043】

このように、安定化機能を有する1又は複数の誘電体層は、銀をベースとする少なくとも1つの機能性金属層又は銀をベースとする各機能性金属層の上及び/又は下に、それと直接接触するか又はブロッキング層により切り離された状態で、存在することができる。
好ましくは、銀をベースとする各々の機能性金属層は、上層が安定化機能を有する、好ま
しくは酸化亜鉛をベースとする誘電体層である、反射防止コーティングの上にあり、及び
/又は、下層が安定化機能を有する、好ましくは酸化亜鉛をベースとする誘電体層である
、反射防止コーティングの下にある。

20

【0044】

安定化機能を有する誘電体層は、少なくとも5nmの厚さ、特に5nmと25nmの間、なおもより好ましくは8~15nmの厚さであることができる。

【0045】

このように、反射防止コーティングの孔タイプの欠陥を発生しやすい薄層は、反射防止
コーティングの安定化層により、そして場合によってはブロッキング層により、機能性層
から切り離されている。

30

【0046】

反射防止コーティングの孔タイプの欠陥を発生しやすい薄層は、1以上の層によって機能性層
から切り離されており、孔タイプの欠陥を発生しやすい層と機能性層との間に挿入
されるすべての層の厚さは少なくとも6nmであり、好ましくは少なくとも7.5nmである。

【0047】

バリア機能を有する誘電体層は、周囲雰囲気又は透明基材に由来する酸素、アルカリ及
び/又は水が高温で機能性層へ向かって拡散するのに対するバリアを形成することができる
材料から製作された層を意味するものと理解される。バリア機能を有する誘電体層は、
任意選択的にアルミニウムなどの他の少なくとも1種の元素をドープされた、 SiO_2 などの酸化物、
ケイ素の窒化物 Si_3N_4 、及びケイ素の酸窒化物 SiO_xN_y から選ばれるケイ素化合物をベースと
することができ、アルミニウムの窒化物 AlN をベースとすることもできる。
あるいは酸化亜鉛スズをベースとすることもできる。

40

【0048】

熱処理を受けることが意図されているスタックで被覆された透明基材は、

- ・孔タイプの欠陥を発生しやすい少なくとも1つの薄層を含む反射防止コーティング、
- ・任意選択的に、ブロッキング層、
- ・銀をベースとする機能性金属層、
- ・反射防止コーティング、

を含むことができる。

50

【0049】

有利な実施形態によると、スタッ�は、

- ・銀をベースとする機能性金属層の下に位置し、孔タイプの欠陥を発生しやすい少なくとも1つの薄層と、銀をベースとする機能性金属層から応力ジャンプを示す層を分離する酸化亜鉛ベースの安定化機能を有する誘電体層とを含む、反射防止コーティング、
- ・任意選択的に、酸化亜鉛をベースとし安定化機能を有する誘電体層と直接接して位置するブロッキング層、
- ・ブロッキング層と直接接して位置する銀ベースの機能性金属層、
- ・任意選択的に、ブロッキング上層、
- ・銀ベースの機能性金属層の上に位置する反射防止コーティング、
- ・任意選択的に、上部保護層、

を含むことができる。

【0050】

別の有利な実施形態によると、スタッ�は、基材から出発して、

- ・バリア機能を有する少なくとも1つの誘電体層と安定化機能を有する少なくとも1つの誘電体層とを含む反射防止コーティング、
- ・任意選択的に、ブロッキング層、
- ・機能性層、
- ・安定化機能を有する少なくとも1つの誘電体層とバリア機能を有する誘電体層とを含む反射防止コーティング。

を含むことができる。

【0051】

スタッ�は、特に耐引っ搔き性を付与するために、スタッ�の最終の層として被着させた上部保護層を含むことができる。これらの上部保護層は、好ましくは厚さが2nmと5nmの間である。

【0052】

基材は、熱処理の高温に耐えることができる任意の材料で製作することができる。本発明による透明基材は、好ましくは、剛性無機材料製であり、例えばガラス製、特にソーダ石灰シリカガラス製である。基材の厚さは一般に、0.5mmと19mmの間にある。基材の厚さは、好ましくは6mm以下であり、実際のところさらには4mm以下である。

【0053】

出願人は、熱処理の間に孔を発生しやすい酸化物をベースとする層のうちで、基材上の薄層として被着させた一部の酸化物は、応力ジャンプを示すことを見いだした。応力ジャンプは、温度の関数としての応力の変化に関係する曲線の傾きが有意に変化することに対応する。

【0054】

温度の関数として応力を測定するための方法は知られている。Eda Cetinoroglu-Goldenbergs, Jolanta-Ewa Klemberg-Sapieha及びLudvik Martinuの論文“Effect of postdeposition annealing on the structure, composition, and the mechanical and optical characteristics of niobium and tantalum oxide films”, Applied Optics, Vol. 51, Issue 27, pp. 6498-6507には、特に酸化ニオブについての温度の関数としての応力変化の曲線が記載されている。酸化ニオブについて得られたのと同様の結果が酸化チタンで得られている。具体的に言うと、酸化チタンをベースとする層又は酸化ニオブをベースとする層は、75未満の温度の変動に対して0.1GPaを超える変動を示すことができる。

【0055】

応力ジャンプは、熱処理の間の、層を構成している材料の結晶化に結びつけることができる。

10

20

30

40

50

きる。これは、冷却後において、材料の応力値が熱処理前のものよりも高いためである。応力ジャンプが一旦起こると、薄層は応力ジャンプを再び生じることなく加熱及び冷却することができる。

【0056】

応力ジャンプは一般に、熱処理の温度 T_{max} よりも低い温度範囲で生じる。

【0057】

銀層の被着前に応力ジャンプを示す層の事前の熱処理を行うと、完成したスタックの熱処理の間にこの応力ジャンプが起こるのを防止することが可能になる。この場合、銀層は応力ジャンプを示す層に近接していることによる変形を受けない。

【0058】

孔タイプの欠陥を発生しやすい誘電体層は、熱処理の温度 T_{max} よりも低い温度範囲内で起こりそして 50 未満の温度の変動に対して 0.1 GPa を超える応力値の変動に対応する応力ジャンプを示す誘電体層から選ばれる。事前の熱処理 5 は、該層の各点を応力ジャンプが起こる温度範囲にある温度以上の温度にすることができるエネルギーを与えることにより行われる。

【0059】

事前の熱処理は、有利には、層の各点を少なくとも 300 の温度にする一方で、任意の点においてスタックを含む面とは反対側の基材の面を 150 以下の温度に維持するように行う。

【0060】

「層の点」とは、所与の時点で処理を受ける層の領域を意味するものと理解される。本発明によると、層の全体（それゆえに各々の点）を、少なくとも 300 の温度にするが、層の各点は必ずしも同時には処理されない。層は、その全体を同時点で処理することができ、層の各点を同時に少なくとも 300 の温度にすることができる。あるいはまた、層は、層の異なる点又は点の集合体を順次少なくとも 300 の温度にするように処理してもよく、工業規模で連続に実施する場合、この第二のやり方が最も頻繁に使用される。

【0061】

これらの事前熱処理には、基材の全体を有意に加熱することなしに層のみを加熱する、また基材の限定された領域を穏やかに制御して加熱し、このため破壊の問題を防止する、という利点がある。このため、応力ジャンプを示す処理された層を有する面とは反対側の基材の面の温度が 150 を超えないように本発明を実施することが好ましい。この特徴は、基材の加熱でなく層の加熱に特に適する加熱方法を選択し、そして使用する加熱方法に応じて加熱の時間もしくは強度及び / 又は他のパラメータを制御することにより得られる。好ましくは、薄層の各点は、一般に 1 秒以下、実際のところさらには 0.5 秒以下の時間、本発明による処理に付される（すなわち 300 以上の温度にされる）。

【0062】

最も大きい基材（例えば、長さ 6 m × 幅 3 m）の破損個所の数をできるかぎり制限するために、100 以下、特に 50 以下の温度を、応力ジャンプを示す層を被着させる面と反対側の基材の面のすべての点で処理の間ずっと維持するのが好ましい。

【0063】

加熱手段の出力又は加熱時間などの加熱のパラメータは、加熱プロセスの種類、層の厚さ、処理する基材の大きさ及び厚さなどの種々のパラメータに応じて、当業者がケース毎に調節することができる。

【0064】

事前の熱処理段階は、好ましくは、処理対象の層により被覆された基材を放射線にさらすものであり、好ましくは少なくとも 1 つのレーザーラインの形態で前記層に焦点を合わせたレーザ線にさらすものである。レーザは小さい表面積（典型的には、 1 mm^2 の 1 / 10 程度 ~ 数百 mm^2 ）しか照射できないので、表面全体を処理するためには、基材の平面でレーザビームを移動させる装置、又はインラインレーザビームを形成し基材の幅全体を同時に照射する装置であって、その下を基材が前方へ進む装置を用意することが必要であ

10

20

30

40

50

る。

【0065】

通常は、考慮中のコーティングの点がレーザーラインの下を通過する時点での最高温度となる。所与の時点において、レーザーラインの下にあるコーティングの表面の点とそれに接した周囲（例えば1mm未満）のみが、標準的に少なくとも300の温度になる。レーザーラインの下流を含む、2mmを超え、特に5mmを超えるレーザーラインまでの距離（前方進行方向に沿って測定）で、コーティングの温度は、通常、最高で50、さらには40又は30である。

【0066】

レーザー線は、1つ以上のレーザー光源を含み、そしてまた成形及び方向変更用の光学素子を含むモジュールから発生されるのが好ましい。

【0067】

レーザー光源は、典型的にはレーザーダイオードもしくはファイバ又はディスクレーザである。レーザーダイオードは、狭い必要スペースで、供給電力に対して高出力密度を経済的に得ることを可能にする。

【0068】

レーザー光源から生じる放射線は好ましくは連続である。

【0069】

成形及び方向変更用の光学素子は、好ましくはレンズとミラーを含み、そして放射線の位置を合わせ、均一化し、そして焦点を合わせるための手段として使用される。

【0070】

位置合わせする手段の目的は、該当する場合に、レーザー光源により放出された放射線をラインに沿って配置することである。それらは好ましくは、ミラーを含む。均一化手段の目的は、ラインに沿ってすべて均一である線状出力密度を得るために、レーザー光源の空間プロファイルを重ね合わせることである。均一化手段は好ましくは、入射ビームを二次ビームに分離しそして該二次ビームを再結合して均一ラインにすることを可能にするレンズを含む。放射線の焦点を合わせる手段は、所望の長さ及び所望の幅のラインの形態で、放射線の焦点を処理対象のコーティングに合わせることを可能にする。焦点合わせの手段は好ましくは、収束レンズを含む。

【0071】

レーザーラインを1つのみ使用する場合、ラインの長さは基材の幅に等しいのが有利である。

【0072】

レーザーラインの線出力密度は、好ましくは少なくとも300W/cm、有利には350又は400W/cm、特に450W/cm、実際のところさらには500W/cm、そしてさらには550W/cmである。それは、さらに有利には少なくとも600W/cm、特に800W/cm、実際のところさらには1000W/cmである。線出力密度は、レーザーラインがコーティングに焦点を合わせる箇所で測定される。それは、ラインに沿って出力ディテクタ、例えば、熱量測定出力計、例として特にCoherent Inc.社からのBeamFinder S/N 2000716出力計を配置することにより測定することができる。出力密度は、有利には、ラインの全体長さに沿って均一に分布する。好ましくは、最も高い出力密度と最も低い出力密度との差は平均出力密度の10%未満の値である。

【0073】

コーティングに供給されるエネルギー密度は、好ましくは少なくとも20J/cm²、実際のところさらには30J/cm²である。

【0074】

高い出力密度とエネルギー密度は、基材を有意に加熱することなく、コーティングを非常に速く加熱することを可能にする。

【0075】

10

20

30

40

50

好ましくは、レーザラインは静止していて、基材が移動し、その結果として相対移動速度は基材が前進する速度に一致することになる。

【0076】

孔タイプの欠陥を発生しやすい層の事前の熱処理は、被着チャンバー中の被着の間に、又は被着を終えた上で被着チャンバー外で、行うことができる。事前の熱処理は、真空下で、外気下で、及び/又は大気圧で行うことができる。被着チャンバー外での事前の熱処理は、汚染問題を生じることがあるので好ましくない。

【0077】

例えば、層の被着のためのライン、例えば磁場により支援される陰極スパッタリング(マグネトロン法)による被着のためのラインに、熱処理装置を組み入れることができる。該ラインは一般に、基材を取り扱うための装置、被着ユニット、光学制御装置及び積み重ね用の装置を含む。基材は、例えば輸送ローラに載って、各装置又は各ユニットを順次通過して前方に進行する。

10

【0078】

熱処理装置は、被着ユニット内に組み入れることができる。例えば、レーザを、陰極スパッタリングによる被着のためのユニットのチャンバーの1つに、特に、雰囲気が希薄であり、とりわけ 10^{-6} mbar と 10^{-2} mbar の間の圧力下にあるチャンバー内に、組み入れることができる。熱処理装置はまた、被着ユニットの外にあるが、該ユニット内にある基材を処理するように配置することもでき、この目的のためには、使用する放射線の波長に対して透明であるポートホールであって、レーザ線が層を処理するためにそれを通過するポートホールを設けることで十分である。このようにして、同一のユニットにおいて別の層を続いて被着する前に、孔タイプの欠陥を発生しやすい層を処理することが可能である。事前の熱処理は、好ましくは、レーザをマグネトロン装置に組み入れた装置におけるレーザ放射による処理である。

20

【0079】

好ましくは、事前の熱処理は、実際にマグネトロン装置の被着チャンバー内で、真空下に行われる。

30

【0080】

事前の熱処理はまた、国際公開第 2008/096089 号に記載されるように、赤外線、プラズマトーチ又は火炎を用いた加熱によって行うこともできる。

【0081】

単位表面積当たりに高い出力を得ることを可能にする焦点合わせ用の装置(例えば円筒レンズ)と組み合わせた赤外線ランプの装置も使用できる。

【0082】

被覆された透明基材は、400 より高い温度 T_{max} で熱処理に付すことを意図するものである。事前の熱処理は、焼きなまし、例えばフラッシュ焼きなまし、例としてレーザ又は火炎での焼きなましなど、焼き戻し及び/又は曲げ加工から選択される。熱処理の温度は 400 より高く、好ましくは 450 より高く、そしてなお好ましくは 500 より高い。

40

【0083】

スタックにより被覆された基材は、湾曲した及び/又は焼き戻しされたガラスであることができる。

【0084】

材料は、一体式のグレージング、積層グレージング、非対称グレージング、又は複層グレージング、特に二層グレージング又は三層グレージングの形態であることができる。

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図 1】アニーリングにより焼き戻しをシミュレートする Naber 炉中で熱処理を受けた、孔タイプの欠陥を発生しやすい層を含むスタックを含むグレージングを説明する画像であり、銀のない領域の黒色の汚点を示している。

50

【図2】アニーリングにより焼き戻しをシミュレートするN a b e r 炉中で熱処理を受けた、孔タイプの欠陥を発生しやすい層を含むスタックを含むグレージングを説明する図であって、2 . a は孔タイプの欠陥の透過型顕微鏡で撮影した断面画像、2 . b は2 . a の断面の位置を白色線により示す走査型電子顕微鏡画像である。

【図3】酸化チタンの非事前処理層を含む反射防止コーティング上に銀層を含むスタックに対応するスタックD(比較)を含むグレージングの走査型電子顕微鏡画像である。

【図4】銀層の被着前に事前処理した酸化チタンの層を含む反射防止コーティング上に銀層を含むスタックに対応するスタックD(発明)を含むグレージングの走査型電子顕微鏡画像である。

【実施例】

10

【0086】

下記に規定される薄層のスタックを、厚さが2又は4mmの透明ソーダ石灰ガラス製の基材上に被着させる。

【0087】

これらの例について、スパッタリング(「マグネットロン陰極」スパッタリング)により被着する層の被着条件を下記の表1に要約して示す。

【0088】

酸化チタンTiO₂の層は、セラミックターゲットから酸化性雰囲気中で被着させる。

【0089】

【表1】

20

表1	使用ターゲット	被着圧(mbar)	ガス	屈折率 550 nm
Si ₃ N ₄	Si:Al (92:8質量%)	1.5 × 10 ⁻³	Ar 47% - N ₂ 53%	2.00
ZnO	Zn:Al (98:2質量%)	1.5 × 10 ⁻³	Ar 91% - O ₂ 9%	2.04
NiCr	NiCr (80:20原子%)	8 × 10 ⁻³	Ar 100%	-
Ag	Ag	8 × 10 ⁻³	Ar 100%	-
TiO ₂	TiO _x	1.5 × 10 ⁻³	Ar 88% - O ₂ 12%	2.32

30

【0090】

比較例及び本発明による例のスタックを構成している各層又はコーティングの材料及びナノメートル(特段の指示がないかぎり)での物理的厚さを、スタックを有する基材に対するその位置に応じて下記の表に示す。

【0091】

【表2】

グレージング	層	D (比較)	D (発明)
保護層	TiO ₂	2	2
反射防止コーティングAR2	Si ₃ N ₄	40	40
	ZnO	5	5
プロッキング層B0	NiCr	0.5	0.5
機能性層	Ag	10	10
プロッキング層B1	NiCr	—	—
反射防止コーティングAR1	ZnO	5	5
	TiO ₂	30	30
基材(mm)	ガラス	2	2
事前熱処理	—	なし	あり
図	—	3	4

10

20

30

40

50

【0092】

薄層のスタックにより被覆された透明基材を含むこれらのグレージングを得るための方法は下記のとおりである。

- ・ TiO₂層 (30 nm) を被着させ、次いで、
- ・ 該層を場合により事前の熱処理に付し、次いで、
- ・ スタックの残りを被着させ、次いで、
- ・ 完成したスタックにより被覆された基材を400 を超える温度 T_{max} で熱処理に付す。

【0093】

比較のグレージングはスタック D (比較) を含み、すなわち銀層の被着前の事前熱処理を受けなかった酸化チタンの層を銀層の下に含むスタックを含む。本発明のグレージングはスタック D (発明) を含み、すなわち銀層の被着前に980 nmでのレーザアニーリングによる事前熱処理を受けた酸化チタンの層を銀層の下に含むスタックを含む。この熱処理は、620 で10分間の焼きなましに相当する。

【0094】

I. 顕微鏡分析

孔タイプの欠陥を発生しやすい誘電体層は、顕微鏡分析により確認することができる。このために、銀層と接触している又はその近くにある孔タイプの欠陥を発生しやすい誘電体層を含むスタックを基材上に被着させる。この集成体を熱処理に付す。画像の観察により、欠陥が発生したかどうかを確認すること、そして該当する場合、これらの欠陥が孔タイプであるかどうかを確認することが可能になる。

【0095】

図1、2.a及び2.bは、620 で10分間のアニーリングにより焼き戻しをシミュレートするNaber炉中で熱処理を受けた、孔タイプの欠陥を発生しやすい層を含むスタックを含むグレージングの画像である。基材は従来技術によるものであり、すなわち銀層の被着前の事前の熱処理の段階を含まない方法により得られたものである。

【0096】

図1は、銀のない領域、すなわち焼き戻しの後に得られた孔タイプの欠陥に対応する樹枝状形態の黒色の汚点を示している。

【0097】

図2.aは、孔タイプの欠陥の透過型顕微鏡で撮影した断面の画像である。図2.bは、図2.aの断面の位置を白色線により示す走査型電子顕微鏡で撮影した画像である。この画像において、ガラス基材1、銀層の下に位置する複数の誘電体層を含む反射防止コーテ

イング 2、銀層 3、銀層の上に位置する反射防止コーティング 4、及び保護層 5 が示されている。

【0098】

図 3 及び 4 は、走査型電子顕微鏡による、

・完成したスタックが 620 で 10 分間の熱処理を受けている、酸化チタンの非事前処理層を含む反射防止コーティング上に銀層を含むスタックに対応するスタック D (比較) を含むグレージングの画像 (図 3)、

・完成したスタックが 620 で 10 分間の熱処理を受けている、銀層の被着前に事前処理した酸化チタンの層を含む反射防止コーティング上に銀層を含むスタックに対応するスタック D (発明) を含むグレージングの画像 (図 4)、

10

である。

【0099】

図 3 では、多数の樹枝状の孔が観察される。

【0100】

図 4 において、黒色の汚点が存在しないことは孔タイプの欠陥が存在しないことを示している。白色の汚点は、ドームタイプの欠陥に対応している。これらの欠陥は銀層のディウェッティングには対応しない。本発明の方法による事前の熱処理により、欠陥の量が減少し、それゆえ曇りが減少していることが注目される。

【0101】

熱処理後の欠陥の存在は、熱処理されたグレージングで欠陥を含む表面積の割合を測定することにより定量化することができる。測定は、孔が占める表面積の百分率を求めるものである。

20

【0102】

各グレージングの光学顕微鏡で撮影した画像、そしてまた前記欠陥が占める面積を、下記の表にまとめて示す。

【0103】

【表 3】

図	グレージング	欠陥の面積
図 3	D (比較)	孔タイプの欠陥 8% ドームタイプの欠陥 0%
図 4	D (発明)	孔タイプの欠陥 1.3% ドームタイプの欠陥 0.1%

30

【0104】

本発明の解決策は、このように曇りの有意な減少を可能にする。

孔タイプの欠陥数の顕著な減少、そしてそれゆえの曇りの顕著な減少が、高温熱処理の後に観察される。

40

【図1】

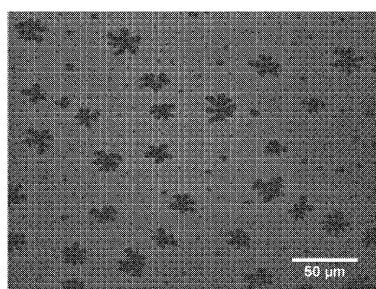


Figure 1

【図2 a - 2 b】

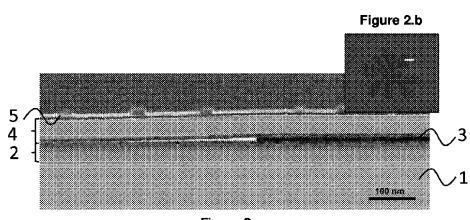


Figure 2.a

Figure 2.b

【図3】

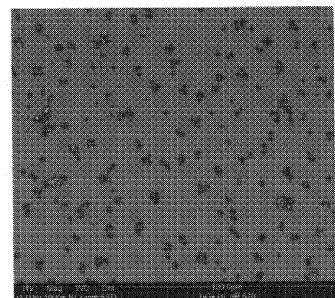


Figure 3

【図4】

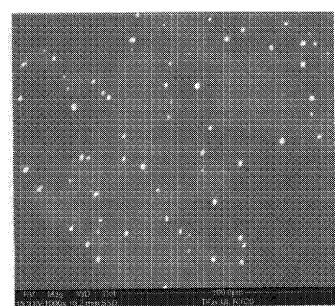


Figure 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/051404

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

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

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

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

17 August 2015

25/08/2015

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Saldamli, Saltuk

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/051404

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2015/051404

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2012038718	A2	29-03-2012	NONE		
WO 2009001143	A1	31-12-2008	BR	P10813432 A2	07-04-2015
			EP	2173677 A1	14-04-2010
			US	2010136365 A1	03-06-2010
			WO	2009001143 A1	31-12-2008
WO 03048060	A2	12-06-2003	AU	2002359462 A1	17-06-2003
			CA	2466712 A1	12-06-2003
			EP	1463689 A1	06-10-2004
			EP	2246314 A1	03-11-2010
			ES	2349768 T3	11-01-2011
			ES	2432022 T3	29-11-2013
			PL	203097 B1	31-08-2009
			US	6586102 B1	01-07-2003
			WO	03048060 A2	12-06-2003
US 2009214889	A1	27-08-2009	CA	2366406 A1	04-03-2003
			US	2003049464 A1	13-03-2003
			US	2003148115 A1	07-08-2003
			US	2006147727 A1	06-07-2006
			US	2007207327 A1	06-09-2007
			US	2009214889 A1	27-08-2009
			US	2012321867 A1	20-12-2012
US 2003175529	A1	18-09-2003	AU	2002367150 A1	15-07-2003
			CA	2467332 A1	10-07-2003
			EP	1458655 A1	22-09-2004
			EP	2256095 A2	01-12-2010
			PL	204049 B1	31-12-2009
			US	2003175529 A1	18-09-2003
			WO	03055818 A1	10-07-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2015/051404

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

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

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

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant poser 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

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17 août 2015

25/08/2015

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
Tél: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Saldamli, Saltuk

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/FR2015/051404
--

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051404

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 2012038718	A2	29-03-2012	AUCUN		
WO 2009001143	A1	31-12-2008	BR P10813432 A2 EP 2173677 A1 US 2010136365 A1 WO 2009001143 A1	07-04-2015 14-04-2010 03-06-2010 31-12-2008	
WO 03048060	A2	12-06-2003	AU 2002359462 A1 CA 2466712 A1 EP 1463689 A1 EP 2246314 A1 ES 2349768 T3 ES 2432022 T3 PL 203097 B1 US 6586102 B1 WO 03048060 A2	17-06-2003 12-06-2003 06-10-2004 03-11-2010 11-01-2011 29-11-2013 31-08-2009 01-07-2003 12-06-2003	
US 2009214889	A1	27-08-2009	CA 2366406 A1 US 2003049464 A1 US 2003148115 A1 US 2006147727 A1 US 2007207327 A1 US 2009214889 A1 US 2012321867 A1	04-03-2003 13-03-2003 07-08-2003 06-07-2006 06-09-2007 27-08-2009 20-12-2012	
US 2003175529	A1	18-09-2003	AU 2002367150 A1 CA 2467332 A1 EP 1458655 A1 EP 2256095 A2 PL 204049 B1 US 2003175529 A1 WO 03055818 A1	15-07-2003 10-07-2003 22-09-2004 01-12-2010 31-12-2009 18-09-2003 10-07-2003	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 100170874

弁理士 塩川 和哉

(72)発明者 ソフィ ブロサール

アメリカ合衆国,ミネソタ 55419,ミネアポリス,リンデール アベニュー サウス 532
0,ザ ブールバード 101

F ターム(参考) 4G059 AA01 AB02 AC04 AC06 DA01 DA06 DB01 EA01 EA02 EA04
EA12 EB04 GA02 GA04 GA14
4K029 AA09 AA24 BA04 BA25 BA43 BA47 BA48 BB02 BC07 BC09
CA05 CA06 DC03 DC05 DC39 EA08 FA06 GA01