

(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
6 février 2003 (06.02.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/010105 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C03C 17/36

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02674

(22) Date de dépôt international : 25 juillet 2002 (25.07.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/09900 25 juillet 2001 (25.07.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : NADAUD,
Nicolas [FR/FR]; 63, avenue Pasteur, F-94250 Gentilly
(FR). BILLERT, Ulrich [DE/DE]; Schervierstrasse
32, 52066 Aachen (DE). SCHÜTT, Jürgen [DE/DE];
Thomashofstrasse 17, 52070 Aachen (DE). YU, Li-Ming
[BE/BE]; 9, avenue des Croix du Feu, B-5000 Namur
(BE).

(74) Mandataires : CARDIN, Elise etc.; Saint-Gobain
Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervil-
liers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
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.

(54) Title: GLAZING PROVIDED WITH STACKED THIN LAYERS REFLECTING INFRARED RAYS AND/OR SOLAR RADIATION

(54) Titre : VITRAGE MUNI D'UN EMPILEMENT DE COUCHES MINCES REFLECHISSANT LES INFRAROUGES ET/OU LE RAYONNEMENT SOLAIRE

(57) Abstract: The invention concerns a glazing comprising at least a transparent substrate S provided with stacked thin layers including an alternation of n functional layers A with reflecting properties in infrared and/or in solar radiation, in particular metal layers, and (n+1) dielectric material coatings B, with $n \geq 1$. The stack fulfils the following criteria: at least a functional layer A is (i) directly in contact with the dielectric layer B arranged above it, and (ii) in contact with the dielectric coating B arranged beneath it via a layer C absorbent at least in the visible light, of metallic type optionally nitrated.

(57) Abrégé : L'invention concerne un vitrage comprenant au moins un substrat transparent S muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de n couches fonctionnelles A à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment métalliques, et de (n + 1) revêtements B en matériau diélectrique, avec $n \geq 1$. L'empilement respecte les critères suivants : au moins une couche fonctionnelle A est (i) directement au contact avec le revêtement diélectrique B dispose au-dessus d'elle, et (ii) en contact avec la revêtement diélectrique B dispose au-dessous d'elle par l'intermédiaire d'une couche C absorbante au moins dans le visible, du type métallique éventuellement nitrée.



WO 03/010105 A1

**VITRAGE MUNI D'UN EMPILEMENT DE COUCHES MINCES
REFLECHISSANT LES INFRAROUGES ET/OU LE RAYONNEMENT SOLAIRE**

5

L'invention concerne les substrats transparents, de préférence rigides du type verre, qui sont munis d'empilements de couches minces comprenant au moins une couche à comportement métallique pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde, en vue de constituer des vitrages.

L'invention s'intéresse aux empilements alternant des couches à base d'argent et des couches en matériau diélectrique du type oxyde métallique ou nitru de silicium, permettant de conférer aux vitrages des propriétés de protection solaire ou de basse émissivité (double-vitrage de bâtiment, pare-brise feuilleté de véhicule, ...). Elle s'intéresse plus particulièrement aux substrats verriers munis de tels empilements et qui doivent subir des opérations de transformation impliquant un traitement thermique à au moins 500°C : il peut notamment s'agir d'une trempe, d'un recuit ou d'un bombage.

Plutôt que de déposer les couches sur le verre après son traitement thermique (ce qui pose des problèmes technologiques importants), on a, dans un premier temps, cherché à adapter les empilements de couches pour qu'ils puissent subir de tels traitements tout en gardant l'essentiel de leurs propriétés thermiques. Le but était donc d'éviter la détérioration des couches fonctionnelles, les couches d'argent notamment. Une solution, exposée dans le brevet EP-506 507, consiste à protéger les couches d'argent en les encadrant par des couches métalliques venant protéger les couches d'argent. On a alors un empilement bombable ou trempable, dans la mesure où il est au moins aussi performant dans la réflexion des infrarouges ou du rayonnement solaire avant qu'après le bombage ou la trempe. Cependant, l'oxydation / la modification des couches ayant protégé les couches d'argent sous l'effet de la chaleur conduisent à modifier sensiblement les propriétés optiques de l'empilement, notamment en induisant une augmentation de la transmission lumineuse et une modification de la

colorimétrie en réflexion. Et ce chauffage tend également à créer des défauts optiques : des piqûres et/ou diverses altérations de petite taille conduisant à un niveau de flou significatif (on entend généralement par "altérations de petite taille" des défauts de taille inférieure à 5 micromètres, tandis que des "piqûres" s'entendent par des défauts de taille au-delà de 50 micromètres, notamment entre 50 et 100 micromètres, avec bien sûr la possibilité d'avoir également des défauts de taille intermédiaire, c'est-à-dire entre 5 et 50 micromètres).

Dans un second temps, on a alors cherché à mettre au point de tels empilements de couches minces qui soient capables de conserver à la fois leurs propriétés thermiques et leurs propriétés optiques après traitement thermique, en minimisant toute apparition de défauts optiques. L'enjeu était d'avoir ainsi des empilements de couches minces à performances optiques/thermiques fixes, qu'ils aient ou non à subir des traitements thermiques.

Une première solution a été proposée dans le brevet EP-718 250. Elle préconise d'utiliser au-dessus de la ou des couches fonctionnelles à base d'argent des couches-barrière à la diffusion de l'oxygène, notamment à base de nitrure de silicium, et de déposer directement les couches d'argent sur le revêtement diélectrique sous-jacent, sans interposition de couches de primage ou de couches métalliques de protection. Elle propose des empilements du type :

$$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$$

ou

$$\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{Si}_3\text{N}_4$$

Une seconde solution a été proposée dans le brevet EP-847 965 : elle est davantage axée sur des empilements comprenant deux couches d'argent, et décrit l'utilisation à la fois d'une couche-barrière au-dessus des couches d'argent (comme précédemment) et d'une couche absorbante ou stabilisante, adjacente auxdites couches d'argent et permettant de les stabiliser.

Elle décrit des empilements du type

$$\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{WO}_3 \text{ ou } \text{ZnO} \text{ ou } \text{SnO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$$

Dans les deux solutions, on remarque la présence de la couche métallique, en niobium en l'occurrence, sur les couches d'argent, permettant d'éviter aux couches d'argent le contact avec une atmosphère réactive oxydante ou nitrurante lors du dépôt par pulvérisation réactive respectivement de la couche de ZnO ou de la couche de Si_3N_4 .

Ces solutions sont satisfaisantes dans la plupart des cas. Cependant, on a de plus en plus besoin d'avoir des verres aux galbes très prononcés et/ou de forme complexe (double courbure, courbure en forme de S ...). C'est tout particulièrement le cas des verres servant à faire des pare-brise automobiles ou des vitrines. Et dans ce cas, on impose aux verres des traitements localement différenciés, sur le plan thermique et/ou mécanique, comme cela est notamment décrit dans les brevets FR- 2 599 357, US-6 158 247, US-4 915 722 ou US-4 764 196. Cela est particulièrement sollicitant pour les empilements de couches minces : on peut alors avoir l'apparition de défauts optiques localisés, de légères variations d'aspect en réflexion d'un point à un autre du vitrage.

L'invention a alors pour but de pallier cet inconvénient en cherchant à améliorer les empilements de couches minces décrits plus haut, notamment en cherchant à améliorer leur comportement face à des traitements thermiques sollicitants du type bombage et/ou trempe. L'invention vise notamment à conserver les performances thermiques des empilements, à minimiser toute modification optique de ceux-ci, toute apparition de défauts optiques. Elle cherche plus particulièrement à conserver l'homogénéité d'aspect optique des verres revêtus après traitement thermique, d'un verre à un autre et/ou d'une zone à une autre d'un même verre, et ceci même en cas de traitement localement différencié d'un point à un autre du vitrage. Il s'agit notamment de limiter au mieux toute variation optique d'un point à un autre du vitrage, notamment, dans le cas d'un verre devant être bombé, d'une zone faiblement ou non bombée à une zone fortement bombée.

L'invention a tout d'abord pour objet un vitrage comprenant au moins un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de n couches fonctionnelles A à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment métalliques, et de $n+1$ revêtements B avec $n \geq 1$. Lesdits revêtements B comportent une ou une superposition de couches en matériau diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle A soit disposée entre deux revêtements B. L'empilement présente en outre les caractéristiques suivantes :

au moins une des couches fonctionnelles A est (i) directement en contact avec le revêtement diélectrique B disposé au-dessus d'elle, et (ii) en contact avec le revêtement diélectrique B disposé au-dessous d'elles par l'intermédiaire d'une

couche C absorbante au moins dans le visible, du type métallique éventuellement nitruré.

De préférence :

- 5 (i) - la ou chacune des couches fonctionnelles A est directement en contact avec le revêtement diélectrique B disposé au-dessus d'elle,
- (ii) - la ou chacune des couches fonctionnelles A est en contact avec le revêtement diélectrique B disposé au-dessous d'elles par l'intermédiaire d'une couche C absorbante au moins dans le visible, du type métallique éventuellement nitruré.

10 L'invention va ainsi à l'encontre de ce qui se fait usuellement, puisqu'elle supprime la couche métallique « sacrificielle » au-dessus des couches fonctionnelles, en argent notamment, et qu'elle la déplace pour la disposer en-dessous de celles-ci. En fait, de façon surprenante, il a été montré qu'une fine

15 couche métallique sous une couche fonctionnelle aidait grandement à la stabiliser pendant les traitements thermiques, même les plus sollicitants, et ceci de façon plus efficace que dans une configuration où elle se trouverait au-dessus des couches fonctionnelles (dans tout le reste du texte, on parlera indifféremment de couche Ag ou de couche fonctionnelle A, par souci de concision, sachant que les couches en argent sont les plus usuelles pour les applications envisagées dans

20 l'invention, mais l'invention s'applique de façon identique à d'autres couches métalliques réfléchissantes, comme des alliages d'argent, contenant notamment du titane ou du palladium, ou des couches à base d'or).

En effet, il est possible, lors de la fabrication de l'empilement, d'éviter la détérioration de l'Ag pendant le dépôt de la couche suivante en oxyde ou en

25 nitrure par pulvérisation réactive. Différentes possibilités seront détaillées par la suite. En outre, la présence de cette couche "sacrificielle" pendant le traitement thermique de l'empilement tend à entraîner plus de flou que dans une configuration où elle se trouverait en-dessous des couches fonctionnelles. Elle tend de fait à abaisser la qualité optique de l'empilement après traitement

30 thermique.

Cette configuration particulière des couches Ag a permis de supprimer l'essentiel des défauts optiques, notamment un défaut de type voile, sur l'empilement de couches minces après traitement thermique.

Avantageusement l'épaisseur de la ou des couches absorbantes C est

inférieure ou égale à 1 nm, notamment inférieure ou égale à 0,7 ou 0,6 ou 0,5 nm. Elle est par exemple d'environ 0,2 à 0,5 nm. Le terme de « couche » est alors à prendre au sens large. En effet, des couches si minces peuvent ne pas être continues, elles forment davantage des îlots sur la couche sous-jacente.

5 Cette extrême minceur a plusieurs atouts : la couche peut jouer son rôle de "piège" vis-à-vis d'espèces agressives à l'encontre du matériau de la couche fonctionnelle A, en l'occurrence de l'argent pendant les traitements thermiques. Par contre, elle ne pénalise que très peu l'empilement en termes de perte de transmission lumineuse, et elle se dépose vite par pulvérisation cathodique. Plus
10 important peut-être, le cas échéant : sa minceur fait qu'elle « n'interfère pas » (ou très peu) sur l'interaction entre la couche Ag et la couche qui se trouve sous cette couche absorbante.

Si cette couche sous-jacente a un effet « mouillant » vis-à-vis de la couche Ag (par exemple quand il s'agit de couches à base d'oxyde de zinc comme cela
15 sera détaillé plus loin), celle-ci pourra conserver cet effet avantageux malgré la présence de la couche intermédiaire absorbante.

L'invention a aussi pour objet ledit substrat, notamment en verre, comprenant au moins deux couches fonctionnelles A alternant avec des revêtements B comme explicité plus haut (on est dans le cas où $n \geq 2$).
20 L'empilement comprend également des couches C absorbantes au moins dans le visible, l'épaisseur totale de ces couches C étant inférieure ou égale à 2,5 nm, notamment inférieure ou égale à 2 ou à 1,8 ou à 1,4 nm. De préférence, ces couches C sont disposées entre les couches fonctionnelles A et les revêtements B qui se trouvent au-dessous d'elles. Ces couches sont notamment métalliques,
25 éventuellement nitrurées.

Dans une configuration à plusieurs couches absorbantes C, on a de préférence la couche C la plus éloignée du substrat qui est plus épaisse que les autres. On peut avoir un gradient dans les épaisseurs des couches C : plus elles s'éloignent de leur substrat porteur, plus elles sont épaisses. Cela peut se justifier
30 par le fait que la dernière couche absorbante C peut ainsi aider à protéger les couches fonctionnelles A qui ont été déposées avant elles. Dans un empilement avec deux couches C et deux couches A, on peut aussi avoir un rapport d'épaisseur entre la seconde couche absorbante et la première aux environs des 2/3 – 1/3 (par exemple de 75-25 à 55-45 en pourcentage d'épaisseur).

La ou les couches C absorbantes selon l'invention sont de préférence à base de titane Ti, de nickel Ni, de chrome Cr, de niobium Nb, de zirconium Zr ou d'un alliage métallique contenant au moins l'un de ces métaux : le titane s'est avéré particulièrement approprié.

5 Avantageusement, au moins un (en particulier chacun) des revêtements B qui se trouve directement au-dessus d'une couche fonctionnelle A commence par une couche D à base d'oxyde(s) métallique(s). Cela revient à dire qu'il y a un contact direct entre la ou chacune des couches fonctionnelles et la couche d'oxyde(s) métallique(s) qui la surmonte (ou au moins pour l'une des couches
10 fonctionnelles).

Cette couche d'oxyde peut remplir la fonction de stabilisation mentionnée dans le brevet EP-847 965 précité. Elle peut permettre de stabiliser l'argent, en particulier en cas de traitement thermique. Elle tend aussi à favoriser l'adhésion de l'ensemble de l'empilement. De préférence, il s'agit d'une couche à base d'oxyde
15 de zinc ou d'un oxyde mixte de zinc et d'un autre métal (du type Al). Il peut aussi s'agir d'oxydes comprenant au moins un des métaux suivants : Al, Ti, Sn, Zr, Nb, W, Ta. Un exemple d'oxyde mixte de zinc susceptible d'être déposé en couche mince selon l'invention est un oxyde mixte de zinc et d'étain contenant un élément additionnel tel que de l'antimoine, tel que décrit dans WO 00/24686.

20 Quand on dépose l'ensemble des couches par pulvérisation cathodique, des précautions sont nécessaires pour que le dépôt de la couche d'oxyde ne détériore pas la couche Ag sous-jacente. En fait, il est préférable que l'oxyde soit déposé de façon à être (légèrement) sous-stoechiométrique en oxygène, tout en restant en-deça du seuil en dessous duquel la couche d'oxyde deviendrait
25 absorbante dans le visible. S'il s'agit de ZnOx (ou d'un oxyde mixte), il est ainsi préférable que x soit légèrement inférieur à 1 (par exemple de 0,88 à 0,98, notamment de 0,90 à 0,95). Le contrôle de la stoechiométrie en oxygène peut se faire de différentes façons : on peut utiliser un mode de dépôt par contrôle du plasma dit P.E.M. (Plasma Emission Monitoring). On peut aussi utiliser une
30 pulvérisation non réactive en utilisant une cible d'oxyde, une cible de céramique à base de zinc et d'oxygène et éventuellement d'aluminium par exemple.

Cette couche D est de préférence d'épaisseur limitée ; elle est par exemple de 2 à 30 nm, notamment de 5 à 10 nm.

Avantageusement encore, au moins un (en particulier chacun) des

revêtements B qui se trouve juste en dessous d'une couche fonctionnelle A se termine par une couche D' à base d'oxyde(s) métallique(s). Il peut s'agir du même oxyde de zinc ou oxyde mixte contenant du zinc que pour les couches D décrites plus haut. Par contre, il n'est pas nécessaire ici d'en contrôler la stoechiométrie en oxygène aussi précisément : les couches peuvent être des couches stoechiométriques. Les couches contenant du ZnO sont particulièrement intéressantes, car elles ont la propriété de bien mouiller l'argent, de faciliter sa croissance cristalline dans la mesure où le ZnO et l'argent cristallisent de façon similaire avec des paramètres de maille proches : l'argent va pouvoir croître de façon colonnaire sur une couche bien cristallisée. La cristallisation de l'oxyde de zinc se transfère alors à l'argent par un phénomène connu sous le terme d'hétéroépitaxie. Ce transfert de cristallisation, cette mouillabilité entre la couche contenant le ZnO et la couche Ag sont maintenus malgré l'interposition d'une couche absorbante C dans la mesure où cette dernière est suffisamment mince (au plus 1 nm). La couche D' a de préférence une épaisseur comprise entre 6 et 15 nm.

En résumé, les couches C stabilisent les couches d'Ag lors de traitements thermiques, sans diminuer leur aptitude à cristalliser et sans induire une absorption lumineuse trop forte, si l'on sélectionne de façon appropriée leur localisation et leur épaisseur. Les couches D' peuvent favoriser le nappage /la cristallisation des couches Ag (ce qui limite du même coup une cristallisation post-dépôt de l'argent, sous l'effet d'un traitement thermique, pouvant conduire à une évolution de ses propriétés), et les couches D peuvent servir à stabiliser l'argent, l'empêcher notamment de migrer sous forme d'îlots.

Pour éviter que les couches Ag ne se détériorent par diffusion à chaud d'oxygène provenant de l'atmosphère ambiante, il est préférable de prévoir au moins dans le $(n + 1)^{\text{ème}}$ revêtement B (c'est-à-dire le dernier en comptant à partir du substrat), une couche apte à faire barrière à l'oxygène. Il s'agit de préférence de couches à base de nitrure d'aluminium et/ou de nitrure de silicium. Avantageusement, tous les revêtements B comprennent une telle couche-barrière. De cette façon, chacune des couches fonctionnelles A se trouve encadrée par deux couches-barrières à l'oxygène, mais qui peuvent aussi, éventuellement, être des barrières à la diffusion d'espèces migrant du verre, des alcalins notamment. De préférence, ces couches-barrières ont une épaisseur d'au moins 5 nm,

notamment d'au moins 10 nm, par exemple comprise entre 15 et 50 nm ou entre 20 et 40 ou entre 22 et 30 nm quand elles ne se trouvent pas entre deux couches fonctionnelles. Elles sont de préférence d'une épaisseur sensiblement plus importante quand elles se trouvent entre deux couches fonctionnelles, en étant
5 notamment d'une épaisseur d'au moins 10 nm, notamment d'au moins 40 nm, par exemple comprise entre 40 et 50 ou 70 nm.

Dans le cas d'un empilement comprenant au moins deux couches fonctionnelles A ($n \geq 2$) il est préférable qu'un revêtement B situé entre deux couches A (notamment le nième) soit relativement épais par exemple d'une
10 épaisseur de l'ordre de 50 à 90 nm, en particulier de 70 à 90 nm.

Ce revêtement B peut inclure une couche-barrière à la diffusion telle que décrite ci-dessus d'une épaisseur de 0 à 70 nm, ou 0 à 65 nm, notamment de 2 à 35 nm, en particulier de 5 à 30 nm, le cas échéant associée à une couche d'oxyde D et/ou D' d'épaisseur(s) adaptée(s), notamment d'une couche D et/ou
15 d'une couche D' d'une épaisseur totale de 15 à 90 nm, en particulier de 35 à 90 nm, notamment de 35 à 88 nm, plus particulièrement de 40 à 85 nm.

Un mode de réalisation non limitatif de l'invention consiste à prévoir un empilement comprenant une ou deux fois la séquence :

.../ZnO/Ti/Ag/ZnO/...

20 le ZnO pouvant contenir un autre métal minoritaire par rapport à Zn du type Al, et le ZnO au-dessus de la couche Ag étant de préférence légèrement sous-stoechiométrique en oxygène (tout du moins avant traitement thermique post-dépôt).

On peut avoir deux fois cette séquence, dans un empilement du type :

25 Substrat/Si₃N₄⁽¹⁾/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si₃N₄⁽²⁾/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si₃N₄⁽³⁾

le Si₃N₄ pouvant contenir un autre métal ou élément minoritaire par rapport au Si, comme un métal (Al) ou du bore et le ZnO pouvant contenir un métal minoritaire également.

On peut, en variante, supprimer les couches (1) et/ou (2) de Si₃N₄, par
30 exemple en les remplaçant par une couche d'oxyde (SnO₂, oxyde mixte de zinc et d'étain ...) ou en épaississant en conséquence la couche de ZnO qui leur est adjacente.

De préférence, dans ce type d'empilement à deux couches d'argent, la couche à base de Si₃N₄ entre les deux couches d'argent est par exemple d'au

moins 50 nm, notamment d'une épaisseur comprise entre 55 et 70 nm. Du côté opposé à chacune des couches d'argent, il est préférable de prévoir des couches à base de Si_3N_4 d'au moins 15 nm, notamment d'une épaisseur comprise entre 20 et 30 nm.

5 Avec une telle configuration d'empilement, les substrats revêtus selon l'invention peuvent subir des traitements de plus de 500°C en vue d'un bombage, d'une trempe ou d'un recuit notamment (même des traitements de bombage différenciés d'un point à un autre du substrat), avec une variation de transmission lumineuse ΔT_L (mesurée selon l'illuminant D65) entre avant et après le bombage
10 d'au plus 5 %, notamment d'au plus 4 % et/ou une variation de colorimétrie en réflexion ΔE^* entre avant et après le bombage d'au plus 4, notamment d'au plus 3. ΔE est exprimé de la façon suivante dans le système de colorimétrie L, a^* , b^* : $\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$. Ces valeurs de ΔE et de ΔT_L sont notamment vérifiées pour des vitrages à structure feuilletée du type :

15 verre/feuille thermoplastique comme du PVB/empilement de couches /verre.

En outre, on remarque une remarquable homogénéité d'aspect sur toute la surface du substrat revêtu.

Le substrat (en verre) revêtu peut ensuite être monté en vitrage feuilleté, en l'associant de façon connue avec un autre verre par l'intermédiaire d'une feuille au
20 moins en polymère thermoplastique. L'empilement est disposé de façon à être en contact avec ladite feuille thermoplastique, à l'intérieur du vitrage. Il présente une adhérence satisfaisante à ladite feuille. Il peut aussi être monté en vitrage feuilleté dit asymétrique, en l'associant avec au moins une feuille de polymère du type polyuréthane à propriétés d'absorption d'énergie éventuellement associée à une
25 autre couche de polymère à propriétés auto-cicatrisante (on peut se reporter aux brevets EP-132 198, EP-131 523 et EP-389 354 pour plus de détails sur ce type de feuilleté). Le vitrage feuilleté obtenu peut être utilisé comme pare-brise ou vitre latérale de véhicules.

Des vitrages feuilletés ainsi constitués manifestent une variation
30 colorimétrique faible entre l'incidence normale et une incidence non normale, typiquement à 60°. Cette variation colorimétrique à incidence non normale s'exprime à partir des paramètres $a^*(0^\circ)$, $b^*(0^\circ)$ mesurés sous incidence de 0° (normale) et $a^*(60^\circ)$, $b^*(60^\circ)$ mesurés sous incidence de 60°. On note $\Delta a^*_{(0-60)} = a^*(60^\circ) - a^*(0^\circ)$ et $\Delta b^*_{(0-60)} = b^*(60^\circ) - b^*(0^\circ)$. On observe les variations

10

colorimétriques suivantes : $\Delta a^*_{(0..60)} < 4$ $\Delta b^*_{(0..60)} < 2$ pour $a^*(60^\circ) < 0$ et $b^*(60^\circ) < 0$.

5 Ainsi, pour un vitrage pour lequel $a^*(0^\circ)$ est compris entre -6 et $-3,5$ et $b^*(0^\circ)$ est compris entre -3 et 0 , l'observation sous incidence de 60° donne une faible variation de couleur avec $a^*(60^\circ)$ compris entre -4 et 0 et $b^*(60^\circ)$ compris entre -4 et 0 .

10 Le substrat revêtu peut aussi être utilisé en vitrage monolithique (seul) ou être associé à un autre verre au moins par une lame de gaz pour faire un vitrage multiple isolant (double vitrage). Dans ce cas, l'empilement fait de préférence face à la lame de gaz intermédiaire.

15 Comme évoqué plus haut, une application particulièrement visée dans l'invention concerne les vitrages pour véhicule, notamment les pare-brise et les vitres latérales. Grâce à l'empilement de couches selon l'invention, les pare-brise et latérales peuvent avoir des propriétés antisolaires remarquables. Ils peuvent aussi servir de vitrages chauffants, dégivrants notamment, en prévoyant les amenées de courant appropriées et en adaptant la résistance des couches (résistance par carré R)..

20 Avantageusement, le substrat subit, une fois muni de l'empilement de couches minces, un traitement thermique à plus de 500°C en vue d'un bombage, avec après bombage une couleur en réflexion extérieure dans les bleus, dans les verts ou dans les bleu-verts.

L'invention sera décrite à présent de façon plus détaillée à l'aide des exemples suivants non limitatifs.

25 Dans tous les exemples suivants, les couches sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, sur un verre clair silico-sodo-calcique de $2,1$ mm d'épaisseur de type Planilux (verre commercialisé par Saint Gobain Glass).

30 Les couches à base de nitrure de silicium sont déposées à partir de cibles de Si dopé Al ou B en atmosphère nitrurante. Les couches à base d'Ag sont déposées à partir de cibles Ag en atmosphère inerte, et les couches à base de Ti à partir de cible de Ti en atmosphère inerte également. Les couches en ZnO sont déposées à partir de cibles de Zn contenant de 1 à 4 % d'Al en poids. Celles situées en dessous des couches d'Ag ont une stoechiométrie en oxygène

standard, celles déposées directement sur les couches d'argent sont légèrement sous-stoechiométriques en oxygène tout en restant transparentes dans le visible, le contrôle de la stoechiométrie s'effectuant par P.E.M.

EXEMPLES 1 et 2

5 Ces exemples ont trait à l'empilement suivant :

Verre/Si₃N₄:Al/ZnO:Al/Ti/Ag/ZnO_{1-x}:Al/Si₃N₄:Al/ ZnO:Al/Ti/Ag/ZnO_{1-x}:Al/ Si₃N₄:Al
Si₃N₄:Al signifie que le nitrure contient de l'aluminium. Il en est de même pour ZnO:Al. ZnO_{1-x}:Al signifie en outre que l'oxyde est déposé en légère sous-stoechiométrie d'oxygène, sans être absorbant dans le visible.

10 Le tableau 1 suivant récapitule l'empilement de couches, avec les épaisseurs indiquées en nanomètres pour chacun des deux exemples:

verre	Exemple 1	Exemple 2
Si ₃ N ₄ : Al	22,5 nm	22,5 nm
ZnO : Al	8 nm	8 nm
Ti	0,4 nm	0,5 nm
Ag	8,7 nm	8,7 nm
ZnO _{1-x} :Al	6 nm	6 nm
Si ₃ N ₄ : Al	62 nm	62 nm
ZnO : Al	10 nm	10 nm
Ti	0,6 nm	0,5 nm
Ag	9,7 nm	9,7 nm
ZnO _{1-x} : Al	5 nm	5 nm
Si ₃ N ₄ : Al	26 nm	26 nm

Tableau 1

15

EXEMPLES 3 et 4 COMPARATIFS

Ils sont identiques à l'exemple 1, à part la caractéristique suivante : on a supprimé les couches en Ti sous les couches d'argent. On a par contre ajouté des couches de Ti au-dessus de chacune des couches d'argent. Le tableau 2 suivant

20 l'empilement de couches, avec les épaisseurs indiquées en nanomètres pour chacun des deux exemples:

verre	Exemple 3 comp.	Exemple 4 comp.
Si ₃ N ₄ : Al	22,5 nm	22,5 nm
ZnO : Al	8 nm	8 nm
Ag	8,7 nm	8,7 nm
Ti	0,5 nm	1 nm
ZnO _{1-x} :Al	6 nm	6 nm
Si ₃ N ₄ : Al	62 nm	62 nm
ZnO : Al	10 nm	10 nm
Ag	9,7 nm	9,7 nm
Ti	0,5 nm	0,5 nm
ZnO _{1-x} : Al	5 nm	5 nm
Si ₃ N ₄ : Al	26 nm	26 nm

Tableau 2**EXEMPLE 5 COMPARATIF**

L'empilement de couches est le même qu'à l'exemple 1, mais les deux couches de ZnO :Al au-dessus des couches d'argent ont cette fois une stoechiométrie en oxygène différente de celle de l'exemple 1: ces couches sont en ZnO_{1+x}:Al, cette écriture traduisant le fait que ces couches sont en sur-stoechiométrie en oxygène (telles que déposées, avant traitement thermique)

EXEMPLE 6 COMPARATIF

L'empilement est le même qu'à l'exemple 1, mais les deux couches de ZnO_{1-y}:Al au-dessus des couches d'Ag sont nettement plus sous-stoechiométriques en oxygène : elles commencent à être absorbantes.

EXEMPLE 7

L'empilement est le même qu'à l'exemple 1, mais l'ensemble des couches à base de ZnO:Al, donc à la fois les couches sur les couches d'argent et sous les couches d'argent, sont en légère sous-stoechiométrie en oxygène sans être absorbantes : elles sont toutes du type ZnO_{1-x}:Al avec la convention précédente.

EXEMPLES 8 ET 9

Ces deux exemples reprennent le type de séquence de couches de l'exemple 1, mais toutes les couches à base de ZnO:Al sont stoechiométriques en oxygène, et les couches ont des épaisseurs un peu différentes.

Le tableau 3 suivant récapitule l'empilement de couches, avec les

épaisseurs indiquées en nanomètres pour chacun de ces deux exemples:

verre	Exemple 8	Exemple 9
Si ₃ N ₄ : Al	21,5 nm	23 nm
ZnO : Al	8 nm	8 nm
Ti	0,2 nm	0,4 nm
Ag	8,4 nm	10,7 nm
ZnO:Al	5 nm	5 nm
Si ₃ N ₄ : Al	67,1 nm	63,5 nm
ZnO : Al	8 nm	8 nm
Ti	0,2 nm	0,6 nm
Ag	10,6 nm	11,8 nm
ZnO: Al	5 nm	5 nm
Si ₃ N ₄ : Al	20,3 nm	23 nm

Tableau 3

EXEMPLES 8 BIS ET 9 BIS

5 Ces exemples sont identiques respectivement aux exemples 8 et 9, à la différence près que, comme dans le cas de l'exemple 1, les couches à base de ZnO_{1-x}:Al au dessus des couches d'argent sont déposées de façon à être légèrement sous-stoechiométriques en oxygène.

10 On a fait subir à l'ensemble de ces verres revêtus une opération de bombage globalement à plus de 500°C, avec des zones localement à forte courbure.

15 On a ensuite évalué la variation d'aspect des verres avant et après traitement thermique, par la mesure de la variation de transmission lumineuse ΔT_L en pourcentage (variation moyennée selon l'illuminant D 65) et de la variation d'aspect ΔE (sans unité) en réflexion extérieure (dont la formule a été rappelée plus haut). On a aussi évalué la qualité optique globale du verre après traitement thermique, en observant s'il y a eu apparition de défauts localisés ou non du type piqûres, flou.

20 On a ensuite monté chacun des verres bombés en vitrages feuilletés à l'aide d'un second verre identiquement bombé mais dépourvu de couches minces et d'une feuille de polyvinylbutyral PVB de 0,76 mm d'épaisseur, de façon à ce que l'empilement soit en face 3 (en considérant le feuilleté comme un pare-brise

déjà monté dans la voiture, en numérotant la face des verres en partant de la face la plus extérieure par rapport à la voiture).

On leur à fait ensuite subir le test d'adhésion mécanique connu sous le nom de test Pummel, consistant à évaluer l'adhésion entre le PVB et chacun des verres (sachant que la présence des couches à l'interface verre/PVB peut la modifier de façon négative). Ce test consiste à disposer les verres dans une enceinte réfrigérée à -20°C pendant quatre heures, puis à prendre un marteau de 500 grammes à tête hémisphérique et à en frapper le verre dès sa sortie de l'enceinte réfrigérée, le verre étant posé sur un chevalet penché à 45° par rapport à l'horizontale et installé de façon à ce que le plan médian du verre fasse un angle de 5° avec le plan d'inclinaison du chevalet (le verre est posé sur le chevalet en le maintenant appuyé par sa base seulement contre le chevalet.) Le vitrage feuilleté est frappé avec le marteau selon une ligne parallèle à la base du verre. On estime ensuite l'adhésion par comparaison avec des spécimens, une fois que les vitrages feuilletés sont à nouveau à température ambiante. Le "score" des vitrages est ensuite évalué :

- entre 0 et 1, on a un vitrage feuilleté sans adhésion verre/PVB
- entre 2 et 3, l'adhésion est moyenne
- entre 4 et 6, l'adhésion est optimale
- au-delà de 6 elle est trop importante, ce qui n'est pas satisfaisant en termes de sécurité.

Les résultats sont indiqués dans le tableau 4 ci-dessous pour certains des exemples.

	Qualité optique après traitement thermique	Résultat au test Pummel	ΔT_L	ΔE
Exemple 1	Très bonne qualité	4	4	3
Exemple 2	Bonne qualité	4	4	3
Exemple 3	Flou	4	4	3
Exemple 4	Flou	1	> 4	> 3
Exemple 5	Flou, piqûres	1	4	3
Exemple 6	Flou	1	4-5	3-4
Exemple 7	Bonne qualité	4	4-5	> 4

Tableau 4

En ce qui concerne les exemples 8 , 8 bis, 9 et 9 bis, leur qualité optique après bombage est jugée également satisfaisante, les exemples 8 bis et 9 bis étant respectivement un peu meilleurs que les exemples 8 et 9. Les valeurs de transmission lumineuse T_L (toujours selon l'illuminant D 65) en %, de réflexion lumineuse côté extérieur R_{ext} également en %, les valeurs de L^* , a^* et b^* en réflexion extérieure (sans unité) pour les vitrages feuilletés utilisant les verres revêtus selon les exemples 8 bis et 9 bis sont données dans le tableau 5 ci-dessous :

	EXEMPLE 8 bis	EXEMPLE 9 bis
T_L	77,12	75,4
R_{ext}	30,0	32,2
L^*	40,9	40,4
a^*	- 6,02	-2,3
b^*	- 2,06	-5,1

10

Tableau 5

De ce tableau, on peut voir que le vitrage feuilleté selon l'exemple 8 bis a une couleur en réflexion extérieure dans les verts (résultats colorimétriques quasiment identiques à ceux de l'exemple 8 dans les mêmes conditions). Le vitrage feuilleté selon l'exemple 9 bis est plutôt dans les bleus en réflexion extérieure (tout comme le vitrage feuilleté selon l'exemple 9) : ces deux couleurs sont particulièrement recherchées pour les parebrise et vitres latérales de voitures. On peut ainsi moduler l'aspect en réflexion extérieure des vitrages selon l'invention, afin d'obtenir des couleurs agréables et/ou assorties à la couleur de la carrosserie par exemple (bleu, vert, bleu-vert notamment). Cet ajustement colorimétrique se fait notamment en réglant l'épaisseur des couches de diélectriques, plus particulièrement dans le cas des exemples ci-dessus, l'épaisseur des couches à base de nitrure de silicium.

Ces exemples montrent l'importance de la nature des couches qui sont en contact direct avec les couches d'Ag : on voit qu'il est plus avantageux que les couches de Ti soient en dessous et non au-dessus des couches d'Ag (exemples 1 et 2 d'une part, 3 et 4 d'autre part), et qu'elles restent minces, avec un avantage à choisir la seconde plus épaisse que la première, à épaisseur totale de Ti égale (comparaison des exemples 1 et 2).

On vérifie aussi l'avantage à contrôler précisément la stoechiométrie de l'oxyde métallique contigu aux couches d'argent : une sur-oxydation au dépôt des couches à base de ZnO sur l'argent est néfaste à tous points de vue, comme le montre l'exemple 5.

- 5 Parmi les exemples figurant dans le tableau 4, en termes de qualité optique après bombage et de résultat au test Pummel, les exemples 1, 2 et 7 sont clairement les meilleurs.

REVENDEICATIONS

1. Vitrage comprenant au moins un substrat transparent S, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de n couches fonctionnelles A à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment métalliques, et de (n + 1) revêtements B avec $n \geq 1$, lesdits revêtements B comportant une ou une superposition de couches en matériau diélectrique de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements B, **caractérisé en ce que** : au moins une des couches fonctionnelles A est (i) directement au contact avec le revêtement diélectrique B disposé au-dessus d'elle, et (ii) en contact avec la revêtement diélectrique B disposé au-dessous d'elle par l'intermédiaire d'une couche C absorbante au moins dans le visible, du type métallique éventuellement nitrurée.
2. Vitrage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** :
- (i) la ou chacune des couche(s) fonctionnelle(s) A est directement au contact avec le revêtement diélectrique B disposé au-dessus d'elle,
 - (ii) la ou chacune des couche(s) fonctionnelle(s) A est en contact avec la revêtement diélectrique B disposé au-dessous d'elle par l'intermédiaire d'une couche C absorbante au moins dans le visible, du type métallique éventuellement nitrurée.
3. Vitrage selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la ou de chacune des couches absorbantes C est inférieure ou égale à 1 nm, notamment inférieure ou égale à 0,7 ou 0,6 ou 0,5 nm.
4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** $n \geq 2$, et l'épaisseur totale des couches absorbantes C est inférieure ou égale à 2,5 nm, notamment inférieure ou égale à 2 ou 1,8 nm ou 1,4 nm.
5. Vitrage selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** les couches absorbantes C sont disposées entre les couches fonctionnelles A et les revêtements B qui se trouvent au-dessous d'elles.
6. Vitrage selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce que** la couche C la plus éloignée du substrat plus épaisse que les autres couches C.
7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou les couches absorbantes C sont à base de titane, de nickel, de chrome, de niobium, le zirconium, ou d'un alliage métallique contenant au moins l'un de ces métaux.

8. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou chacune des couches fonctionnelles A est à base d'argent ou d'alliage d'argent, notamment avec du palladium ou du titane.
9. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**
5 au moins un des revêtements B qui se trouve directement au-dessus d'une couche fonctionnelle A commence par une couche D à base d'oxyde(s) métallique(s).
10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**
10 au moins un des revêtements B qui se trouve juste en dessous d'une couche fonctionnelle A se termine par une couche D' à base d'oxyde(s) métallique(s).
11. Vitrage selon la revendication 9 ou la revendication 10, **caractérisé en ce que** la couche D et/ou la couche D' sont à base d'oxyde de zinc ou d'un oxyde mixte de zinc et d'un autre métal du type Al.
12. Vitrage selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la couche D à base
15 d'oxyde(s) métallique(s) est déposée de façon à être sous-stoechiométrique en oxygène, tout en restant en-deça du seuil en dessous duquel la couche deviendrait absorbante dans le visible.
13. Vitrage selon la revendication 9 ou la revendication 12, **caractérisé en ce que** la couche D à base d'oxyde(s) métallique(s) a une épaisseur de 2 à 30 nm,
20 de préférence de 5 à 10 nm.
14. Vitrage selon la revendication 10 ou la revendication 11, **caractérisé en ce que** la couche D' à base d'oxyde(s) métallique(s) a une épaisseur de 6 à 15 nm.
15. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**
25 **qu'au moins le $(n + 1)^{\text{ème}}$ revêtement B** comprend une couche barrière à la diffusion notamment de l'oxygène, en particulier à base de nitrure de silicium et/ou de nitrure d'aluminium.
16. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**
30 $n \geq 2$, et en ce qu'un revêtement B situé entre deux couches A a une épaisseur de 50 à 90 nm, incluant une couche-barrière de type nitrure de silicium et/ou nitrure d'aluminium de 0 à 70 nm.
17. Vitrage selon la revendication 15 ou 16, **caractérisé en ce que** tous les revêtements B comprennent une couche à base de nitrure de silicium et/ou de nitrure d'aluminium.
18. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**

l'empilement comprend la séquence de couches suivantes :

ZnO/Ti/Ag/ZnO

avec notamment un des empilements complets suivants :

Si₃N₄/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si₃N₄/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si₃N₄

5 ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si₃N₄/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si₃N₄

ZnO/Ti/Ag/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si₃N₄

Si₃N₄/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si₃N₄

les couches de Si₃N₄ et/ou de ZnO pouvant contenir un élément ou un métal minoritaire par rapport au Si ou à Zn du type Al ou du bore.

10 19. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le substrat subit, une fois muni de l'empilement de couches minces, un traitement thermique à plus de 500°C du type bombage, trempe, recuit, avec notamment une variation moyenne de transmission lumineuse ΔT_L induite par le traitement thermique d'au plus 5% et/ou une variation moyenne de colorimétrie en réflexion

15 induite par le traitement thermique ΔE^* d'au plus 4.

20. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le substrat subit, une fois muni de l'empilement de couches minces, un traitement thermique à plus de 500°C en vu d'un bombage, avec après bombage une couleur en réflexion extérieure dans les bleus dans les verts ou dans les bleu-verts.

20 21. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est feuilleté, en associant le substrat en verre muni de l'empilement de couches minces avec un autre substrat en verre par au moins une feuille de polymère thermoplastique, ou en associant ledit substrat de verre muni de l'empilement de couches à au moins une feuille à propriétés d'absorption d'énergie

25 éventuellement associée à une autre couche de polymère à propriétés auto-cicatrisante sous forme d'un vitrage feuilleté asymétrique.

22. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** présente une variation colorimétrique sous incidence de 60° caractérisée par $\Delta a^*_{(0..60)} < 4$ $\Delta b^*_{(0..60)} < 2$ pour $a^*(60^\circ) < 0$ et $b^*(60^\circ) < 0$.

30 23. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 21, **caractérisé en ce qu'il s'agit** d'un vitrage multiple du type double vitrage.

24. Application du vitrage selon l'une des revendications 1 à 22 en tant que vitrage automobile, notamment en tant que pare-brise ou vitres latérales, notamment à fonction anti-solaire et/ou chauffant et/ou dégivrant.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte plication No
PCT/FR 02/02674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C17/36

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)
IPC 7 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 847 965 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 17 June 1998 (1998-06-17) cited in the application claims; examples 4,5 ---	1-24
A	US 6 007 901 A (MASCHWITZ PETER ET AL) 28 December 1999 (1999-12-28) claims ---	1-24
A	EP 1 010 677 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 21 June 2000 (2000-06-21) claims; example 4 ---	1-24
A	EP 0 844 219 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 27 May 1998 (1998-05-27) claims; examples 1-4 ---	1-24
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

19 November 2002

Date of mailing of the international search report

29/11/2002

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

Van Bomme1, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/FR 02/02674

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 638 528 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 15 February 1995 (1995-02-15) claims; example 6 -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int: plication No
PCT/FR 02/02674

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0847965	A	17-06-1998	FR 2757151 A1	19-06-1998
			EP 0847965 A1	17-06-1998
			JP 10217378 A	18-08-1998
			US 6322881 B1	27-11-2001
			US 2002045037 A1	18-04-2002
			US 6045896 A	04-04-2000
US 6007901	A	28-12-1999	DE 69804592 D1	08-05-2002
			DE 69804592 T2	07-11-2002
			EP 0960077 A1	01-12-1999
			WO 9928258 A1	10-06-1999
EP 1010677	A	21-06-2000	DE 19858226 C1	15-06-2000
			DE 19858227 C1	15-06-2000
			BR 9906165 A	05-09-2000
			EP 1010677 A1	21-06-2000
			JP 2000214304 A	04-08-2000
			PL 337266 A1	19-06-2000
EP 0844219	A	27-05-1998	FR 2755962 A1	22-05-1998
			AT 207044 T	15-11-2001
			DE 69707396 D1	22-11-2001
			DE 69707396 T2	04-07-2002
			EP 0844219 A1	27-05-1998
			ES 2165007 T3	01-03-2002
			JP 10180923 A	07-07-1998
			US 5948538 A	07-09-1999
			EP 0638528	A
FR 2717171 A1	15-09-1995			
AT 154922 T	15-07-1997			
CA 2129488 A1	13-02-1995			
CZ 9401950 A3	18-10-1995			
DE 69404006 D1	07-08-1997			
DE 69404006 T2	29-01-1998			
DK 638528 T3	27-10-1997			
EP 0638528 A1	15-02-1995			
ES 2105558 T3	16-10-1997			
FI 943720 A	13-02-1995			
HK 1000533 A1	03-04-1998			
HU 71394 A2	28-11-1995			
JP 7165442 A	27-06-1995			
NO 942976 A	13-02-1995			
PL 304618 A1	20-02-1995			
SG 52638 A1	28-09-1998			
SI 638528 T1	28-02-1998			
US 6287675 B1	11-09-2001			
US 6042934 A	28-03-2000			
US 2001053439 A1	20-12-2001			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De nationale No
PCT/FR 02/02674

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C17/36

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)
CIB 7 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 réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 847 965 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 17 juin 1998 (1998-06-17) cité dans la demande revendications; exemples 4,5 ---	1-24
A	US 6 007 901 A (MASCHWITZ PETER ET AL) 28 décembre 1999 (1999-12-28) revendications ---	1-24
A	EP 1 010 677 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 21 juin 2000 (2000-06-21) revendications; exemple 4 ---	1-24
A	EP 0 844 219 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 27 mai 1998 (1998-05-27) revendications; exemples 1-4 ---	1-24
	-/--	

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

19 novembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/11/2002

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

Van Bommel, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De:
 Internationale No
 PCT/FR 02/02674

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	EP 0 638 528 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 15 février 1995 (1995-02-15) revendications; exemple 6 -----	1-24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De internationale No
PCT/FR 02/02674

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0847965	A	17-06-1998	FR 2757151 A1	19-06-1998
			EP 0847965 A1	17-06-1998
			JP 10217378 A	18-08-1998
			US 6322881 B1	27-11-2001
			US 2002045037 A1	18-04-2002
			US 6045896 A	04-04-2000
US 6007901	A	28-12-1999	DE 69804592 D1	08-05-2002
			DE 69804592 T2	07-11-2002
			EP 0960077 A1	01-12-1999
			WO 9928258 A1	10-06-1999
EP 1010677	A	21-06-2000	DE 19858226 C1	15-06-2000
			DE 19858227 C1	15-06-2000
			BR 9906165 A	05-09-2000
			EP 1010677 A1	21-06-2000
			JP 2000214304 A	04-08-2000
			PL 337266 A1	19-06-2000
EP 0844219	A	27-05-1998	FR 2755962 A1	22-05-1998
			AT 207044 T	15-11-2001
			DE 69707396 D1	22-11-2001
			DE 69707396 T2	04-07-2002
			EP 0844219 A1	27-05-1998
			ES 2165007 T3	01-03-2002
			JP 10180923 A	07-07-1998
			US 5948538 A	07-09-1999
EP 0638528	A	15-02-1995	FR 2708926 A1	17-02-1995
			FR 2717171 A1	15-09-1995
			AT 154922 T	15-07-1997
			CA 2129488 A1	13-02-1995
			CZ 9401950 A3	18-10-1995
			DE 69404006 D1	07-08-1997
			DE 69404006 T2	29-01-1998
			DK 638528 T3	27-10-1997
			EP 0638528 A1	15-02-1995
			ES 2105558 T3	16-10-1997
			FI 943720 A	13-02-1995
			HK 1000533 A1	03-04-1998
			HU 71394 A2	28-11-1995
			JP 7165442 A	27-06-1995
			NO 942976 A	13-02-1995
			PL 304618 A1	20-02-1995
			SG 52638 A1	28-09-1998
			SI 638528 T1	28-02-1998
			US 6287675 B1	11-09-2001
			US 6042934 A	28-03-2000
US 2001053439 A1	20-12-2001			