

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/057425 A1

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/052363

(22) Date de dépôt international :
17 octobre 2012 (17.10.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1159542 21 octobre 2011 (21.10.2011) FR

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

(72) Inventeurs : SINGH, Laura Jane; 107 rue de Montreuil,
F-75011 Paris (FR). PALACIOS-LALOY, Agustin; 132
rue du Château, F-75014 Paris (FR). SANDRE-CHAR-
DONNAL, Etienne; 10 rue Rochechouart, F-75009 Paris
(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,
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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

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

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

(54) Title : SOLAR CONTROL GLAZING COMPRISING A LAYER OF AN ALLOY CONTAINING NICU

(54) Titre : VITRAGE DE CONTROLE SOLAIRE COMPRENANT UNE COUCHE D'UN ALLIAGE NICU

(57) Abstract : A glazing with a solar control property comprising a glass substrate on which a stack of layers is deposited, said stack comprising a layer formed from an alloy comprising Nickel and Copper, in which the atomic percentage of Copper is greater than 1% and less than 25% and in which the atomic percentage of Nickel is greater than 75% and less than 99%.

(57) Abrégé : Vitrage à propriété de contrôle solaire comprenant un substrat verrier sur lequel est déposé un empilement de couches, ledit empilement comprenant une couche constituée dans un alliage comprenant du Nickel et du Cuivre, dans lequel le pourcentage atomique de Cuivre est supérieur à 1% et inférieur à 25% et dans lequel le pourcentage atomique de Nickel est supérieur à 75% et inférieur à 99%.



WO 2013/057425 A1

**VITRAGE DE CONTROLE SOLAIRE
COMPRENANT UNE COUCHE D'UN ALLIAGE NICU**

5 L'invention se rapporte au domaine des substrats ou articles verriers, en particulier du type vitrage de bâtiments, comprenant à leur surface des revêtements du type couches minces leur conférant des propriétés de contrôle solaire. Un tel vitrage peut également être
10 appliqué dans le domaine de l'automobile. Par vitrage, on entend au sens de la présente invention tout produit verrier constitué par un ou plusieurs substrats verriers, en particulier les simples vitrages, les doubles vitrages, les triples vitrages etc.

15

De tels vitrages sont munis d'empilements de couches minces qui agissent sur le rayonnement solaire incident par absorption et par réflexion. Ils sont regroupés sous la désignation de vitrage de contrôle solaire. Ils sont
20 utilisés soit essentiellement pour assurer une protection solaire (fonction antisolaire) soit essentiellement pour assurer une isolation thermique de l'habitable ou de l'habitation (fonction bas émissive).

Par antisolaire, on entend ainsi au sens de la
25 présente invention la faculté du vitrage de limiter le flux énergétique, en particulier le rayonnement Infrarouge (IR) le traversant depuis l'extérieur vers l'intérieur de l'habitation ou de l'habitable.

Par bas émissif, on entend un vitrage muni d'au moins
30 une couche fonctionnelle lui conférant une émissivité normale ϵ_n inférieure à 50%, voire inférieure à 40%, l'émissivité étant définie par la relation :

$$\epsilon_n = 1 - R_n,$$

dans laquelle R_n est le facteur de réflexion selon la normale (selon l'annexe A de la norme internationale IS 10292) du vitrage.

D'une manière générale, toutes les caractéristiques
5 lumineuses et énergétiques présentées dans la présente
description sont obtenues selon les principes et méthodes
décrits dans les normes internationale ISO 9050 (2003) et
ISO 10292 (1994) et des normes européennes EN 410 (1998) et
EN 673 (1998), se rapportant à la détermination des
10 caractéristiques lumineuses, solaires et énergétiques des
vitrages utilisés dans le verre pour la construction.

En outre, associés au(x) substrat(s) verrier(s), ces
revêtements doivent être esthétiquement plaisants, c'est-à-
15 dire que le vitrage muni de son empilement doit présenter
une colorimétrie, en transmission comme en réflexion,
suffisamment neutre pour ne pas incommoder les
utilisateurs, ou alternativement une teinte légèrement
bleue ou verte recherchée notamment dans le domaine du
20 bâtiment. Ces revêtements sont de façon classique déposés
par des techniques de dépôt du type CVD pour les plus
simples ou le plus souvent à l'heure actuelle par des
techniques de dépôt par pulvérisation sous vide, souvent
appelé magnétron dans le domaine, notamment lorsque le
25 revêtement est constitué d'un empilement complexe de
couches successives dont les épaisseurs ne dépassent pas
quelques nanomètres ou quelques dizaines de nanomètres.

Le plus souvent les empilements en couches minces
présentent des propriétés de contrôle solaire
30 essentiellement par les propriétés intrinsèques d'une ou
plusieurs couches actives, désignées comme fonctionnelle
dans la présente description. Par couche active ou
fonctionnelle, on entend ainsi une couche agissant de
manière sensible sur le flux de rayonnement solaire

traversant ledit vitrage. Une telle couche active, de façon connue, peut fonctionner soit principalement en mode de réflexion du rayonnement Infrarouge, soit principalement en mode d'absorption du rayonnement Infrarouge. Le plus souvent, ces couches antisolaires fonctionnent pour partie par réflexion et pour partie par absorption, comme déjà expliqué précédemment.

Notamment, les empilements les plus performants commercialisés à l'heure actuelle incorporent au moins une couche fonctionnelle métallique du type Argent fonctionnant essentiellement sur le mode de la réflexion d'une majeure partie du rayonnement IR (infrarouge) incident. Leur émissivité normale ne dépasse pas quelques pourcents. Ces empilements sont ainsi utilisés principalement en tant que vitrages du type bas émissifs (ou low-e en anglais) pour l'isolation thermique des bâtiments. Ces couches sont cependant très sensibles à l'humidité et sont donc exclusivement utilisées dans des doubles vitrages, en face 2 de celui-ci pour être protégées de l'humidité. Les empilements selon l'invention ne comprennent pas de telles couches du type Argent, ou encore de couches du type Or ou Platine ou alors en quantités très négligeables, notamment sous formes d'impuretés inévitables.

D'autres couches métalliques à fonction antisolaire ont également été reportées dans le domaine, comprenant des couches fonctionnelles du type Nb, Ta ou W ou des nitrures de ces métaux, tel que décrit par exemple dans la demande W001/21540. Au sein de telles couches, le rayonnement solaire est cette fois majoritairement absorbé de manière non sélective par la ou les couches fonctionnelles, c'est-à-dire que le rayonnement IR (c'est-à-dire dont la longueur d'onde est compris entre environ 780 nm et 2500 nm) et le rayonnement visible (dont la longueur d'onde est compris entre environ 380 et 780 nm) sont absorbés sans

distinction. Dans de tels vitrages, les valeurs de l'émissivité normale ϵ_n sont en général élevées. Des valeurs d'émissivité plus faibles peuvent uniquement être obtenues lorsque la couche fonctionnelle est relativement épaisse, en particulier d'au moins 20 nm pour le niobium métallique. En raison de l'absorption non sélective de cette même couche, les coefficients de transmission lumineuse de tels vitrages sont nécessairement très faibles, généralement très inférieurs à 30. Au final, au vu de telles caractéristiques, il n'apparaît pas possible d'obtenir à partir de tels empilements des vitrages de contrôle solaire combinant des émissivités normales relativement basses, typiquement inférieures à 30%, et notamment de l'ordre de 25% ou même 20%, tout en conservant une transmission lumineuse suffisamment élevée, c'est à dire typiquement supérieure à 30%.

La publication de brevet EP 747 329 B2 décrit des empilements dont la couche fonctionnelle est constituée par du Nickel pur. Le Nickel étant un métal ferromagnétique, il s'avère cependant très difficile et coûteux de le déposer en couche, à l'échelle industrielle, par les techniques classiques de dépôt du type pulvérisation magnétron, incluant la pulvérisation cathodique d'une cible métallique du matériau à déposer, en utilisant les forces d'un champ magnétique (aussi appelé sputtering magnétron en anglais).

Pour éviter ce problème, le brevet EP 747 329 B2 indique l'utilisation possible d'alliages comprenant majoritairement du Nickel et du Chrome, la proportion de Ni étant d'au moins 10% atomique.

La demande EP067257 A1 décrit alternativement l'utilisation comme couche fonctionnelle antisolaire d'un alliage comprenant du nickel et du cuivre, dans des proportions de 1 à 25 pour cent poids de Nickel et 75 à 99% poids de Cuivre.

La demande GB 1309881 décrit un vitrage transparent comprenant une couche fonctionnelle contenant majoritairement du cuivre et 5 à 15% massique de nickel.

Le but de la présente invention est ainsi de fournir
5 des vitrages comprenant un empilement de couches leur conférant des propriétés de contrôle solaire telles que précédemment décrites, c'est-à-dire une transmission lumineuse T_L typiquement supérieure à 30%, de préférence supérieure ou égale à 40, et une émissivité normale ϵ_n
10 inférieure à 30%, voire inférieure à 25%, ledit empilement étant durable dans le temps, notamment lorsqu'il est directement disposé sur une face du vitrage exposé vers l'intérieur ou même l'extérieur du bâtiment ou de l'habitable, sans précaution particulière. Un autre but de
15 la présente invention est de fournir des vitrages antisolaires dont ledit empilement est capable de subir un traitement thermique tel qu'une trempe, un bombage ou plus généralement un traitement thermique à des températures supérieures sans perte de ses propriétés optiques et
20 énergétiques. En particulier, les vitrages munis de couches selon l'invention présentent et conservent après le traitement thermique, notamment en transmission ou en réflexion, une couleur sensiblement neutre ou encore une teinte bleu-verte peu intense, telle que recherchée
25 notamment dans le secteur du bâtiment. Par couleur neutre ou teinte bleu-verte, on entend au sens de la présente invention, dans le système de colorimétrie LAB (L^* , a^* , b^*), des valeurs a^* et b^* inférieures ou proches de 10 et de préférence négatives.

30 Un vitrage selon l'invention permet également de sélectionner le rayonnement le traversant, en favorisant plutôt la transmission des ondes lumineuses, c'est-à-dire dont la longueur d'onde est comprise entre environ 380 et

780 nm et en limitant la traversée du rayonnement infrarouge, dont la longueur d'onde est supérieur à 780 nm.

Selon l'invention, il devient ainsi possible de maintenir une forte illumination de la pièce ou de
5 l'habitacle protégé par le vitrage, tout en minimisant la quantité de chaleur y entrant.

Selon un autre aspect, le vitrage selon la présente invention présente également des propriétés d'isolation thermique grâce aux propriétés bas-émissives de la couche
10 utilisée, permettant de limiter les échanges de chaleur entre l'intérieur et l'extérieur du bâtiment.

Selon un autre avantage de la présente invention, les vitrages munis des empilements selon l'invention sont simples à produire, par rapport à d'autres vitrages connus
15 à propriétés antisolaires, notamment ceux comprenant un empilement à base d'argent.

En outre, ils sont résistants à l'humidité et à la rayure. Ils peuvent ainsi être avantageusement être utilisés en temps que vitrage simple (un seul substrat
20 verrier), l'empilement étant avantageusement tourné vers la face interne du bâtiment ou de l'habitacle à protéger.

Plus précisément, la présente invention se rapporte à un vitrage à propriétés de contrôle solaire comprenant au
25 moins un substrat verrier sur lequel est déposé un empilement de couches, ledit empilement comprenant une couche constituée dans un alliage comprenant ou constituée par du Nickel et du Cuivre, dans lequel le pourcentage atomique de Cuivre est supérieur à 1% et inférieur à 25% et
30 dans lequel le pourcentage atomique de Nickel est supérieur à 75% et inférieur à 99%. Ladite couche constituée dans un alliage comprenant du Nickel et du Cuivre est la couche fonctionnelle de l'empilement, c'est-à-dire qu'elle est à

l'origine des propriétés de contrôle solaire du vitrage ou au moins de l'essentiel desdites propriétés.

Selon des modes préférés de réalisation de la présente invention, qui peuvent bien évidemment le cas échéant être combinés entre eux:

- Le pourcentage atomique du cuivre dans l'alliage est compris entre 2% et 20%, par exemple entre 5 et 10% ou encore entre 2 et 5%.
- Le pourcentage atomique du nickel dans l'alliage est compris entre 80% et 95%,
- L'épaisseur de ladite couche fonctionnelle est comprise entre 5 et 25 nanomètres, de préférence entre 10 et 20 nanomètres.
- l'alliage est constitué uniquement de Nickel et de Cuivre, les autres éléments n'étant présents que sous forme d'impuretés inévitables.
- L'empilement est constitué par la succession des couches suivantes, à partir de la surface du substrat verrier:
 - une ou plusieurs couches inférieures de protection de la couche fonctionnelle contre la migration des ions alcalins issus du substrat verrier, d'épaisseur géométrique, au total, comprise entre 5 et 150 nm,
 - ladite couche fonctionnelle constituée par ledit alliage comprenant ou constitué par du Nickel et du Cuivre,
 - une ou plusieurs couches supérieures de protection de la couche fonctionnelle contre l'oxygène de l'air, notamment lors d'un traitement thermique tel qu'une trempe ou un recuit, la ou lesdites couches étant d'épaisseur géométrique, au total, comprise entre 5 et 150 nm.

- La ou les couches de protection inférieures et supérieures sont choisies parmi le nitrure de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B, le nitrure d'aluminium AlN, l'oxyde d'étain, un oxyde mixte de zinc ou d'étain $\text{Sn}_y\text{Zn}_z\text{O}_x$, l'oxyde de silicium SiO_2 , l'oxyde de titane non dopé TiO_2 , les oxynitrures de silicium SiO_xN_y .
5
- L'empilement comprend la succession des couches suivantes, à partir de la surface du substrat verrier:
10
 - une couche inférieure d'épaisseur comprise entre 5 et 150 nm, de préférence entre 30 et 70 nm, de nitrure de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B ou de nitrure d'aluminium AlN,
15
 - ladite couche fonctionnelle constituée par ledit alliage comprenant ou constituée par du Nickel et de Cuivre,
 - une couche supérieure d'épaisseur comprise entre 5 et 150 nm, de préférence entre 30 et 70 nm, de nitrure de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B ou de nitrure d'aluminium AlN.
20
- L'empilement comprend au moins deux couches fonctionnelles constituées par ledit alliage comprenant ou constituée par du Nickel et du Cuivre tel que précédemment décrit, chacune desdites couches étant séparée dans l'empilement de la suivante par au moins une couche intermédiaire d'un matériau diélectrique.
25
- Ladite couche intermédiaire comprend au moins une couche d'un matériau choisi parmi le nitrure de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B, le nitrure d'aluminium AlN, l'oxyde d'étain, un oxyde
30

mixte de zinc ou d'étain $\text{Sn}_y\text{Zn}_z\text{O}_x$, l'oxyde de silicium SiO_2 , l'oxyde de titane non dopé TiO_2 , les oxynitrures de silicium SiO_xN_y .

- 5 - l'empilement comprend la succession des couches suivantes, à partir de la surface du substrat verrier :
- 10 - une couche inférieure d'épaisseur comprise entre 5 et 150 nm, de préférence entre 30 et 70 nm, de nitrure de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B ou de nitrure d'aluminium AlN,
 - 15 - une première couche fonctionnelle constituée par ledit alliage comprenant ou constituée par de Nickel et de Cuivre tel que précédemment décrit, l'épaisseur de ladite couche fonctionnelle étant notamment comprise entre 5 et 25 nm, de préférence entre 5 et 10 nm,
 - 20 - une couche intermédiaire d'épaisseur comprise entre 5 et 150 nm, de préférence entre 5 et 50 nm, tout particulièrement entre 5 et 15 nm, comprenant au moins une couche d'un matériau choisi parmi le nitrure de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B, le nitrure d'aluminium AlN, l'oxyde d'étain, un oxyde mixte de zinc ou d'étain $\text{Sn}_y\text{Zn}_z\text{O}_x$, l'oxyde de silicium SiO_2 , l'oxyde de titane non dopé TiO_2 , les oxynitrures de silicium SiO_xN_y , de préférence de nitrure de silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B,
 - 25 - une deuxième couche fonctionnelle constituée par ledit alliage comprenant ou constitué par du Nickel et du Cuivre, l'épaisseur de ladite couche fonctionnelle étant notamment comprise entre 5 et 25 nm, de préférence entre 5 et 10 nm,
 - 30 - une couche supérieure d'épaisseur comprise entre 5 et 150 nm, de préférence entre 30 et 70 nm, de

nitruure de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B ou le nitruure d'aluminium AlN.

5 - l'empilement comprend en outre des couches protectrices supplémentaires de la ou des couches fonctionnelles, constituées d'un métal choisi dans le groupe constitué par Ti, Mo, Al ou d'un alliage comprenant au moins l'un de ces éléments, lesdites couches protectrices supplémentaires étant disposées au contact et respectivement au dessus et au dessous de la ou des couches fonctionnelles, et ayant une épaisseur géométrique comprise entre environ 1 nm et environ 5 nm. De préférence, lesdites couches protectrices supplémentaires sont constituées de Ti.

15 Un procédé de fabrication d'un vitrage antisolare comprend par exemple les étapes suivantes :

- fabrication d'un substrat verrier,
- dépôt sur le substrat verrier d'un empilement de couches par une technique de pulvérisation cathodique sous vide assistée par magnétron, la couche fonctionnelle antisolare étant obtenue par pulvérisation d'une cible constituée par un alliage de Nickel et de Cuivre, le pourcentage atomique de Cuivre dans l'alliage étant compris entre 1% et 25%,
25 notamment entre 5 et 20%, dans une atmosphère résiduelle d'un gaz neutre tel que l'argon.

30 Par l'expression « ne comprenant que », on entend au sens de la présente description que l'alliage constituant la couche fonctionnelle comprend uniquement ou très majoritairement les éléments cuivre et nickel, les autres éléments n'étant alors présents que dans une concentration très mineure n'influant pas ou quasiment pas sur les propriétés recherchées du matériau. Par le terme

« impuretés inévitables » on entend ainsi que la présence dans l'alliage de Nickel et de Cuivre de certains éléments supplémentaires, en particulier métalliques, ne peut être évitée en raison typiquement de la présence de ces

5 impuretés dans les sources de cuivre et de nickel initialement utilisées ou en raison du mode de dépôt de la couche de Nickel et de cuivre. Généralement, la proportion atomique de chacun des éléments considérés comme impureté dans l'alliage est inférieure 1%, de préférence est

10 inférieure à 0,5% et de manière très préférée est inférieure à 0,1% atomique.

Les exemples qui suivent sont donnés à titre purement illustratifs et ne limitent sous aucun des aspects décrits

15 la portée de la présente invention. A des fins de comparaison, tous les empilements des exemples qui suivent sont synthétisés sur le même substrat verrier Planilux®. Toutes les couches des empilements ont été déposées selon les techniques classiques bien connues de dépôts sous vide

20 par pulvérisation magnétron.

Exemple 1 (selon l'invention):

Dans cet exemple selon l'invention, on a déposé, selon

25 les techniques magnétrons classiques, sur un substrat en verre du type Planilux® commercialisé par la société déposante, un empilement constitué par la séquence de couches suivantes:

Verre /Si₃N₄ /Ni₈₀Cu₂₀* /Si₃N₄
(52nm) (15nm) (54nm)

30 *80% atomique de Nickel, 20% atomique de Cuivre

La couche métallique fonctionnelle en NiCu est obtenue par la technique de pulvérisation magnétron à partir d'une

cible constituée par un alliage comprenant environ 80% atomique de Nickel et environ 20% atomique de Cuivre. Aucune difficulté n'a été observée lors du dépôt de la couche par les techniques de pulvérisation assistée par champ magnétique (magnétron).

Il a été vérifié par analyse microsonde de Castaing (aussi appelé EPMA ou electron probe microanalyser selon l'appellation Anglaise) et SIMS (spectrométrie de masse à ionisation secondaire) de la couche finalement obtenue la composition de la couche métallique finalement obtenue correspond sensiblement à la composition de la cible initiale.

Le substrat muni de son empilement a ensuite été soumis à un traitement thermique consistant en un chauffage à 650°C pendant huit minutes suivi d'une trempe. Ce traitement est représentatif des conditions subies par le vitrage si celui-ci doit être trempé.

Sur ce vitrage selon l'invention, on a mesuré le facteur de transmission lumineuse T_L et l'émissivité normale avant et après le traitement thermique, selon les normes précédemment décrites.

Exemple 2 (selon l'invention):

Dans cet exemple selon l'invention, on a déposé sur un substrat verre du type Planilux®, selon les techniques magnétrons et à partir d'une cible d'un alliage approprié de Nickel et de Cuivre, un empilement constitué par la séquence de couches suivantes:

Verre	/Si ₃ N ₄	/Ni ₉₃ Cu ₇	/Si ₃ N ₄
	(52nm)	(15 nm)	(54nm)

Aucune difficulté n'a été observée lors du dépôt de la couche par les techniques du magnétron, malgré la forte concentration de Nickel dans l'alliage.

5 Exemple 3 (comparatif):

Dans cet exemple, on a pratiqué de façon identique à l'exemple 1 et obtenu un empilement sensiblement identique par la technique de pulvérisation magnétron, à l'exception de la cible utilisée pour le dépôt de la couche fonctionnelle qui est cette fois constituée d'un alliage de Nickel et de Chrome, conformément à l'enseignement du brevet EP 747 329 B2, exemple 22.

15 Plus précisément, on a déposé, selon les techniques magnétrons classiques, sur le même substrat en verre du type Planilux®, un empilement constitué par la séquence de couches suivantes:

Verre	/Si ₃ N ₄	/Ni ₈₀ Cr ₂₀ *	/Si ₃ N ₄
	(52nm)	(15nm)	(54nm)

*80% atomique de Nickel, 20% atomique de Chrome

20 La couche métallique fonctionnelle en NiCr obtenue est constituée d'un alliage de 80% atomique de Nickel et 20% atomique de Chrome.

Exemple 4 (comparatif) :

25 Dans cet exemple comparatif, pour obtenir un vitrage de contrôle solaire tel que décrit dans la publication EP 0067257, on a déposé sur un substrat en verre du type Planilux®, selon les mêmes techniques magnétrons, l'empilement suivant, dont la couche active, c'est-à-dire
30 celle agissant sur le rayonnement solaire traversant ledit vitrage, est une couche d'un alliage Ni-Cu dont la proportion de cuivre est très majoritaire :

Verre /Si₃N₄ /Ni₂₅Cu₇₅* /Si₃N₄
 (55nm) (15nm) (50nm)

*25% atomique de Nickel, 75% atomique de Chrome

Les valeurs des mesures effectuées sur les échantillons selon les exemples 1 et 2 selon l'invention et selon les exemples comparatifs 3 et 4 sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous :

		Exemple 1	Exemple2	Exemple3	Exemple4	
10	Couche fonctionnelle	Ni ₈₀ Cu ₂₀	Ni ₉₃ Cu ₇	Ni ₈₀ Cr ₂₀	Ni ₂₅ Cu ₇₅	
	Epaisseur couche active (nm)		15	15	15	17
	T _L (%)	Avant trempe	40	48	38	29
		Après trempe	40	48	42	28
15	ε _N (%)	Avant trempe	29	24	48	20
		Après trempe	25	19	38	20
Figure de mérite (T _L /ε _N)		1,6	2,5	1,1	1,4	

Tableau 1

20

Exemples 5 à 9 :

Pour vérifier la résistance chimique des couches fonctionnelles déposées selon les exemples précédents, on a procédé au dépôt des mêmes différentes compositions d'alliage, toujours par la technique du magnétron, sur une sous-couche de 10 nm de nitrure de silicium préalablement déposée sur la surface du verre. L'épaisseur de la couche fonctionnelle est de 10 nm pour chaque échantillon. Le test hydrolytique précédemment décrit est ensuite pratiqué sur les substrats et l'évolution de la résistance par carré des couches est mesurée après 4 jours et 60 jours d'exposition. Les résultats sont donnés dans le tableau 2 qui suit :

30

		Exemple5	Exemple6	Exemple7	Exemple8
Couche fonctionnelle		Ni ₈₀ Cu ₂₀	Ni ₉₃ Cu ₇	Ni ₈₀ Cr ₂₀	Ni ₂₅ Cu ₇₅
Résistivité (μΩ.cm)	initiale	43	27	115	43
	4 jours	46	31	120	isolant
	60 jours	49	32	124	isolant

Tableau 2

La comparaison des données reportées dans les tableaux 1 à 2 démontre les avantages et la supériorité liés à l'utilisation d'une couche fonctionnelle selon l'invention.

En particulier :

Par comparaison des données reportées dans le tableau 1, il est manifeste que les vitrages comprenant une couche fonctionnelle selon l'invention présente le meilleur compromis entre les propriétés d'isolation énergétique et les propriétés lumineuses, c'est-à-dire les plus fortes valeurs de figure de mérite (T_L/ϵ_N).

Plus particulièrement, la comparaison des exemples 1 ou 2 selon l'invention avec l'exemple 3 donné à titre comparatif montre que les vitrages munis des couches fonctionnelles constituées par l'alliage du type NiCu selon l'invention présente des propriétés optiques supérieures par rapport à ceux déjà connus comprenant une couche d'un alliage correspondant de Nickel et de Chrome. Additionnellement, on observe dans le tableau 1 que le coefficient ϵ_n des vitrages est significativement plus faible pour les vitrages munis de la couche fonctionnelle selon l'invention, alors que la transmission lumineuse T_L est plus élevée.

Le vitrage muni de l'empilement selon l'exemple 4 comparatif, dans lequel la couche fonctionnelle est constituée d'un alliage Ni-Cu comprenant majoritairement du cuivre, présente une figure de mérite se rapprochant de celle des vitrages selon l'invention. Cependant, les

données reportées dans le tableau 2 indiquent qu'une telle couche ne peut être garantie comme durable dans le temps, sa résistance hydrolytique étant beaucoup trop faible.

Selon un autre avantage, les empilements antisolaires
5 selon la présente invention, dont la couche active est à base d'un alliage Ni-Cu dont l'épaisseur est relativement faible, c'est-à-dire de l'ordre de 10 à 20 nanomètres, sont extrêmement simples et peu coûteux à fabriquer, notamment par la technique du dépôt sous vide par pulvérisation
10 cathodique dite magnétron : une faible épaisseur de la couche d'alliage permet en effet un gain de productivité non négligeable, car la vitesse de défilement du substrat dans la chambre de dépôt est directement fonction de l'épaisseur désirée de ladite couche.

15

On a également mesuré, cette fois sur un échantillon préparé selon l'exemple 1, la résistance hydrolytique de l'empilement des couches (simulation de climat) selon le test suivant :

20

Dans une chambre fermée, le vitrage muni de son empilement est soumis à des conditions d'humidité et température sévères (95% d'humidité relative à 50°C) pendant une durée totale de 28 jours, pour en provoquer le vieillissement accéléré. Le test est pratiqué sur un
25 premier échantillon selon l'exemple 1 n'ayant pas subi le traitement thermique final et sur un deuxième échantillon porté finalement à 620°C pendant 8 minutes.

30

L'émissivité normale de l'empilement est mesurée avant de commencer le test puis après 8, 20 et 28 jours de test.

Aucune modification de la valeur initiale mesurée de l'émissivité normale n'a été détectée au bout de 8, 20 et 28 jours de tests.

Le test de durabilité précédent montre que de tels empilements peuvent être sans difficulté déposées en face 2

d'un vitrage simple, sans risque de dégradation de celle-ci, par action chimique (humidité) ou même par action mécanique (abrasion de l'empilement).

5 Les caractéristiques colorimétriques dans le système L*, b*, a* des vitrages selon l'exemple 1, ont été mesurées en transmission, et en réflexion (coté extérieur) avant et après le recuit et la trempe.

Les données mesurées sont reportées dans le tableau 3 qui
10 suit :

Exemple		TRANSMISSION LUMINEUSE			REFLEXION LUMINEUSE		
		T _L	a* _T	b* _T	R _{Lext}	a* _{Rext}	b* _{Rext}
Exemple 1	Avant trempe	40	-5,4	3,3	21	0,2	-7,9
	Après trempe	40	-5,1	2,4	21	0,2	-7,5

Tableau 3

Les données reportées dans le tableau 3 montrent les
20 propriétés idéales de colorimétrie des vitrages munis des empilements selon l'invention : Les paramètres a* et b* selon l'exemple 1 sont relativement faibles, en transmission comme en réflexion. De telles propriétés colorimétriques entraînent une couleur neutre ou bleue-
25 verte peu intense des vitrages, telle qu'actuellement recherchée dans le domaine du bâtiment.

Dans le système colorimétrique L*, a*, b* et sous incidence normale, la variation de couleur du vitrage en transmission liée au traitement thermique, a été quantifiée
30 en utilisant la grandeur ΔE classiquement utilisée et définie par la relation:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2}$$

Les essais effectués par le demandeur ont tous montré que ladite grandeur ΔE est toujours inférieure à 3 et le

plus souvent inférieure à 2 pour les vitrages selon l'invention, ce qui prouve que le substrat revêtu d'un tel empilement peut subir des traitements thermiques éventuellement suivis d'une trempe sans que ses propriétés optiques et en particulier sa couleur perçue soient sensiblement modifiées.

REVENDICATIONS

1. Vitrage à propriété de contrôle solaire comprenant au
5 moins un substrat verrier sur lequel est déposé un
empilement de couches, ledit empilement comprenant une
couche constituée dans un alliage comprenant du Nickel
et du Cuivre, alliage dans lequel le pourcentage
atomique de Cuivre est supérieur à 1% et inférieur à
10 25% et dans lequel le pourcentage atomique de Nickel
est supérieur à 75% et inférieur à 99%.
2. Vitrage antisolaire selon la revendication 1, dans
15 lequel le pourcentage atomique du cuivre dans l'alliage
est compris entre 5% et 20%.
3. Vitrage antisolaire selon la revendication 1, dans
lequel le pourcentage atomique du Nickel dans l'alliage
est compris entre 80% et 95%.
- 20 4. Vitrage antisolaire selon l'une des revendications
précédentes, dans lequel l'épaisseur de ladite couche
fonctionnelle est comprise entre 5 et 25 nanomètres, de
préférence entre 10 et 20 nanomètres.
- 25 5. Vitrage antisolaire selon l'une des revendications
précédentes, dans lequel l'alliage ne comprend que du
Nickel, du Cuivre et des impuretés inévitables.
- 30 6. Vitrage antisolaire selon l'une des revendications
précédentes, dans lequel l'empilement est constitué par
la succession des couches suivantes, à partir de la
surface du substrat verrier:

- une ou plusieurs couches inférieures de protection de la couche fonctionnelle contre la migration des ions alcalins issus du substrat verrier, d'épaisseur géométrique, au total, comprise entre 5 et 150 nm,
 - 5 - ladite couche fonctionnelle constituée par ledit alliage,
 - une ou plusieurs couches supérieures de protection de la couche fonctionnelle contre l'oxygène de l'air, notamment lors d'un traitement thermique tel qu'une
 - 10 trempe ou un recuit, la ou lesdites couches étant d'épaisseur géométrique, au total, comprise entre 5 et 150 nm.
7. Vitrage antisolaires selon la revendication précédente,
- 15 dans lequel la ou les couches de protection inférieures et supérieures sont choisies parmi le nitrure de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B, le nitrure d'aluminium AlN, l'oxyde d'étain, un oxyde mixte de zinc ou d'étain $\text{Sn}_y\text{Zn}_z\text{O}_x$, l'oxyde de silicium SiO_2 ,
- 20 l'oxyde de titane non dopé TiO_2 , les oxynitrures de silicium SiO_xN_y .
8. Vitrage antisolaires selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'empilement comprend la
- 25 succession des couches suivantes, à partir de la surface du substrat verrier :
- une couche inférieure d'épaisseur comprise entre 5 et 150 nm, de préférence entre 30 et 70 nm, de nitrure de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr,
 - 30 B ou de le nitrure d'aluminium AlN,
 - ladite couche fonctionnelle constituée par ledit alliage,
 - une couche supérieure d'épaisseur comprise entre 5 et 150 nm, de préférence entre 30 et 70 nm, de

nitruire de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B ou de nitruire d'aluminium AlN.

9. Vitrage antisololaire selon l'une des revendications
5 précédentes, dans lequel l'empilement comprend au moins deux couches fonctionnelles constituées par ledit alliage comprenant ou constituée par du Nickel et du Cuivre, chacune desdites couches étant séparée dans l'empilement de la suivante par au moins une couche
10 intermédiaire d'un matériau diélectrique.
10. Vitrage antisololaire selon la revendication précédente, dans lequel ladite couche intermédiaire comprend au moins une couche d'un matériau choisi parmi le nitruire
15 de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B, le nitruire d'aluminium AlN, l'oxyde d'étain, un oxyde mixte de zinc ou d'étain $\text{Sn}_y\text{Zn}_z\text{O}_x$, l'oxyde de silicium SiO_2 , l'oxyde de titane non dopé TiO_2 , les oxynitrures de silicium SiO_xN_y .
- 20
11. Vitrage antisololaire selon la revendication précédente, dans lequel l'empilement comprend la succession des couches suivantes, à partir de la surface du substrat
verrier :
- 25
- une couche inférieure d'épaisseur comprise entre 5 et 150 nm, de préférence entre 30 et 70 nm, de nitruire de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B ou le nitruire d'aluminium AlN,
 - une première couche fonctionnelle constituée
30 essentiellement par ledit alliage comprenant ou constituée par du Nickel et du Cuivre,
 - une couche intermédiaire d'épaisseur comprise entre 5 et 150 nm, comprenant au moins une couche d'un matériau choisi parmi le nitruire de Silicium

- éventuellement dopé par Al, Zr, B, le nitrure d'aluminium AlN, l'oxyde d'étain, un oxyde mixte de zinc ou d'étain $\text{Sn}_y\text{Zn}_z\text{O}_x$, l'oxyde de silicium SiO_2 , l'oxyde de titane non dopé TiO_2 , les oxynitrures de silicium SiO_xN_y , de préférence de nitrure de silicium éventuellement dopé,
- 5 - une deuxième couche fonctionnelle constituée essentiellement par ledit alliage comprenant ou constituée par du Nickel et du Cuivre,
- 10 - une couche supérieure d'épaisseur comprise entre 5 et 150 nm, de préférence entre 30 et 70 nm, de nitrure de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B ou le nitrure d'aluminium AlN.
- 15 12. Vitrage antisolaires selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'empilement comprend en outre des couches protectrices d'un métal choisi dans le groupe constitué par Ti, Mo, Al ou d'un alliage comprenant au moins l'un de ces éléments, lesdites
- 20 couches étant disposées au contact et au dessus et au dessous de la ou des couches fonctionnelles, chaque couche protectrice ayant une épaisseur géométrique comprise entre environ 1 nm et environ 5 nm.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/052363

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.
A	EP 0 747 329 A1 (GUARDIAN INDUSTRIES [US]) 11 December 1996 (1996-12-11) abstract page 2, lines 5-10 page 7, lines 20-58 page 8, lines 8-32 page 10; examples 2-24 claims 1-31	1-12
A	GB 1 309 881 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 14 March 1973 (1973-03-14) abstract column 1, lines 9-14, 46-48 column 2, lines 49-64 claims 1-10	1-12
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 8 February 2013	Date of mailing of the international search report 14/02/2013
---	---

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 Mertins, Frédéric
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/052363

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 89 14 938 U1 (DEUTSCHE SPEZIALGLAS AG) 15 March 1990 (1990-03-15) abstract page 6	1-12
A	----- ANGADI M A ET AL: "HEAT MIRRORS USING CE02/CU/CE02 MULTILAYER FILMS", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, CHAPMAN AND HALL LTD. LONDON, GB, vol. 8, no. 4, 1 April 1989 (1989-04-01), pages 391-394, XP000036752, ISSN: 0261-8028, DOI: 10.1007/BF00720683 column 1 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/052363

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0747329	A1	11-12-1996	AR 002343 A1 11-03-1998
			AT 211717 T 15-01-2002
			AU 680786 B2 07-08-1997
			AU 4567096 A 19-12-1996
			BR 9602659 A 06-10-1998
			CA 2176520 A1 08-12-1996
			CN 1142469 A 12-02-1997
			CO 4560355 A1 10-02-1998
			DE 69618381 D1 14-02-2002
			DE 69618381 T2 08-08-2002
			EP 0747329 A1 11-12-1996
			ES 2169167 T3 01-07-2002
			LT 96082 A 27-12-1996
			LV 11634 B 20-04-1997
			SG 88721 A1 21-05-2002
			SI 9600187 A 31-12-1996
			TR 961008 A2 21-12-1996
TW 403728 B 01-09-2000			
US 6159607 A 12-12-2000			

GB 1309881	A	14-03-1973	BE 761280 A1 16-06-1971
			DE 2100295 A1 15-07-1971
			FR 2075949 A1 15-10-1971
			GB 1309881 A 14-03-1973

DE 8914938	U1	15-03-1990	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052363

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C17/36 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 747 329 A1 (GUARDIAN INDUSTRIES [US]) 11 décembre 1996 (1996-12-11) abrégé page 2, ligne 5-10 page 7, ligne 20-58 page 8, ligne 8-32 page 10; exemples 2-24 revendications 1-31 -----	1-12
A	GB 1 309 881 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 14 mars 1973 (1973-03-14) abrégé colonne 1, ligne 9-14, 46-48 colonne 2, ligne 49-64 revendications 1-10 ----- -/--	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 8 février 2013	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 14/02/2013	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Mertins, Frédéric	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052363

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	DE 89 14 938 U1 (DEUTSCHE SPEZIALGLAS AG) 15 mars 1990 (1990-03-15) abrégé page 6	1-12
A	----- ANGADI M A ET AL: "HEAT MIRRORS USING CE02/CU/CE02 MULTILAYER FILMS", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, CHAPMAN AND HALL LTD. LONDON, GB, vol. 8, no. 4, 1 avril 1989 (1989-04-01), pages 391-394, XP000036752, ISSN: 0261-8028, DOI: 10.1007/BF00720683 colonne 1 -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052363

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0747329	A1	11-12-1996	AR 002343 A1 11-03-1998
			AT 211717 T 15-01-2002
			AU 680786 B2 07-08-1997
			AU 4567096 A 19-12-1996
			BR 9602659 A 06-10-1998
			CA 2176520 A1 08-12-1996
			CN 1142469 A 12-02-1997
			CO 4560355 A1 10-02-1998
			DE 69618381 D1 14-02-2002
			DE 69618381 T2 08-08-2002
			EP 0747329 A1 11-12-1996
			ES 2169167 T3 01-07-2002
			LT 96082 A 27-12-1996
			LV 11634 B 20-04-1997
			SG 88721 A1 21-05-2002
			SI 9600187 A 31-12-1996
			TR 961008 A2 21-12-1996
TW 403728 B 01-09-2000			
US 6159607 A 12-12-2000			

GB 1309881	A	14-03-1973	BE 761280 A1 16-06-1971
			DE 2100295 A1 15-07-1971
			FR 2075949 A1 15-10-1971
			GB 1309881 A 14-03-1973

DE 8914938	U1	15-03-1990	AUCUN
