(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 511 901 B1

(12) FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
06.03.1996 Bulletin 1996/10

(51) Int Cl.[6]: **C03C 17/34**, C03C 17/36

(21) Numéro de dépôt: **92401148.9**

(22) Date de dépôt: **23.04.1992**

(54) Substrat en verre revêtu de multicouches minces pour la protection solaire

Glassubstrat beschichtet mit dünnen Merhschichten für Sonnenschütz

Glass substrate coated with thin multilayers for solar protection

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT SE

(30) Priorité: **30.04.1991 FR 9105328**
30.04.1991 FR 9105329
30.04.1991 FR 9105330

(43) Date de publication de la demande:
04.11.1992 Bulletin 1992/45

(60) Demande divisionnaire: **95111031.1**

(73) Titulaire: **SAINT-GOBAIN VITRAGE**
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeurs:
- **Beaufays, Jean-Pierre**
B-5190 Jemeppe S/ Sambre (BE)
- **Halleux, Jean-Marc**
B-5081 Meux (La Bruyere) (BE)
- **Devigne, Roland**
B-5060 Falisolle (BE)

(74) Mandataire: **Muller, René et al**
SAINT-GOBAIN RECHERCHE
39, quai Lucien Lefranc-BP 135
F-93303 Aubervilliers Cédex (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 239 280
EP-A- 0 386 993
EP-A- 0 404 282
EP-A- 0 438 357
DE-A- 4 006 029
GB-A- 2 138 026
US-A- 4 773 717

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 402 (C-633)(3750) 6 Septembre 1989 & JP-A-01 145 351**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1)Convention sur le brevet européen).

EP 0 511 901 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

L'invention concerne le domaine des vitrages pour l'isolation thermique et/ou la protection solaire, et plus particulièrement un substrat en verre muni de couches minces fonctionnelles déposées sous vide.

Ce type de substrat à multicouches est ici destiné plus particulièrement à l'équipement des bâtiments. En effet, en agissant sur la quantité d'énergie du rayonnement solaire, il permet d'éviter, à l'intérieur des locaux, un échauffement excessif particulièrement inconfortable en été, et contribue ainsi à limiter la consommation d'énergie nécessaire à la climatisation desdits locaux. Ce point est d'autant plus crucial que la tendance actuelle est d'augmenter la proportion des surfaces vitrées sur les façades des bâtiments.

Il existe cependant d'autres exigences pour que de tels substrats à couches soient utilisables dans le bâtiment, et tout d'abord une exigence de durabilité des couches minces, spécialement dans le cas où ils sont destinés à être utilisés comme vitrages monolithiques.

Il est en effet important que ce substrat revêtu de couches minces soit utilisable éventuellement en vitrage monolithique. Cela implique que les couches minces doivent se révéler résistantes dans le temps, même sans que les couches soient protégées comme ce serait le cas à l'intérieur d'un vitrage feuilleté ou d'un vitrage multiple type double vitrage. Or, en vitrage monolithique, les couches minces sont directement soumises à des aggressions aussi bien d'ordre mécanique, par exemple par frottement créant des rayures entraînant des défauts d'aspect aussi bien vus en transmission qu'en réflexion, qu'à des agressions d'ordre chimique, par exemple au contact de l'humidité et/ou de la pollution de l'atmosphère ambiante ou lorsqu'on nettoie le vitrage avec des produits chimiques.

On ne doit pas non plus négliger une exigence d'ordre esthétique : il est souhaitable, que le vitrage, en réflexion extérieure puisse présenter des teintes diversifiées et notamment plutôt douces, pastel.

Il n'est pas nécessaire usuellement d'avoir, pour le bâtiment, des vitrages à très haute transmission lumineuse comme cela peut être le cas pour l'automobile, pour les pare-brise par exemple, mais il est néanmoins intéressant de pouvoir proposer des vitrages ayant différents niveaux de transmission lumineuse.

Quant au procédé d'obtention des couches minces, les techniques de dépôt sous vide, notamment utilisant la pulvérisation cathodique, sont bien connues et permettent de bien maîtriser les performances optiques des couches obtenues. On connaît en particulier celles qui s'effectuent en présence d'un champ magnétique qui multiplie les chocs des ions sur la cible et accélère le dépôt. On peut citer par exemple le brevet DE-24 63 431 C2, qui présente un tel procédé utilisant un magnétron planar, et le brevet US-4 116 806, qui utilise une cible en forme de courroie, dite "belt track".

De même on connaît les techniques de pulvérisation cathodique réactive qui permettent d'obtenir une couche mince en faisant réagir le matériau de la cible avec un gaz du plasma, le brevet US-3 907 660 présente ainsi une telle méthode pour le dépôt d'oxyde métallique sur du verre.

Parmi les couches minces métalliques et autres agissant sur le rayonnement solaire, notamment en diminuant la transmission énergétique T_E aussi bien par absorption que par réflexion, on connaît des couches à base d'alliage de chrome-nickel ou de fer-chrome-nickel. Ainsi le brevet américain US-4 022 947 présente plus particulièrement un substrat en verre muni d'une couche faite à partir de l'un de ces alliages et d'une couche de l'oxyde correspondant audit alliage. Cette couche d'oxyde est placée soit sur la couche fonctionnelle, elle-même déposée sur le substrat, soit entre le substrat et ladite couche fonctionnelle. Dans le premier cas, elle a un rôle essentiellement protecteur, mais sans que soit chiffrée cette protection. Dans le deuxième cas, elle a un rôle essentiellement interférentiel pour modifier la coloration côté verre, mais sans en indiquer l'intensité.

Il est connu de la demande de brevet GB-A-2 138 026 un vitrage de contrôle solaire ayant une transmission de 5 à 40% et produit par dépôt d'une couche d'oxyde d'épaisseur optique de 20 à 280 nm puis d'une couche de nitrure de chrome de 10 à 40 nm.

Il est également connu de la demande de brevet européen EP-A-0 386 993 un vitrage apte à supporter les traitements thermiques muni d'un empilement de couches comprenant essentiellement une couche d'alliage au nickel surmontée d'une couche d'oxyde d'étain et, optionnellement, déposée sur une sous-couche également en oxyde d'étain.

Le but de l'invention est donc l'obtention d'un substrat à multicouches minces, remplissant efficacement une fonction de protection solaire, très résistant du côté de ces couches à la fois mécaniquement et chimiquement, et offrant une palette de colorations et de puretés de teinte en réflexion côté verre diversifiées.

Selon l'invention, le substrat en verre comporte une couche fonctionnelle en alliage métallique substantiellement consistant de chrome et de nickel. Ledit alliage est nitruré, ce qui lui confère une plus grande résistance mécanique. Son épaisseur est variable et comprise entre 15 et 45 nm afin que le substrat puisse présenter une transmission lumineuse T_L de 35 à 8%. En effet, c'est cette couche qui donne au vitrage final ses propriétés de protection solaire, en diminuant la valeur de T_E.

Il est à noter qu'avec ce type de couche, il est impossible d'agir sur ce facteur T_E sans agir également sur le facteur de transmission lumineuse T_L, dans la mesure où plus de 50 % de l'énergie solaire se trouve dans la gamme des longueurs d'onde comprises entre 0,38 et 0,78 nm, c'est-à-dire dans le domaine du visible. Cela amène, suivant l'épaisseur de la couche d'alliage utilisé, à proposer des vitrages ayant différents "couples" de valeur T_L et T_E, correspondant

chacun à un compromis judicieux entre une visibilité en transmission suffisante pour un confort thermique acceptable, ne serait-ce qu'en fonction de la latitude des pays auxquels les vitrages finals sont destinés. Les épaisseurs restent cependant généralement inférieures à 100 nm.

On choisit avantageusement un alliage substantiellement consistant de nickel-chrome nitruré car il est d'une mise en oeuvre facile et d'un coût modéré. Ce type d'alliage est en outre de mise en oeuvre facile, car son dépôt par pulvérisation cathodique s'effectue à une vitesse importante. Ses caractéristiques sont également avantageuses, dans la mesure où il présente de bonnes performances et notamment une émissivité améliorée. La présence conjuguée du nickel et du chrome conduit également à un aspect en réflexion du vitrage du côté de l'empilement de couches qui est d'une perception agréable à l'oeil. Le rapport massique du nickel et du chrome est de préférence de l'ordre de 55/45 dans le cas où l'alliage contient essentiellement du nickel et du chrome.

Cette couche à base de métal et/ou composés métalliques selon l'invention est placée sur une couche d'oxyde métallique que l'on désignera par le terme de "sous-couche" qui, elle, est déposée directement sur le substrat en verre. Elle est en outre revêtue d'une autre couche de composé métallique que l'on désignera par le terme de "sur-couche".

La sous-couche est avantageusement à base d'oxyde de tantale Ta_2O_5, son épaisseur est comprise entre 10 et 220 nm. Elle a une triple fonction : outre le fait qu'elle favorise l'adhérence de la couche fonctionnelle au substrat, son épaisseur significative lui confère un rôle interférentiel pour agir sur l'aspect en réflexion lumineuse du vitrage, mais aussi un rôle primordial quant à la tenue physico-chimique de l'ensemble de l'empilement des couches. En effet, de manière surprenante, les auteurs de la présente invention ont mis en évidence, comme cité en exemple ultérieurement, le fait que la nature de la sous-couche n'est pas indifférente vis-à-vis du comportement face aux aggressions, notamment d'ordre chimique, de l'ensemble de l'empilement.

Ainsi, si la sous-couche n'est pas choisie de manière adéquate, il peut apparaître une corrosion chimique au niveau de la sous-couche, et plus particulièrement à l'interface verre/sous-couche, ladite corrosion se traduisant par la destruction localisée de la sous-couche et de ce fait entraînant le décollement des couches supérieures. Or très avantageusement, les oxydes choisis pour la sous-couche sont particulièrement résistants chimiquement tant à l'humidité qu'à la pollution et sont donc parfaitement aptes à remplir cette fonction.

La sur-couche est un composé métallique, choisi parmi l'oxyde de titane TiO_2, le nitrure de titane TiN et l'oxyde de tantale Ta_2O_5. Cette sur-couche a une fonction primordiale de protection d'ordre mécanique et chimique de la couche fonctionnelle qu'elle recouvre. Suivant son épaisseur ainsi que celle de la couche fonctionnelle, elle peut également avoir un rôle inteférentiel et contribuer ainsi à l'aspect en réflexion du vitrage. Son épaisseur est au maximum de 100 nm, et de préférence d'au moins 5 nm.

Le substrat muni de ces couches minces est donc utilisable aussi bien en vitrage monolithique qu'associé à un autre substrat. On l'utilise avantageusement dans le bâtiment et dans l'automobile pour les surfaces vitrées n'exigeant pas des T_L très élevées.

Les détails de caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description détaillée du substrat à couches minces selon l'invention, faite en référence au dessin annexé qui représente :

- Figure 1 : un schéma simplifié d'un substrat en verre à couches minces selon l'invention.

Par souci de clarté, les rapports d'épaisseurs n'ont pas été respectés.

On précise que tous ces dépôts de couches minces se font un à un sur le substrat de préférence par la technique de pulvérisation cathodique à magnétron en atmosphère réactive, mais pourraient être effectués par toute technique de dépôt sous vide permettant une bonne maîtrise des épaisseurs des couches déposées.

Les substrats 1 en verre silico-sodo-calcique, notamment flotté, sont introduits par un système de sas dans la chambre de pulvérisation de l'installation de dépôt. Cette chambre de pulvérisation est équipée de cathodes avec cibles en matériaux correspondant aux dépôts à effectuer.

Les dépôts des couches 2, 3, 4 se font par passages successifs du substrat sous la cible métallique et dans l'atmosphère adéquates. Pour former les sous-couches 2, la cible est en tantale et l'atmosphère est contrôlée et composée essentiellement d'argon et d'oxygène. Pour former les couches fonctionnelles, la cible est en alliage nickel-chrome et le dépôt s'effectue dans une atmosphère d'argon et d'azote pour former une couche de nickel-chrome nitrurée. Pour former la sur-couche en oxyde ou en nitrure (les exemples ici se rapporteront plus particulièrement à une sur-couche d'oxyde), on utilise une cible en titane ou tantale et une atmosphère d'argon/oxygène (ou argon/azote dans le cas d'un nitrure).

De manière connue, les puissances appliquées à chacune des cathodes ainsi que la vitesse de défilement du substrat sont ajustées de manière à obtenir les épaisseurs souhaitées pour les couches. Cependant, on n'indiquera pas dans tous les exemples exhaustivement les épaisseurs exactes de la couche fonctionnelle 3, dans la mesure où, de manière bien connue du spécialiste travaillant sur des installations de dépôt de couches sous vide, le but est de contrôler parfaitement les conditions de dépôt, qui varient pour chaque type d'installation, afin d'obtenir très précisément la transmission lumineuse T_L voulue, sans pour autant déterminer systématiquement très exactement l'épaisseur de la

couche qui permet d'avoir cette valeur de T_L.

On précise tout d'abord que l'on apprécie l'aspect en réflexion extérieure du substrat muni des couches selon l'invention par trois valeurs : la valeur de la réflexion lumineuse extérieure, côté verre, R_1L donnée par la configuration du spectre en réflexion dans le visible dudit substrat compte-tenu de la sensibilité de l'oeil et d'une source lumineuse normalisée désignée par le terme illuminant D_{65}, la valeur de la longueur d'onde dominante Lamba dom (R_1L) en nanomètres indiquant la couleur en réflexion, et la pureté d'excitation pe(R_1L) indiquant la "saturation" de cette couleur.

La valeur de la réflexion lumineuse côté intérieur, du côté des couches minces, quant à elle, est notée par la suite R_2L.

De plus, on précise dès à présent les tests utilisés pour apprécier la résistance mécanique de l'empilement de couches minces selon l'invention :

- les tests d'abrasion permettant d'évaluer la résistance mécanique des couches sont effectués à l'aide de meules faites de poudre abrasive noyée dans un élastomère. La machine est fabriquée par la Société Taber Instrument Corporation aux Etats-Unis. Il s'agit du modèle 174, "Standard Abrasion Tester", les meules sont de type CS10F chargées de 500 grammes. Chaque échantillon est soumis à 300 rotations, on mesure sa transmission lumineuse à une longueur d'onde de 550 nm avant (τ_0) et après (τ_{300}) abrasion. L'usure à l'abrasion est mesurée par la grandeur U :

$$U\ \% = \tau_{300} - \tau_0$$

Les tests de résistance chimique normalisés effectués sont les suivants :

- les tests de résistance au contact de brouillards salin neutre et salin cuproacétique répondent à la norme DIN 50021. Ils consistent notamment à mesurer la durée qui s'écoule (en jours) jusqu'au moment où le premier défaut apparaît dans l'empilement de couches minces, quand celui-ci est soumis aux atmosphères normalisées correspondant aux deux tests.
- le test SFW 2,0S de résistance au dioxyde de soufre SO_2 répond à la norme DIN 50018. Sur le même principe que les deux tests précédents, il détermine la durée (en cycles de 8 heures d'exposition et suivies de 16 heures de repos) qui s'écoule jusqu'à l'apparition d'une altération qui sera précisée ci-après.

EXEMPLES 1 A 4 SELON L'INVENTION

La première série d'exemples non limitatifs 1 à 4 concerne un substrat à couches minces présentant une réflexion dans le visible du côté du verre colorée en bleu et muni d'une sous-couche 2 en oxyde de tantale et une sur-couche 4 en oxyde de titane.

La cible métallique utilisée pour obtenir la couche 3 fonctionnelle est en INCONEL 671 selon le standard ASTM. On choisit ici de préférence une cible frittée, obtenue à partir de poudres de nickel et de chrome dans les proportions appropriées. De cette manière, on obtient des "grains" de diamètres assez petits pour obtenir une pulvérisation uniforme.

Une interdiffusion homogène entre les deux poudres doit être de plus réalisée afin d'obtenir une cible non magnétique.

Le substrat 1 est en verre silico-sodo-calcique clair flotté de 6 mm d'épaisseur.

On adapte l'épaisseur de la couche 3 dans chacun des exemples afin d'obtenir la valeur de transmission lumineuse T_L voulue. Ici, comme dans les exemples 6 et 7 suivants, elle est comprise entre 10 et 100 nm.

Les épaisseurs en nanomètres de la sous-couche 2 en Ta_2O_5 de la couche fonctionnelle 3, de la sur-couche 4 en TiO_2, ainsi que la transmission lumineuse T_L de l'ensemble substrat/multicouches sont indiquées ci-dessous :

EXEMPLES	(2) Ta_2O_5	(3) $NiCrN_x$	(4) TiO_2	T_L
1	100	15	10	35 %
2	100	28	10	19 %
3	100	36	10	14 %
4	100	45	10	8 %

On constate qu'en faisant varier l'épaisseur de la couche fonctionnelle 3 dans la fourchette des valeurs précédemment indiquée, on peut obtenir une gamme large de transmissions lumineuses T_L. On précise cependant que ces valeurs d'épaisseurs pour obtenir une valeur de T_L donnée sont dans ces exemples largement tributaires de conditions de dépôt, et notamment du taux de nitruration de l'alliage déposé.

Afin de mettre en évidence les bonnes performances face aux corrosions mécaniques et chimiques des substrats recouverts selon l'invention, on a comparé ces 4 exemples, et plus particulièrement l'exemple 2, avec un exemple 5 comparatif constitué d'un empilement similaire de trois couches oxyde métallique-alliage métallique nitruré-oxyde métallique sur un même substrat, dont les caractéristiques sont les suivantes :

sous-couche (2) :	mélange d'oxyde de zinc et d'étain, de 84 nm
couche (3) :	acier inoxydable 316 norme A.I.S.I., de 22 nm
sur-couche (4) :	oxyde de titane, de 10 nm.

Les caractéristiques photométriques des exemples 2 et 5 sont proches, sachant que la dernière colonne du tableau suivant indique la couleur en réflexion du côté du substrat:

EX.	T_L	R_1L	R_2L	T_E	dom (R_1L)	pe (R_1L)	coul. R_1L
2	19 %	18 %	34 %	20 %	482	24 %	bleu
5	20 %	17 %	43 %	17 %	480	22 %	bleu

Dans les deux cas, on obtient en R_1L une couleur bleu pastel. Par contre, la valeur de R_2L de l'exemple 2 est inférieure à celle de l'exemple 5 : Ainsi, le substrat selon l'exemple 2, installé en vitrage monolithique dans un local, a une réflexion modérée du côté des couches minces (c'est-à-dire à l'intérieur dudit local si elles se trouvent en face 2, ce qui permet de limiter l'effet "miroir" en cas de faible éclairement extérieur et forte luminosité intérieure).

Par contre, les tests de corrosion des deux substrats monolithiques recouverts donnent des résultats très différents : (ces tests chiffrent la période jusqu'à l'apparition d'une altération de l'empilement qui correspond à une modification de T_L de 10 %).

EX.	abrasion	brouillard salin	brouillard cupro-acétique	dioxyde de soufre
2	1,8	> 62	> 50	> 37
5	3,7	21	1	< 1

La faiblesse des résultats aux tests chimiques de l'exemple 5 semble exclure son utilisation en tant que vitrage monolithique dans des conditions extrêmes d'humidité et/ou de pollution.

Par contre, l'empilement de l'exemple 2 selon l'invention présente une excellente résistance chimique, qui met en évidence l'effet conjugué surprenant d'une sous-couche en Ta_2O_5, d'une couche fonctionnelle nitrurée et d'une sur-couche en TiO_2, ce qui permettrait d'utiliser un substrat avec ce type d'empilement en vitrage monolithique en face 2, quelles que soient les conditions d'utilisation et/ou les conditions climatiques auxquelles ledit vitrage est normalement soumis.

EXEMPLES 6 ET 7 SELON L'INVENTION

Cette deuxième série d'exemples concerne un substrat dont les trois couches minces sont exactement de même nature que dans les exemples 1 à 4 précédents, mais il présente en réflexion R_1L une coloration bronze pour une valeur de T_L d'environ 20 %.

Les épaisseurs des couches minces 2 et 4 selon l'invention sont les suivantes :

EX.	(2) Ta_2O_5	(4) TiO_2	T_L	T_E	couleur (R_1L)
6	37,5	10	19 %	20 %	bronze soutenu
7	12,5	10	19 %	20 %	bronze clair

EXEMPLES COMPARATIFS 8 A 10

La série d'exemples suivants concerne un substrat à couches minces présentant une réflexion dans le visible du côté du verre colorée en bronze, avec une sur-couche 4 à base d'oxyde de titane et une sous-couche 2 à base d'oxyde de titane TiO_2 également.

La cible métallique utilisée pour obtenir la couche 3 fonctionnelle est en INCONEL 671 pour l'exemple 8, c'est-à-dire essentiellement à base de Ni-Cr selon le standard ASTM, obtenue tout comme dans les exemples 1 à 7 précédents.

Dans l'exemple 9, la couche (3) contient également du fer et la cible est en acier nitruré SST 316 norme A.I.S.I.

Le substrat 1 est en verre silico-sodo-calcique clair flotté de 6 mm d'épaisseur.

On adapte l'épaisseur de la couche 3 dans chaque exemple afin d'obtenir la valeur de transmission lumineuse T_L voulue. Ici, elle est comprise entre 10 et 100 nm.

Les épaisseurs en nanomètres de la sous-couche 2 en TiO_2 de la couche fonctionnelle 3, de la sur-couche 4 en TiO_2, ainsi que la transmission lumineuse T_L de l'ensemble substrat/multicouches sont indiquées ci-dessous :

EXEMPLES	(2) TiO_2	(3) couche fonctionnelle	(4) TiO_2	T_L
8	15	28	10	21 %
9	15	28	10	21 %

On a comparé ces 3 exemples, et plus particulièrement les exemples 8 et 9, avec un exemple 10 constitué d'un empilement similaire de trois couches oxyde métallique-alliage métallique nitruré-oxyde métallique sur un même substrat, dont les caractéristiques sont les suivantes :

sous-couche (2) : mélange d'oxydes de zinc et d'étain, de 10 nm
couche (3) : acier inoxydable 316 norme A.I.S.I., de 20 nm
sur-couche (4) : oxyde de titane, de 10 nm.

Les caractéristiques photométriques des exemples 8, 9 d'une part et 10 d'autre part sont proches, sachant que la dernière colonne du tableau suivant indique la couleur en réflexion du côté du substrat:

EX.	T_L	R_1L	R_2L	T_E	dom (R_1L)	pe (R_1L)	coul (R_1L)
8	21 %	26 %	32 %	18 %	493	2,1 %	bronze clair
9	21 %	25 %	30 %	17 %	504	0,8 %	bronze clair
10	20 %	25 %	35 %	17 %	490	2,1 %	bronze clair

Dans les trois cas, on obtient en R_1L une couleur dans une tonalité bronze très pastel. Les tests de corrosion des trois substrats monolithiques recouverts donnent cependant des résultats très différents : (ces tests chiffrent la période jusqu'à l'apparition d'une altération de l'empilement correspondant à l'apparition d'un premier défaut visible).

EX.	abrasion	brouillard salin	brouillard cupro-acétique	dioxyde de soufre
8	2,5	> 78	> 90	> 20
9	1,5	> 78	> 90	5
10	2,1	14	1	1

La faiblesse des résultats aux tests chimiques de l'exemple 10 semble exclure son utilisation en vitrage monolithique dans des conditions extrêmes d'humidité et/ou de pollution.

Par contre, les empilements des exemples 8 et 9, et plus particulièrement de l'exemple 8 présentent une excellente résistance chimique, qui met en évidence l'effet conjugué surprenant d'une sous-couche en TiO_2 et d'une couche métallique à base de nickel et de chrome nitruré et d'une sur-couche en TiO_2, ce qui permet d'utiliser là encore un substrat avec ce type d'empilement en vitrage monolithique, quelles que soient les conditions d'utilisation et/ou climatiques auxquelles ledit vitrage est normalement soumis.

On a dans ces exemples choisi pour la sous-couche 2 en TiO_2 une épaisseur faible, ce qui permet d'obtenir un vitrage dont la couleur en réflexion R_1L bronze est assez appréciée esthétiquement dans le bâtiment. Il est clair, cependant, qu'en jouant sur cette épaisseur, et notamment en l'augmentant sensiblement, on obtient un effet interférentiel permettant de modifier cette tonalité. Ceci permet alors de pouvoir offrir des vitrages ayant différentes valeurs de T_L, et, pour chacune de ces valeurs, différentes couleurs en réflexion R_1L, sélection d'épaisseur(s) qui peut s'opérer aussi bien pour les exemples selon l'invention.

EXEMPLES COMPARATIFS 11 A 14

La série d'exemples 11 à 14 concerne un substrat à couches minces présentant une réflexion dans le visible du côté du verre colorée en bleu, avec une sous-couche 2 en SnO_2 et une sur-couche 4 en TiO_2.

La cible métallique utilisée pour obtenir la couche 3 fonctionnelle est en INCONEL 671 selon le standard ASTM comme précédemment.

Le substrat 1 est en verre silico-sodo-calcique clair flotté de 6 mm d'épaisseur.

On adapte l'épaisseur de la couche 3 dans chacun des exemples afin d'obtenir la valeur de T_L voulue. Ici, comme dans les exemples suivants 15 et 16 elle est comprise entre 10 et 100 nm.

Les épaisseurs en nanomètres de la sous-couche 2 en SnO_2, de la couche fonctionnelle 3, de la sur-couche 4 en TiO_2, ainsi que la transmission lumineuse T_L de l'ensemble substrat/multicouches sont indiquées ci-dessous :

EXEMPLES	(2) SnO_2	(3) $NiCrN_x$	(4) TiO_2	T_L
11	85± 5	15	10	35 %
12	85± 5	28	10	19 %
13	85± 5	36	10	14 %
14	85± 5	45	10	8 %

On a comparé ces 4 exemples, et plus particulièrement l'exemple 13, avec l'exemple 5.

Les caractéristiques photométriques des exemples 13 et 5 sont proches, sachant que la dernière colonne du tableau suivant indique la couleur en réflexion du côté du substrat:

EX.	T_L	R_1L	R_2L	T_E	dom (R_1L)	pe (R_1L)	coul. R_1L
12	19,5 %	17,7 %	38,6 %	18 %	481	25,9 %	bleu
5	20 %	17 %	43 %	17 %	480	22 %	bleu

Dans les deux cas, on obtient en R_1L une couleur bleu pastel. Par contre, la valeur de R_2L de l'exemple 13 est inférieure à celle de l'exemple 5.

Par contre, les tests de corrosion des deux substrats monolithiques recouverts donnent des résultats très différents : (ces tests chiffrent la période jusqu'à l'apparition d'une altération dans l'empilement se traduisant par un premier défaut visible).

EX.	abrasion	brouillard salin	brouillard cupro-acétique	dioxyde de soufre
12	1,0	> 60	> 60	> 5
5	3,7	7	1	< 1

La faiblesse des résultats aux tests chimiques de l'exemple 5 est claire.

Par contre, l'empilement de l'exemple 12 présente une excellente résistance chimique, qui met en évidence l'effet conjugué surprenant d'une sous-couche en SnO_2 résistante d'une couche fonctionnelle nitrurée et d'une sur-couche en TiO_2, ce qui permettrait d'utiliser un substrat avec ce type d'empilement en vitrage monolithique en face 2, quelles que soient les conditions d'utilisation et/ou climatiques auxquelles ledit vitrage est normalement soumis.

EXEMPLES COMPARATIFS 15 ET 16

Cette série d'exemples concerne un substrat dont les trois couches minces sont exactement de même nature que dans les exemples 11 à 14 précédents, mais ils présentent en réflexion R_1L une coloration bronze pour une valeur de T_L d'environ 20 %.

Les épaisseurs des couches minces 2 et 4 sont les suivantes :

EX.	(2) SnO_2	(4) TiO_2	T_L	T_E	couleur (R_1L)
15	30	10	19 %	20 %	bronze soutenu
16	10	10	19 %	20 %	bronze clair

En conclusion, tous les exemples de la présente demande 1-4 et 6-7 qui sont conformes à l'invention concernent des vitrages dont la résistance à la corrosion est excellente. En outre, il est possible d'obtenir des vitrages présentant une large gamme de propriétés spectrophotométriques.

Ainsi, en faisant varier l'épaisseur de la couche fonctionnelle, on peut sélectionner la transmission lumineuse souhaitée. De plus en ne modifiant que l'épaisseur de la sous-couche, on diversifie la gamme de couleurs pastel en réflexion R_1L, en maintenant une valeur de T_L à peu près constante.

Il va de soi, alors, qu'en modifiant à la fois l'épaisseur de la sous-couche et celle de la couche fonctionnelle, on obtient des substrats à couches minces de différentes couleurs en réflexion R_1L et, pour chacune de ces couleurs,

différentes transmissions lumineuses T_L et transmissions énergétiques T_E.

On peut également sélectionner une épaisseur de sur-couche plus ou moins importante afin soit de la cantonner dans un rôle de protection, soit également lui conférer un rôle interférentiel.

Il est à noter également qu'en sélectionnant de manière adéquate les épaisseurs des couches, il est possible de moduler également la réflexion R_2L.

Revendications

1. Substrat (1) en verre muni d'un empilement de couches minces comprenant une couche fonctionnelle (3) à base d'alliage métallique d'une part déposée sur une sous-couche (2) elle-même déposée sur ledit substrat (1) et d'autre part recouverte d'une sur-couche (4), **caractérisé en ce que**

   - la couche fonctionnelle (3) consiste substantiellement en un alliage nickel-chrome nitruré et a une épaisseur géométrique de 15 à 45 nm afin que le substrat (1) muni de ces trois couches (2, 3, 4) puisse présenter une transmission lumineuse T_L de 35 à 8 %,
   - la sous-couche (2) est en oxyde de tantale,
   - la sur-couche (4) est en un composé métallique choisi parmi l'oxyde de titane, le nitrure de titane et l'oxyde de tantale.

2. Substrat (1) selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la sous-couche (2) en oxyde de tantale est comprise entre 10 et 220 nm.

3. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la sur-couche (4) en composé métallique placée sur la couche (3) fonctionnelle est comprise entre 5 et 100 nm.

4. Substrat (1) l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la sur-couche (4) en oxyde de titane.

5. Substrat (1) selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** sont déposés sur le substrat (1) en verre clair respectivement une sous-couche (2) d'oxyde de tantale de 100 nm d'épaisseur afin d'obtenir une couleur bleue en réflexion, puis une couche fonctionnelle (3) de NiCr nitruré, puis une sur-couche (4) d'oxyde de titane de 10 nm d'épaisseur.

6. Substrat (1) selon la revendication 4 **caractérisé en ce que** sont déposés sur le substrat (1) en verre clair respectivement une sous-couche (2) d'oxyde de tantale de 37,5 à 12,5 nm afin d'obtenir une couleur bronze en réflexion, puis une couche fonctionnelle (3) de NiCr nitruré d'épaisseur choisie afin d'obtenir une transmission lumineuse T_L de 19 % puis une sur-couche (4) d'oxyde de titane de 10 nm.

7. Substrat selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les couches (2, 3, 4) sont obtenues par pulvérisation cathodique réactive sous vide assistée par champ magnétique, les oxydes métalliques en présence d'oxygène, et les alliages nitrurés ou les nitrures en présence d'azote.

8. Application du substrat selon une des revendications précédentes à un vitrage de protection solaire destiné au bâtiment ou à l'automobile.

Patentansprüche

1. Glassubstrat (1), versehen mit einem Aufbau aus dünnen Schichten, der eine funktionelle Schicht (3) auf der Grundlage einer Metallegierung umfaßt, welche einerseits auf einer Unterschicht (2) aufgebracht, die ihrerseits auf dem Substrat (1) abgeschieden ist, und andererseits mit einer Deckschicht (4) überzogen ist, **dadurch gekennzeichnet, daß**

   - die funktionelle Schicht (3) im wesentlichen aus einer nitridierten Chromnickellegierung besteht und eine geometrische Dicke von 15 bis 45 nm besitzt, damit das Substrat (1), das mit diesen drei Schichten (2, 3, 4) versehen ist, einen Lichttransmissionsgrad T_L von 35 bis 8 % aufweisen kann,

   - die Unterschicht (2) aus Tantaloxid besteht und

- die Deckschicht (4) aus einer Metallverbindung besteht,die aus Titanoxid, Titannitrid und Tantaloxid ausgewählt ist.

2. Substrat (1) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Dicke der Tantaloxid-Unterschicht (2) 10 bis 220 nm beträgt.

3. Substrat nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Dicke der Deckschicht (4) aus einer Metallverbindung, mit welcher die funktionelle Schicht (3) überzogen ist, 5 bis 100 nm beträgt.

4. Substrat (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Deckschicht (4) aus Titanoxid besteht.

5. Substrat (1) nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** auf dem Substrat (1) aus Klarglas jeweils eine 100 nm dicke Tantaloxid-Unterschicht (2), um unter einfallendem Licht eine blaue Färbung zu erhalten, anschließend eine funktionelle Schicht (3) aus nitridiertem CrNi und danach eine 10 nm dicke Titanoxid-Deckschicht (4) aufgebracht ist.

6. Substrat (1) nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** auf dem Substrat (1) aus Klarglas jeweils eine 37,5 bis 12,5 nm dicke Tantaloxid-Unterschicht (2), um unter einfallendem Licht eine Bronzefärbung zu erhalten, anschließend eine funktionelle Schicht (3) aus nitridiertem CrNi, deren Dicke derart gewählt ist, daß ein Lichttransmissionsgrad T_L von 19 % erhalten wird, und danach eine 10 nm dicke Titanoxid-Deckschicht (4) aufgebracht ist.

7. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Schichten (2, 3, 4) durch magnetfeldgestützte reaktive Kathodenzerstäubung unter Vakumm - dabei die Metalloxide in Gegenwart von Sauerstoff und die nitridierten Legierungen oder die Nitride in Gegenwart von Stickstoff - hergestellt sind.

8. Verwendung des Substrats nach einem der vorhergehenden Ansprüche für eine für Gebäude oder Kraftfahrzeuge vorgesehene Sonnenschutzverglasung.

Claims

1. Substrate (1) of glass, provided with a stack of thin films comprising a functional film (3) based upon metal alloy, on the one hand, deposited on an underlying film (2) itself deposited on said substrate (1) and, on the other hand, covered with an overlying film (4), characterized in that

   - the functional film (3) consists substantially of a nitrided nickel-chrome alloy having a geometric thicknesa of 15 to 45 nm so that the substrate (1) provided with these three films (2, 3, 4) may have a light transmission T_L of 35 to 8%,
   - the underlying film (2) is of tantalum oxide,
   - the overlying film (4) is of a metallic compound chosen from among titanium oxide, titanium nitride and tantalum oxide.

2. Substrate (1) according to Claim 1, characterized in that the thickness of the underlying film (2) of tantalum oxide is from 10 to 220 nm.

3. Substrate according to one of the preceding Claims, characterized in that the thickness of the overlying film (4) of metallic compound placed on the functional film (3) is from 5 to 100 nm.

4. Substrate (1) according to one of the preceding Claims, characterized in that the overlying film (4) is of titanium oxide.

5. Substrate (1) according to Claim 4, characterized in that onto the substrate (1) of clear glass there are deposited, respectively, an underlying film (2) of tantalum oxide of 100 nm thickness for the purpose of obtaining a blue colour in reflection, then a functional film (3) of nitrided NiCr, then an overlying film (4) of titanium oxide of 10 nm thickness.

6. Substrate (1) according to Claim 4, characterized in that onto the substrate (1) of clear glass there are deposited, respectively, an underlying film (2) of tantalum oxide of 37.5 to 12.5 nm thickness for the purpose of obtaining a bronze colour in reflection, then a functional film (3) of nitrided NiCr of thickness chosen so as to obtain a light

transmission T_L of 19%, then an overlying film (4) of titanium oxide of 10 nm thickness.

7. Substrate according to one of the preceding Claims, characterized in that the films (2, 3, 4) are produced by reactive cathodic sputtering under vacuum assisted by magnetic field, the metallic oxides in the presence of oxygen, and the nitrided alloys or the nitrides in the presence of nitrogen.

8. Application of the substrate according to one of the preceding Claims to a glazing pane for protection against solar radiation intended for use in building or ship-building or in the automobile industry.

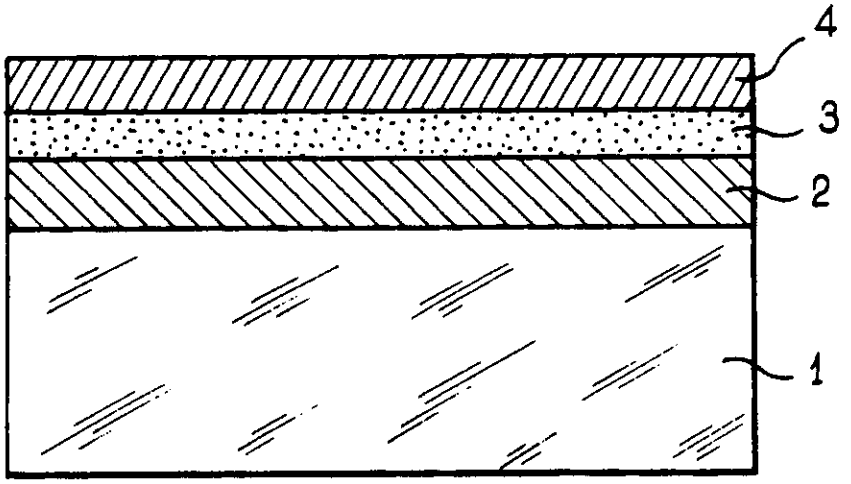

FIG.1

Patent Form 54/77

Patents Act 1977
(Rule 80 and Schedule 4)

The Patent Office

29MAY96 E196812-3 D02906
P54/7700 35.00

54/77

THE PATENT OFFICE
H
24 MAY 1996
LONDON

RECEIVED IN
30 MAY 1996
EUROPEAN TRANSLATIONS

Filing a translation in connection with a European patent or a European patent application

(See the notes on the back of this form)

The Patent Office

Cardiff Road
Newport
Gwent NP9 1RH

1. Your reference

P/33529.GBP

2. European patent number or publication number of application *(or International publication number (see note (e))*

0 511 901

3. Full name and address of the or of each applicant for or proprietor of the European patent (UK)

Saint-Gobain Vitrage
Les Miroirs,
18 avenue d'Alsace
92400 Courbevoie
France

Patents ADP number *(if you know it)*

4. What kind of translated document listed at note (c) are you sending with this form?

1(i)

(Answer by writing 1(i), 1(ii), 1(iii) or 2)

5. Date when the European patent (UK) was granted or amended
(See note (f))

6th March 1996

6. Full name, address and postcode in the United Kingdom to which all correspondence relating to this form and translation should be sent

Rawor th, Moss & Cook
36 Sydenham Road
Croydon, Surrey, CR0 2EF

Patents ADP number *(if you know it)*

1362001

7. Do you want the address in part 6 above to be the address for service recorded on the Register or to replace the address for service currently on the Register?
(If so then write 'YES')

YES

8. Signature

Rawor th Moss & Cook

Date

24th May 1996

9. Name and daytime telephone number of person to contact in the United Kingdom

Alan D'Albert

0181 688 8318

015 55 54/25

Patents Form 54/77

THE PATENTS ACT 1977

In the Matter of European Patent (UK) No. 0 511 901
in the name of: Saint-Gobain Vitrage

I, Arnold Boyd Phillips, Technical Assistant to Raworth, Moss & Cook, of 36 Sydenham Road, Croydon, Surrey, do hereby declare that I am conversant with the French and English languages and that to the best of my knowledge and belief the accompanying document is a true and correct translation made by me of the text on which the European Patent Office intends to grant a European Patent No. 0 511 901 for the Patent Application No. 92 401 148.9

Arnold B. Phillips

Arnold B. Phillips

Date: 24th May 1996

Description

This invention concerns the field of glazing panes for thermal insulation and/or protection against solar radiation, and more especially a glass substrate provided with functional thin films deposited under vacuum.

This type of substrate having multifilms is intended in the present case more especially for the equipment of buildings or ships. In fact, by acting upon the quantity of energy of the solar radiation, it enables excessive heating inside the rooms, which is especially uncomfortable in summer, to be avoided and thus contributes to limiting the energy consumption required for the air conditioning of said rooms. This point is especially crucial in that the present-day tendency is to increase the proportion of the glazed areas on the facades of buildings.

There exist, however, other requirements which make such substrates having films very suitable for use in buildings, a primary requirement being the durability of the thin films, especially where the glazing panes are intended for use as monolithic glazing.

It is, in fact, important for this substrate coated with thin films to be suitable for use in monolithic glazing. This application implies that the thin films shall be resistant in time, even without being protected as they would be in the interior of a laminated pane or a multiple glazing pane of the double glazing type. Now in a monolithic glazing, the thin films are directly subject to attack both of a mechanical nature, for example by friction creating scratches and leading to defects in appearance in transmission as well as in reflection, and to attack of a chemical nature, for example on contact with humidity and/or pollution of the surrounding atmosphere or when the pane is cleaned with chemical products.

/ Nor must

Nor must a requirement of an esthetic nature be forgotten; it is desirable that the glazing, when viewed in external reflection, shall be able to exhibit varying tints, notably rather soft and pastel shades.

It is not usually necessary to have, for building construction, panes having a very high transmission of light as may be the case for an automobile, for example for windscreens, but it is nevertheless advantageous to be able to offer types of glazing having different levels of light transmission.

With regard to the method of producing the thin films, the techniques of deposition under vacuum, notably using cathodic sputtering, are well known and enable the optical performances of the films obtained to be well controlled. In particular, those techniques are known which are carried out in the presence of a magnetic field, which multiplies the impacts of the ions on the target and accelerates the deposition. Mention may be made, for example, of Patent DE-24 63 431 C2, which presents such a method using a planar magnetron, and of the Patent US-4 116 806, which utilizes a target in the form of a belt, known as a "belt track".

Similarly, the reactive cathodic sputtering techniques are known, which enable a thin film to be produced by causing the material of the target to react with a gas of the plasma; the Patent US-3 907 660 thus presents such a method for the deposition of metallic oxide on glass.

Among the thin metallic or other films acting upon solar radiation, notably by reducing the energy transmission T_E both by absorption and by reflection, films based upon a chrome-nickel alloy or iron-chrome-nickel alloy are known. Thus Patent US-4 022 947 presents more especially a substrate of glass provided with a film made from one of these alloys and a film of the oxide corresponding to said alloy. This oxide film is placed either on the functional film, itself deposited onto the substrate, or between the substrate and said functional film. In the former case it has an essentially protective role, but without this protection being calculated. In

/ the latter

the latter case it has an essentially interferential role for the purpose of modifying the colouration on the glass side, but without the intensity thereof being indicated.

From Patent Application GB-A-2 138 026, a solar control pane is known, having a transmission of 5 to 40 % and produced by deposition of an oxide film of optical thickness 20 to 280 nm, followed by a film of chromium nitride of 10 to 40 nm thickness.

Also known from European Patent Application EP-A-0 386 993 is a pane adapted for withstanding thermal treatments, equipped with a stack of films comprising, essentially, a nickel alloy film overlain by a film of tin oxide and, optionally, deposited over an underlying film, also of tin oxide.

The objective of this invention is, therefore to obtain a substrate having thin multifilms, which shall effectively fulfil a protective function against solar radiation, shall be highly resistant both mechanically and chemically on the film side, and which shall offer a range of varied colourations and purities of tint in reflection on the glass side.

According to this invention, the glass substrate comprises a functional film of metallic alloy consisting essentially of chromium and nickel. Said alloy is nitrided, which gives to it a greater mechanical strength. Its thickness may vary, and is from 15 to 45 nm, so that the substrate may have a light transmission T_L of 35 to 8 %. In fact, it is this film which gives to the final pane its solar radiation protection properties, by reducing the value of T_E.

It should be noted that with this type of film it is impossible to act upon the factor T_E without also acting upon the light transmission factor T_L, where more than 50 % of the solar energy lies in the wavelength range between 0.38 and 0.78 nm, that is to say within the visible range. This leads, depending upon the thickness of the alloy film used, to proposing

/ glazing panes

glazing panes having different "couples" of the value T_L and T_E, each corresponding to a judicious compromise between a sufficient visibility in transmission for an acceptable thermal comfort, if only as a function of the latitude of the countries for which the final glazings are intended. The thicknesses generally remain, however, less than 100 nm.

With advantage, an alloy consisting substantially of nitrided nickel-chromium will be used, because it is easy to process and moderate in cost. This type of alloy is furthermore, easy to use because its deposition by cathodic sputtering can be carried out at a high rate. Its characteristics are also advantageous, in that it has good performances and notably an improved emissivity. The conjugate presence of nickel and chromium also leads to an appearance in reflection of the glazing on the side carrying the films which is pleasant to the eye. The ratio by mass of nickel to chromium is preferably of the order of 55/45, in the case where the alloy contains essentially nickel and chromium.

This film base upon metal and/or metallic compounds according to this invention is placed on a metallic oxide film which will be designated hereinafter as "underlying film" and which, itself, is deposited directly on the glass substrate. It is, furthermore, coated with another film of metallic compound, which will hereinafter be designated by the term "overlying film".

The underlying film is advantageously based upon tantalum oxide Ta_2O_5, and its thickness is from 10 to 220 nm. It has a threefold function: apart from the fact that it promotes adhesion of the functional film to the substrate, its appreciable thickness gives to it an interferential function for acting upon the appearance in light reflection of the glazing, but also a primary function with regard to the physico-chemical resistance of the whole stack of the films. Surprisingly, in fact, the authors of the present invention have demonstrated, as quoted in examples below, the fact that the nature of the underlying film is not without effect in regard to the behaviour under attack, notably of a chemical nature, of the stack of films.

/ Thus, if the

Thus, if the underlying film is not suitably chosen, a chemical corrosion may appear at the level of the underlying film, and more especially at the glass/underlying film interface, said corrosion leading to the localized destruction of the underlying film and for this reason leading to detachment of the outer layers. Now the oxides chosen for the underlying film are very advantageously especially chemically resistant both to humidity and to pollution and are therefore perfectly adapted for performing this function.

The overlying film is a metallic compound, chosen from among titanium oxide TiO_2, titanium nitride TiN and tantalum oxide Ta_2O_5. This overlying film has a primary protective function of a mechanical and chemical nature for the functional film which it covers. Depending upon its thickness and also that of the functional film, it may also have an interferential role and thus contribute to the appearance in reflection of the glazing. Its thickness is at maximum 100 nm, and preferably at least 5 nm.

The substrate provided with these thin films is therefore suitable for use either as monolithic glazing or in association with another substrate. It may advantageously be used in building and ship construction and in the automobile industry for glazed areas that do not require very high values of T_L.

The details of advantageous characteristics of the invention will become apparent from the detailed description of the substrate having thin films according to this invention, prepared with reference to the attached drawing, which shows:

- Figure 1: a simplified section through a glass substrate having thin films according to this invention.

For reasons of clarity, the thickness ratios have not been drawn to scale.

/ It should be

It should be stated that all these depositions of thin films are carried out one after the other on the substrate, preferably by the magnetron cathodic sputtering technique in a reactive atmosphere, but that they could be performed by any deposition technique under vacuum that enables good control of the thicknesses of the films deposited to be achieved.

The substrates 1 of silico-sodo-calcic glass, notably float glass, are introduced by a lock system into the sputtering chamber of the deposition installation. This sputtering chamber is provided with cathodes having targets of materials corresponding to the deposits to be made.

The depositions of films 2, 3, 4 are made by successive passes of the substrate beneath the metallic target and in appropriate atmospheres. For forming the underlying films 2, the target is of tantalum and the atmosphere is controlled and is composed essentially of argon and oxygen. For forming the functional films, the target is of nickel-chromium alloy and the deposition is performed in an atmosphere of argon and nitrogen to form a nitrided film of nickel-chromium. For forming the overlying film of oxide or of nitride (the present examples relate more especially to an oxide overlying film), a target of titanium or tantalum is used and an atmosphere of argon/oxygen (or argon/nitrogen in the case of a nitride).

In known manner, the power levels applied to each of the cathodes and also the speed of travel of the substrate are adjusted in such a way as to obtain the desired thicknesses for the films. The exact thicknesses of the functional film 3 will not, however, be indicated exhaustively in all the examples, insofar as, in a manner well known to the specialist working on installations for film deposition under vacuum, the objective is perfectly to control the conditions of deposition, which vary for each type of installation, in order to achieve very precisely the desired light transmission T_L, without however systematically determining very exactly the thickness of the film which enables this value of T_L to be obtained.

/ It should be

It should be stated first of all that the external appearance in reflection of the substrate provided with the films according to this invention is judged by three values: the value of the external light reflection on the glass side, R_1L, given by the configuration of the reflection spectrum in the visible range of said substrate, taking into account the sensitivity of the eye and of a standardized light source designated by the term illuminant D_{65}, the value of the dominant wavelength λ_{dom} (R_1L) in nanometres indicating the colour in reflection, and the purity of excitation pe(R_1L) indicating the "saturation" of this colour.

The value of the light reflection on the internal side, that is the side having the thin films, is hereinafter designated as R_2L.

Furthermore, the tests used for assessing the mechanical resistance of a stack of thin films according to this invention are now specified:

- the abrasion tests enabling the mechanical resistance of the films to be evaluated are performed by means of grinding wheels made of abrasive powder embedded in an elastomer. The machine is manufactured by the company Taber Instrument Corporation of the United States. It is model number 174, "Standard Abrasion Tester", and the grinding wheels are of the type CS10F, loaded at 500 grammes. Each specimen is subjected to 300 rotations, measuring the light transmission at a wavelength of 550 nm before (τ_0) and after (τ_{300}) abrasion. The abrasion wear is measured by the value U:

$$U\ \% = \tau_{300} - \tau_0$$

The standardized chemical resistance tests carried out are the following:

- the tests of resistance to contact with neutral saline mist and cupro-acetic saline mist complying with the standard DIN 50021. These consist, notably, of measuring the duration which elapses (in days) up to the time at which the first defect appears in the stack of thins films, when this stack is subjected to the standardized atmospheres corresponding to the two tests.

/ - the test

- the test SFW 2,0S for resistance to sulphur dioxide SO_2 complies with the standard DIN 50018. On the same principle as the two preceding tests, it determines the duration (in cycles of 8 hours exposure and followed by 16 hours rest) which elapses until the appearance of an alteration which will be specified below.

EXAMPLES 1 to 4 ACCORDING TO THE INVENTION

The first series of non-limiting examples 1 to 4 concerns a substrate having thin films possessing a reflection in the visible range on the glass side coloured blue and provided with an underlying film 2 of tantalum oxide and an overlying film 4 of titanium oxide.

The metal target for obtaining the functional film 3 is of INCONEL 671 according to the ASTM standard. Preferably, a sintered target is chosen here, obtained from nickel and chromium powders in the appropriate proportions. In this way, "grains" of sufficiently small diameter to obtain a uniform sputtering are obtained.

A homogeneous interdiffusion between the two powders should, moreover, be achieved in order to produce a non-magnetic target.

The substrate 1 is of clear float silico-sodo-calcic glass 6 mm in thickness.

The thickness of the film 3 in each of the examples is chosen in order to obtain the desired light transmission value T_L. In the present case, as in the following examples 6 and 7, it lies between 10 and 100 nm.

The thicknesses in nanometres of the underlying film 2 of Ta_2O_5, of the functional film 3, of the overlying film 4 of TiO_2, and also the light transmission T_L of the assembly comprising substrate/multifilms are indicated below:

/ Table

EXAMPLE	(2) Ta_2O_5	(3) $NiCrN_x$	(4) TiO_2	T_L
1	100	15	10	35 %
2	100	28	10	19 %
3	100	36	10	14 %
4	100	45	10	8 %

It is found that, by varying the thickness of the functional film 3 within the bracket of values previously indicated, it is possible to obtain a wide range of light transmission T_L. It should be stated, however, that these thickness values for obtaining a given value of T_L are, in these examples, largely subject to the conditions of deposition, and notably to the nitridation level of the alloy deposited.

In order to demonstrate the good performances when subjected to mechanical and chemical corrosions of the substrates coated according to this invention, a comparison has been made between these 4 examples, and more especially example 2, and a reference example 5, composed of a similar stack of three films: metallic oxide/nitrided metallic alloy/metallic oxide, on the same substrate, the characteristics of which are as follows:

underlying film (2) : mixture of zinc oxide and tin oxide, 84 nm thick

film (3) : stainless steel 316 to A.I.S.I. standard, 22 nm thick

overlying film (4) : titanium oxide, 10 nm thick.

The photometric characteristics of examples 2 and 5 are close together, it being understood that the last column of the following table indicates the colour in reflection on the substrate side:

/ Table

EX.	T_L	R_1L	R_2L	T_E	$dom(R_1L)$	$pe(R_1L)$	colour R_1L
2	19 %	18 %	34 %	20 %	482	24 %	blue
5	20 %	17 %	43 %	17 %	480	22 %	blue

In both cases, a pastel blue colour is obtained in R_1L. In contrast, the value of R_2L of example 2 is less than that of example 5: thus the substrate according to example 2, installed as a monolithic glazing in a room, has a reflection moderated on the side of the thin films (that is to say inside said room if they are on face 2, which enables the "mirror" effect to be limited in the case of weak exterior light and high interior luminosity).

In contrast, the corrosion tests on the two coated monolithic substrates give very different results: (these tests represent the period up to the appearance of an alteration in the stack of films which corresponds to a modification of T_L of 10 %).

EX.	abrasion	saline mist	cupro-acetic mist	sulphur dioxide
2	1.8	> 62	> 50	> 37
5	3.7	21	1	< 1

The weakness of the results in the chemical tests of example 5 appear to exclude its use as a monolithic glazing in extreme conditions of humidity and/or pollution.

In contrast, the film stack of example 2 according to this invention offers excellent chemical resistance, which demonstrates the surprising conjugate effect of an underlying film of Ta_2O_5, a nitrided functional film and an overlying film of TiO_2, which would enable a substrate having this type of

film stack on face 2 to be used as monolithic glazing, whatever the conditions of use and/or climatic conditions to which said glazing is normally subjected.

EXAMPLES 6 and 7 ACCORDING TO THE INVENTION

This second series of examples relates to a substrate, the three thin films of which are of exactly the same nature as in the preceding examples 1 to 4, but it exhibits in reflection R_1L a bronze colouration for a value of T_L of approximately 20 %.

The thicknesses of the thin films 2 and 4 according to this invention are as shown below:

EX.	(2) Ta_2O_5	(4) TiO_2	T_L	T_E	colour (R_1L)
6	37.5	10	19 %	20 %	strong bronze
7	12.5	10	19 %	20 %	light bronze

REFERENCE EXAMPLES 8 to 10

The following series of examples concerns a substrate having thin films possessing a reflection in the visible range on the glass side coloured bronze, with an overlying film 4 based upon titanium oxide and an underlying film 2 also based upon titanium oxide TiO_2.

The metal target used for obtaining the functional film 3 is of INCONEL 671 for example 8, that is to say essentially based upon Ni-Cr according to the ASTM standard, produced exactly as described in the preceding examples 1 to 7.

In example 9, the film (3) also contains iron and the target is of nitrided steel SST 316 to A.I.S.I. standard.

/ The substrate

The substrate 1 is of clear float silico-sodo-calcic glass 6 nm in thickness.

The thickness of film 3 is adapted in each case in order to obtain the desired light transmission value T_L. In the present case, it lies between 10 and 100 nm.

The thicknesses in nanometres of the underlying film 2 of TiO_2, of the functional film 3, of the overlying film 4 of TiO_2, and also the light transmission T_L of the assembly comprising substrate/multifilms, are indicated below:

EXAMPLE	(2) TiO_2	(3) functional film	(4) TiO_2	T_L
8	15	28	10	21 %
9	15	28	10	21 %

A comparison was made between these 3 examples, and more especially examples 8 and 9, and an example 10, composed of a similar stack of 3 films: metallic oxide/nitrided metallic alloy/metallic oxide, on the same substrate, the characteristics of which are as follows:

underlying film (2) : mixture of zinc and tin oxides, 10 nm in thickness

film (3) : stainless steel 316 to A.I.S.I. standard, 20 nm thick

overlying film (4) : titanium oxide, 10 nm thick.

The photometric characteristics of examples 8, 9 on the one hand and 10 on the other hand are very close together, it being understood that the last column of the table below indicates the colour in reflection of the substrate side:

/ Table

EX.	T_L	R_1L	R_2L	T_E	$dom^{(R_1L)}$	$pe^{(R_1L)}$	colour R_1L
8	21 %	26 %	32 %	18 %	493	2.1 %	light bronze
9	21 %	25 %	30 %	17 %	504	0.8 %	light bronze
10	20 %	25 %	35 %	17 %	490	2.1 %	light bronze

In these three cases, a colour in a very pastel bronze tonality is obtained in R_1. The corrosion tests on the three coated monolithic substrates give, however, very different results: (these tests denote the period up to the appearance of an alteration in the film stack corresponding to the appearance of a first visible defect).

EX.	abrasion	saline mist	cupro-acetic mist	sulphur dioxide
8	2.5	> 78	> 90	> 20
9	1.5	> 78	> 90	5
10	2.1	14	1	1

The weakness of the results of the chemical tests of example 10 appear to exclude its use as a monolithic glazing in extreme conditions of humidity and/or pollution.

In contrast, the film stacks of examples 8 and 9 , and more especially of example 8 , show excellent chemical resistance, which demonstrates the surprising conjugate effect of an underlying film of TiO_2 and of metal film based upon nitrided nickel and chromium and of an overlying film of TiO_2, which once again enables the substrate with this type of film stack to be used as a monolithic glazing, whatever the conditions of use and/or climatic conditions to which said glazing is normally subjected.

/ In these

In these examples a small thickness for the underlying film 2 of TiO_2 has been chosen, which enables a glazing to be produced, the bronze colour of which in reflection R_1L is judged fairly favourably in building. It is, however, clear that by varying this thickness, and notably by increasing it substantially, an interferential effect can be obtained enabling this tonality to be modified. This then makes it possible to offer glazings having different values of T_L and, for each of these values, different colours in reflection R_1L, a selection of thicknesses which can certainly be readily carried out in all the examples according to this invention.

REFERENCE EXAMPLES 11 - 14

The series of examples 11 to 14 concerns a substrate having thin films possessing a reflection in the visible range on the glass side which is coloured blue, with an underlying film 2 of SnO_2 and an overlying film 4 of TiO_2.

The metallic target used for producing the functional film 3 is of INCONEL 671 according to the ASTM standard as before.

The substrate 1 is of clear float silico-sodo-calcic glass of 6 mm thickness.

The thickness of the film 3 is adapted in each of the examples in order to obtain the desired value of T_L. In the present case, as in the following examples 15 and 16, it lies between 10 an 100 nm.

The thicknesses in nanometres of the underlying film 2 of SnO_2, of the functional film 3, of the overlying film 4 of TiO_2, and also the light transmission T_L of the assembly comprising substrate/multifilms, are given below:

/ Table

EXAMPLE	(2) SnO_2	(3) $NiCrN_x$	(4) TiO_2	T_L
11	85 ± 5	15	10	35 %
12	85 ± 5	28	10	19 %
13	85 ± 5	36	10	14 %
14	85 ± 5	45	10	8 %

A comparison was made between these 4 examples, and more especially example 13, and example 5.

The photometric characteristics of examples 13 and 5 are close together, it being understood that the last column of the table below indicates the colour in reflection of the substrate side:

EX.	T_L	R_1L	R_2L	T_E	$dom^{(R_2L)}$	$pe^{(R_1L)}$	colour R_1L
12	19.5 %	17.7 %	38.6 %	18 %	481	25.9 %	blue
5	20 %	17 %	43 %	17 %	480	22 %	blue

In these two cases, a pastel blue colour is obtained in R_1L. In contrast, the value of R_2L of example 13 is less than that of example 5.

In contrast, the corrosion tests on the two coated monolithic substrates give very different results: (these tests count the period up to the appearance of an alteration in the film stack which leads to a first visible defect).

EX.	abrasion	saline mist	cupro-acetic mist	sulphur dioxide
12	1.0	> 60	> 60	> 5
5	3.7	7	1	< 1

/ The weakness

The weakness of the results in the chemical tests of example 5 is clear.

In contrast, the film stack of example 12
exhibits excellent chemical resistance, which demonstrates the surprising conjugate effect of a resistant underlying film of SnO_2, of a nitrided functional film and of an overlying film of TiO_2, which would enable a substrate with this type of multifilm stack to be used as a monolithic glazing pane in face 2, whatever the conditions of use and/or climatic conditions to which said glazing is normally subjected.

REFERENCE EXAMPLES 15 and 16

This series of examples concerns a substrate, the three thin films of which are of exactly the same kind as in the preceding examples 11 to 14, but they have in reflection R_1L a bronze colouration for a value of T_L of approximately 20 %.

The thicknesses of the thin films 2 and 4 are as follows:

EX.	(2) SnO_2	(4) TiO_2	T_L	T_E	colour (R_1L)
15	30	10	19 %	20 %	strong bronze
16	10	10	19 %	20 %	light bronze

In conclusion, all the examples of the present application 1 to 4 and 6 to 7, which are in conformity with this invention relate to glazings which exhibit excellent corrosion resistance. Furthermore, it is possible to obtain glazings having a large range of spectro-photometric properties.

Thus, by varying the thickness of the functional film, it is possible to choose the desired light transmission. Furthermore, by modifying only the thickness of the underlying film, the range of pastel colours in reflection R_1L can be varied, while maintaining an almost constant value of T_L.

/ It is

It is self-evident, therefore, that by modifying both the thickness of the underlying film and the thickness of the functional film, it is possible to obtain thin-film substrates of different colours in reflection R_1 and, for each of these colours, different light transmissions T_L and energy transmissions T_E.

It is also possible to choose a thickness of overlying film of greater or lesser value, in order to classify it as having a protective function, or to give it an interferential function.

It should also be noted that by choosing proper thicknesses for the films, it is possible also to modulate the reflection R_2L.

/ Claims

Claims

1. Substrate (1) of glass, provided with a stack of thin films comprising a functional film (3) based upon metal alloy, on the one hand, deposited on an underlying film (2) itself deposited on said substrate (1) and, on the other hand, covered with an overlying film (4), characterized in that
   - the functional film (3) consists substantially of a nitrided nickel-chrome alloy having a geometric thickness of 15 to 45 nm so that the substrate (1) provided with these three films (2, 3, 4) may have a light transmission T_L of 35 to 8%,
   - the underlying film (2) is of tantalum oxide,
   - the overlying film (4) is of a metallic compound chosen from among titanium oxide, titanium nitride and tantalum oxide.

2. Substrate (1) according to Claim 1, characterized in that the thickness of the underlying film (2) of tantalum oxide is from 10 to 220 nm.

3. Substrate according to one of the preceding Claims, characterized in that the thickness of the overlying film (4) of metallic compound placed on the functional film (3) is from 5 to 100 nm.

4. Substrate (1) according to one of the preceding Claims, characterized in that the overlying film (4) is of titanium oxide.

5. Substrate (1) according to Claim 4, characterized in that onto the substrate (1) of clear glass there are deposited, respectively, an underlying film (2) of tantalum oxide of 100 nm thickness for the purpose of obtaining a blue colour in reflection, then a functional film (3) of nitrided NiCr, then an overlying film (4) of titanium oxide of 10 nm thickness.

6. Substrate (1) according to Claim 4, characterized in that onto the substrate (1) of clear glass there are deposited, respectively, an underlying film (2) of tantalum oxide of 37.5 to 12.5 nm thickness for the purpose of obtaining a bronze colour in reflection,

/then a functional

then a functional film (3) of nitrided NiCr of thickness chosen so as to obtain a light transmission T_L of 19%, then an overlying film (4) of titanium oxide of 10 nm thickness.

7. Substrate according to one of the preceding Claims, characterized in that the films (2, 3, 4) are produced by reactive cathodic sputtering under vacuum assisted by magnetic field, the metallic oxides in the presence of oxygen, and the nitrided alloys or the nitrides in the presence of nitrogen.

8. Application of the substrate according to one of the preceding Claims to a glazing pane for protection against solar radiation intended for use in building or ship-building or in the automobile industry.

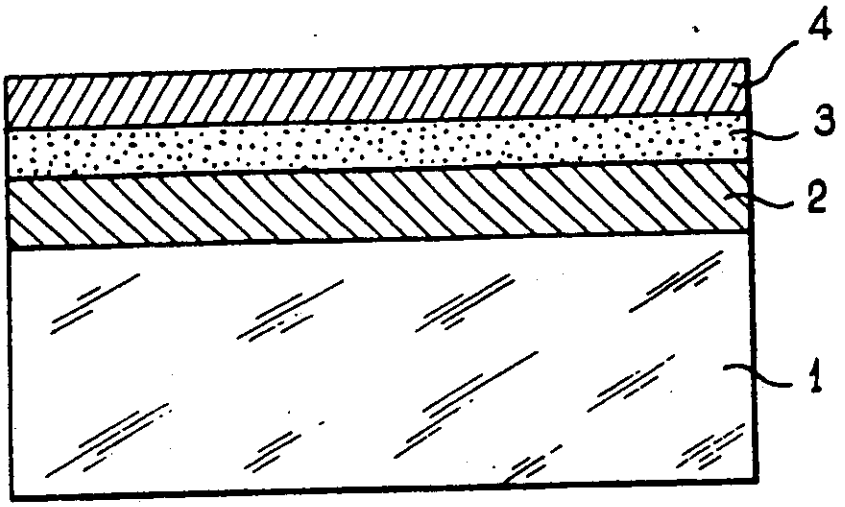

FIG.1

REGISTER ENTRY FOR EP0511901

European Application No EP92401148.9 filing date 23.04.1992

Application in French

Priorities claimed:
30.04.1991 in France - doc: 9105328
30.04.1991 in France - doc: 9105329
30.04.1991 in France - doc: 9105330

Divisional EP95111031.1

Designated States BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT SE AT

Title GLASS SUBSTRATE COATED WITH THIN MULTILAYERS FOR SOLAR PROTECTION.

Applicant/Proprietor
SAINT-GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL, "Les Miroirs" 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie, France [ADP No. 57441735001]

Inventors
JEAN-PIERRE BEAUFAYS, 15, rue du Faux, B-5190 Jemeppe S/Sambre, Belgium [ADP No. 59213173001]

JEAN-MARC HALLEUX, 11A, rue D. Chainia, B-5081 Meux (La Bruyere), Belgium [ADP No. 60266160001]

ROLAND DEVIGNE, 87, rue de la Montagne, B-5060 Falisolle, Belgium [ADP No. 59213165001]

Classified to
C03C

Address for Service
RAWORTH MOSS & COOK, Raworth House, 36 Sydenham Road, CROYDON, Surrey, CR0 2EF, United Kingdom [ADP No. 00001362001]

EPO Representative
RENÉ MULLER, SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien Lefranc-BP 135, F-93303 Aubervilliers Cédex, France [ADP No. 56553845001]

Publication No EP0511901 dated 04.11.1992 and granted by EPO 06.03.1996.
Publication in French

Examination requested 08.04.1993

Patent Granted with effect from 06.03.1996 (Section 25(1)) with title GLASS SUBSTRATE COATED WITH THIN MULTILAYERS FOR SOLAR PROTECTION. Translation filed 24.05.1996

01.09.1995 Notification from EPO of change of Applicant/Proprietor details
from
SAINT-GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL, "Les Miroirs" 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie, France [ADP No. 57441735001]
to
SAINT-GOBAIN VITRAGE, "Les Miroirs", 18 Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie, France [ADP No. 62518188002]
Entry Type 25.14 Staff ID. RD06 Auth ID. EPT

31.05.1996 Patent Granted with effect from 06.03.1996 (Section 25(1)) with title GLASS SUBSTRATE COATED WITH THIN MULTILAYERS FOR SOLAR PROTECTION. Translation filed 24.05.1996
Entry Type 2.2 Staff ID. DG1 Auth ID. F54

**** END OF REGISTER ENTRY ****

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER EP0511901

PROPRIETOR(S)

SAINT-GOBAIN VITRAGE, "Les Miroirs", 18 Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie, France

DATE FILED 23.04.1992

DATE GRANTED 06.03.1996

DATE NEXT RENEWAL DUE 23.04.1997

DATE NOT IN FORCE

DATE OF LAST RENEWAL 04.06.1996

YEAR OF LAST RENEWAL 05

STATUS PATENT IN FORCE

**** END OF REPORT ****