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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
03 août 2023 (03.08.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/144221 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/34 (2006.01) *C23C 14/06* (2006.01)
B32B 7/023 (2019.01) *C23C 14/08* (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01) *B32B 17/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2023/051828

(22) Date de dépôt international :
25 janvier 2023 (25.01.2023)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2200706 27 janvier 2022 (27.01.2022) FR
FR2203983 28 avril 2022 (28.04.2022) FR
PCT/EP2023/050188
05 janvier 2023 (05.01.2023) EP

(71) Déposant : **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE** [FR/FR] ; Tour Saint-Gobain, 12 Place de l'Iris, 92400 COURBEVOIE (FR).

(72) Inventeurs : **GUIMARD, Denis** ; SAINT-GOBAIN RECHERCHE, 39 Quai Lucien Lefranc, 93300 AUBERVILLIERS (FR). **HIVET, Romain** ; SAINT-GOBAIN RECHERCHE, 39 Quai Lucien Lefranc, 93300 AUBERVILLIERS (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE** ; 39 Quai Lucien Lefranc - BP 135, 93303 AUBERVILLIERS Cedex (FR).

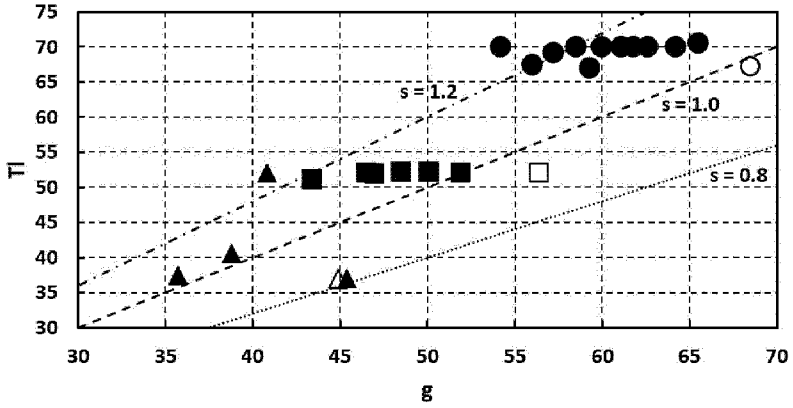
(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, CV, GH,

(54) **Title:** TRANSPARENT SUBSTRATE PROVIDED WITH A FUNCTIONAL STACK OF THIN LAYERS

(54) **Titre :** SUBSTRAT TRANSPARENT MUNI D'UN EMPILEMENT FONCTIONNEL DE COUCHES MINCES

Fig. 5



(57) **Abstract:** The invention relates to a transparent substrate provided on one of its main surfaces with a stack of thin layers, said stack of layers consisting of the following layers starting from the substrate: - a first dielectric module of one or more thin layers; - a tungsten oxide absorbing layer; - a second dielectric module of one or more thin layers; wherein the tungsten oxide comprises at least one doping element selected from chemical elements of group 1 according to IUPAC nomenclature.

(57) **Abrégé :** Substrat transparent muni sur une de ses surfaces principales d'un empilement de couches minces, ledit empilement de couches est constitué des couches suivantes en partant du substrat: - un premier module diélectrique d'une ou plusieurs couches minces; - une couche absorbante d'oxyde de tungstène; - un deuxième module diélectrique d'une ou plusieurs couches minces; dans lequel l'oxyde de tungstène comprend au moins un élément dopant sélectionné parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC.

WO 2023/144221 A1

[Suite sur la page suivante]

GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

Description

Titre de l'invention : Substrat transparent muni d'un empilement fonctionnel de couches minces

Domaine technique

[0001] L'invention à un substrat transparent muni d'un empilement de couches minces conférant des propriétés de « contrôle solaire ».

Arrière-plan technique

[0002] Des empilements fonctionnels de couches minces sont couramment utilisés pour procurer des fonctions d'isolation thermique et/ou de protection solaire aux vitrages équipant les bâtiments. Leur intérêt premier est qu'ils permettent de réduire l'effort de climatisation en évitant une surchauffe excessive (vitrages dits « de contrôle solaire ») et/ou en diminuant la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur (vitrages dits « bas émissifs »).

[0003] Des fonctions de contrôle solaire sont recherchées pour les vitrages susceptibles d'être exposés à de forts taux d'ensoleillement. La capacité d'un vitrage à limiter la quantité d'énergie lumineuse transmise est définie par le facteur solaire, g, qui est le rapport de l'énergie totale transmise au travers de la surface vitrée ou du vitrage vers l'intérieur sur l'énergie solaire incidente. Plus la valeur du facteur solaire, g, est faible, meilleure est la protection contre le rayonnement solaire.

[0004] Il est courant d'utiliser des vitrages « contrôle solaire » muni d'un empilement de couches minces dépourvu de couches fonctionnelles métalliques lorsque des propriétés de transparence aux radiofréquences sont recherchées. A la place des couches fonctionnelles métalliques, des couches fonctionnelles absorbantes du rayonnement infrarouge sont généralement utilisées. Elles peuvent être à base d'oxydes et/ou de nitrures.

[0005] JP 2010180449 A [SUMITOMO METAL MINING CO [JP]] 19.08.2010 décrit une couche à base d'oxyde de tungstène déposée par pulvérisation cathodique à l'aide d'une cible d'oxyde de tungstène comprenant des éléments chimiques choisis par l'hydrogène, les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares. La couche présente une fonction de « contrôle solaire » grâce à sa forte absorption du rayonnement proche infrarouge.

[0006] EP 3686312 A1 [SUMITOMO METAL MINING CO [JP]] 29.07.2020 décrit une couche à base d'oxyde de tungstène dopé au césium, et une méthode de dépôt d'une telle couche par pulvérisation cathodique. La couche présente une transparence aux ondes radio et une fonction de « contrôle solaire » grâce, notamment à sa forte absorption du rayonnement infrarouge.

Résumé de l'invention

Problème technique

[0007] Un empilement fonctionnel est qualifié d'empilement fonctionnel convenable pour des applications bâtiments lorsqu'il satisfait une double exigence : une transmission lumineuse élevée et une faible valeur faible de facteur solaire. Un empilement fonctionnel est donc convenable lorsqu'il présente une valeur de sélectivité, s, définie comme le rapport de la transmission lumineuse sur le facteur solaire, élevée.

[0008] En outre, il est préférable qu'un empilement fonctionnel présente une certaine durabilité chimique et mécanique pour certaines applications, notamment en simple vitrage, lorsqu'il est directement exposé à l'environnement extérieur ou intérieur d'un bâtiment.

[0009] Il demeure également un besoin d'améliorer les performances énergétiques des empilements de couches minces ne comprenant pas de couches fonctionnelles métalliques réfléchissant le rayonnement infrarouge, en particulier ne comprenant pas de couches fonctionnelles métalliques à base d'argent.

[0010] Une transparence aux radiofréquences peut en outre être souhaitée.

Solution au problème technique

[0011] Un premier aspect de l'invention concerne un substrat transparent tel que décrit dans la revendication 1, les revendications dépendantes étant des modes avantageux de réalisation.

[0012] Le substrat transparent selon l'invention est muni sur une de ses surfaces principales d'un empilement de couches minces, ledit empilement de couches est constitué des couches suivantes en partant du substrat :

- un premier module diélectrique d'une ou plusieurs couches minces ;
- une couche absorbante d'oxyde de tungstène ;
- un deuxième module diélectrique d'une ou plusieurs couches minces ;

dans lequel l'oxyde de tungstène comprend au moins un élément dopant sélectionné parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC

[0013] D'autres modes avantageux de réalisation sont présentés dans la description détaillée.

[0014] Un deuxième aspect de l'invention concerne un vitrage comprenant un substrat transparent selon le premier aspect de l'invention.

[0015] Un troisième aspect de l'invention concerne un procédé de fabrication d'un substrat transparent selon le premier aspect de l'invention.

Avantages de l'invention

[0016] Un avantage remarquable d'un vitrage comprenant un substrat transparent selon l'invention est un gain jusqu'à plus de 10% sur la sélectivité tout en maintenant un niveau de transmission lumineuse suffisante, supérieure à 65% en application simple

vitrage, et un facteur de transmission thermique, Ug, de 5 W/m².K voire inférieure.

[0017] Un autre avantage de l'invention est que l'empilement fonctionnel présente une meilleure durabilité mécanique et chimiques, ainsi qu'une conservation de ses performances optiques et énergétiques après traitement thermique, notamment grâce à l'encapsulation de la couche d'oxyde de tungstène par des couches à base de nitrures, comme détaillée dans certains modes de réalisation.

Brève description des dessins

[0018] [Fig.1] une représentation schématique d'un premier mode de réalisation du premier aspect de l'invention.

[0019] [Fig.2] est une représentation schématique d'un premier mode de réalisation d'un double vitrage selon le deuxième aspect de l'invention.

[0020] [Fig.3] est une représentation schématique d'un deuxième mode de réalisation d'un double vitrage selon le deuxième aspect de l'invention.

[0021] [Fig.4] est une représentation schématique d'un vitrage feuilleté selon le deuxième aspect de l'invention.

[0022] [Fig.5] est une représentation graphique de la transmission lumineuse et du facteur solaire pour plusieurs exemples de vitrage selon l'invention et trois contre-exemples.

[0023] [Fig.6] est une représentation graphique de la réflexion lumineuse en face intérieur et face extérieur pour plusieurs exemples de vitrage selon l'invention et trois contre-exemples.

[0024] [Fig.7] est une représentation graphique des paramètres de couleur a* et b* en transmission, en réflexion interne et en réflexion externe pour plusieurs exemples de vitrage selon l'invention et trois contre-exemples.

[0025] [Fig.8] est une représentation graphique de la transmission lumineuse et du facteur solaire pour plusieurs exemples de vitrage feuilleté selon l'invention et trois contre-exemples.

[0026] [Fig.9] est une représentation graphique de la réflexion lumineuse en face intérieur et face extérieur pour plusieurs exemples de vitrage feuilleté selon l'invention et trois contre-exemples.

[0027] [Fig.10] est une représentation graphique des paramètres de couleur a* et b* en transmission, en réflexion interne et en réflexion externe pour plusieurs exemples de vitrage feuilleté selon l'invention et trois contre-exemples.

Description détaillée de modes de réalisation

[0028] Il fait usage des définitions et conventions suivantes.

[0029] Le terme « au-dessus », respectivement « en-dessous », qualifiant la position d'une couche ou d'un ensemble de couches et défini relativement à la position d'une autre couche ou d'un autre ensemble, signifie que ladite couche ou ledit ensemble de

couches est plus proche, respectivement plus éloigné, du substrat.

[0030] Ces deux termes, « au-dessus » et « en-dessous », ne signifient nullement que la couche ou l'ensemble de couches qu'ils qualifient et l'autre couche ou l'autre ensemble par rapport auquel ils sont définis soient en contact. Ils n'excluent pas la présence d'autres couches intermédiaires entre ces deux couches. L'expression « en contact » est explicitement utilisée pour indiquer qu'aucune autre couche n'est disposée entre eux.

[0031] Sans aucune précision ou qualificatif, le terme « épaisseur » utilisé pour une couche correspond à l'épaisseur physique, réel ou géométrique, e, de ladite couche. Elle est exprimée en nanomètres.

[0032] L'expression « module diélectrique » désigne une ou plusieurs couches en contact les unes avec les autres formant un ensemble de couches globalement diélectrique, c'est-à-dire qu'il n'a pas les fonctions d'une couche fonctionnelle métallique. Si le module diélectrique comprend plusieurs couches, celles-ci peuvent elles-mêmes être diélectriques. L'épaisseur physique, réelle ou géométrique, d'un module diélectrique de couches, correspond à la somme des épaisseurs physiques, réelles ou géométriques, de chacune des couches qui le constituent.

[0033] Dans la présente description, les expressions « une couche de » ou « une couche à base de », utilisées pour qualifier un matériau ou une couche quant à ce qu'il ou elle contient, sont utilisées de manière équivalente. Elles signifient que la fraction massique du constituant qu'il ou elle comprend est d'au moins 50%, en particulier au moins 70%, de préférence au moins 90%. En particulier, la présence d'éléments minoritaires ou dopants n'est pas exclue.

[0034] Par le terme « transparent », utilisé pour qualifier un substrat, signifie que le substrat est de préférence incolore, non opaque et non translucide afin de minimiser l'absorption de la lumière et ainsi conserver une transmission lumineuse maximale dans le spectre électromagnétique visible.

[0035] Par « transmission lumineuse », il est entendu la transmission lumineuse, notée TL, telle que définie et mesurée dans la section 4.2 de la norme EN 410.

[0036] La transmission lumineuse, TL, dans le spectre visible, le facteur solaire, g, et la sélectivité, s, la réflexion interne, Rint, et la réflexion externe, Rext, dans le spectre visible, ainsi que leurs modes de mesure et/ou calcul sont définis dans les normes EN 410, ISO 9050 et ISO 10292.

[0037] Dans le cas d'un vitrage feuilleté, par « facteur de transmission thermique », Ug, il est entendu le facteur de transmission thermique telle que définie selon les normes EN 673.

[0038] Conformément à la nomenclature de l'IUPAC, le groupe 1 des éléments chimiques comprend l'hydrogène et les éléments alcalins, c'est-à-dire le lithium, le sodium, le

potassium, le rubidium, le césium et le francium.

[0039] Par les expressions « indice de réfraction optique » et de « coefficient d'extinction optique », il est entendu l'indice de réfraction optique, n, et de coefficient d'extinction optique, k, tels que définis dans le domaine technique, notamment selon le modèle de Forouhi & Bloomer décrit dans l'ouvrage Forouhi & Bloomer, Handbook of Optical Constants of Solids II, Palik, E.D. (ed.), Academic Press, 1991, Chapter 7.

[0040] Selon un premier aspect de l'invention, en référence à la [Fig.1], il est fourni un substrat transparent 1000 muni sur une de ses surfaces principales d'un empilement 1001 de couches minces, ledit empilement 1001 de couches est constitué des couches suivantes en partant du substrat 1000 :

- un premier module diélectrique 1002 d'une ou plusieurs couches minces ;
- une couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène ;
- un deuxième module diélectrique 1004 d'une ou plusieurs couches minces ;

[0041] L'oxyde de tungstène comprend au moins un élément dopant sélectionné parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC.

[0042] La couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène est une couche absorbante du rayonnement infrarouge, de préférence absorbante du rayonnement infrarouge dont la longueur d'onde est supérieure à 780 nm.

[0043] De manière surprenante, une couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène comprenant un élément dopant choisi par les éléments du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC encapsulé entre deux modules diélectriques permet d'accroitre la sélectivité.

[0044] L'empilement 1001 du substrat transparent 1000 selon le premier aspect de l'invention ne comprend pas de couches fonctionnelles métalliques.

[0045] Selon certains modes particuliers de réalisation, la couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène peut comprendre l'élément dopant X ou les éléments dopants X1,X2,... dans des proportions telles que le rapport molaire, X/W dudit élément sur le tungstène, W, ou la somme des rapports molaires de chaque élément sur le tungstène (X1+X2+...)/W est comprise entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,01 et 0,6, voire entre 0,02 et 0,3.

[0046] Il a été constaté que ces valeurs de rapport molaire peuvent permettre d'obtenir des valeurs optimales de sélectivité tout en permettant de limiter la quantité d'éléments dopants utilisés, et donc de générer une économie sur l'exploitation des ressources minérales pour les éléments dopants, ainsi qu'une diminution des coûts de fabrication.

[0047] Selon certains modes de réalisation, la couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène peut comprendre au moins un élément dopant sélectionné parmi l'hydrogène, le lithium, le sodium, le potassium et le césium.

[0048] Parmi les éléments du groupe 1, ces éléments particuliers peuvent permettre

d'obtenir des valeurs avantageuses de sélectivité, c'est-à-dire des valeurs plus élevées.

[0049] Selon des modes particulièrement préférés, la couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène peut comprendre le césium comme élément dopant, et le rapport molaire du césium sur le tungstène est compris entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,05 et 0,4. Ces modes de réalisation permettent d'obtenir les meilleures performances quant à l'augmentation de la sélectivité, la préservation de couleurs et à l'économie sur les coûts.

[0050] Selon certains modes de réalisation, l'épaisseur de la couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène peut être comprise entre 6 et 450 nm, de préférence entre 20 et 250 nm, voire entre 40 et 200 nm.

[0051] Le substrat transparent 1000 peut être de préférence plan. Il peut être de nature organique ou inorganique, rigide ou flexible. En particulier, il peut être un verre minéral, par exemple un verre silico-sodo-calcique.

[0052] Des exemples de substrats organiques pouvant être avantageusement utilisés pour la mise en œuvre de l'invention peuvent être les matériaux polymères tels que les poly-éthylènes, les polyesters, les polyacrylates, les polycarbonates, les polyuréthanes, les polyamides. Ces polymères peuvent être des polymères fluorés.

[0053] Des exemples de substrats minéraux pouvant être avantageusement mis en œuvre dans l'invention peuvent être les feuilles de verre minéral ou vitrocéramique. Le verre peut être de préférence un verre de type silico-sodo-calcique, borosilicate, alumino-silicate ou encore alumino-boro-silicate. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le substrat transparent 1000 est une feuille de verre minéral silico-sodo-calcique.

[0054] Selon certains modes de réalisation, le premier module diélectrique 1002 et/ou le deuxième module diélectrique 1004 peuvent comprendre une ou plusieurs couches à base de nitrure et/ou d'oxyde, de préférence à base d'oxyde de zinc et d'étain, d'oxyde de zinc, d'oxyde de titane, d'oxyde de zirconium, de nitrure d'aluminium, de nitrure silicium et de zirconium ou nitrure de silicium éventuellement dopé par l'aluminium, le zirconium et/ou le bore.

[0055] Selon des modes avantageux de réalisation, le premier module diélectrique 1002 et/ou le deuxième module diélectrique 1004 sont constitués d'une ou plusieurs couches à base de nitrure. Selon des exemples de modes de réalisation, la ou les couches à base de nitrure du premier module diélectrique 1002 et/ou le deuxième module diélectrique 1004 sont choisies parmi le nitrure d'aluminium, le nitrure de silicium, le nitrure de titane, le nitrure de niobium, le nitrure silicium et de zirconium, le nitrure de silicium dopé par l'aluminium, le zirconium et/ou le bore.

[0056] Lorsque la ou les couches du premier module diélectrique 1002 et du deuxième mode diélectrique 1004 sont à base de nitrure, elles permettent d'encapsuler la couche ab-

sorbante à base d'oxyde de tungstène.

[0057] Cette encapsulation permet une double protection de la couche absorbante 1003 à base d'oxyde de tungstène. D'une part, elle prévient d'une éventuelle contamination par des éléments susceptibles de diffuser dans l'empilement 1001 depuis le substrat 1000, tels que notamment des ions alcalins ou l'oxygène dans le cas de substrat en verre minéral lord. D'autre part, elle permet de limiter, en particulier pendant une étape de traitement thermique de type recuit, la diffusion de l'oxygène dans l'empilement 1001 vers la couche absorbante 1003 à base d'oxyde de tungstène depuis l'atmosphère et/ou le substrat.

[0058] Grâce à l'encapsulation, la composition chimique et le degré d'oxydation de la couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène varient peu avec le temps, ou s'ils varient, cette variation est favorable pour la sélectivité. D'autre part, lorsque l'empilement est soumis à un traitement thermique de recuit, l'encapsulation permet d'assurer un niveau correct de sélectivité. A l'usage, le substrat 1000 selon le premier aspect de l'invention est plus durable, en particulier ses performances sont préservées sur le long terme.

[0059] Un deuxième aspect de l'invention concerne un vitrage, en particulier simple, double ou triple vitrage, et un vitrage feuilleté, comprenant un substrat transparent selon le premier aspect de l'invention.

[0060] Selon un deuxième aspect de l'invention, il est fourni un simple ou double vitrage comprenant un substrat selon le premier aspect de l'invention.

[0061] Un simple vitrage, ou vitrage monolithique, comprend un seul substrat, en particulier une feuille de verre minéral. Lorsque le substrat selon l'invention est utilisé comme vitrage monolithique, l'empilement fonctionnel de couches minces est de préférence déposé sur la face du substrat orientée vers l'intérieur de la pièce du bâtiment sur les murs de laquelle le vitrage est installé. Dans une telle configuration, il peut être avantageux de protéger la première couche et éventuellement l'empilement de couches minces contre les dégradations physiques ou chimiques à l'aide d'un moyen approprié.

[0062] Un vitrage multiple comprend au moins deux substrats, en particulier des feuilles de verre minéral, parallèles séparées par une lame de gaz isolant. La plupart des vitrages multiples sont des doubles ou triples vitrages, c'est-à-dire qu'ils comprennent respectivement deux ou trois vitrages. Lorsque le substrat selon l'invention est utilisé comme élément d'un vitrage multiple, l'empilement fonctionnel de couches minces est de préférence déposé sur la face de la feuille de verre orientée vers l'intérieur en contact avec le gaz isolant. Cette disposition a pour avantage de protéger l'empilement des dégradations chimiques ou physiques de l'environnement extérieur.

[0063] Selon des modes préférés de réalisation, en référence aux [Fig.2] et [Fig.3], le vitrage est un double vitrage 2000, 3000 comprenant un substrat transparent 1000 selon l'un

des quelconques modes de réalisation décrits précédemment de sorte que l'empilement fonctionnel 1001 de couches est situé face deux et/ou en face trois dudit vitrage 9000, 10000. Sur la figure, (E) correspond à l'extérieur du local où le vitrage est installé, et (I) à l'intérieur du local.

[0064] Selon un premier mode de réalisation, en référence à la [Fig.2], le vitrage 2000 comprend une première feuille de verre transparent 1000 avec une surface interne 1000a et une surface externe 1000b, une deuxième feuille de verre transparent 2001 avec une surface interne et une surface externe, une lame de gaz isolant 2002, un espaceur 2003 et un joint de scellement 2004.

[0065] La feuille de verre 1000 comprend, sur et en contact de sa surface intérieure 1000b en contact avec le gaz de la lame de gaz isolant 9002, un empilement fonctionnel 1001 selon le premier aspect de l'invention. L'ensemble fonctionnel 1001 est, de préférence, disposé de sorte que sa surface externe qui est opposée à celle 1000b de la feuille de verre transparent 1000 est orientée vers l'intérieur (I) du local, par exemple un bâtiment, dans lequel le vitrage est utilisé. Autrement dit, l'empilement fonctionnel 1001 est disposé en face 2 du vitrage en partant de l'extérieure (E).

[0066] Selon un autre mode de réalisation, en référence à la [Fig.3], le vitrage est un double vitrage 3000 comprenant une première feuille de verre transparent 1000 avec une surface interne 1000a et une surface externe 1001b, une deuxième feuille de verre transparent 3001 avec une surface interne et une surface externe, une lame de gaz isolant 3004, un espaceur 3003 et un joint de scellement 3004.

[0067] La feuille de verre 1000 comprend, sur et en contact de sa surface intérieure 1000a en contact avec le gaz de la lame de gaz isolant 9004, un empilement fonctionnel 1001 selon le premier aspect de l'invention. L'ensemble fonctionnel 1001 est, de préférence, disposé de sorte que sa surface externe qui est opposée à celle 1000a de la feuille de verre transparent 1000 est orientée vers l'extérieur (E) du local. Autrement dit, l'empilement fonctionnel (1001) est disposé en face 3 du vitrage en partant de l'extérieure (E).

[0068] En référence à la [Fig.4], il est également fourni un vitrage feuilleté 4000 comprenant un premier substrat transparent 1000 selon le premier aspect de l'invention, un intercalaire de feuilletage 4001 et un deuxième substrat transparent 4002, tel que le premier substrat transparent 1000 et le deuxième substrat transparent 4002 sont en contact adhésif avec l'intercalaire de feuilletage 4001 et l'empilement 1001 de couches minces du premier substrat transparent 1000 est en contact avec l'intercalaire de feuilletage 4001.

[0069] L'intercalaire de feuilletage 4001 peut être constitué d'une ou plusieurs couches de matériau thermoplastique. Des exemples de matériau thermoplastique sont le polyuréthane, le polycarbonate, le polyvynilbutyral (PVB), le polyméthacrylate de méthyle

(PMMA), l'éthylène vinyl acétate (EA) ou une résine ionomère.

[0070] L'intercalaire de feuilletage 4001 peut être sous la forme d'un film multicouche. Il peut également posséder des fonctionnalités particulières telles que, par exemple, des propriétés acoustiques ou encore anti-UV.

[0071] Typiquement, l'intercalaire de feuilletage 4001 comprend au moins une couche de PVB. Son épaisseur est comprise entre 50 µm et 4mm. En général, elle est inférieure à 1mm.

[0072] Les procédés de dépôts de couches minces sur des substrats, notamment des substrats verriers, sont des procédés bien connus dans l'industrie. A titre d'exemple, le dépôt d'un empilement de couches minces sur un substrat verrier, est réalisé par les dépôts successifs de chaque couche mince dudit empilement en faisant passer le substrat en verre à travers une succession de cellules de dépôt adaptées pour déposer une couche mince donnée.

[0073] Les cellules de dépôt peuvent utiliser des méthodes de dépôt telles que la pulvérisation assistée par champ magnétique (également appelée pulvérisation magnétron), le dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD), l'évaporation, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD), etc.

[0074] Le procédé de dépôts par pulvérisation assistée par champ magnétique sont particulièrement utilisés. Les conditions de dépôt de couches sont largement documentées dans la littérature, par exemple dans les demandes de brevet WO2012/093238 A1 et WO2017/00602 A1.

[0075] Selon un troisième aspect de l'invention, il est fourni un procédé de fabrication d'un substrat transparent selon le premier aspect de l'invention, tel que la couche absorbante d'oxyde de tungstène est déposée par une méthode de pulvérisation cathodique magnétron à l'aide d'une cible en oxyde de tungstène dopé à l'aide d'un élément chimique choisi parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC.

[0076] La cible en oxyde de tungstène peut notamment contenir un ou plusieurs éléments dopants dans les proportions telles que décrites pour la couche d'oxyde de tungstène dopé dans certains modes de réalisation du premier aspect de l'invention.

[0077] La couche absorbante d'oxyde de tungstène peut être déposée par pulvérisation cathodique à l'aide de la cible susmentionnée sous une atmosphère de dépôt composée de 60 à 100 % d'argon et 0 à 40 % de dioxygène, de préférence de 70 à 85% d'argon et de 15 à 30% de dioxygène.

[0078] La couche absorbante d'oxyde de tungstène peut être déposée sous une pression comprise entre 1 à 15 mTorr, de préférence de 3 à 10 mTorr.

[0079] De préférence, le dépôt peut être réalisé à froid, c'est-à-dire à une température in-

férieure à 100°C, notamment comprise entre 20°C et 60°C, pour le substrat.

[0080] Le dépôt peut également être réalisée à chaud, notamment à une température comprise entre 100°C et 400°C.

[0081] Selon des modes particuliers de réalisation, le substrat 1000, après dépôt de l'empilement 1001, peut subir un traitement thermique de recuit. La température de recuit peut être comprise entre 450°C et 800°C, en particulier entre 550°C et 750°C, voire entre 600°C et 700°C. La durée de recuit peut être entre 5min et 30min, en particulier entre 5min et 20min, voire entre 5min et 10min.

[0082] Tous les modes de réalisation décrits, qu'ils concernent le premier ou deuxième aspect de l'invention, peuvent être combinés entre eux sans modification ou adaptation particulière. Dans l'éventualité où des incompatibilités techniques apparaitraient lors de la mise œuvre d'une de ces combinaisons, il est à la portée de l'homme du métier de pouvoir les résoudre à l'aide de ses connaissances sans que cela ne requiert des efforts indus, notamment par la mise en œuvre d'un programme de recherche.

Exemples

[0083] Les caractéristiques et avantages de la présente invention sont illustrés par les exemples non limitatifs décrits ci-après.

[0084] Vingt-trois exemples, E1 – E23, conformément à l'invention sont décrits dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 qui indiquent la composition et l'épaisseur exprimée en nanomètres des différentes couches. Les nombres dans la première colonne correspondent aux références des figures.

[0085] La couche, notée CWO, d'oxyde de tungstène dopé au césium. Le rapport molaire du césium sur le tungstène dans la couche est d'environ 0,05-0,06.

[0086]

Tab. 1		**E1**	**E2**	**E3**	**E4**	**E5**	**E6**
1004	SiN	83	103	43	140	42	41
	TiN						
	NiCr						1,8
	NbN				0,7		
	SiN				29		7
1003	CWO	49	368	67	64	67	45

1002	SiN			62		58	
	TiN						
	NiCr					0,4	
	NbN			0,5			
	SiN	39	83	109	47		51
1000	verre	6mm	6mm	6mm	6mm	6mm	6mm

[0087]

Tab. 2		**E7**	**E8**	**E9**	**E10**	**E11**	**E12**
1004	SiN	44	60	67	74	71	41
	TiN		3,4				
	NiCr						
	NbN						
	SiN		107				
	SiZrN27				44		108
	SiZrN17			50		88	
1003	CWO	64	69	47	51	59	64
1002	SiZrN27				97		121
	SiZrN17			107		128	
	SiN	69					7
	TiN	2,1					
	NiCr						
	NbN					0,9	0,7
	SiN	104	176	5	5	47	33
1000	verre	6mm	6mm	6mm	6mm	6mm	6mm

[0088]

Tab. 3		**E13**	**E14**	**E15**	**E16**	**E17**	**E18**

1004	SiN	118	104	45	18	28	27
	TiN					13,2	10,2
	NiCr						
	NbN			5,2			
	SiN			17		29	29
	SiZrN27						
	SiZrN17						
1003	CWO	121	89	54	19	43	51
1002	SiZrN27						
	SiZrN17						
	SiN		27		5		38
	TiN				18		2
	NiCr						
	NbN		1,8				
	SiN	89	56	41	16	60	11
1000	verre	6mm	6mm	6mm	6mm	6mm	6mm

[0089]

Tab. 4		**E19**	**E20**	**E21**	**E22**
1004	SiN	105	146	15	15
	TiN				21
	NiCr				
	NbN			7,5	
	SiN			55	64
	SiZrN27				
	SiZrN17				

1003	CWO	199	92	40	53
1002	SiZrN27				
	SiZrN17				
	SiN		103		
	TiN				
	NiCr				
	NbN		10		
	SiN	24	67	44	36
1000	verre	6mm	6mm	6mm	6mm

[0090] Trois contre-exemples, CE1 – CE3 sont décrits dans le tableau 5 qui indique la composition et l'épaisseur exprimée en nanomètres des différentes couches.

[0091]

Tab. 5		**CE1**	**CE2**	**CE3**
1004	SiN	41	34	28
	TiN			
	NiCr			
	NbN	2,1	5,6	
	SiN			
	SiZrN27			
	SiZrN17			
1003	CWO			

1002	SiZrN27			
	SiZrN17			
	SiN			
	TiN			
	NiCr			
	NbN			10,4
	SiN	5	8	5
1000	verre	6mm	6mm	6mm

[0092] Le premier module diélectrique 1002 et le deuxième module diélectrique 1004 des exemples E1, E2, E13 et E19 comprennent uniquement des couches à base de nitrure de silicium avec différentes épaisseurs.

[0093] Le premier module diélectrique 1002 et/ou le deuxième module diélectrique 1004 des exemples E3 à E6, E14 à E15 et E21 comprennent, outre des couches à base de nitrure de silicium, une couche de nitrure de niobium et/ou de nitrure mixte de nickel de chrome.

[0094] Le premier module diélectrique 1002 et/ou le deuxième module diélectrique 1004 des exemples des exemples E8 à E12 comprennent, outre des couches à base de nitrure de silicium, une couche de nitrure de niobium et/ou de nitrure mixte de silicium et de zirconium. Le nitrure mixte de silicium et de zirconium noté SiZrN17 contient 17 at.% de zirconium, et le nitrure mixte de silicium et de zirconium noté SiZrN27 en contient 27at.%.

[0095] Le premier module diélectrique 1002 et/ou le deuxième module diélectrique 1004 des exemples des exemples E16 à E18 et E22 comprennent, outre des couches à base de nitrure de silicium, une couche de nitrure de titane.

[0096] Le contre-exemple CE1 correspond aux exemples E1 à E12, le contre-exemple CE2 aux exemples E13 à E18, et le contre-exemple CE3 aux exemples E19 à E23.

[0097] Les empilements de couches minces des exemples E1 – E23 et des contre-exemples CE1 – CE3 ont été déposés par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique (procédé magnétron) dont les caractéristiques sont largement documentées dans la littérature, par exemple dans les demandes de brevet WO2012/093238 et WO2017/00602. Le substrat 1000 est un verre minéral silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur. Après dépôt, les substrats ont fait l'objet d'un traitement thermique à 650°C pendant 10 min sous air.

[0098] La nature des cibles utilisées et les conditions de dépôts des exemples E1 à E23 et des contre-exemples CE1 – CE3 sont regroupées dans le tableau 6.

[0099]

Tab. 6	**Cible**	**Pression (µbar)**	**Ar (sccm)**	**O2 (sccm)**	**N2 (sccm)**	**Power (W)**
SiN	Si :Al	5	7	0	14	2000
SiZr27 N	Si:Zr 27 at. %	2	15	0	15	1000
SiZr17 N	Si:Zr 17 at. %	2	15	0	18	1000
NbN	Nb	2	40	0	10	500
TiN	Ti	2	32	0	15	2500
NiCr	NiCr : Cr 20 wt.%	2	20	0	0	500
CWO	CWO : Cs/W 0,3-0,4	4-10	30-40	2-10	0	1300

[0100] Le facteur solaire, g, la sélectivité, s, la transmission lumineuse, TL, la réflexion lumineuse en face intérieure, Rint, et en face extérieure, Rext, ainsi que la couleur en transmission, en face intérieure et en face extérieure, ont été mesurés pour chaque substrat des exemples E1 à E17 et des contre-exemples CE1 à CE4 assemblé dans un simple vitrage.

[0101] Par l'expression « couleur », utilisée pour qualifier un substrat transparent muni d'un empilement, il est entendu la couleur telle que définie dans l'espace chromatique L*a*b* CIE 1976 selon la norme ISO 11664, notamment avec un illuminant D65 et un champ visuel de 2° ou 10° pour l'observateur de référence. Elle est mesurée conformément à ladite norme.

[0102] La transmission lumineuse dans le spectre visible, TL, le facteur solaire, g, et la sélectivité, s, et la réflexion interne, Rint, et la réflexion externe, Rext, dans le spectre visible sont définis, mesurés et calculés en conformité avec les normes EN 410, ISO 9050 et/ou ISO 10292.

[0103] Le facteur de transmission thermique, Ug, est défini, mesuré et calculé en conformité avec la norme EN 673.

[0104] Les mesures de facteur solaire, de sélectivité, de transmission lumineuse, de réflexion interne et de réflexion externe, et d'émissivité sont regroupées dans le tableau 7 Les mesures des paramètres de couleur a* et b*, en transmission (a*T, b*T), en réflexion

externe (a*Rext, b*Rext) et en réflexion interne (a*Rint, b*Rint) sont regroupées dans le tableau 8.

[0105]

Tab. 7	g	s	Tl	Rint	Rext	Ug
E1	65,5	1,08	70,5	11,8	16,6	5,7
E2	54,2	1,29	70	12,9	15,2	5,7
E3	61,1	1,15	70	9,7	7,2	5,7
E4	59,3	1,13	67	7,7	9,3	5,7
E5	61,1	1,15	70	9,7	7,3	5,7
E6	64,2	1,09	70	8,6	5,5	5,7
E7	60	1,17	70	9,3	6,8	5,7
E8	56	1,2	67,4	10,9	7,3	5,7
E9	62,6	1,12	70	9,8	12,4	5,7
E10	61,8	1,13	70	10,4	10,3	5,7
E11	58,5	1,2	70	8,8	8,1	5,7
E12	57,2	1,21	69,1	9	8,5	5,7
E13	48,5	1,08	52,2	12,3	16	5,7
E14	50,1	1,04	52,2	7,9	14,4	5,7
E15	51,9	1	52	11,4	4,2	5,7
E16	43,4	1,18	51,1	19	6,8	4,3
E17	47	1,1	51,9	8,1	5,9	4,9
E18	46,5	1,12	52	6,2	6,7	4,9
E19	40,8	1	40,6	8,7	17,4	5,9
E20	38,8	0,95	37	11,8	13,1	5,9
E21	45,4	0,82	37,4	7,2	18	5,9
E22	35,7	1,05	37,4	7	18	4,3
CE1	68,5	0,98	67,1	19	15,3	5.7
CE2	56,4	0,92	52	17,1	13,3	5.7
CE3	44,9	0,82	37	18,4	17,4	5.9

[0106]

Tab. 8	a*T	b*T	a*Rext	b*Rext	a*Rint	b*Rint
E1	-0,4	0,9	-4	-13,1	-7,9	-10

E2	-4	-3,2	-4,8	-12,6	-3,4	-9,7
E3	-3,6	-1,8	-2	-5,7	-4	-10
E4	-3,6	-2,8	-6	-8,9	2	-10
E5	-3,5	-1,8	-0,9	-6,3	-4	-10
E6	-2,1	-1,2	-1,6	-8,8	2	-10
E7	-3,8	-0,7	-6	-5,9	-4	-10
E8	-3,8	-1,6	-5,4	-0,8	2	-10
E9	-4	-0,5	-6	-13	-2,7	-7,6
E10	-4	-4	-6	-4,9	0,7	-4,7
E11	-4	2	-6	-1,6	-4	-9,7
E12	-4	0,3	-6	-5,9	-3,8	-9,6
E13	-7	-6,5	-6	-10,7	-4	-8,4
E14	-4,2	-5,4	-6	-10,6	-4	-10,4
E15	-2,1	-4	-4,7	-12,9	2	-10
E16	-3,4	-0,9	-6	-13	-0,9	-9
E17	-3,1	-4	-6	-4,6	-4	-10
E18	-4	-2	-6	-13	-0,1	-9,9
E19	-8,9	-11,7	-6,6	-14,2	-2,9	-5,3
E20	-1,2	-4,1	-6	0	-4	-1,1
E21	-1,9	-5,1	-4,8	-7,1	2,1	-6,1
E22	-4,8	-4,7	1	-7,8	0,7	-10
CE1	-1	0,6	-2,4	-7,8	-0,7	-4,4
CE2	-1,5	-2,2	-1,7	-9,6	0,9	2
CE3	-1,6	-4,4	-0,5	-7,3	1,9	10

[0107] Le tableau 7 montre que les niveaux d'émissivité des exemples sont plus faibles, sinon équivalents, à ceux des contre-exemples.

[0108] Les valeurs de transmission lumineuse, TL et de facteur solaire, g, sont représentées sur la [Fig.5] pour les exemples E1 à E12 (cercles pleins), E13 à E18 (carrés pleins), et E19 à E22 (triangles pleins, et les contre-exemples respectifs CE1 (cercle vide), CE2 (carré vide) et CE3 (triangle vide). Sur ce graphique sont également représentés les seuils de sélectivité, s = 0,8, s = 1,0 et s = 1,2 comme guides pour les yeux.

[0109] La [Fig.5] montre que, pour une transmission lumineuse équivalente, les exemples

présentent des valeurs de sélectivité plus élevées que les contre-exemples respectifs. Le gain de sélectivité peut s'élever à 0,3, voire 0,4 points.

[0110] Les valeurs de réflexion externe et de réflexion interne sont représentées sur la [Fig.6] pour les exemples E1 à E12 (cercles pleins), E13 à E18 (carrés pleins), et E19 à E22 (triangles pleins, et les contre-exemples respectifs CE1 (cercle vide), CE2 (carré vide) et CE3 (triangle vide).

[0111] La [Fig.6] montre que les exemples selon l'invention présentent des niveaux de réflexion en face interne et en face externe inférieures sinon équivalents inférieurs à ceux des contre-exemples pour des valeurs de transmission lumineuse comparables. En d'autres termes, l'invention permet également de réduire la réflexion lumineuse, notamment en face interne, tout en préservant en conservant le même niveau de transmission lumineuse.

[0112] Les valeurs des paramètres de couleur a*, b* sont représentées sur la [Fig.7] pour les exemples E1 à E22 (figurés pleins) et les contre-exemples CE1 à CE 3 (figurés vides). Les paramètres de couleur en transmission a*T, b*T sont représentés par des cercles, les paramètres en réflexion en face extérieur a*Rext, b*Rext sont représentés par des triangles, et les paramètres en réflexion en face intérieur a*Rint, b*Rint sont représentés par des carrés.

[0113] En transmission, les exemples selon l'invention ont un paramètre de couleur b* plus faible que les contre-exemples.

[0114] En réflexion face externe, les exemples selon l'invention ont un paramètre de couleur b*Rext plus faible que les contre-exemples.

[0115] En réflexion face interne, les exemples selon l'invention ont des paramètres de couleur a*Rint et b*Rint plus faibles que les contre-exemples.

[0116] Les empilements 1001 des exemples E1, E2, E3, E9 et E11 du contre-exemple CE1ont également été utilisés pour former des vitrages feuilletés, notés respectivement VFE1, VFE2, VFE3, VFE9, VFE11 et VFCE1.

[0117] Les revêtements fonctionnels 1001 ont été déposés dans les mêmes conditions que précédemment sur des feuilles 1000 de verre minéral silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur. Juste après dépôt, les revêtements fonctionnels ont fait l'objet d'un traitement thermique à 650°C pendant 10 min

[0118] Une fois le dépôt et le traitement thermique terminés, chacune des feuilles de verre 1000 munie d'un revêtement fonctionnel 1001 est laminée avec un intercalaire de feuilletage 2001 en PVB d'une épaisseur de 0,38mm et une deuxième feuille de verre 2002 en verre minéral silico-sodo-calcique d'une épaisseur de 4mm afin de former un vitrage feuilleté selon le schéma de la [Fig.4].

[0119] Le facteur solaire, g, la sélectivité, s, la transmission lumineuse, Tl, la réflexion lumineuse en face intérieure, Rint, et en face extérieure, Rext, ainsi que la couleur en

transmission, en face intérieure et en face extérieure, ont été mesurés pour chaque substrat des exemples VFE1, VFE2, VFE3, VFE9, VFE11 et le contre-exemples VFCE1 assemblé dans un vitrage feuilleté.

[0120] Par l'expression « couleur », utilisée pour qualifier un vitrage feuilleté muni d'un empilement, il est entendu la couleur telle que définie dans l'espace chromatique L*a*b* CIE 1976 selon la norme ISO 11664, notamment avec un illuminant D65 et un champ visuel de 2° ou 10° pour l'observateur de référence. Elle est mesurée conformément à ladite norme.

[0121] La transmission lumineuse dans le spectre visible, TL, le facteur solaire, g, et la sélectivité, s, et la réflexion interne, Rint, et la réflexion externe, Rext, dans le spectre visible sont définis, mesurés et calculés en conformité avec les normes EN 410, ISO 9050 et/ou ISO 10292.

[0122] Le facteur de transmission thermique, Ug, est défini, mesuré et calculé en conformité avec la norme EN 673.

[0123] Les mesures de facteur solaire, de sélectivité, de transmission lumineuse, de réflexion interne et de réflexion externe, et d'émissivité sont regroupées dans le tableau 9 Les mesures des paramètres de couleur a* et b*, en transmission (a*T, b*T), en réflexion externe (a*Rext, b*Rext) et en réflexion interne (a*Rint, b*Rint) sont regroupées dans le tableau 10.

[0124]

Tab. 9	**g**	**s**	**Tl**	**Rint**	**Rext**	**Ug**
VFE1	56	1,21	67,5	7,7	7,3	5,6
VFE2	54,2	1,31	71,2	11,8	11,7	5,6
VFE3	56	1,21	67,6	7,7	7,4	5,6
VFE9	58,8	1,19	70	10,2	9,9	5,6
VFE11	57,9	1,21	70	8,7	8,6	5,6
VFCE1	65,2	1,03	67,1	13	8,4	5,6

[0125]

Tab. 10	**a*T**	**b*T**	**a*Rext**	**b*Rext**	**a*Rint**	**b*Rint**
VFE1	-4	-3,9	-6	-6	-3,4	-7,4
VFE2	-4,4	-3,6	-4,6	-10,1	-4,7	-10
VFE3	-4	-3,8	-6	-6,1	-3,3	-7,5
VFE9	-4	1,3	-6	-6,1	-4	-6,7
VFE11	-4	-0,6	-6	-5,3	-4	-3,5
VFCE1	-1,7	0	-1	-4,9	-0,6	-2,4

[0126] Le tableau 9 montre que les niveaux d'émissivité des exemples sont plus faibles, sinon équivalents, à ceux des contre-exemples.

[0127] Les valeurs de transmission lumineuse, TL et de facteur solaire, g, sont représentées sur la [Fig.8] pour les exemples VFE1, VFE2, VFE3, VFE9, VFE11 (cercles pleins) et le contre-exemple VFCE1 (cercle vide). Sur ce graphique sont également représentés les seuils de sélectivité, s = 1,0 et s = 1,2 comme guides pour les yeux.

[0128] La [Fig.8] montre que, pour une transmission lumineuse équivalente, les exemples présentent des valeurs de sélectivité plus élevées que les contre-exemples respectifs. Le gain de sélectivité peut s'élever à 0,2 points.

[0129] Les valeurs de de réflexion externe et de réflexion interne sont représentées sur la [Fig.9] pour les VFE1, VFE2, VFE3, VFE9, VFE11 (cercles pleins) et le contre-exemple VFCE1 (cercle vide).

[0130] La [Fig.9] montre que les exemples selon l'invention présentent des niveaux de réflexion en face interne et en face externe inférieures sinon équivalents inférieurs à ceux des contre-exemples pour des valeurs de transmission lumineuse comparables. En d'autres termes, l'invention permet également de réduire la réflexion lumineuse, notamment en face interne, tout en préservant en conservant le même niveau de transmission lumineuse.

[0131] Les valeurs des paramètres de couleur a*, b* sont représentées sur la [Fig.10] pour les exemples VFE1, VFE2, VFE3, VFE9, VFE11 (figurés pleins) et le contre-exemple VFCE1 (figuré vide). Les paramètres de couleur en transmission a*T, b*T sont représentés par des cercles, les paramètres en réflexion en face extérieur a*Rext, b*Rext sont représentés par des triangles, et les paramètres en réflexion en face intérieur a*Rint, b*Rint sont représentés par des carrés.

[0132] En transmission, les exemples selon l'invention ont un paramètre de couleur b* plus faible que le contre-exemple.

[0133] En réflexion face externe, les exemples selon l'invention ont un paramètre de couleur b*Rext plus faible que le contre-exemple.

[0134] En réflexion face interne, les exemples selon l'invention ont des paramètres de couleur a*Rint et b*Rint plus faibles que le contre-exemple.

Revendications

[Revendication 1] Substrat transparent (1000) muni sur une de ses surfaces principales d'un empilement (1001) de couches minces, ledit empilement (1001) de couches est constitué des couches suivantes en partant du substrat (1000) :
- un premier module diélectrique (1002) d'une ou plusieurs couches minces ;
- une couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène ;
- un deuxième module diélectrique (1004) d'une ou plusieurs couches minces ;
dans lequel l'oxyde de tungstène comprend au moins un élément dopant sélectionné parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC.

[Revendication 2] Substrat (1000) selon la revendication 1, tel que la couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène comprend l'élément dopant ou plusieurs éléments dopants dans des proportions telles que le rapport molaire dudit élément sur le tungstène ou la somme des rapports molaires de chaque élément sur le tungstène est compris entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,01 et 0,6, voire entre 0,02 et 0,3.

[Revendication 3] Substrat (1000) selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, tel que la couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène comprend au moins un élément dopant sélectionné parmi l'hydrogène, le lithium, le sodium, le potassium et le césium.

[Revendication 4] Substrat (1000) selon la revendication 3, tel que la couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène comprend le césium comme élément dopant, et le rapport molaire du césium sur le tungstène est compris entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,05 et 0,4.

[Revendication 5] Substrat (1000) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, tel que l'épaisseur de la couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène est comprise entre 6 et 450 nm, de préférence entre 20 et 250 nm, voire entre 40 et 200 nm.

[Revendication 6] Substrat (1000) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, tel que le premier module diélectrique (1002) et/ou le deuxième module diélectrique (1004) sont constitués d'une ou plusieurs couches à base de nitrure.

[Revendication 7] Substrat (1000) selon la revendication 6, tel que la ou les couches à base de nitrure du premier module diélectrique (1002) et/ou le deuxième

module diélectrique (1004) sont choisies parmi le nitrure d'aluminium, le nitrure de silicium, le nitrure de titane, le nitrure de niobium, le nitrure silicium et de zirconium, le nitrure de silicium dopé par l'aluminium, le zirconium et/ou le bore.

[Revendication 8] Simple ou double vitrage comprenant un substrat transparent selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

[Revendication 9] Verre feuilleté (4000) comprenant un premier substrat transparent (1000) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, un intercalaire (4001) de feuilletage et un deuxième substrat transparent (4002), tel que le premier substrat transparent (1000) et le deuxième substrats transparent (4002) sont en contact adhésif avec l'intercalaire (4001) de feuilletage et l'empilement (1001) de couches minces du premier substrat transparent (1000) est en contact avec l'intercalaire (4001) de feuilletage.

[Revendication 10] Procédé de fabrication d'un substrat transparent (1000) selon l'une quelconque de revendications 1 à 7, tel que la couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène est déposée par une méthode de pulvérisation cathodique magnétron à l'aide d'une cible en oxyde de tungstène dopé l'aide d'un élément chimique choisi parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC.

[Revendication 11] Procédé de fabrication selon la revendication 10, tel que la couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène est déposée à une température de substrat inférieure à 100°C, de préférence comprise entre 20 et 60°C.

[Revendication 12] Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, tel que la couche absorbante (1003) à base d'oxyde de tungstène est déposée dans une atmosphère de dépôt composée de 60 à 100 % d'argon et 0 à 40 % de dioxygène, de préférence de 70 à 85% d'argon et de 15 à 30% de dioxygène.

[Revendication 13] Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, tel que la couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène est déposée à une pression comprise entre 1 et 15 mTorr, de préférence entre 3 et 10 mTorr.

[Fig. 1]

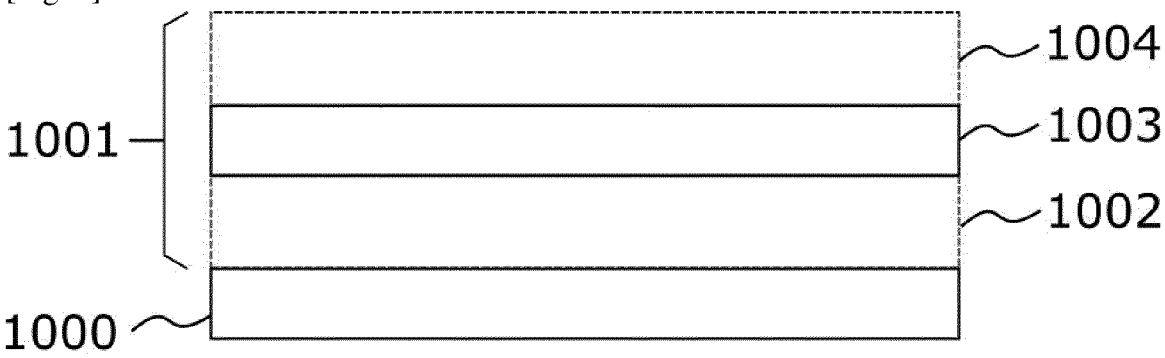


Fig. 1

[Fig. 2]

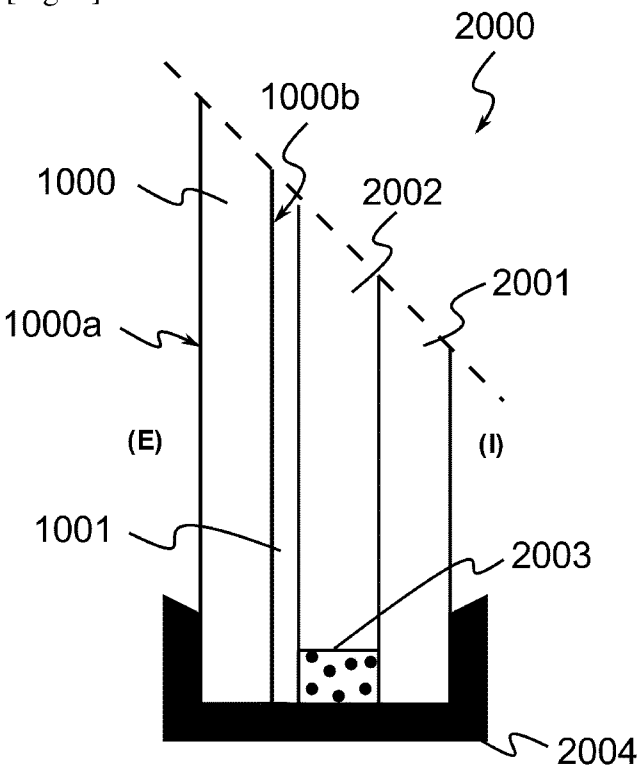


Fig. 2

[Fig. 3]

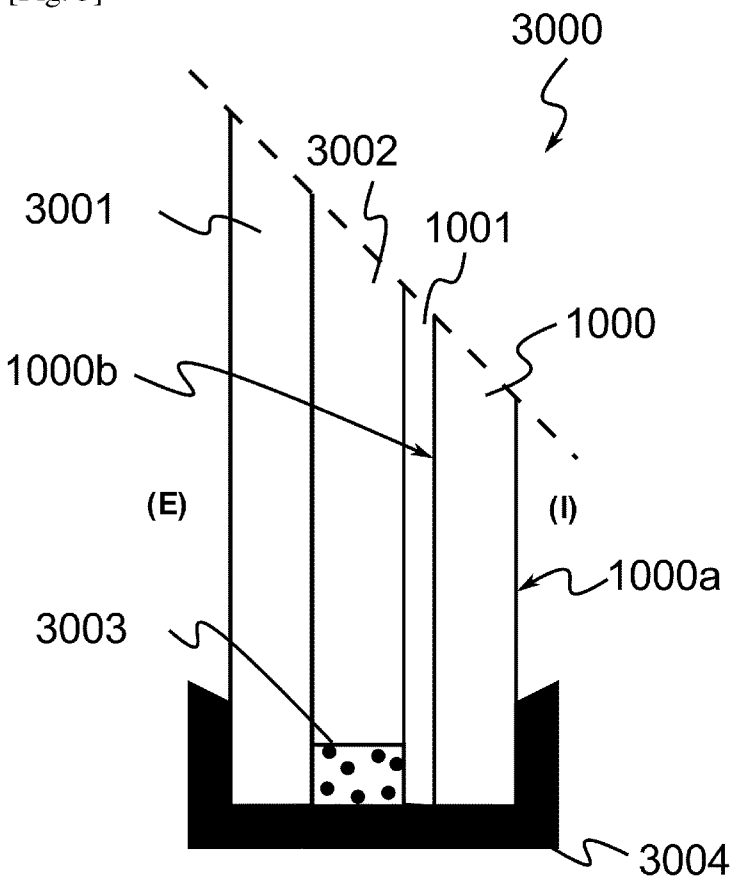


Fig. 3

[Fig. 4]

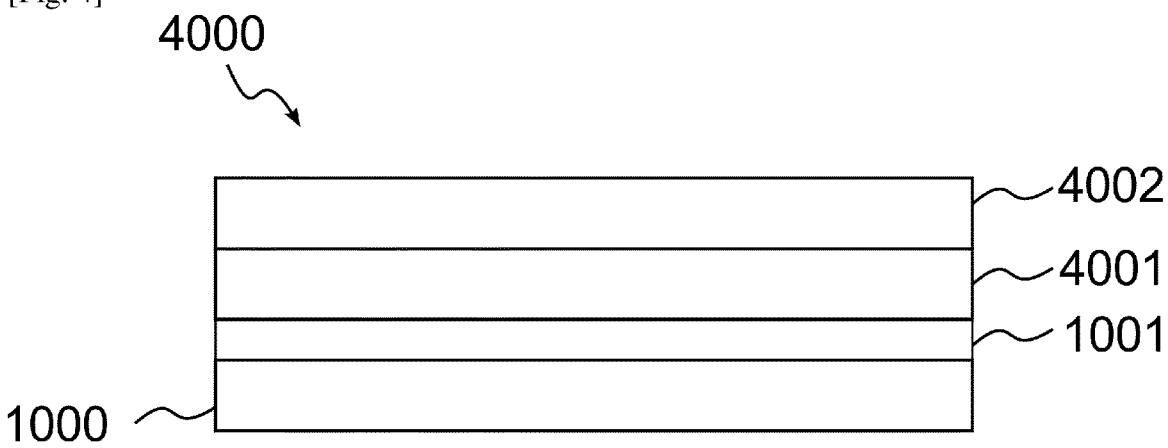
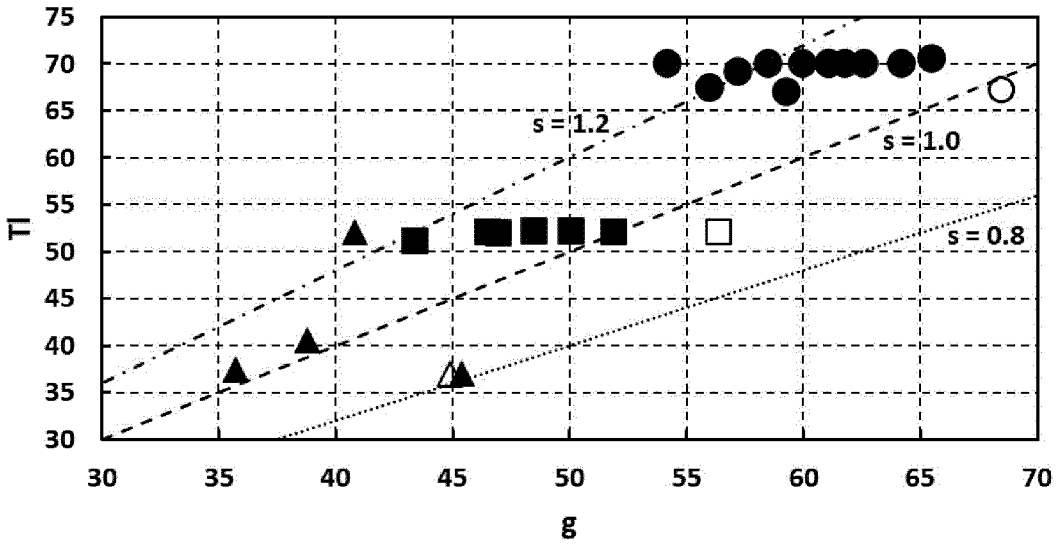


Fig. 4

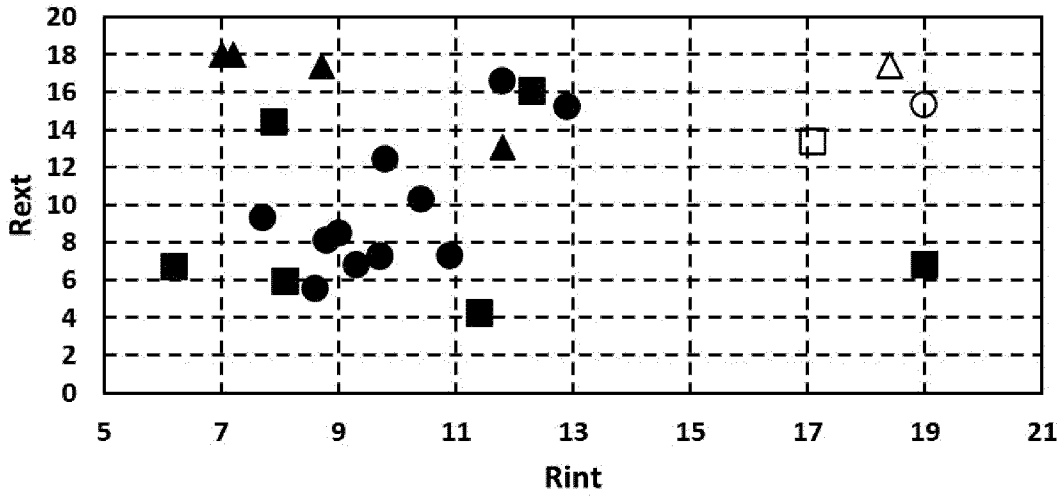
[Fig. 5]

Fig. 5



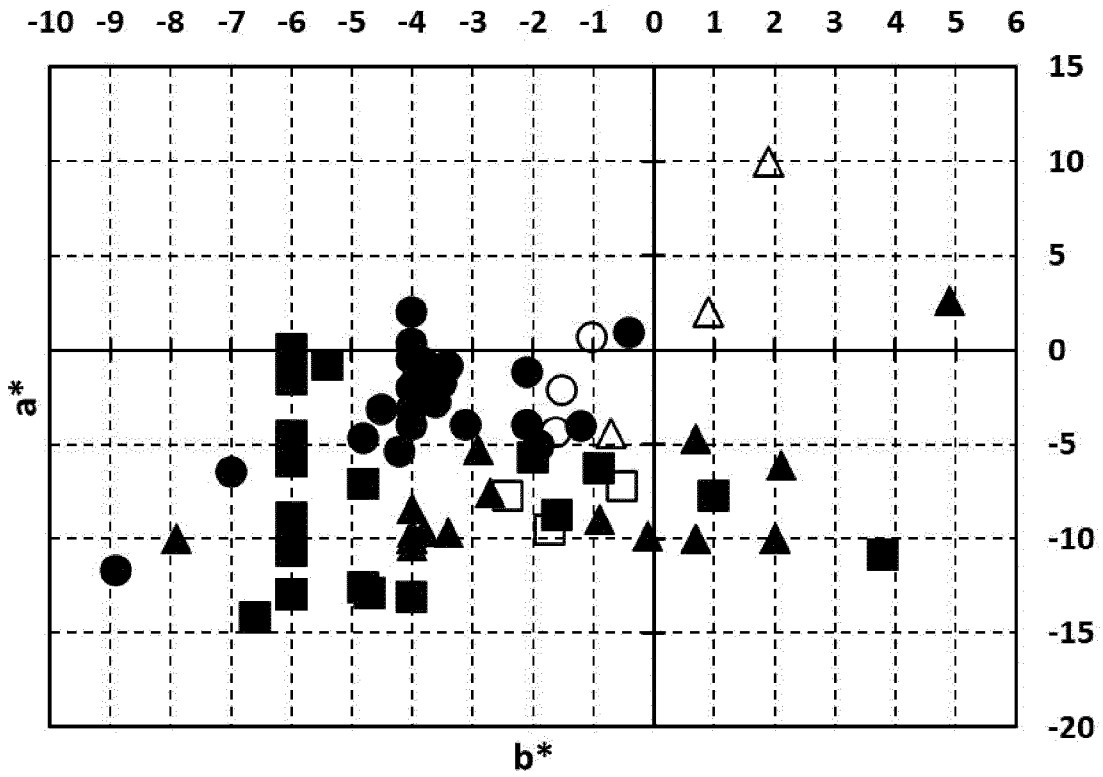
[Fig. 6]

Fig. 6



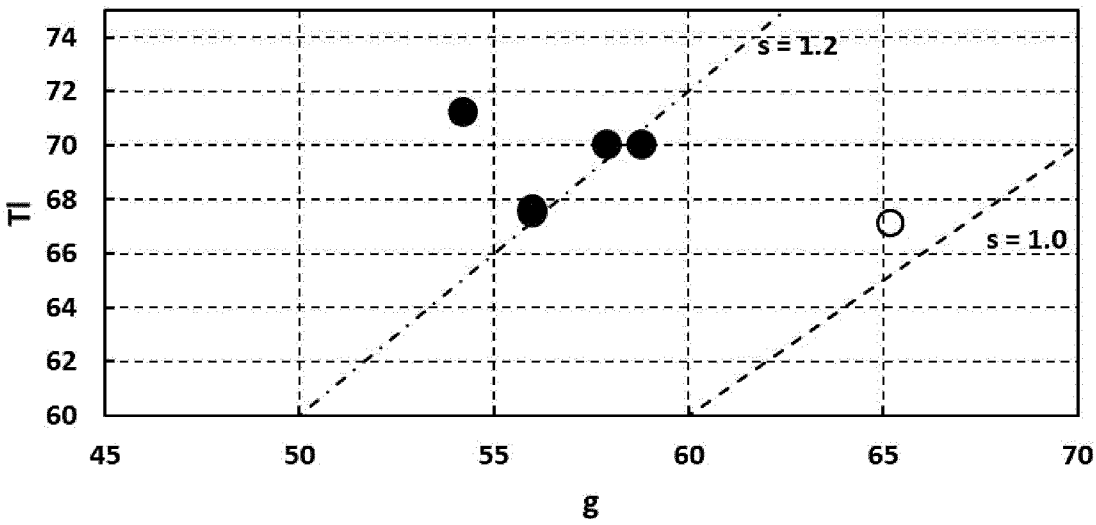
[Fig. 7]

Fig. 7



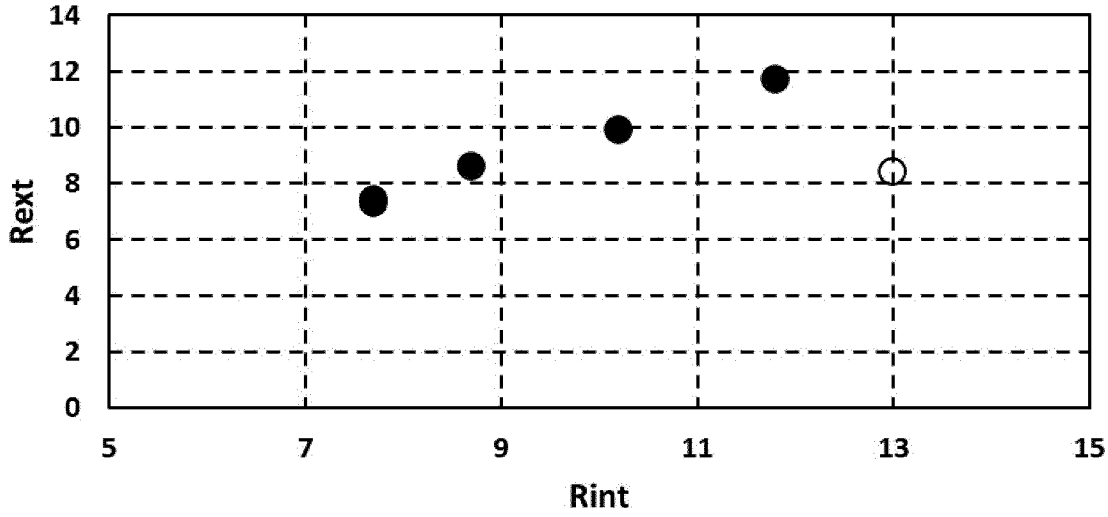
[Fig. 8]

Fig. 8



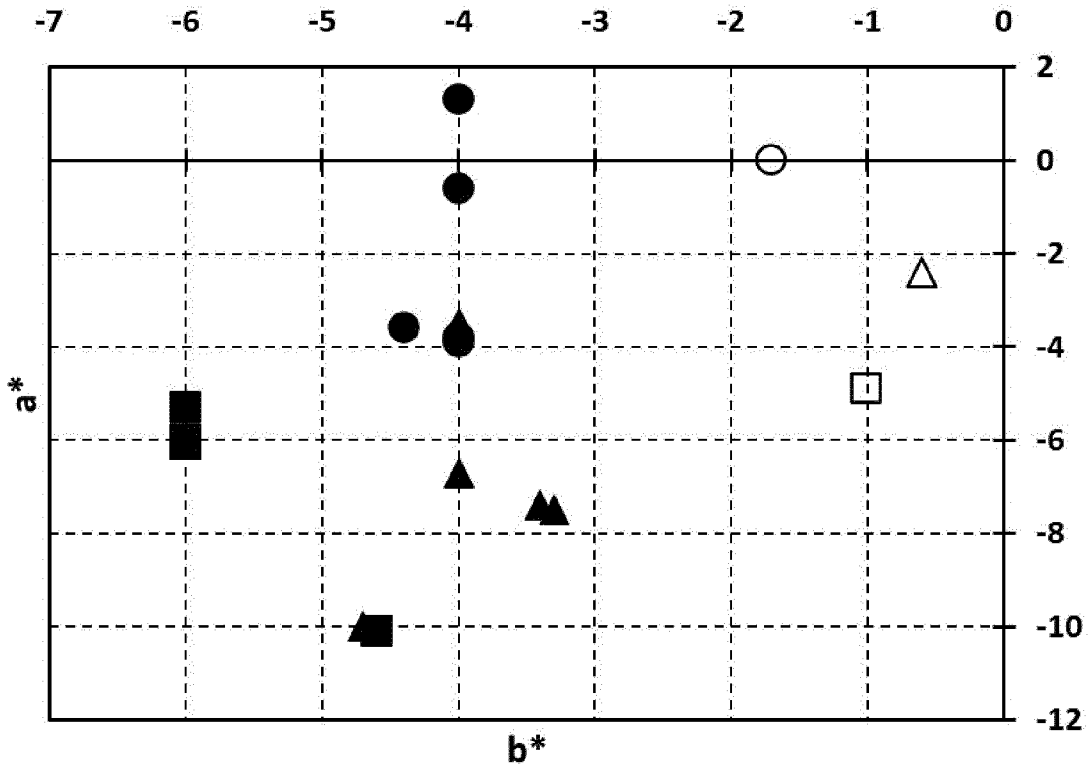
[Fig. 9]

Fig. 9



[Fig. 10]

Fig. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2023/051828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 17/34(2006.01)i; ***B32B 7/023***(2019.01)i; ***C23C 14/35***(2006.01)i; ***C23C 14/06***(2006.01)i; ***C23C 14/08***(2006.01)i; ***B32B 17/06***(2006.01)i

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; C23C; B32B

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

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

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1013619 A1 (GLAVERBEL [BE]) 28 June 2000 (2000-06-28)	1-3,5,8,9
A	paragraphs [0001], [0003], [0045], [0065], [0066]; examples 28-43; tables 11,12	4
X	EP 0994081 A1 (GLAVERBEL [BE]) 19 April 2000 (2000-04-19)	1-3,5-9
Y	paragraphs [0001], [0018], [0020], [0022], [0024] - [0033], [0046], [0047], [0061], [0062]; examples 5-8	10-13
A		4
X	WO 2007016069 A2 (PILKINGTON NORTH AMERICA INC [US]; STRICKLER DAVID A [US] ET AL.) 08 February 2007 (2007-02-08)	1-3,5,8
Y	page 2, line 2 - page 2, line 30	10-13
A	page 4, line 15 - line 20	4
Y	JP H0812378 A (NISSAN MOTOR) 16 January 1996 (1996-01-16) cited in the application the whole document	10-13
Y	CN 107651860 A (SHANGHAI INST CERAMICS CAS) 02 February 2018 (2018-02-02) the whole document	10-13

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 April 2023	**02 May 2023**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**King, Ruth** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2023/051828

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2019162886 A1 (LU HORNG-HWA [TW] ET AL) 30 May 2019 (2019-05-30) paragraph [0006]	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2023/051828

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	1013619	A1	28 June 2000	AU	1977900	A	12 July 2000
				EP	1013619	A1	28 June 2000
				EP	1140717	A1	10 October 2001
				ID	30153	A	08 November 2001
				US	7005182	B1	28 February 2006
				WO	0037373	A1	29 June 2000
EP	0994081	A1	19 April 2000	AT	247078	T	15 August 2003
				CA	2285160	A1	13 April 2000
				DE	69910322	T2	12 August 2004
				EP	0994081	A1	19 April 2000
				ES	2205665	T3	01 May 2004
				HU	9903519	A2	28 January 2002
				ID	23640	A	04 May 2000
				JP	2000119045	A	25 April 2000
				RU	2233812	C2	10 August 2004
				TR	199902539	A2	22 May 2000
				US	6416890	B1	09 July 2002
WO	2007016069	A2	08 February 2007	AT	446943	T	15 November 2009
				CN	101233087	A	30 July 2008
				EP	1907332	A2	09 April 2008
				ES	2333471	T3	22 February 2010
				JP	4890548	B2	07 March 2012
				JP	2009502479	A	29 January 2009
				PL	1907332	T3	30 June 2010
				US	RE43388	E	15 May 2012
				US	2009197096	A1	06 August 2009
				WO	2007016069	A2	08 February 2007
JP	H0812378	A	16 January 1996	NONE			
CN	107651860	A	02 February 2018	NONE			
US	2019162886	A1	30 May 2019	JP	3218295	U	04 October 2018
				TW	M556666	U	11 March 2018
				US	2019162886	A1	30 May 2019

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2023/051828

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C03C17/34 B32B7/023 C23C14/35 C23C14/06 C23C14/08
B32B17/06

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 C23C B32B

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

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

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 013 619 A1 (GLAVERBEL [BE]) 28 juin 2000 (2000-06-28)	1-3,5,8, 9
A	alinéas [0001], [0003], [0045], [0065], [0066]; exemples 28-43; tableaux 11,12	4

X	EP 0 994 081 A1 (GLAVERBEL [BE]) 19 avril 2000 (2000-04-19)	1-3,5-9
Y	alinéas [0001], [0018], [0020], [0022],	10-13
A	[0024] - [0033], [0046], [0047], [0061], [0062]; exemples 5-8	4

X	WO 2007/016069 A2 (PILKINGTON NORTH AMERICA INC [US]; STRICKLER DAVID A [US] ET AL.) 8 février 2007 (2007-02-08)	1-3,5,8
Y	page 2, ligne 2 - page 2, ligne 30	10-13
A	page 4, ligne 15 - ligne 20	4

	-/--	

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

[X] 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
20 avril 2023	02/05/2023

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	King, Ruth

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2023/051828

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JP H08 12378 A (NISSAN MOTOR) 16 janvier 1996 (1996-01-16) cité dans la demande le document en entier	10-13
Y	CN 107 651 860 A (SHANGHAI INST CERAMICS CAS) 2 février 2018 (2018-02-02) le document en entier	10-13
A	US 2019/162886 A1 (LU HORNG-HWA [TW] ET AL) 30 mai 2019 (2019-05-30) alinéa [0006]	1-13

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2023/051828

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1013619 A1	28-06-2000	AU 1977900 A	12-07-2000
		EP 1013619 A1	28-06-2000
		EP 1140717 A1	10-10-2001
		ID 30153 A	08-11-2001
		US 7005182 B1	28-02-2006
		WO 0037373 A1	29-06-2000
EP 0994081 A1	19-04-2000	AT 247078 T	15-08-2003
		CA 2285160 A1	13-04-2000
		DE 69910322 T2	12-08-2004
		EP 0994081 A1	19-04-2000
		ES 2205665 T3	01-05-2004
		HU 9903519 A2	28-01-2002
		ID 23640 A	04-05-2000
		JP 2000119045 A	25-04-2000
		RU 2233812 C2	10-08-2004
		TR 199902539 A2	22-05-2000
		US 6416890 B1	09-07-2002
WO 2007016069 A2	08-02-2007	AT 446943 T	15-11-2009
		CN 101233087 A	30-07-2008
		EP 1907332 A2	09-04-2008
		ES 2333471 T3	22-02-2010
		JP 4890548 B2	07-03-2012
		JP 2009502479 A	29-01-2009
		PL 1907332 T3	30-06-2010
		US RE43388 E	15-05-2012
		US 2009197096 A1	06-08-2009
		WO 2007016069 A2	08-02-2007
JP H0812378 A	16-01-1996	AUCUN	
CN 107651860 A	02-02-2018	AUCUN	
US 2019162886 A1	30-05-2019	JP 3218295 U	04-10-2018
		TW M556666 U	11-03-2018
		US 2019162886 A1	30-05-2019