



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2012/11/14  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2013/05/23  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2020/01/07  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2014/04/30  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2012/052622  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2013/072623  
(30) Priorité/Priority: 2011/11/16 (FR1160418)

(51) Cl.Int./Int.Cl. C03C 17/34 (2006.01),  
C23C 16/40 (2006.01)

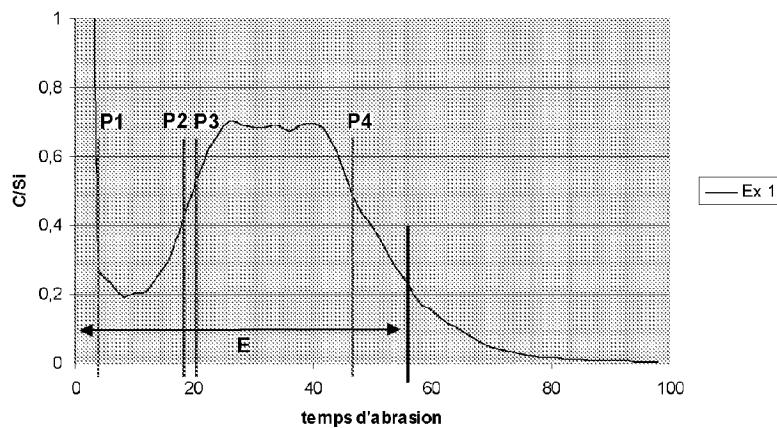
(72) Inventeurs/Inventors:  
THOUMAZET, CLAIRE, FR;  
MELCHER, MARTIN, DE;  
HUIGNARD, ARNAUD, FR;  
LANTE, RAPHAEL, DE

(73) Propriétaire/Owner:  
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE, FR

(74) Agent: LAVERY, DE BILLY, LLP

(54) Titre : COUCHE BARRIERE AUX METAUX ALCALINS A BASE DE SIOC

(54) Title: BARRIER LAYER TO SIOC ALKALI METALS



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne un vitrage comportant un substrat en verre transparent contenant des ions d'au moins un métal alcalin, et une couche transparente en oxycarbure de silicium ( $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ) d'une épaisseur totale  $E$  avec (a) une zone profonde riche en carbone, s'étendant d'une profondeur  $P_3$  à une profondeur  $P_4$ , où le rapport atomique C/Si est supérieur ou égal à 0,5, et (b) une zone superficielle pauvre en carbone, s'étendant d'une profondeur  $P_1$ , à une profondeur  $P_2$ , où le rapport atomique C/Si est inférieur ou égal à 0,4, avec  $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ , et  $(P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E$  la distance entre  $P_1$  et  $P_2$  représentant de 10 à 70 % de l'épaisseur totale  $E$  de la couche d'oxycarbure de silicium et la distance entre  $P_3$  et  $P_4$  représentant de 10 à 70 % de l'épaisseur totale  $E$  de la couche d'oxycarbure de silicium.

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international

WIPO | PCT



## (10) Numéro de publication internationale

WO 2013/072623 A1

(43) Date de la publication internationale  
23 mai 2013 (23.05.2013)(51) Classification internationale des brevets :  
C03C 17/34 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2012/052622(22) Date de dépôt international :  
14 novembre 2012 (14.11.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1160418 16 novembre 2011 (16.11.2011) FR(71) Déposant : SAINT-GOBAIN RECHERCHE [FR/FR];  
18 Avenue d'Alsace, F-93300 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs : THOUMAZET, Claire; 25 rue de Cléry, F-75002 Paris (FR). MELCHER, Martin; Auf der Pief 16, 52134 Herzogenrath (DE). HUIGNARD, Arnaud; 10 rue Philippe Auguste, F-60200 Compigne (FR). LANTE, Raphaël; Brabantstr. 10-18, 50134 Herzogenrath (DE).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Publiée :

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

(54) Title : BARRIER LAYER TO SIOC ALKALI METALS

(54) Titre : COUCHE BARRIERE AUX METAUX ALCALINS A BASE DE SIOC

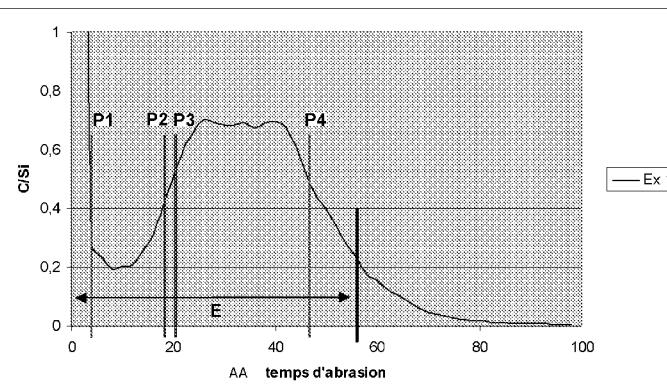


Figure 1

AA abrasion time.

(57) **Abstract** : The invention relates to a glazing comprising a transparent glass substrate containing ions of at least one alkali metal, and a transparent layer of silicon oxycarbide ( $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ) having total thickness E with (a) a carbon-rich deep area extending from depth  $P_3$  to depth  $P_4$ , where the C:Si atomic ratio is greater than or equal to 0.5, and (b) a superficial area having a low carbon content, extending from depth  $P_1$  to depth  $P_2$ , where the C:Si atomic ratio is lesser than or equal to 0.4, with  $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ , and  $(P_2-P_1) + (P_4-P_3) < E$  the distance between  $P_1$  and  $P_2$  representing between 10 and 70% of total thickness E of the silicon oxycarbide layer and the distance between  $P_3$  and  $P_4$  representing between 10 and 70% of total thickness E of the silicon oxycarbide layer.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2013/072623 A1



---

L'invention concerne un vitrage comportant un substrat en verre transparent contenant des ions d'au moins un métal alcalin, et une couche transparente en oxycarbure de silicium ( $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ) d'une épaisseur totale E avec (a) une zone profonde riche en carbone, s'étendant d'une profondeur  $P_3$  à une profondeur  $P_4$ , où le rapport atomique C/Si est supérieur ou égal à 0,5, et (b) une zone superficielle pauvre en carbone, s'étendant d'une profondeur  $P_1$ , à une profondeur  $P_2$ , où le rapport atomique C/Si est inférieur ou égal à 0,4, avec  $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ , et  $(P_2-P_1) + (P_4-P_3) < E$  la distance entre  $P_1$  et  $P_2$  représentant de 10 à 70 % de l'épaisseur totale E de la couche d'oxycarbure de silicium et la distance entre  $P_3$  et  $P_4$  représentant de 10 à 70 % de l'épaisseur totale E de la couche d'oxycarbure de silicium.

## COUCHE BARRIERE AUX METAUX ALCALINS A BASE DE SiOC

La présente invention concerne une couche mince transparente à base d'oxycarbure de silicium formant une barrière à la diffusion d'ions alcalins. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une telle couche sur un substrat en verre minéral.

Il est connu que la diffusion d'ions alcalins, en particulier d'ions sodium, depuis des substrats en verre (verre borosilicaté, verre sodo-calcique) vers et dans des couches minces fonctionnelles telles que des 10 couches photocatalytiques à base de  $TiO_2$ , des couches d'oxydes conducteurs transparents (TCO) ou des couches organiques hydrophobes, détériore les propriétés intéressantes inhérentes à ces couches fonctionnelles.

Il est également connu d'interposer entre le substrat en verre minéral 15 riche en ions alcalins et ladite couche fonctionnelle à protéger une couche mince d'un oxyde minéral en tant que barrière contre la diffusion des ions alcalins. On peut citer à titre d'exemples de tels oxydes la silice, l'alumine, la zircone, l'oxyde de zinc/étain, l'oxyde de titane et l'oxycarbure de silicium (SiOC). Les propriétés barrière aux ions alcalins de couches en oxycarbure 20 de silicium sont mentionnées par exemple dans les demandes EP 1708812, EP 1686595 et US 2003/162033.

A la connaissance de la Demandereuse il n'existe à l'heure actuelle 25 aucune étude concernant l'influence de la teneur en carbone de couches de SiOC sur le pouvoir de blocage ou de capture des ions alcalins. Dans le cadre de ses études visant à optimiser des sous-couches en oxycarbure de silicium en vue de leur fonctionnalisation ultérieure par des agents hydrophobes, la Demandereuse a constaté que les couches d'oxycarbure de silicium les plus riches en carbone présentaient les meilleures propriétés de barrière aux ions alcalins et étaient également d'excellentes couches 30 d'accrochage pour les agents fonctionnels hydrophobes.

L'augmentation de la teneur en carbone des couches minces en oxycarbure de silicium se traduisait toutefois par l'apparition indésirable

d'une coloration jaune des vitrages. Une telle coloration est gênante d'un point de vue esthétique en particulier dans le domaine des vitrages automobiles et des vitrages pour l'habitat. Elle est encore plus difficilement acceptable dans le domaine des cellules photovoltaïques où elle réduit de façon significative le rendement énergétique en filtrant les composantes bleue et verte de la lumière visible.

#### **BREVE DESCRIPTION DES FIGURES**

Figure 1 montre le rapport C/Si en fonction du temps d'abrasion d'un échantillon selon l'invention.

Figure 2 montre la variation de la teneur en silice ( $\text{SiO}_2$ ) de l'échantillon de la Figure 1.

Figure 3 montre le spectre SIMS d'un exemple comparatif.

La présente invention est basée sur la découverte qu'il était possible de réduire de façon significative la teinte jaune de couches minces en oxycarbure de sodium riches en carbone en déposant directement sur ces couches, soit une couche mince de silice ( $\text{SiO}_2$ ) essentiellement exempte de carbone soit une couche d'oxycarbure de sodium significativement plus pauvre en carbone que la couche sous-jacente.

La présente invention concerne donc un substrat en verre contenant des ions de métaux alcalins, et qui est pourvu d'une première couche mince transparente d'oxycarbure de silicium riche en carbone et d'une deuxième couche mince transparente, déposée directement sur la première couche et qui est significativement moins riche en carbone que la première couche, voire essentiellement exempte de carbone.

Comme il est toutefois souvent impossible de déterminer dans le produit final la limite entre la couche de  $\text{SiOC}$  riche en carbone et la couche pauvre en carbone ou exempte de carbone, ces deux couches sont définies dans la présente demande comme une couche unique avec une zone profonde riche en carbone (correspondant à la première couche mentionnée

ci-dessus) et une zone superficielle pauvre en carbone ou exempte de carbone (correspondant à la deuxième couche mentionnée ci-dessus).

La présente invention a par conséquent pour objet un vitrage comportant un substrat en verre transparent contenant des ions d'au moins un métal alcalin, et une couche transparente en oxycarbure de silicium (SiOxCy) d'une épaisseur totale E avec

- une zone profonde riche en carbone s'étendant d'une profondeur  $P_3$  à une profondeur  $P_4$ , où le rapport atomique C/Si est supérieur ou égal à 0,5, et

- une zone superficielle pauvre en carbone s'étendant d'une profondeur  $P_1$  à une profondeur  $P_2$  où le rapport atomique C/Si est inférieur ou égal à 0,4,

avec  $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ , et  $(P_2-P_1) + (P_4-P_3) < E$

5 la distance entre  $P_1$  et  $P_2$  représentant de 10 à 70 %, de préférence de 15 à 50 % et en particulier de 25 à 40%, de l'épaisseur totale E de la couche d'oxycarbure de silicium ( $0,1 \leq (P_2-P_1)/E \leq 0,7$ ) et

10 la distance entre  $P_3$  et  $P_4$  représentant de 10 à 70 %, de préférence de 25 à 60 %, en particulier de 35 à 50 %, de l'épaisseur totale E de la couche d'oxycarbure de silicium ( $0,1 \leq (P_4-P_3)/E \leq 0,7$ ).

La somme de la distance entre  $P_1$  et  $P_2$  et de la distance entre  $P_3$  et  $P_4$  est bien entendu toujours inférieure à l'épaisseur globale E de la couche d'oxycarbure de silicium car il existe entre  $P_2$  et  $P_3$  une zone où le rapport C/Si est intermédiaire entre 0,4 et 0,5, et au-delà de  $P_4$  une zone où le rapport C/Si est inférieur à 0,5. Par ailleurs, la zone la plus superficielle, située à une profondeur inférieure à  $P_1$ , présente généralement un rapport C/Si extrêmement élevé dû à la présence de  $CO_2$  provenant de l'atmosphère ou de polluants organiques adsorbés à la surface.

La couche d'oxycarbure de silicium du vitrage de la présente invention est une couche dense, non poreuse, ayant un indice de réfraction compris entre 1,45 et 1,9.

Son épaisseur totale E est de préférence comprise entre 10 et 200 nm, plus préférentiellement entre 20 et 100 nm, et en particulier entre 40 et 70 nm.

25 Les méthodes absolues permettant de déterminer la valeur de l'épaisseur totale de la couche d'oxycarbure de silicium sont la réflectométrie à rayons X et la microscopie électronique par transmission (MET).

Sur les figures en annexe, cette épaisseur totale de la couche  $SiO_xC_y$  est systématiquement indiquée par une flèche. Sur ces figures, et en 30 particulier en vue de la détermination du rapport  $(P_2-P_1)/E$  et  $(P_4-P_3)/E$ , elle est déterminée non pas par une des méthodes absolues mentionnée ci-avant, mais par spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS,

secondary ion mass spectroscopy) qui permet d'obtenir la variation de la teneur en silice ( $\text{SiO}_2$ ) en fonction du temps d'analyse, et donc de la profondeur de l'échantillon analysé.

On définit dans la présente invention l'interface entre le substrat et la couche d'oxycarbure de silicium comme étant la profondeur où la concentration en silice est exactement intermédiaire entre celle du substrat en verre et celle au minimum local à proximité de l'interface. La détermination de cette profondeur correspondant à l'épaisseur totale  $E$  de la couche est illustrée à la figure 2 qui montre la variation de la teneur en silice ( $\text{SiO}_2$ ) de l'échantillon de la figure 1. La teneur en silice du substrat en verre minéral est égale à  $\text{SiO}_2S$ , celle correspondant au minimum local à proximité de l'interface est égale à  $\text{SiO}_2M$ . L'interface entre le substrat en verre et la couche déposée par CVD est définie comme étant située à la profondeur où la teneur en silice ( $\text{SiO}_2_{\text{intermédiaire}}$ ) est à égale distance entre  $\text{SiO}_2S$  et  $\text{SiO}_2M$ . Cette profondeur  $E$  correspondant à  $\text{SiO}_2_{\text{intermédiaire}}$  a été rapportée sur la figure 1.

La teneur en carbone de la couche d'oxycarbure de silicium est également déterminée par SIMS. Elle est exprimée dans la présente demande au moyen du rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'atomes de silicium (rapport atomique C/Si).

La figure 1 montre, à titre d'exemple, le rapport C/Si en fonction du temps d'abrasion (pendant l'analyse SIMS) d'un échantillon selon l'invention. De manière connue, le temps d'abrasion (indiqué en abscisse) est proportionnel à la profondeur analysée, le facteur de proportionnalité dépendant des conditions expérimentales et de la nature et des propriétés de l'échantillon. On observe sur cette figure que le rapport C/Si est très élevée en surface, en raison d'éventuels polluants carbonés et/ou de  $\text{CO}_2$  adsorbé provenant de l'atmosphère. Dans les couches peu profondes, entre  $P_1$  et  $P_2$ , il est relativement faible (de l'ordre de 0,2), augmente ensuite avec la profondeur pour dépasser la valeur de 0,4 à une profondeur  $P_2$ , puis la valeur de 0,5 à partir d'une profondeur  $P_3$ . Il reste supérieur à cette valeur jusqu'à une profondeur  $P_4$  et tend ensuite vers zéro lorsqu'on arrive dans le substrat en verre.

Comme déjà expliqué en introduction, la présente invention est

basée sur la découverte que la teinte jaune de couches minces en oxycarbure de silicium riches en carbone peut être atténuée, voire supprimée, par le dépôt d'une mince couche de silice ou d'oxycarbure de silicium pauvre en carbone.

5 Dans la présente demande cette teinte jaune est quantifiée de façon connue à l'aide du système colorimétrique CIE  $L^*a^*b^*$  (ci-après CIELab) à partir de mesures faites sur le vitrage, après dépôt des couches. Le système CIELab définit un espace colorimétrique en forme de sphère avec un axe  $L^*$  caractérisant la clarté, un axe  $a^*$  rouge/vert et un axe  $b^*$  bleu/jaune. Une valeur  $a^*$  supérieure à 0 correspond à des teintes avec une composante rouge, une valeur  $a^*$  négative à des teintes avec une composante verte, une valeur  $b^*$  positive à des teintes avec une composante jaune et une valeur  $b^*$  négative à des teintes avec une composante bleue.

10

15 De manière générale, on recherchera à obtenir des couches de teinte grise ou incolore, présentant des valeurs  $a^*$  et  $b^*$  faibles, c'est-à-dire proches de zéro.

20 Les vitrages de la présente invention ont de préférence une valeur  $b^*$  (CIELab, illuminant D65) comprise entre -2 et +3, en particulier entre -1,5 et +2,0 ; et une valeur  $a^*$  (CIELab, illuminant D65) comprise entre -2 et +2, en particulier entre -1,5 et +1,5. Ces valeurs s'entendent pour des vitrages 25 avec des couches déposées sur un substrat transparent incolore en verre *float* clair commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la dénomination commerciale SGG Planilux®.

La présente invention a également pour objet un procédé de 25 fabrication des vitrages décrits ci-dessus.

Ce procédé comprend essentiellement les deux étapes successives suivantes :

(a) une première étape de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) 30 d'une couche d'oxycarbure de silicium riche en carbone, sur au moins une partie de la surface d'un substrat en verre minéral par mise en contact de ladite surface, avec un flux de gaz contenant de l'éthylène ( $C_2H_4$ ), du silane ( $SiH_4$ ), du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et de l'azote ( $N_2$ ), à une température comprise entre 600 °C et 680 °C, le rapport volumique d'éthylène/silane ( $C_2H_4/SiH_4$ ) au cours de l'étape (a) étant inférieur ou égal à 3,3,

5 (b1) une deuxième étape de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) d'une couche d'oxycarbure de silicium pauvre en carbone sur la couche riche en carbone obtenue à l'étape (a), avec un flux de gaz contenant de l'éthylène ( $C_2H_4$ ), du silane ( $SiH_4$ ), du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et de l'azote ( $N_2$ ), à une température comprise entre 600 °C et 680 °C, le rapport volumique d'éthylène/silane ( $C_2H_4/SiH_4$ ) au cours de l'étape (b1) étant supérieur à 3,4, ou

10 (b2) une deuxième étape de dépôt d'une couche de silice ( $SiO_2$ ) par CVD, PECVD ou pulvérisation cathodique magnétron, sur la couche riche en carbone obtenue à l'étape (a).

15 La première étape (étape (a)) est de préférence mise en œuvre sur du verre *float* à l'intérieur du four sur bain d'étain ou immédiatement après la sortie du four. Un mode de réalisation particulièrement avantageux consiste à effectuer le dépôt par CVD à l'intérieur du four, où il est relativement facile de créer une atmosphère confinée indispensable à un contrôle satisfaisant de la composition chimique du mélange réactif et de la couche déposée.

Les températures de dépôt indiquées ci-dessus sont les températures du bain d'étain mesurées à proximité immédiate (moins de 20 cm) de la buse par laquelle arrivent les réactifs gazeux.

20 Lorsque les deux couches (étape (a) et (b1) sont déposées par CVD, deux buses sont disposées parallèlement l'une à l'autre, à une distance généralement comprise entre 2 et 5 m, celle en amont dans la direction de défilement du ruban formant la couche/zone la plus profonde et celle en aval formant la couche/zone la moins profonde.

25 Chacune des buses couvre de préférence toute la largeur du ruban de verre.

Il est important de noter que, bien que le procédé comporte deux étapes de formation d'une couche d'oxycarbure de silicium, ces « couches » sont impossibles à distinguer l'une de l'autre dans le produit final où elles 30 correspondent à des zones riches et pauvres en carbone de l'unique couche d'oxycarbure de silicium.

Le dépôt de couches minces d'oxycarbure de silicium par CVD est connu et l'homme du métier saura ajuster les débits des gaz réactifs en fonction de la vitesse de défilement du verre, des températures du four, et

de l'épaisseur des couches qu'il souhaite obtenir. Dans la présente invention, les conditions expérimentales de l'étape (a) et éventuellement (b1) sont ajustées de préférence de manière à ce que l'épaisseur de la couche de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  déposée soit, après l'étape (b1) comprise entre 10 et 200 5 nm, en particulier entre 20 et 100 nm et de manière particulièrement préférée entre 40 et 70 nm. Ces fourchettes d'épaisseur totale sont également préférées lorsqu'on dépose au dessous de la zone  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  riche en carbone une couche de silice par une méthode autre que le CVD.

Le rapport volumique éthylène/silane ( $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$ ) au cours de 10 l'étape (a) est de préférence compris entre 1 et 3,3 en particulier entre 1,5 et 3,3. Le rapport du gaz oxydant ( $\text{CO}_2$ ) au silane ( $\text{SiH}_4$ ) est généralement compris entre 1 et 50, de préférence entre 1,5 et 10 et en particulier entre 2 et 6.

15 Pour le dépôt de la couche d'oxycarbure de silicium pauvre en carbone (étape (b1)) le rapport volumique éthylène/silane ( $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$ ) est de préférence compris entre 3,5 et 6, en particulier entre 3,7 et 5,5.

La CVD de la couche de silice (étape (b2)) se fait classiquement en utilisant du tétraéthoxysilane comme précurseur.

20 Le procédé de fabrication des vitrages de la présente invention, comporte, de préférence, en outre après l'étape (b1) ou (b2) une troisième étape (étape (c)) de recuit et/ou mise en forme du substrat portant la couche d'oxycarbure de silicium. Au cours de cette étape (c) le substrat est porté à une température comprise entre 580 °C et 700 °C, de préférence entre 600 °C et 680 °C.

25

### **Exemples**

On prépare un vitrage selon l'invention par CVD ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) avec deux buses CVD parallèles d'une largeur de 3,3 m chacune, sur un substrat en verre *float* clair (Planilux®) respectivement à une température de 30 648 °C et 638 °C (température du bain d'étain à proximité immédiate de la buse) ; la largeur du ruban est de 3,6 m, son épaisseur de 2,5 mm et sa vitesse de défilement de 15 m/min. Les deux buses sont à l'intérieur du four de fabrication du verre, à une distance de 3 m l'une de l'autre.

La première buse en amont délivre le mélange de gaz réactifs suivant :

$\text{SiH}_4$  : 14 nL/min,  $\text{CO}_2$  : 30 nL/min,  $\text{C}_2\text{H}_4$  : 39 nL/min (dans diluant  $\text{N}_2$ )  
(rapport volumique  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4 = 2,79$ )

5 La deuxième buse, en aval de la première, délivre le mélange de gaz réactifs suivant :

$\text{SiH}_4$  : 14 nL/min,  $\text{CO}_2$  : 30 nL/min,  $\text{C}_2\text{H}_4$  : 52 nL/min (dans diluant  $\text{N}_2$ )  
(rapport volumique  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4 = 3,71$ )

10 On fabrique dans les mêmes conditions expérimentales un vitrage comparatif. Cet exemple comparatif se distingue simplement de l'exemple selon l'invention par le fait que la deuxième buse délivre un mélange de gaz identique à celui de la deuxième buse, à savoir le mélange suivant :

$\text{SiH}_4$  : 14 nL/min,  $\text{CO}_2$  : 30 nL/min,  $\text{C}_2\text{H}_4$  : 39 nL/min (dans diluant  $\text{N}_2$ )  
15 (rapport volumique  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4 = 2,79$ ).

L'ensemble des vitrages sont soumis à une étape de recuit à une température de 640 °C pendant 8 minutes.

20 La figure 1 montre le spectre SIMS du vitrage selon l'invention où le rapport  $(\text{P}_2-\text{P}_1)/\text{E}$  est égal à environ 29 % et le rapport  $(\text{P}_4-\text{P}_3)/\text{E}$  égal à environ 46 %.

25 La figure 3 montre le spectre SIMS de l'exemple comparatif. La couche d'oxycarbure de silicium de cet échantillon présente une teneur élevée en carbone ( $\text{C}/\text{Si} > 0,4$ ) à la fois dans la zone superficielle et dans la zone plus profonde. Il est impossible de déterminer les valeurs de  $\text{P}_1$ ,  $\text{P}_2$  et  $\text{P}_3$ .

30 Le tableau 1 présente les valeurs des paramètres  $a^*$  et  $b^*$  (CIELab) des vitrages obtenus selon l'exemple et l'exemple comparatif.

On peut constater que l'échantillon de l'exemple comparatif dépourvue d'une couche superficielle exempte de carbone ou pauvre en carbone présente une teinte jaune ( $b^* = 3,52$ ) assez importante. Cette valeur est significativement réduite pour l'exemple selon l'invention ( $b^* = 1,39$ ) par

la présence de la couche pauvre en carbone de l'exemple selon l'invention.

Tableau 1

	Exemple selon l'invention	Exemple comparatif
Transmission lumineuse	82,08 %	78,57 %
a*	-0,95	-1,09
b*	<b>1,39</b>	<b>3,52</b>
Epaisseur totale déterminée par MET	60,8 nm	54 nm

## REVENDICATIONS

1. Vitrage comportant un substrat en verre transparent contenant des ions d'au moins un métal alcalin, et une couche transparente en oxycarbure de silicium ( $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ) d'une épaisseur totale E avec
  - (a) une zone profonde riche en carbone, s'étendant d'une profondeur  $P_3$  à une profondeur  $P_4$ , où le rapport atomique C/Si est supérieur ou égal à 0,5, et
  - (b) une zone superficielle pauvre en carbone, s'étendant d'une profondeur  $P_1$  à une profondeur  $P_2$ , où le rapport atomique C/Si est inférieur ou égal à 0,4,  
avec  $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ , et  $(P_2-P_1) + (P_4-P_3) < E$ ,  
la distance entre  $P_1$  et  $P_2$  représentant de 10 à 70 % de l'épaisseur totale E de la couche d'oxycarbure de silicium, et  
la distance entre  $P_3$  et  $P_4$  représentant de 10 à 70 % de l'épaisseur totale E de la couche d'oxycarbure de silicium.
2. Vitrage selon la revendication 1, dans lequel l'épaisseur totale E de la couche de  $\text{SiO}_x\text{C}$  est comprise entre 10 et 200 nm.
3. Vitrage selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la couche transparente en oxycarbure de silicium est une couche non poreuse ayant un indice de réfraction compris entre 1,45 et 1,9.
4. Vitrage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, présentant une valeur  $b^*$  (CIELab) comprise entre -2 et +3.
5. Procédé de fabrication d'un vitrage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant :
  - (a) une première étape de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) d'une couche d'oxycarbure de silicium riche en carbone, sur au moins une partie de la surface d'un substrat en verre minéral, par mise en contact de ladite surface avec un flux de gaz contenant de l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), du silane ( $\text{SiH}_4$ ), du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et de l'azote ( $\text{N}_2$ ), à une température comprise entre 600 °C et 680 °C, le rapport volumique d'éthylène/silane ( $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$ ) au cours de l'étape (a) étant inférieur ou égal à 3,3,

(b) une deuxième étape de CVD d'une couche d'oxycarbure de silicium pauvre en carbone sur la couche riche en carbone obtenue à l'étape (a), avec un flux de gaz contenant de l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), du silane (SiH<sub>4</sub>), du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et de l'azote (N<sub>2</sub>), à une température comprise entre 600 °C et 680 °C, le rapport volumique d'éthylène/silane (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>) au cours de l'étape (b) étant supérieur à 3,4.

6. Procédé selon la revendication 5, comprenant en outre au moins une de : i) une étape de recuit et ii) une étape de mise en forme, à une température comprise entre 580 °C et 700 °C.

1/2

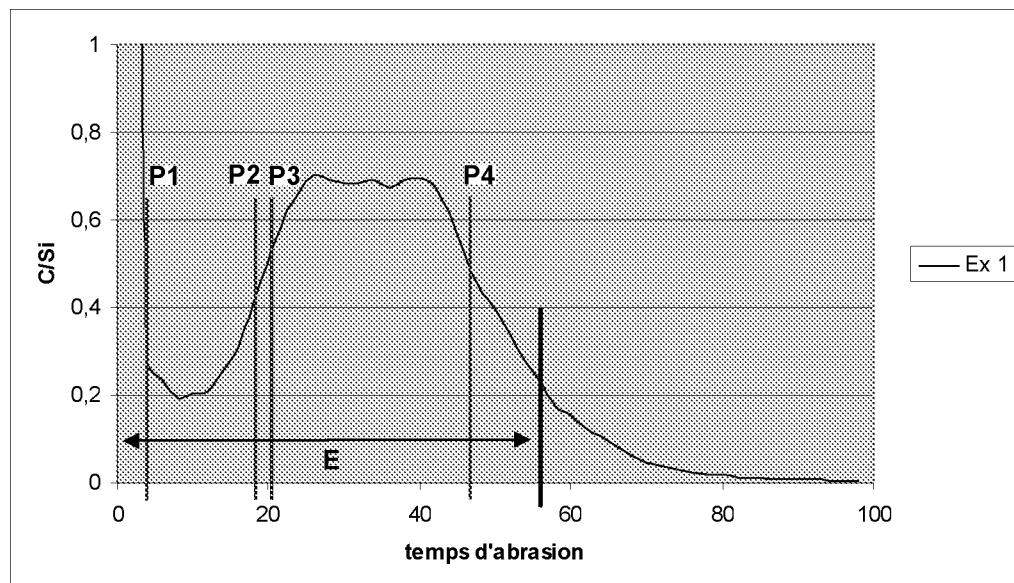


Figure 1

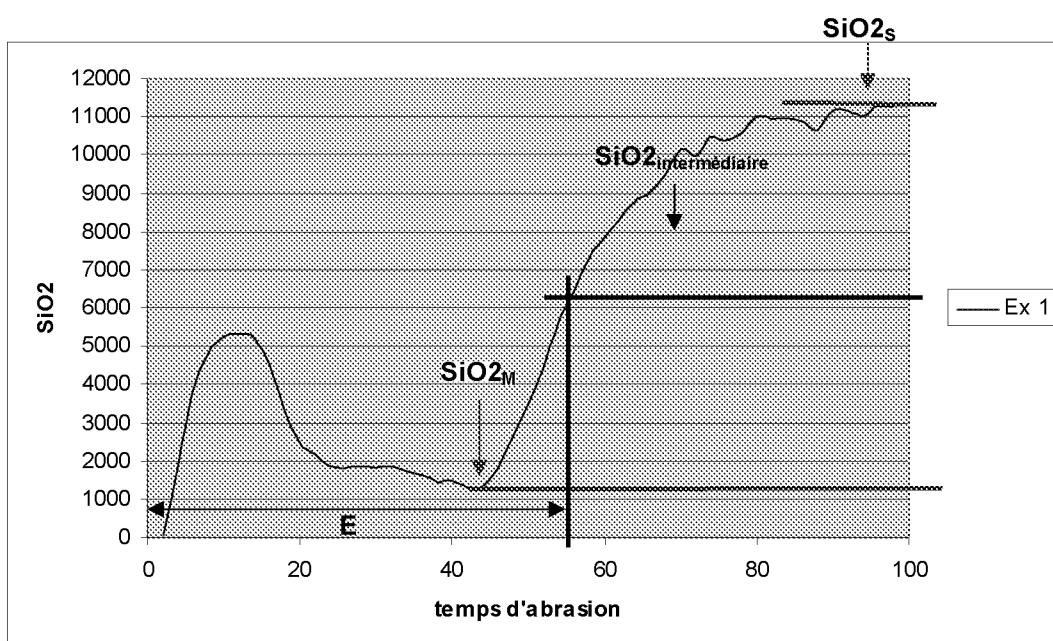


Figure 2

2/2

5

10

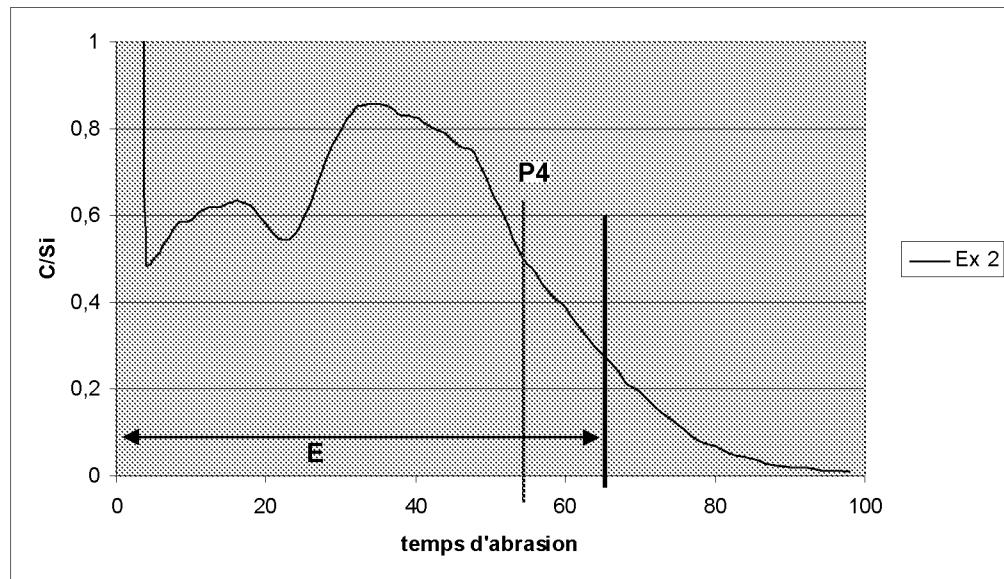


Figure 3

