

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Vitrage antisolaire à forte réflexion externe.

②② Date de dépôt : 24.11.22.

③③ Priorité :

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE*
Société par actions simplifiée — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 31.05.24 Bulletin 24/22.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 20.06.25 Bulletin 25/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : ABADIE Sacha et REYMOND Vincent.

⑦③ Titulaire(s) : *SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE*
Société par actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : *SAINT-GOBAIN RECHERCHE.*



Description

Titre de l'invention : Vitrage antisolaire à forte réflexion externe

- [0001] L'invention concerne les vitrages isolants dits de contrôle solaire, munis d'empilements de couches minces dont au moins l'une est absorbante, c'est-à-dire qu'elle agit sur le rayonnement solaire et/ou thermique essentiellement par absorption d'au moins une partie du rayonnement infrarouge proche (solaire) ou lointain (thermique). La présente invention concerne plus particulièrement les vitrages à couche(s) notamment ceux destinés principalement à l'isolation thermique des bâtiments.
- [0002] De tels vitrages munis d'empilements de couches minces agissent sur le rayonnement solaire incident par l'absorption dudit rayonnement et/ou par réflexion de ce rayonnement.
- [0003] Ils sont regroupés sous la désignation de vitrage de contrôle solaire. Ils sont commercialisés et utilisés essentiellement pour assurer une protection de l'habitation du rayonnement solaire et en éviter une surchauffe.
- [0004] Par antisolaire, on entend ainsi au sens de la présente invention la faculté du vitrage de limiter le flux énergétique, en particulier le rayonnement Infrarouge solaire (IRS) le traversant depuis l'extérieur vers l'intérieur de l'habitation ou de l'habitable.
- [0005] Pour remplir la fonction antisolaire, de tels vitrages comprennent avantageusement au moins une couche absorbante, c'est à dire une couche absorbant une partie du rayonnement solaire et en particulier l'infrarouge solaire.
- [0006] Pour mesurer les propriétés de contrôle solaire des vitrages, on utilise dans le domaine le facteur solaire noté FS ou g.
- [0007] De manière connue le facteur solaire g est égal au rapport de l'énergie traversant le vitrage (c'est-à-dire entrant dans le local) et de l'énergie solaire incidente. Plus particulièrement, il correspond à la somme du flux transmis directement à travers le vitrage et du flux absorbé par le vitrage (en y incluant les empilements de couches éventuellement présents à l'une de ses surfaces) et réémis vers l'intérieur (le local). On recherche à l'heure actuelle des vitrages présentant un facteur g le plus faible possible et au plus égal à 50% (0,5).
- [0008] Un autre facteur important pris en compte est la transmission lumineuse T_L qui décrit le pourcentage de lumière visible (comprise entre 380 et 780 nm) qui traverse le vitrage. Les valeurs de T_L peuvent cependant varier fortement d'un vitrage antisolaire à un autre en fonction du niveau d'ensoleillement du pays concerné mais aussi des desideratas des architectes et autres maîtres d'œuvre. Typiquement on peut estimer que la transmission lumineuse requise peut varier entre 20 et 80%, selon les demandes.
- [0009] Les empilements les plus performants commercialisés à l'heure actuelle pour arriver

à de telles performances incorporent au moins une couche métallique du type argent fonctionnant essentiellement sur le mode de la réflexion d'une majeure partie du rayonnement IR (infrarouge) incident. Ces empilements peuvent être utilisés principalement en tant que vitrages du type bas émissifs (ou low-e en anglais) ou comme vitrage antisolaire. Ces couches sont cependant très sensibles à l'humidité et à l'oxydation. Elles sont donc exclusivement utilisées dans des doubles vitrages, en face 2 ou 3 de celui-ci, pour être protégées de l'humidité. Pour des applications dans le domaine du bâtiment ou de l'automobile, il n'est pas possible de déposer de telles couches sur des vitrages simples. Les empilements selon la présente invention ne comprennent pas de telles couches à base d'argent, ou encore à base d'or ou de platine, ou alors en quantités très négligeables, notamment sous forme d'impuretés inévitables.

[0010] On connaît également des empilements à propriétés bas émissives ou antisolaire mais basés sur des couches absorbantes en oxydes transparents conducteurs (TCO) comme les oxydes mixtes d'étain et d'indium, comme par exemple les empilements décrits dans la publication US2009320824. Cependant, pour obtenir des vitrages dont le facteur solaire est inférieur à 50%, il est nécessaire de déposer des épaisseurs de couches d'au moins 100 nm. Le dépôt de telles couches par les techniques de pulvérisation assistée par magnétron est donc long et coûteux. Avantagusement, les empilements selon la présente invention ne comprennent pas de telles couches.

[0011] D'autres empilements à fonction antisolaire ont également été divulgués dans le domaine, comprenant des couches absorbantes du type Nb métallique ou niobium nitruré NbN, tel que décrit par exemple dans la demande WO01/21540 ou encore dans la demande WO2009/112759. Au sein de telles couches à base de niobium, et notamment à base de niobium nitruré, le rayonnement solaire est cette fois majoritairement absorbé de manière non sélective par la couche absorbante, c'est-à-dire que le rayonnement IR (c'est-à-dire dont la longueur d'onde est comprise entre environ 780 nm et 2500 nm) et le rayonnement visible (dont la longueur d'onde est comprise entre environ 380 et 780 nm) sont absorbés sans distinction par la couche active. Comme indiqué dans ces publications, l'utilisation de couches à base de niobium ne permet pas d'atteindre une réflexion extérieure élevée (supérieure à 25%) pour une transmission lumineuse supérieure à 35%.

[0012] Un aspect essentiel à prendre en compte est l'esthétique extérieure du bâtiment, qui doit être fortement réfléchissante et de couleur neutre ou bleue. Selon un autre aspect de la présente invention, il s'agit de minimiser la réflexion cette fois côté intérieur du bâtiment, pour les raisons de confort décrites ci-après.

[0013] Également, un facteur essentiel réside dans le confort visuel des occupants du bâtiment ou de l'habitable équipé par le vitrage. En particulier, la vision à travers le vitrage doit être la plus nette possible et la couleur perçue doit être agréable.

- [0014] Une transmission lumineuse de l'ordre de 50% est de ce fait préférable, afin de garantir un bon éclairage de l'intérieur du bâtiment sans échauffement excessif de celui-ci.
- [0015] On distingue également, à ce titre :
- la réflexion lumineuse extérieure $R_{L_{ext}}$, c'est-à-dire la réflexion lumineuse mesurée sur la face du vitrage exposée à l'extérieur du bâtiment ou de l'habitable, et
 - la réflexion lumineuse intérieure $R_{L_{int}}$, c'est-à-dire la réflexion lumineuse mesurée sur la face du vitrage tournée vers l'intérieur.
- [0016] D'une manière générale, toutes les caractéristiques lumineuses présentées dans la présente description, en particulier, la transmission lumineuse T_L et les réflexions lumineuses R_L , ainsi que le facteur g , sont obtenues selon les principes et méthodes décrits dans la norme NF EN 410 (2011) se rapportant à la détermination des caractéristiques lumineuses et énergétiques des vitrages utilisés dans le verre pour la construction.
- [0017] Dans un vitrage selon l'invention, l'empilement dit de contrôle solaire peut être disposé sur la face du vitrage tournée vers l'intérieur du bâtiment ou de l'habitable qu'il équipe et notamment en face 2 d'un vitrage simple, les faces étant numérotées conventionnellement depuis l'extérieur vers l'intérieur.
- [0018] Autrement dit, la réflexion lumineuse intérieure $R_{L_{int}}$ est mesurée sur la face munie de l'empilement de couches (aussi appelé côté couches) alors que la réflexion lumineuse extérieure $R_{L_{ext}}$ est mesurée sur la face nue du vitrage (aussi appelée côté verre).
- [0019] Pour le bon confort des occupants du bâtiment ou de l'habitable, il est tout d'abord nécessaire que la réflexion intérieure $R_{L_{int}}$ soit minimisée, en particulier inférieure à 20%, de manière à éviter un effet « miroir » du vitrage, c'est-à-dire une image réfléchie de l'intérieur du bâtiment au détriment de la vue extérieure, notamment en vision oblique (c'est-à-dire avec un angle non nul par rapport à la normale au vitrage).
- [0020] Au sens de la présente invention, on recherche donc des vitrages dont la différence $\Delta R_L = R_{L_{ext}} - R_{L_{int}}$ est proche ou supérieure à 6%.
- [0021] Idéalement, il est recherché un effet occultant cette fois de l'intérieur du bâtiment, par des observateurs depuis l'extérieur. Une telle propriété nécessite cette fois une réflexion extérieure suffisamment élevée, par exemple de l'ordre de 30%, tout en restant pourtant sensiblement inférieure à la transmission lumineuse, par exemple d'au moins 10%.
- [0022] Cependant, avec un tel niveau de réflexion externe (côté extérieur), l'aspect colorimétrique devient critique pour l'esthétique général du bâtiment. Il est recherché en particulier que de tels vitrages présentent une coloration neutre ou légèrement bleutée.
- [0023] Pour obtenir une telle propriété, il est nécessaire que les valeurs de a^* et b^* , et en

particulier de b^* , dans le système L, a^* , b^* (typiquement sous un angle de vision de 2° et sous l'illuminant D_{65}), soit précisément ajustées. Des valeurs de a^* et b^* recherchées sont notamment inférieures à 0, comme indiqué dans la suite de la description.

- [0024] Non seulement les vitrages comprenant une seule couche absorbante à base de niobium, tels que décrit dans la demande WO01/21540, présentent une colorimétrie adaptée (a^* et b^* négatifs) mais des niveaux de réflexion extérieure trop faibles (moins de 20%). En outre, ils présentent pour la plupart une forte réflexion interne et une faible réflexion externe.
- [0025] La présente invention vise à répondre aux objectifs décrits précédemment et porte sur des articles verriers présentant la majorité et le plus souvent la totalité des critères suivants :
- une transmission lumineuse supérieure ou égale à 35%, de préférence supérieure à 40%, et par exemple inférieure à 70%, avantageusement comprise entre 40 et 65%,
 - Un facteur solaire sensiblement égal ou inférieur à la valeur de la transmission lumineuse, en pourcentage,
 - une réflexion lumineuse interne $R_{L_{int}}$ (c'est-à-dire sur la face du substrat sur laquelle l'empilement de couches est déposée) inférieure ou égale à 25%, de préférence inférieure à 20%,
 - une réflexion lumineuse $R_{L_{ext}}$ (c'est-à-dire sur la face du substrat à l'opposé de laquelle l'empilement de couches est déposée) supérieure à la $R_{L_{int}}$ et en particulier supérieure ou égale à 25%, de préférence supérieure ou égale à 30%,
 - des paramètres a^* et b^* en réflexion externe négatifs dans le système colorimétrique L, a^* , b^* et en particulier un paramètre a^*_{ext} compris entre 0 (exclu) et -3,5 et un paramètre b^*_{ext} inférieur à 0 et de préférence inférieur à -5,
 - de préférence une différence entre la réflexion extérieure et la réflexion intérieure ($\Delta R_L = R_{L_{ext}} - R_{L_{int}}$) d'au moins 6%, voire d'au moins 7% ou même d'au moins 10%.
- [0026] Selon l'invention, les paramètres L, a^* et b^* sont mesurés selon les critères CIE LAB, sous l'illuminant D65, 2° .
- [0027] Par côté empilement, comme indiqué précédemment, on entend la face du vitrage sur laquelle est déposée l'empilement. Par côté verre on entend la face du vitrage opposée à celle sur laquelle est déposée l'empilement, en principe non recouverte. Au sens de la présente invention, les termes « face extérieure » (ou « externe ») et « face intérieure » ou (« interne ») font référence à la position du vitrage lorsque celui-ci équipe le bâtiment ou le véhicule auquel il est destiné.
- [0028] En outre les articles verriers et vitrages selon l'invention présentent des propriétés de contrôle solaire conformes à celles requises dans le domaine, en particulier un facteur

solaire g proche et de préférence inférieur à 50%, voire inférieur à 45% ou même inférieur à 40% dans certaines configurations.

- [0029] Plus précisément, la présente invention se rapporte à un article verrier transparent pour vitrage antisolare, comprenant au moins un substrat de verre muni sur au moins une de ses faces d'un revêtement constitué par un empilement de couches, ledit empilement comprenant la succession de couches suivantes, à partir de la surface dudit substrat :
- une première couche comprenant un nitrure d'au moins un élément choisi parmi Si, Al, ledit nitrure comprenant éventuellement Zr, d'épaisseur physique comprise entre 1 et 25 nm, de préférence entre 5 et 20 nm,
 - [0030] - une seconde couche absorbant les infrarouges, constitué par un matériau comprenant du niobium ou par un matériau comprenant du nickel et du chrome, d'épaisseur physique comprise entre 1 et 20 nm, de préférence comprise entre 5 et 15 nm,
 - [0031] - une troisième couche dont l'épaisseur optique est comprise entre 60 et 100 nm, de préférence entre 65 et 95 nm, comprenant un nitrure d'au moins un élément choisi parmi Si, Al, ledit nitrure comprenant en outre Zr, au contact de la couche absorbant les infrarouges, d'indice de réfraction à 550 nm supérieur à 2,2 ou un ensemble de troisièmes couches dont l'épaisseur optique totale est comprise entre 60 et 100 nm, de préférence entre 65 et 95 nm, ledit ensemble comprenant ou de préférence étant constitué a) par une couche comprenant un nitrure d'au moins un élément choisi parmi Si, Al, ledit nitrure comprenant éventuellement Zr, au contact de la couche absorbant les infrarouges et b) par une couche d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm supérieur à 2,2, d'épaisseur physique supérieure ou égale à 15 nm, de préférence d'épaisseur physique supérieure ou égale à 20 nm,
 - [0032] - de préférence une couche d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm inférieur à 1,6, d'épaisseur physique comprise entre 1 et 25 nm, de préférence entre 5 et 20 nm,
 - [0033] - éventuellement une couche de protection d'un oxyde de titane, d'un oxyde de zirconium ou d'un oxyde de titane et de zirconium, d'épaisseur physique comprise entre 1 et 5 nm de préférence entre 1 et 3 nm.
 - [0034] Selon des modes de réalisations particuliers et préférés de la présente invention, qui peuvent être le cas échéant combinés entre eux :
 - L'empilement ne comprend qu'une couche absorbant les IR.
 - La succession de couches comprend ladite couche d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm inférieur à 1,6,
 - Ladite couche de nitrure d'indice de réfraction à 550 nm supérieur à 2,2 ou ladite couche d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm

supérieur à 2,2 a une épaisseur physique de préférence au moins 1,5 fois supérieure à ladite couche d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm inférieur à 1,6.

- Ladite couche d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm supérieur à 2,2, d'épaisseur physique supérieure à 15 nm et la couche d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm inférieur à 1,6 dudit ensemble de couches ont une épaisseur physique cumulée totale comprise entre 25 et 50 nm, de préférence entre 25 et 35 nm.
- Les couches comprenant un nitrure d'au moins un élément choisi parmi Si, Al, et comprenant éventuellement Zr, sont au contact de la couche absorbante.
- La première couche de l'empilement comprenant un nitrure d'au moins un élément choisi parmi Si, Al et comprenant éventuellement Zr est au contact de la surface du substrat et de préférence est au contact de la couche absorbante.
- La première couche de l'empilement comprenant un nitrure d'au moins un élément choisi parmi Si, Al et comprenant éventuellement Zr est un nitrure de silicium ou un nitrure de silicium et d'aluminium. De préférence dans les couches selon l'invention comprenant du nitrure de silicium ou du nitrure de silicium et d'aluminium, le nitrure de silicium représente de préférence au moins 50% du poids desdites couches, sur la base d'une formulation Si_3N_4 , et de préférence plus de 80 % ou même plus de 90 % poids desdites couches, sur la base de la formulation Si_3N_4 . De préférence encore, lesdites couches sont à base de nitrure de silicium, mais peuvent comprendre également un autre métal tel que l'aluminium. Par exemple, l'aluminium est utilisé de façon bien connue, dans des proportions pouvant aller jusqu'à 10% atomique voire plus, dans les cibles de silicium servant pour le dépôt par pulvérisation cathodique assisté par un champ magnétique (magnétron) des couches contenant du silicium, notamment les couches à base de nitrure de silicium.
- Le matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm supérieur à 2,2 dans ledit ensemble de couches comprend, de préférence pour plus de 80% de son poids, un oxyde d'au moins un élément choisi parmi le titane, le niobium, le zirconium ou leur mélange, en particulier comprend de l'oxyde de titane, de l'oxyde de niobium, de l'oxyde de zirconium, ou un nitrure de silicium et de zirconium ou un nitrure de silicium, d'aluminium et de zirconium.
- Le matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm inférieur à 1,6 comprend de l'oxyde de silicium ou un oxynitrure de silicium, de préférence un oxyde de silicium. De préférence ledit matériau comprend plus de 80% poids desdits oxydes, et de préférence est constitué par lesdits oxydes.
- Le matériau constituant la couche absorbante est choisi parmi un matériau

comprenant du niobium ou du nitrure de niobium, de préférence par du nitrure de niobium. De préférence ledit matériau comprend plus de 80% poids de niobium ou de nitrure de niobium, et de préférence est constitué par du niobium ou du nitrure de niobium.

- Le matériau constituant la couche absorbante est choisi parmi le niobium ou un alliage de niobium avec au moins un autre métal tel que Zr ou Ti, le niobium représentant au moins 50% des atomes métalliques présents dans ledit matériau, de préférence représentant au moins 80% des atomes métalliques présents dans ledit matériau.
- Le matériau constituant la couche absorbante comprend un nitrure de niobium ou un nitrure de niobium et d'au moins un autre métal tel que Zr ou Ti, le niobium représentant au moins 50% des atomes métalliques présents dans ledit matériau, de préférence représentant au moins 80% des atomes métalliques présents dans ledit matériau.
- Le matériau constituant la couche absorbante comprend un alliage de nickel et de chrome ou un nitrure d'un alliage de nickel et de chrome, alliage dans lequel le ratio atomique Ni/Cr varie entre 2 et 9, de préférence entre 3 et 5.
- La troisième couche comprenant un nitrure d'au moins un élément choisi parmi Si, Al, et comprenant Zr, d'indice de réfraction à 550 nm supérieur à 2,2 et un nitrure de silicium ou un nitrure de silicium et d'aluminium dans lequel le ratio Si/Zr est compris entre 1,5 et 6,0, de préférence est compris entre 2,0 et 5,5, ou même est compris entre 3,5 et 5,0.
- L'empilement est uniquement constitué par les couches décrites précédemment.
- L'empilement comprend ou est constitué par la succession des couches suivantes, chaque couche étant au contact direct de la suivante, à partir de la surface dudit substrat:

[0035] SiN/CA/SiN/TiO/ de préférence SiO/ éventuellement TiO, ZrO ou TiZrO

[0036] dans lequel SiN désigne des couches comprenant du nitrure de silicium, CA désigne la couche absorbante, en particulier une couche de nitrure de niobium ou de niobium, SiO désigne une couche comprenant de l'oxyde de silicium, TiO désigne une couche comprenant un oxyde de titane, ZrO désigne une couche comprenant un oxyde de zirconium et TiZrO désigne une couche comprenant un oxyde de titane et de zirconium.

- L'empilement comprend ou est constitué par la succession des couches suivantes, chaque couche étant au contact direct de la suivante, à partir de la surface dudit substrat:

[0037] SiN/CA/SiN/NbO/ de préférence SiO /éventuellement TiO, ZrO ou TiZrO,

[0038] dans lequel SiN désigne des couches comprenant du nitrure de silicium, CA désigne la couche absorbante, en particulier une couche de nitrure de niobium ou de niobium, SiO désigne une couche comprenant de l'oxyde de silicium, NbO désigne une couche comprenant de l'oxyde de niobium, TiO désigne une couche comprenant un oxyde de titane, ZrO désigne une couche comprenant un oxyde de zirconium et TiZrO désigne une couche comprenant un oxyde de titane et de zirconium.

- L'empilement comprend ou de préférence est constitué par la succession des couches suivantes, chaque couche étant au contact direct de la suivante et à partir de la surface dudit substrat :

[0039] SiN/CA/SiN/ SiZrN/ de préférence SiO/éventuellement TiO, ZrO ou TiZrO

[0040] dans lequel SiN désigne des couches comprenant du nitrure de silicium, CA désigne la couche absorbante, en particulier une couche de nitrure de niobium ou de niobium, SiO désigne une couche comprenant de l'oxyde de silicium, SiZrN désigne une couche comprenant un nitrure de silicium et de zirconium, TiO désigne une couche comprenant un oxyde de titane, ZrO désigne une couche comprenant un oxyde de zirconium et TiZrO désigne une couche comprenant un oxyde de titane et de zirconium.

- L'empilement comprend ou de préférence est constitué par la succession des couches suivantes, chaque couche étant au contact direct de la suivante et à partir de la surface dudit substrat :

[0041] SiN/CA/ SiZrN/ de préférence SiO/éventuellement TiO, ZrO ou TiZrO

[0042] dans lequel SiN désigne des couches comprenant du nitrure de silicium, CA désigne la couche absorbante, en particulier une couche de nitrure de niobium ou de niobium, SiO désigne une couche comprenant de l'oxyde de silicium, SiZrN désigne une couche comprenant un nitrure de silicium et de zirconium, TiO désigne une couche comprenant un oxyde de titane, ZrO désigne une couche comprenant un oxyde de zirconium et TiZrO désigne une couche comprenant un oxyde de titane et de zirconium.

- L'empilement ne comprend pas de couches à base d'Ag, Au, Pt, Cu, Ni ou d'acier inoxydable.
- L'article est trempé thermiquement et/ou bombé.
- L'article présente une transmission lumineuse supérieure ou égale à 35%, en particulier supérieure ou égale à 40%.
- L'article présente une réflexion lumineuse interne $R_{L_{int}}$ (c'est-à-dire sur la face du substrat sur laquelle l'empilement de couches est déposé) inférieure ou égale à 20%.
- L'article présente une réflexion lumineuse $R_{L_{ext}}$ (c'est-à-dire sur la face du substrat à l'opposé de laquelle l'empilement de couches est déposé) su-

- périeure ou égale à 25%, de préférence supérieure ou égale à 30%.
- L'article présente une différence entre la réflexion extérieure et la réflexion intérieure ($\Delta R_L = R_{L_{ext}} - R_{L_{int}}$) d'au moins 6%, voire d'au moins 8% ou même d'au moins 10%.
 - L'article présente en réflexion interne au moins un paramètre b^* , et de préférence des paramètres a^* et b^* , négatifs, dans le système colorimétrique L, a^* , b^* et sous l'illuminant D65 2°, en particulier un paramètre a^*_{ext} compris entre 0 (0 exclu) et -3,5 et un paramètre b^*_{ext} inférieur à 0 et de préférence inférieur à -5.
 - L'article est un vitrage antisolaire ne comprenant qu'un seul substrat de verre.
 - L'article est un vitrage multiple comprenant plusieurs substrats de verre.
 - L'article est un vitrage feuilleté comprenant un semble d'au moins deux substrats de verre liés par un feuillet thermoplastique notamment en polyvinylbutyral (PVB).
- [0043] Dans toute la description, en l'absence d'indication contraire, les épaisseurs sont des épaisseurs physiques (géométriques).
- [0044] L'épaisseur optique d'une couche est obtenue de manière conventionnelle en multipliant son épaisseur physique par l'indice de réfraction à 550 nm du matériau qui la constitue. Par exemple l'épaisseur optique d'une couche d'oxyde de silicium (d'indice de réfraction à 550 nm égal à 1,45) dont l'épaisseur physique est de 10 nm est égale à $10 \times 1,45 = 14,5$ nm.
- [0045] Par couche absorbant les infrarouges, on entend une couche constituée par un matériau absorbant au moins partiellement les infrarouges, en particulier les infrarouges issues du rayonnement solaire entre 780 nm et 3000 nm. Par le terme « absorbant les IR », on n'exclue pas au sens de la présente invention que ladite couche puisse également en réfléchir une autre portion.
- [0046] Un matériau diélectrique est par exemple un matériau dont la forme massive et dénuée d'impuretés présente une forte résistivité, notamment une résistivité supérieure à 10^{10} ohms.mètres ($\Omega.m$) à la température ambiante (25°C).
- [0047] Une couche comprenant du nitrure de silicium selon l'invention peut comprendre en outre les éléments aluminium et zirconium.
- [0048] La couche absorbante selon l'invention est sélectionnée afin d'obtenir une valeur de la transmission lumineuse du substrat relativement élevée, permettant la vision depuis l'intérieur vers l'extérieur sans gêne, tout en conservant un effet de contrôle des apports thermiques notable.
- [0049] De préférence la couche absorbante selon l'invention comprend du niobium et en particulier du nitrure de niobium.
- [0050] Dans les couches selon l'invention comprenant du nitrure de niobium, le nitrure de

niobium NbN représente de préférence au moins 50% en poids desdites couches, et de préférence plus de 80 % ou même plus de 90 % desdites couches. Dans un nitrure de niobium selon l'invention, le ratio N/Nb peut varier par exemple entre 0 et 1,2, de préférence est de l'ordre de 1, c'est-à-dire correspond sensiblement à une formulation stœchiométrique Nb_1N_1 . Selon un mode possible de la présente invention les couches comprenant du nitrure de niobium ou du niobium peuvent également comprendre un autre élément, par exemple choisi parmi le zirconium, le titane, en quantité minoritaire par rapport au niobium.

- [0051] La formulation des couches peut être obtenue classiquement par spectrométrie photo-électronique XPS, selon des techniques bien connues dans le domaine des matériaux. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, lesdites couches sont de préférence constituées essentiellement de nitrure de niobium, ou même sont constituées de nitrure de niobium, aux impuretés inévitables près.
- [0052] La couche comprenant du nitrure de niobium ou du niobium peut comprendre en outre une faible quantité d'oxygène, par exemple tel que le rapport atomique O/Nb soit inférieur à 0,2, de préférence inférieur à 0,1. Selon un mode préféré toutefois, les couches comprenant du nitrure de niobium ou du niobium ne comprennent pas d'oxygène autrement que sous forme d'impuretés inévitables.
- [0053] Dans les couches selon l'invention comprenant de l'oxyde de silicium, l'oxyde de silicium représente de préférence au moins 50% du poids desdites couches, sur la base d'une formulation SiO_2 , et de préférence plus de 80% ou même plus de 90% desdites couches, sur la base de la formulation SiO_2 . De préférence encore, lesdites couches sont constituées essentiellement d'oxyde de silicium, mais peuvent comprendre également de l'aluminium. L'aluminium est utilisé de façon bien connue, dans des proportions pouvant aller jusqu'à 10% atomique voire plus sur la base de la somme des éléments Si et Al, dans les cibles de silicium servant pour le dépôt par pulvérisation cathodique assisté par un champ magnétique (magnétron) des couches contenant du silicium, notamment les couches à base d'oxyde de silicium.
- [0054] Dans les couches selon l'invention comprenant de l'oxyde de niobium, l'oxyde de niobium représente de préférence au moins 50% du poids desdites couches, sur la base d'une formulation Nb_2O_5 , et de préférence plus de 80 % ou même plus de 90 % desdites couches, sur la base de la formulation Nb_2O_5 . De préférence encore, lesdites couches sont constituées essentiellement d'oxyde de niobium.
- [0055] Dans les couches selon l'invention comprenant de l'oxyde de titane, l'oxyde de titane représente de préférence au moins 50% du poids desdites couches, sur la base d'une formulation TiO_2 , et de préférence plus de 80 % ou même plus de 90 % desdites couches, sur la base de la formulation TiO_2 . De préférence encore, lesdites couches sont constituées essentiellement d'oxyde de titane.

- [0056] Dans les couches selon l'invention d'indice de réfraction à 550 nm supérieur à 2,2 comprenant du nitrure de silicium et de zirconium, le nitrure de silicium et de zirconium représente de préférence au moins 70% du poids desdites couches, sur la base d'une formulation $\text{Si}_x\text{Zr}_y\text{N}$, et de préférence plus de 80 % ou même plus de 90 % du poids desdites couches, sur la base de ladite formulation.
- [0057] Dans une couche comprenant du nitrure de silicium et de zirconium selon l'invention, le ratio atomique Si/Zr est compris entre 1,5 et 6,0, et de préférence est compris entre 2,0 et 5,5, ou même compris entre 2,5 et 5,0. De préférence encore, lesdites couches sont constituées essentiellement de nitrure de silicium et de zirconium, mais peuvent comprendre également de l'aluminium. L'aluminium est utilisé de façon bien connue, dans des proportions pouvant aller jusqu'à 10% atomique, sur la base de la somme des éléments Si Zr et Al, voire plus et de préférence compris entre 1 et 8% atomique, sur la base de la somme des éléments Si Zr et Al, dans les cibles de silicium servant pour le dépôt de couches par pulvérisation cathodique assisté par un champ magnétique (magnétron).
- [0058] Les revêtements selon l'invention sont de façon classique déposés par des techniques de dépôt du type pulvérisation sous vide assistée par champ magnétique d'une cathode du matériau ou d'un précurseur du matériau à déposer, souvent appelée technique de la pulvérisation magnétron dans le domaine. Une telle technique est aujourd'hui classiquement utilisée notamment lorsque le revêtement à déposer est constitué d'un empilement complexe de couches successives d'épaisseurs de quelques nanomètres ou quelques dizaines de nanomètres.
- [0059] Par les termes « sous couche » et « surcouche », il est fait référence dans la présente description à la position respective desdites couches par rapport à la couche absorbante comprenant du nitrure de niobium dans l'empilement, ledit empilement étant supporté par le substrat verrier pris comme référence.
- [0060] En particulier, la sous couche est généralement la couche au contact du substrat verrier et la surcouche est la couche la plus externe de l'empilement, tournée à l'opposé du substrat.
- [0061] Les termes « au-dessus » ou « en dessous », sauf mention contraire, s'entendent par référence à la surface du substrat sur lequel est déposé l'empilement.
- [0062] Si l'application plus particulièrement visée par l'invention est le vitrage pour le bâtiment, il est clair que d'autres applications sont envisageables, notamment dans les vitrages de véhicules (mis à part le pare-brise où l'on exige une très haute transmission lumineuse), comme les verres latéraux, le toit-auto, la lunette arrière.
- [0063] L'invention et ses avantages sont décrits avec plus de détails, ci-après, au moyen des exemples non limitatifs ci-dessous, selon l'invention et comparatifs. Dans tous les exemples et la description, les épaisseurs données sont physiques.

- [0064] Tous les substrats sont en verre clair de 6 mm d'épaisseur de type Planiclear® commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France.
- [0065] Toutes les couches sont déposées de façon connue par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (souvent appelé magnétron).
- [0066] De façon bien connue, les différentes couches successives sont déposées dans les compartiments successifs du dispositif de pulvérisation cathodique, chaque compartiment étant muni d'une cible métallique spécifique (par exemple en Si, ou Nb) choisie pour le dépôt d'une couche spécifique de l'empilement.
- [0067] Plus précisément, les couches à base de nitrure de silicium sont déposées dans un premier compartiment du dispositif à partir d'une cible de silicium métallique (dopé avec 8% en masse d'aluminium), dans une atmosphère réactive contenant de l'azote (40% Ar et 60% N₂). Les couches en nitrure de silicium, notées Si₃N₄ par commodité, contiennent donc également de l'aluminium. Ces couches sont désignées par la suite selon la formulation générale classique Si₃N₄, même si la couche déposée ne répond pas forcément à cette stœchiométrie supposée.
- [0068] Les couches à base de nitrure de silicium et de zirconium sont déposées dans un premier compartiment du dispositif à partir d'une cible de silicium et de zirconium dont le ratio Si/Zr est égal à 4,9 et comprenant en outre 8% en masse d'aluminium, dans une atmosphère réactive contenant de l'azote (40% Ar et 60% N₂). Les couches en nitrure de silicium et de zirconium, notées SiZrN par commodité, contiennent donc également de l'aluminium.
- [0069] Les couches en nitrure de niobium NbN sont obtenues par pulvérisation d'une cible en niobium métallique dans une atmosphère comprenant un mélange d'azote et d'argon, selon les conditions décrites dans la publication WO01/21540 ou encore dans publication WO2009/112759.
- [0070] Les couches d'oxyde de silicium sont obtenues au moyen d'une cible de silicium dopé aluminium identique à celle précédemment décrite selon un procédé de pulvérisation dans une atmosphère cette fois comprenant de l'oxygène et de l'argon, selon les techniques bien connues de l'homme du métier.
- [0071] Les couches d'oxyde de titane sont obtenues au moyen d'une cible d'oxyde de titane selon un procédé de pulvérisation dans une atmosphère cette fois comprenant essentiellement de l'argon et un peu d'oxygène et, selon les techniques bien connues de l'homme du métier.

Exemples 1 à 3:

- [0072] Dans les exemples 1 à 3 selon l'invention qui suivent, le substrat verrier est recouvert successivement, selon les techniques actuelles de déposition par pulvérisation cathodique assistée par magnétron, d'un empilement comprenant successivement une couche de nitrure de niobium entourée par des couches de nitrure silicium d'indice de

réfraction de 2,0, puis des couches d'oxyde de titane, d'indice de réfraction de l'ordre de 2,4 et d'oxyde de silicium, d'indice de réfraction de l'ordre de 1,45. Le nitrure de niobium est sensiblement stœchiométrique, sur la base d'une formulation Nb_1N_1 .

[0073] Un premier empilement selon l'exemple 1 est constitué par la succession des couches suivantes :

[0074] Verre/ Si_3N_4 (10 nm) / NbN (7nm) / Si_3N_4 (11 nm) / TiO_2 (21nm) / SiO_2 (8 nm)

[0075] L'épaisseur optique cumulée de l'ensemble des deux couches de Si_3N_4 et de TiO_2 est égale à 72 nm ($11 \times 2 + 21 \times 2,4$).

[0076] Un second empilement selon l'exemple 2 est constitué par la succession des couches suivantes :

[0077] Verre/ Si_3N_4 (10 nm) / NbN (7 nm) / Si_3N_4 (10 nm) / TiO_2 (25nm) / SiO_2 (10 nm)

[0078] L'épaisseur optique cumulée de l'ensemble des deux couches de Si_3N_4 et de TiO_2 est égale à 80 nm.

[0079] Un troisième empilement selon l'exemple 3 est constitué par la succession des couches suivantes :

[0080] Verre/ Si_3N_4 (10 nm) /NbN (9 nm) / Si_3N_4 (9 nm) / TiO_2 (21nm) / SiO_2 (8 nm)

[0081] L'épaisseur optique cumulée de l'ensemble des deux couches de Si_3N_4 et de TiO_2 est égale à 68 nm.

Exemple 4 :

[0082] Dans cet exemple, le substrat verrier est recouvert successivement, selon les techniques actuelles de déposition par pulvérisation cathodique assistée par magnétron décrites précédemment, d'un empilement comprenant successivement une couche de nitrure silicium d'indice de réfraction de 2,0, une couche de nitrure de niobium, d'une couche de nitrure de silicium et de zirconium obtenue à partir de la cible métallique SiZr précédemment décrite et d'indice de réfraction de l'ordre de 2,3 et d'une couche d'oxyde de silicium, d'indice de réfraction de l'ordre de 1,45. Le nitrure de niobium est sensiblement stœchiométrique, sur la base d'une formulation Nb_1N_1 .

[0083] Le quatrième empilement selon l'invention est donc constitué par la succession des couches suivantes:

[0084] Verre/ Si_3N_4 (10 nm) /NbN (7 nm) / SiZrN (30 nm) / SiO_2 (8 nm)

[0085] L'épaisseur optique de la couche de SiZrN est égale à 69 nm ($30 \times 2,3$).

[0086] Les valeurs de transmission lumineuse T_L et des réflexions lumineuses externes et internes R_{ext} et R_{int} , sont mesurées dans la gamme 380 nm à 780 nm selon les méthodes décrites dans la norme NF EN 410 (2011). Le facteur solaire est mesuré selon cette même norme, entre 300 et 2500 nm.

[0087] Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2 qui suit, en pourcentages :

[0088] [Tableaux2]

	T_L	R_{Lext}	R_{Lint}	a^*_{RLext}	b^*_{RLext}	FS (g)
Ex.1	50	30	19	-2,2	-8,0	49
Ex.2	49	34	18	-2,8	-5,7	48
Ex.3	44	31	18	-2,1	-7,9	42
Ex.4	50	30	21	-2,0	-9,3	51

[0089] Les résultats reportés dans le tableau 2 qui précède montrent que les vitrages obtenus à partir des exemples 1 à 3 selon l'invention présentent un facteur solaire inférieur à ou proche de 50% (0,5), qui garantit une bonne isolation thermique du bâtiment ou de l'habitable.

[0090] On peut voir sur la base du tableau 2 que les vitrages selon l'invention présentent tous une couleur bleue en réflexion externe.

[0091] Enfin on peut voir également que tous les vitrages selon l'invention, au contraire des exemples comparatifs, présentent non seulement une réflexion interne diminuée mais également une différence ΔR entre la réflexion extérieure et la réflexion intérieure sensiblement augmentée. Une telle propriété assure, comme indiqué précédemment, le confort visuel des occupants du bâtiment ou de l'habitable équipé par le vitrage, en vision diurne comme en vision nocturne.

Exemples 5 et 6:

[0092] Dans l'exemple 5, selon une autre réalisation de l'invention, on décrit l'empilement suivant :

[0093] Verre/ Si_3N_4 (10 nm) /Nb (4nm) / Si_3N_4 (12 nm) / TiO_2 (30nm) / SiO_2 (8 nm)

[0094] L'épaisseur optique cumulée de l'ensemble des deux couches de Si_3N_4 et de TiO_2 est égale à 96 nm.

[0095] Dans l'exemple 6, selon une autre réalisation de l'invention, on décrit l'empilement suivant :

[0096] Verre/ Si_3N_4 (20 nm) /NiCr (5 nm) / Si_3N_4 (8 nm) / TiO_2 (27nm) / SiO_2 (8 nm)

[0097] L'épaisseur optique cumulée de l'ensemble des deux couches de Si_3N_4 et de TiO_2 est égale à 81 nm.

[0098] Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3 qui suit, en pourcentages :

[0099] [Tableaux3]

	T_L	R_{Lext}	R_{Lint}	a^*_{RLext}	b^*_{RLext}	FS (g)
Ex.5	48	37	16	-3,3	-3,6	48
Ex.6	50	29	14	-2,9	-7,0	50

[0100] Les résultats reportés dans le tableau 3 qui précède montrent que les vitrages obtenus

à partir des exemples 5 et 6 selon l'invention présentent un facteur solaire inférieur à ou proche de 50% (0,5), qui garantit une bonne isolation thermique du bâtiment ou de l'habitable.

[0101] On peut voir sur la base du tableau 3 que les vitrages selon l'invention présentent tous une couleur bleue en réflexion externe.

[0102] Enfin on peut voir également que les vitrages selon les exemples 5 et 6 selon l'invention, au contraire des exemples comparatifs, présentent non seulement une réflexion interne diminuée mais également une différence ΔR entre la réflexion extérieure et la réflexion intérieure sensiblement augmentée.

Exemples selon l'art antérieur :

[0103] On peut comparer les propriétés des empilements de la demande WO 01/21540 citée précédemment.

[0104] L'exemple 4 de la demande WO01/21540 décrit une succession de couches dans l'empilement :

[0105] Verre / Si_3N_4 (10nm) / Nb (12 nm) / Si_3N_4 (17 nm)

[0106] Dans le tableau page 18 de cette publication, pour une transmission lumineuse de 32,3%, il est indiqué que la réflexion lumineuse R_{Lext} est de 14,4% et la réflexion lumineuse R_{Lint} est de 25,3%.

[0107] La valeur de la réflexion intérieure apparaît trop élevée et supérieure à celle de la réflexion extérieure, contrairement aux objectifs recherchés par la présente invention, tel que décrit précédemment.

[0108] De même, l'exemple 6 de la demande WO01/21540 décrit une succession de couches dans l'empilement :

[0109] Verre / Si_3N_4 (10nm) / NbN (10 nm) / Si_3N_4 (15 nm)

[0110] Dans le tableau page 18 de cette publication, les valeurs reportées de R_{Lext} et de R_{Lint} sont respectivement égales à 17,9% et 27,8%. De même que pour l'empilement précédent, on peut voir que la réflexion intérieure est également beaucoup plus élevée pour cette configuration et la réflexion extérieure beaucoup trop faible pour l'objectif recherché selon la présente invention.

Revendications

- [Revendication 1] Article verrier transparent pour vitrage antisolaire, comprenant au moins un substrat de verre muni sur au moins une de ses faces d'un revêtement constitué par un empilement de couches, ledit empilement comprenant la succession de couches suivantes, à partir de la surface dudit substrat :
- une couche comprenant un nitrure d'au moins un élément choisi parmi Si, Al, ledit nitrure comprenant éventuellement Zr, d'épaisseur physique comprise entre 1 et 25 nm, de préférence entre 5 et 20 nm,
 - une couche absorbant les infrarouges, constitué par un matériau comprenant du niobium ou par un matériau comprenant du nickel et du chrome, d'épaisseur physique comprise entre 1 et 20 nm, de préférence entre 5 et 15 nm,
 - une couche dont l'épaisseur optique est comprise entre 60 et 100 nm, de préférence entre 65 et 95 nm, comprenant un nitrure d'au moins un élément choisi parmi Si, Al, ledit nitrure comprenant en outre Zr, au contact de la couche absorbant les infrarouges, d'indice de réfraction à 550 nm supérieur à 2,2 ou un ensemble de couches dont l'épaisseur optique totale est comprise entre 60 et 100 nm, de préférence entre 65 et 95 nm, ledit ensemble comprenant ou étant constitué par une couche comprenant un nitrure d'au moins un élément choisi parmi Si, Al, ledit nitrure comprenant éventuellement Zr, au contact de la couche absorbant les infrarouges et par une couche d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm supérieur à 2,2, d'épaisseur physique supérieure à 15 nm, de préférence d'épaisseur physique supérieure ou égale à 20 nm,
 - de préférence une couche d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm inférieur à 1,6, d'épaisseur physique comprise entre 1 et 25 nm, de préférence entre 5 et 20 nm,
 - éventuellement une couche de protection d'un oxyde de titane, d'un oxyde de zirconium ou d'un oxyde de titane et de zirconium, d'épaisseur physique comprise entre 1 et 5 nm de préférence entre 1 et 3 nm.
- [Revendication 2] Article verrier selon la revendication 1, dans lequel l'empilement ne comprend qu'une couche absorbant les IR.
- [Revendication 3] Article verrier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la succession de couches comprend ladite couche d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm inférieur à 1,6, et dans lequel

ladite couche d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm supérieur à 2,2 a une épaisseur physique de préférence au moins 1,5 fois supérieure à ladite couche d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm inférieur à 1,6.

- [Revendication 4] Article selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm supérieur à 2,2, d'épaisseur supérieure à 15 nm et la couche d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm inférieur à 1,6 ont une épaisseur physique cumulée totale comprise entre 25 et 50 nm, de préférence entre 25 et 35 nm.
- [Revendication 5] Article selon l'une des revendications précédentes dans lequel les couches comprenant un nitrure d'au moins un élément choisi parmi Si, Al, et comprenant éventuellement Zr, sont au contact de la couche absorbante.
- [Revendication 6] Article selon l'une des revendications précédentes dans lequel le matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm supérieur à 2,2 dans ledit ensemble de couches comprend un oxyde d'au moins un élément choisi parmi le titane, le niobium, le zirconium ou leur mélange, en particulier comprend de l'oxyde de titane, de l'oxyde de niobium, de l'oxyde de zirconium, ou un nitrure de silicium et de zirconium ou un nitrure de silicium, d'aluminium et de zirconium.
- [Revendication 7] Article selon l'une des revendications précédentes dans lequel le matériau diélectrique d'indice de réfraction à 550 nm inférieur à 1,6 comprend de l'oxyde de silicium ou un oxynitrure de silicium, de préférence un oxyde de silicium.
- [Revendication 8] Article selon l'une des revendications précédentes dans lequel le matériau constituant la couche absorbante est choisi parmi un matériau comprenant, et de préférence constitué essentiellement par du niobium ou du nitrure de niobium, de préférence par du nitrure de niobium.
- [Revendication 9] Article selon l'une des revendications précédentes dans lequel le matériau constituant la couche absorbante est choisi parmi le niobium ou un alliage de niobium avec au moins un autre métal, le niobium représentant au moins 50% des atomes métalliques présents dans ledit matériau, de préférence représentant au moins 80% des atomes métalliques présents dans ledit matériau.
- [Revendication 10] Article selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le matériau constituant la couche absorbante comprend un nitrure de niobium ou un nitrure de niobium et d'au moins un autre métal, le

niobium représentant au moins 50% des atomes métalliques présents dans ledit matériau, de préférence représentant au moins 80% des atomes métalliques présents dans ledit matériau.

[Revendication 11] Article selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le matériau constituant la couche absorbante comprend un alliage de nickel et de chrome ou un nitrure d'un alliage de nickel et de chrome, dans lequel le ratio atomique Ni/Cr varie entre 2 et 9, de préférence entre 3 et 5.

[Revendication 12] Article selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'empilement est uniquement constitué par les couches décrites dans lesdites revendications.

[Revendication 13] Article selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'empilement comprend ou est constitué par la succession des couches suivantes, chaque couche étant au contact direct de la suivante, à partir de la surface dudit substrat:

SiN/CA/SiN/TiO/ de préférence SiO/ éventuellement TiO, ZrO ou TiZrO

dans lequel SiN désigne des couches comprenant du nitrure de silicium, CA désigne la couche absorbante, en particulier une couche de nitrure de niobium ou de niobium, SiO désigne une couche comprenant de l'oxyde de silicium, TiO désigne une couche comprenant un oxyde de titane, ZrO désigne une couche comprenant un oxyde de zirconium et TiZrO désigne une couche comprenant un oxyde de titane et de zirconium.

[Revendication 14] Article selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel l'empilement comprend ou est constitué par la succession des couches suivantes, chaque couche étant au contact direct de la suivante, à partir de la surface dudit substrat:

SiN/CA/SiN/NbO/ de préférence SiO /éventuellement TiO, ZrO ou TiZrO,

dans lequel SiN désigne des couches comprenant du nitrure de silicium, CA désigne la couche absorbante, en particulier une couche de nitrure de niobium ou de niobium, SiO désigne une couche comprenant de l'oxyde de silicium, NbO désigne une couche comprenant de l'oxyde de niobium, TiO désigne une couche comprenant un oxyde de titane, ZrO désigne une couche comprenant un oxyde de zirconium et TiZrO désigne une couche comprenant un oxyde de titane et de zirconium.

[Revendication 15] Article selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel l'empilement

comprend ou de préférence est constitué par la succession des couches suivantes, chaque couche étant au contact direct de la suivante et à partir de la surface dudit substrat :

SiN/CA/SiN/ SiZrN/ de préférence SiO/éventuellement TiO, ZrO ou TiZrO

dans lequel SiN désigne des couches comprenant du nitrure de silicium, CA désigne la couche absorbante, en particulier une couche de nitrure de niobium ou de niobium, SiO désigne une couche comprenant de l'oxyde de silicium, SiZrN désigne une couche comprenant un nitrure de silicium et de zirconium, TiO désigne une couche comprenant un oxyde de titane, ZrO désigne une couche comprenant un oxyde de zirconium et TiZrO désigne une couche comprenant un oxyde de titane et de zirconium.

[Revendication 16] Article selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel l'empilement comprend ou de préférence est constitué par la succession des couches suivantes, chaque couche étant au contact direct de la suivante et à partir de la surface dudit substrat :

SiN/CA/ SiZrN/ de préférence SiO/éventuellement TiO, ZrO ou TiZrO dans lequel SiN désigne des couches comprenant du nitrure de silicium, CA désigne la couche absorbante, en particulier une couche de nitrure de niobium ou de niobium, SiO désigne une couche comprenant de l'oxyde de silicium, SiZrN désigne une couche comprenant un nitrure de silicium et de zirconium, TiO désigne une couche comprenant un oxyde de titane, ZrO désigne une couche comprenant un oxyde de zirconium et TiZrO désigne une couche comprenant un oxyde de titane et de zirconium.

[Revendication 17] Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilement ne comprend pas de couches à base d'Ag, Au, Pt, Cu, Ni ou d'acier inoxydable.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

WO 2011/030049 A2 (SAINT GOBAIN [FR];
DURANDEAU ANNE [FR] ET AL.)
17 mars 2011 (2011-03-17)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

FR 3 102 984 A1 (SAINT GOBAIN [FR])
14 mai 2021 (2021-05-14)

FR 2 927 897 A1 (SAINT GOBAIN [FR])
28 août 2009 (2009-08-28)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT