

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 101 344**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **19 10825**

⑤① Int Cl⁸ : **C 03 C 17/36 (2019.12), C 23 C 30/00**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.09.19.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.04.21 Bulletin 21/13.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : AGUIAR Rosiana, ABADIE Sacha et
MANCINI Lorenzo.

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

⑦④ Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.

⑤④ Vitrage comprenant un empilement antisolaires et un revêtement protecteur comprenant de l'yttrium.

⑤⑦ Article à propriétés antisolaires comprenant un substrat en verre, un empilement de couches déposé sur ledit substrat, ledit empilement comprenant au moins une couche à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium et une couche de revêtement et de protection dudit empilement, dans lequel ladite couche de revêtement est une couche diélectrique comprenant de l'yttrium et au moins un élément choisi parmi l'azote et l'oxygène, ladite couche de revêtement comprenant au moins 30 % atomique d'yttrium, sur la base de l'ensemble des cations présents dans ladite couche.

FR 3 101 344 - A1



Description

Titre de l'invention : Vitrage comprenant un empilement antisolaire et un revêtement protecteur comprenant de l'yttrium.

[0001] La présente invention se rapporte à un article à propriétés antisolaires comprenant un empilement de couches lui conférant des propriétés anti-solaires et un revêtement protecteur pour lui assurer une résistance aux rayures et à l'usure.

[0002] L'invention concerne les vitrages isolants dits de contrôle solaire, munis d'empilements de couches minces dont au moins une couche est dite fonctionnelle, c'est-à-dire qu'elle agit sur le rayonnement solaire et/ou thermique essentiellement par réflexion et absorption du rayonnement infrarouge proche (solaire) ou lointain (thermique). L'application plus particulièrement visée par l'invention est en premier lieu le domaine du bâtiment, en tant que vitrage de contrôle solaire. Sans sortir du cadre de l'invention, le présent vitrage peut également être utilisé en tant que vitrage de véhicules, comme les verres latéraux, les toits-autos, les lunettes arrière.

[0003] On entend donc par couche «fonctionnelle» ou encore «active», au sens de la présente demande, les couches de l'empilement qui confèrent à l'empilement l'essentiel de ses propriétés d'isolation thermique. Le plus souvent les empilements de couches minces équipant le vitrage lui confèrent des propriétés sensiblement améliorées d'isolation très essentiellement, voire exclusivement, grâce aux propriétés intrinsèques desdites couches actives. Lesdites couches agissent sur le flux de rayonnement infrarouge thermique traversant ledit vitrage, par opposition aux autres couches, généralement en matériau diélectrique et ayant le plus souvent principalement pour fonction une protection chimique ou mécanique desdites couches fonctionnelles.

[0004] De tels vitrages munis d'empilements de couches minces fonctionnelles agissent sur le rayonnement solaire incident soit essentiellement par l'absorption du rayonnement incident par la ou les couches fonctionnelles, soit essentiellement par réflexion par ces mêmes couches.

[0005] 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.

[0006] Dans une autre application comme l'automobile, il est parfois recherché de limiter la quantité de chaleur entrant dans l'habitable du véhicule ou dans le bâtiment, c'est-à-dire limiter la transmission énergétique du rayonnement solaire au travers du vitrage.

[0007] Les revêtements 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 pulvérisation magnétron dans le domaine. Une telle technique est aujourd'hui classiquement utilisée notamment lorsque le revêtement à déposer est constitué d'un empilement plus complexe de couches successives d'épaisseurs de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

- [0008] Les empilements les plus performants commercialisés à l'heure actuelle pour résoudre les problèmes précédents et déposés par les techniques de pulvérisation magnétron incorporent une couche métallique à base d'argent fonctionnant essentiellement sur le mode de la réflexion d'une majeure partie du rayonnement IR (infrarouge) incident. Ces empilements sont ainsi utilisés principalement en tant que vitrages du type bas émissifs (ou low-e en anglais) pour l'isolation thermique des bâtiments. Ils peuvent également être utilisés en tant qu'antisolaire pour leur capacités à refléter la partie infrarouge du rayonnement solaire. Ces couches sont cependant très sensibles à l'humidité et sont donc exclusivement utilisées dans des doubles vitrages, en face 2 ou 3 de celui-ci, pour être protégées de l'humidité. Les empilements selon l'invention ne comprennent pas de telles couches à base d'argent, d'or, de platine ou encore de cuivre. D'une manière plus générale, les articles selon l'invention ne contiennent pas de tels métaux, ou alors en quantités très négligeables, notamment sous formes d'impuretés inévitables.
- [0009] D'autres vitrages incorporant des empilements comprenant des couches à fonction antisolaire ont également été reportées dans le domaine, basées cette fois sur des couches fonctionnelles à base de niobium, éventuellement partiellement ou totalement nitruré, tels que décrits par exemple dans les demandes WO01/21540, WO2009/112759 ou encore WO2009/150343 auxquels on se réfèrera pour plus de détails. La présente invention se rapporte à de tels empilements et articles verriers.
- [0010] Dans de tels articles, la résistance aux rayures et à l'usure est une question d'importance. Le verre sodocalcique non recouvert, par exemple, est bien connu pour ses faibles propriétés de résistance aux rayures. Les différents revêtements prévus sur les vitrages, par exemple ceux utilisés pour conférer des fonctionnalités spécifiques doivent également être protégés de la rayure et de l'usure.
- [0011] L'amélioration de la résistance aux rayures des vitrages fonctionnalisés est généralement traitée par l'application d'une couche de revêtement de protection. Cette couche protectrice, aussi appelée "overcoat", est généralement épaisse de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Elle peut être déposée sur l'empilement fonctionnel à l'aide de procédés classiques de dépôt en couche mince, tels que le procédé de pulvérisation cathodique déjà évoqué, en particulier renforcé par un champ magnétique, appelé dans ce cas procédé "magnétron".
- [0012] Les surcouches DLC (Diamond like carbon) sont par exemple déjà décrites comme

augmentant la résistance aux rayures des vitrages. Cependant, le principal inconvénient des DLC est leur instabilité thermique intrinsèque. Pour cette raison, les revêtements DLC ne conviennent pas en soi pour les applications nécessitant une exposition à des températures élevées telles que le recuit, la trempe ou encore le bombage. Des couches sacrificielles supplémentaires doivent être prévues pour protéger le revêtement DLC pendant les traitements thermiques (WO 2005/021454, WO 2019/020485), ce qui rend leur utilisation fastidieuse.

- [0013] Des couches externes à base d'oxydes de métaux de transition, telles que les couches à base d'oxyde de zirconium ou les couches à base de titane et d'oxyde de zirconium, ont également été utilisées comme couches de protection (WO 2016/097557). Ces surcouches peuvent résister aux traitements thermiques et améliorer modérément la résistance aux rayures des systèmes de vitrage, mais elles n'atteignent généralement pas les performances anti-rayures des revêtements DLC.
- [0014] Il est donc toujours nécessaire de disposer d'un revêtement protecteur capable d'améliorer la résistance aux rayures et/ou à l'usure à un niveau sensiblement équivalent ou s'approchant de celui des revêtements DLC tout en étant capable de résister aux traitements thermiques. Le demandeur a constaté que les couches diélectriques de protection à base d'un composé comprenant de l'yttrium, et en particulier à base d'oxyde d'yttrium, en plus de répondre à ces exigences, offrent également une bonne transparence, ce qui est particulièrement avantageux pour la protection d'empilement de couches de vitrage.
- [0015] En outre, il est préférable que l'ajout du revêtement protecteur n'entraîne pas de modifications sensibles des couleurs perçues en réflexion et en transmission du vitrage muni de l'empilement fonctionnel antisolaires.
- [0016] En conséquence, la présente invention concerne un article à propriétés antisolaires comprenant :
- [0017] - un substrat en verre,
- [0018] - un empilement de couches déposé sur ledit substrat, ledit empilement comprenant au moins une couche à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium et,
- [0019] - une couche de revêtement pour la protection dudit empilement,
- [0020] dans lequel ladite couche de revêtement est une couche diélectrique comprenant de l'yttrium et au moins un élément choisi parmi l'azote et l'oxygène, ladite couche de revêtement comprenant au moins 30 % atomique d'yttrium, sur la base de l'ensemble des cations présents dans ladite couche.
- [0021] Par cations, dans un modèle ionique classique, on entend les atomes autres que l'oxygène et l'azote présents dans la couche et moins électronégatifs que ces deux éléments.
- [0022] La couche de revêtement est constituée d'une couche diélectrique comprenant de

l'yttrium. Par opposition aux couches fonctionnelles également présentes dans les présents empilements, l'expression "couche diélectrique" désigne par exemple une couche qui ne présente pas un caractère métallique. Cette expression désigne notamment une couche constituée d'un matériau ayant un rapport n/k (n = indice de réfraction ; k = coefficient d'extinction) sur toute la plage visible (de 380 nm à 780 nm) qui est égal ou supérieur à 5. De tels matériaux, dans leur forme massive et dénuée d'impuretés présente ainsi une forte résistivité, notamment une résistivité supérieure à 10^{10} ohms.mètres ($\Omega.m$).

- [0023] La couche diélectrique contenant de l'yttrium peut comprendre de l'oxyde d'yttrium, du nitrure d'yttrium ou de l'oxynitrure d'yttrium, et de préférence est constituée de ces constituants. Dans une réalisation particulière, la couche diélectrique comprend plus de 50% poids d'oxyde d'yttrium sur la base de la formulation Y_2O_3 , de préférence plus de 80 % d'oxyde d'yttrium ou même plus de 90 % d'oxyde d'yttrium, sur la base de la formulation Y_2O_3 .
- [0024] La couche diélectrique de revêtement comprenant de l'yttrium et notamment celle comprenant de l'oxyde d'yttrium tel que précédemment décrit, peut comprendre un élément minoritaire, généralement dans une proportion comprise entre 1 et 50 % de l'ensemble des cations (le plus souvent des éléments métalliques) présents dans la couche, par exemple en une quantité comprise entre 2 et 10% de l'ensemble des cations présents dans la couche. Le dopant peut notamment être choisi parmi les métaux de transition et les lanthanides. Dans une réalisation particulière cependant, la couche diélectrique comprenant de l'yttrium est exempte de zirconium, c'est-à-dire qu'elle comprend une quantité négligeable de zirconium, telle que moins de 1 pourcent atomique de zirconium.
- [0025] Selon l'invention, l'oxygène et/ou l'azote représentent ensemble de préférence plus de 50% atomique des anions présents dans la couche de revêtement comprenant de l'yttrium et de préférence plus de 80%, voire plus de 90% des anions présents dans la couche de revêtement comprenant de l'yttrium. De préférence encore, ladite couche de revêtement ne comprend que des anions oxygène et/ou azote.
- [0026] La couche diélectrique à base d'oxyde d'yttrium a typiquement un indice de réfraction, mesuré à 550 nm, de 1,6 à 1,8, notamment de 1,6 à 1,7.
- [0027] Selon l'invention la ou les couche(s) à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium peut(vent) comprendre plus de 50% atomique de niobium sur la base des cations présents dans ladite couche, voire plus de 75% atomique de niobium et de préférence plus de 80%, voire plus de 90% de niobium, sur la base des cations présents dans ladite couche. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, dans la ou les couche(s) à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium ne comprend que des cations de niobium, aux impuretés inévitables près.

- [0028] Sans sortir du cadre de l'invention néanmoins, d'autres cations comme le zirconium notamment, peuvent également être présents dans de telles couches, mais dans une quantité minoritaire par rapport au niobium, par exemple entre 1 et 30 % des atomes de niobium présents dans la couche, par exemple en une quantité comprise entre 5 et 20% des atomes de niobium présents dans la couche.
- [0029] Selon l'invention la ou les couche(s) à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium sont en principe exemptes d'oxygène, qui peut néanmoins être présent sous forme d'impuretés inévitables dans la couche, notamment à la suite d'une trempe, mais dans une proportion très inférieure au niobium et à l'azote éventuellement présent. Par exemple le ratio atomique O/Nb dans les couches fonctionnelles selon l'invention est inférieur à 0,1, voire inférieur à 0,05.
- [0030] Selon d'autres modes encore de réalisations avantageux de la présente invention, qui peuvent le cas échéant être combinées entre eux :
- [0031] - La couche de revêtement comprend au moins 50 % atomique d'yttrium, sur la base de la somme des cations présents dans ladite couche.
- [0032] - La couche de revêtement est une couche diélectrique comprenant de l'oxyde d'yttrium, du nitrure d'yttrium ou de l'oxynitrure d'yttrium.
- [0033] - La couche de revêtement comprend au moins 50% poids d'oxyde d'yttrium, sur la base de la formulation Y_2O_3 .
- [0034] - La couche de revêtement comprend moins de 5% atomique de zirconium, de préférence moins de 1% atomique de zirconium et de préférence encore est une couche diélectrique exempte de zirconium.
- [0035] - La couche diélectrique comprenant de l'yttrium présente un indice de réfraction de 1,6 à 1,8.
- [0036] - La couche de revêtement a une épaisseur comprise entre 1 et 100 nm, de préférence comprise entre 1 et 20 nm et de manière très préférée comprise entre 2 et 10 nm, voire entre 3 et 8 nm.
- [0037] - La couche de revêtement comprenant de l'yttrium constitue la couche la plus externe de la succession de couches recouvrant la surface de verre.
- [0038] - La ou les couches à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium présente(nt) une épaisseur physique comprise entre 2 et 50 nm, de préférence entre 5 et 30 nm.
- [0039] - L'empilement comprend, au-dessus et en dessous de la couche ou des couches à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium, des couches à base de nitrure de silicium, présentant de préférence une épaisseur physique comprise entre 1 et 100 nm, de préférence encore entre 5 et 50 nm.
- [0040] - L'empilement fonctionnel comprend et de préférence est constitué par la succession d'au moins les couches suivantes, à partir de la surface du substrat verrier a) une sous-

couche comprenant du nitrure de silicium, de préférence d'épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm, b) une couche à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium de préférence d'épaisseur physique comprise entre 2 et 50 nm, de préférence entre 5 et 30 nm, c) une surcouche comprenant du nitrure de silicium, de préférence d'épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm. De préférence encore les sous-couche a) et surcouche c) comprenant du nitrure de silicium sont directement au contact de la couche b) à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium.

- [0041] - L'empilement comprenant au moins une couche à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium ne comprend pas de couches à base d'argent, d'or, de platine ou de cuivre.
- [0042] - Ledit article est trempé.
- [0043] L'invention porte également sur un procédé de fabrication d'un article revêtu tel que défini précédemment, ledit procédé comprenant la fourniture d'un substrat en verre, le dépôt d'un empilement de couches sur ledit substrat; ledit empilement comprenant au moins une couche à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium, et le dépôt d'une couche de revêtement au-dessus dudit empilement, dans lequel la couche de revêtement comprenant de l'yttrium et au moins un élément choisi parmi l'azote et l'oxygène, ladite couche de revêtement comprenant au moins 30 % atomique d'yttrium, sur la base des cations présents dans ladite couche.
- [0044] Le support est de préférence selon l'invention une feuille de verre. Il est de préférence transparent, incolore (c'est alors un verre clair ou extra-clair) ou coloré, par exemple bleu, vert, gris ou bronze. L'épaisseur du support varie généralement entre 0,1 mm et 19 mm, de préférence entre 0,5 et 9 mm, en particulier entre 2 et 8 mm, et même entre 4 et 6 mm. Le support peut être plat ou bombé.
- [0045] Le verre est de préférence du type silico-sodo-calcique mais il peut aussi être du type borosilicate ou alumino-borosilicate. Le substrat en verre est de préférence du type verre flotté, c'est-à-dire susceptible d'avoir été obtenu par un procédé qui consiste à verser le verre fondu sur un bain d'étain fondu (bain "float"). Le substrat de verre peut également être obtenu par laminage entre deux rouleaux, une technique qui permet notamment d'imprimer des motifs à la surface du verre. Le substrat de verre peut être en verre trempé.
- [0046] Par "verre clair", on entend un verre silico-sodo-calcique obtenu par procédé float qui, lorsqu'il n'est pas revêtu de couches, présente une transmission lumineuse de l'ordre de 90%, une réflexion lumineuse de l'ordre de 8% et une transmission énergétique de l'ordre de 87%, pour une épaisseur de 4 mm. Les transmissions et réflexions de lumière et d'énergie sont définies par la norme NF EN 410. Les verres clairs typiques sont, par exemple, vendus sous le nom SGG PlaniClear par Saint-Gobain Glass France ou sous le nom Planibel Clair par AGC Flat Glass Europe. Ces

substrats sont traditionnellement utilisés dans la fabrication de vitrages à faible émissivité.

- [0047] Dans le contexte de la présente invention, les termes "au-dessous", et "au-dessus", associés à la position de deux éléments A et B (par exemple une couche, mais aussi un revêtement ou un substrat) n'excluent pas la présence d'autres éléments entre lesdits éléments A et B. En particulier, lorsqu'ils sont liés à la position d'une couche par rapport à une autre, cela signifie que la première couche est plus proche du substrat que l'autre. Au contraire, un élément A "en contact direct" avec un élément B signifie qu'aucun autre élément n'est positionné entre ceux-ci. Il en va de même pour les expressions "directement sur" et "directement sous". Il est donc entendu que, sauf indication contraire, d'autres couches peuvent être insérées entre chacun d'eux.
- [0048] De même les termes « sous-couche » et « surcouche » font référence à la position relative d'une couche par rapport à une autre dans l'empilement, la surface du substrat de verre étant prise comme référence.
- [0049] La couche de revêtement a généralement une épaisseur comprise entre 1 et 50 nm, de préférence entre 2 et 30 nm, et préférentiellement entre 3 et 8 nm. L'empilement fonctionnel est présent entre le substrat et la couche de revêtement. Dans tous les cas, la couche de revêtement est avantageusement la couche la plus extérieure, c'est-à-dire la dernière couche en contact direct avec l'atmosphère, disposée sur le support.
- [0050] La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un article de revêtement tel que décrit ci-dessus, comprenant la fourniture d'un substrat en verre, le dépôt d'un empilement de couches sur ledit substrat ; ledit empilement comprenant au moins une couche à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium, et le dépôt d'une couche de revêtement au-dessus dudit empilement, dans lequel la couche de revêtement comprenant de l'yttrium et au moins un élément choisi parmi l'azote et l'oxygène, ladite couche de revêtement comprenant au moins 30 % atomique d'yttrium, sur la base des cations présents dans ladite couche.
- [0051] La couche de revêtement peut être déposée sur le substrat par pulvérisation cathodique, notamment par le procédé de pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (procédé "magnétron"). Toutes les couches, y compris celles de l'empilement fonctionnel et la couche du revêtement protecteur sont avantageusement déposées par pulvérisation cathodique, notamment au sein d'une même unité de dépôt.
- [0052] La couche de revêtement selon la présente invention peut résister à un traitement thermique. Le procédé de la présente invention peut donc inclure une étape de traitement thermique après le dépôt de la couche de revêtement. L'étape du traitement thermique peut être une étape de trempe pour renforcer le substrat, en particulier dans le cas d'un substrat en verre. L'étape de trempe est généralement effectuée à des tem-

pératures de 550 à 750°C pendant quelques minutes, par exemple de 3 à 30 minutes suivi d'un refroidissement rapide.

- [0053] La présente invention concerne donc également un vitrage comprenant un article revêtu tel que décrit ci-dessus. Le vitrage peut être de préférence un simple vitrage (monolithique), mais également un vitrage multiple (notamment double ou triple), c'est-à-dire constitué de plusieurs feuilles de verre créant un espace rempli de gaz, un vitrage bombé et/ou feuilleté. Le vitrage peut également être trempé et/ou renforcé. La couche de revêtement selon la présente invention est généralement positionnée sur les faces extérieures du vitrage (soit vers l'intérieur et/ou vers l'extérieur).
- [0054] La présente invention et ses avantages sont illustrés par les exemples non limitatifs suivants.
- [0055] Exemple 1 (comparatif) :
- [0056] Un premier empilement de couches de référence dont la structure est donnée dans le tableau 1 qui suit est déposé sur un substrat en verre Planiclear® par pulvérisation magnétron selon les techniques bien connues, par exemple telles que décrites dans les publications précédemment citées.
- [0057] Exemple 2 (comparatif) :
- [0058] Un second empilement de couches identique au premier est déposé sur un substrat en verre Planiclear® mais une couche de protection externe en TiZrOx de 5 nm est déposée au-dessus de l'empilement, conformément à l'enseignement de la demande WO 2016/097557.
- [0059] Exemple 3 (comparatif) :
- [0060] Un troisième empilement de couches identique au premier est déposé sur un substrat en verre Planiclear® mais une couche de protection externe en DLC de 10 nm est déposée au-dessus de l'empilement, conformément à l'enseignement de la demande WO 2005/021454.
- [0061] Exemple 4 (selon l'invention) :
- [0062] Un quatrième empilement de couches identique au premier est déposé sur un substrat en verre Planiclear® mais une couche de protection externe oxyde d'yttrium de 5 nm est déposée au-dessus de l'empilement. Cette couche est déposée par pulvérisation magnétron en utilisant une cible métallique plane en yttrium de 210 mm×90 mm avec une puissance de 500 W et sous une pression de 2 µbar dans une atmosphère présentant un rapport Ar/O₂ de 10/4, avec un débit de 28 sccm.
- [0063] Les vitrages obtenus selon les exemples 1, 2 et 4 sont ensuite trempés selon les techniques bien connus de l'art. Le vitrage selon l'exemple 3 ne peut être trempé sans la destruction de la couche protectrice de DLC.
- [0064] Le tableau 1 ci-dessous reprend les différentes constitutions et épaisseurs des couches constituant les empilements testés à partir de la surface du substrat verrier.

[0065] [Tableaux1]

Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4
Verre	Verre	Verre	Verre
Si ₃ N ₄ (30 nm)	Si ₃ N ₄ (30 nm)	Si ₃ N ₄ (30 nm)	Si ₃ N ₄ (30 nm)
NbN (25 nm)	NbN (25 nm)	NbN (25 nm)	NbN (25 nm)
Si ₃ N ₄ (10 nm)	Si ₃ N ₄ (10 nm)	Si ₃ N ₄ (10 nm)	Si ₃ N ₄ (10 nm)

[0066] La résistance à la rayure et à l'usure des empilements présents sur les vitrages des exemples 1 à 4 a été mesurée de deux façons différentes.

[0067] 1°) Essai de résistance à la rayure : une bille en acier inoxydable de 1 mm de diamètre est glissée sur la surface de l'échantillon avec une charge constante de 1N, 3N et 5N. Un seul passage est effectué sur une distance de 10 mm environ. La résistance à l'abrasion est évaluée en fonction des rayures observées au microscope optique selon les critères suivants:

- [0068] -- Des rayures profondes et des fissures;
 - Des rayures mais peu profondes et des fissures (Hertz crack);
 + Pas de rayures mais quelques fissures (Hertz crack);
 ++ Pas de rayures et pas ou peu de fissures (Hertz crack).

[0069] Dans le tableau 2 qui suit sont reportés les résultats observés :

[0070] [Tableaux2]

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4
1N	++	++	++	++
3N	-	++	++	++
5N	--	-	++	+

[0071] 2°) Essai de résistance à l'usure : une bille d'acier inoxydable de 1 mm de diamètre est glissée plusieurs fois en avant et en arrière sur la surface de l'échantillon selon les exemples 1 à 4 avec une charge constante de 10 N. 15 passages sont effectués sur une distance de 10 mm environ. Le coefficient de frottement moyen (μ) est enregistré pour chaque passage. Pour les surfaces résistantes à l'usure, le coefficient de frottement est censé être faible et constant.

[0072] Les résultats des essais de résistance à l'usure sont présentés dans le tableau 3 qui suit, ou sont reportées les valeurs du coefficient de frottement (μ) en fonction du nombre d'allers-retours (n) :

[0073]

[Tableaux3]

n	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4
2	0,45	0,20	0,15	0,10
4	0,50	0,35	0,15	0,10
8	0,60	0,45	0,15	0,10
10	0,65	0,50	0,15	0,13
15	0,65	0,55	0,15	0,20

[0074] Comme le montrent les tableaux qui précèdent, la couche d'oxyde d'yttrium présente une meilleure résistance aux rayures et à l'usure que les couches de TiZrO_x et, au contraire des couches DLC, peuvent subir un traitement de trempe, très important pour ce type de vitrage dont la couche fonctionnelle est à base de niobium. De tels vitrages sont en effet le plus souvent trempés ou à tremper.

[0075] Les paramètres de colorimétrie ont également été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre dans le système international (L, a^* , b^*) en transmission (T) et en réflexion (R_c) du côté de l'empilement. Les résultats sont reportés dans le tableau 4 qui suit :

[0076] [Tableaux4]

	Exemple 1	Exemple 4
a^*_T	-1,1	-1,4
b^*_T	-5,7	-5,4
a^*_{Rc}	1,1	1,6
b^*_{Rc}	19,6	18,4

[0077] On peut voir d'après les résultats reportés dans le tableau précédent que l'application d'une couche de protection en oxyde d'yttrium ne modifie sensiblement pas les couleurs perçues en réflexion et en transmission.

Revendications

- [Revendication 1] Article à propriétés antisolaires comprenant :
- un substrat en verre,
 - un empilement de couches déposé sur ledit substrat, ledit empilement comprenant au moins une couche à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium et
 - une couche de revêtement dudit empilement,
- dans lequel ladite couche de revêtement est une couche diélectrique comprenant de l'yttrium et au moins un élément choisi parmi l'azote et l'oxygène, ladite couche de revêtement comprenant au moins 30 % atomique d'yttrium, sur la base de l'ensemble des cations présents dans ladite couche.
- [Revendication 2] Article selon la revendication 1, dans lequel la couche de revêtement comprend au moins 50 % atomique d'yttrium, sur la base de la somme des cations présents dans ladite couche.
- [Revendication 3] Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la couche de revêtement est une couche diélectrique comprenant de l'oxyde d'yttrium, du nitrure d'yttrium ou de l'oxynitrure d'yttrium.
- [Revendication 4] Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la couche de revêtement comprend au moins 50% poids d'oxyde d'yttrium, sur la base de la formulation Y_2O_3 .
- [Revendication 5] Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la couche de revêtement comprend moins de 5% atomique de zirconium, de préférence moins de 1% atomique de zirconium et de préférence encore est une couche diélectrique exempte de zirconium.
- [Revendication 6] Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la couche de revêtement a une épaisseur comprise entre 1 et 100 nm, de préférence comprise entre 1 et 20 nm et de manière très préférée comprise entre 2 et 10 nm, voire entre 3 et 8 nm.
- [Revendication 7] Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la couche de revêtement comprenant de l'yttrium constitue la couche la plus externe de la succession de couches recouvrant la surface de verre.
- [Revendication 8] Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la ou les couches à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium présente(nt) une épaisseur physique comprise entre 2 et 50 nm, de préférence entre 5 et 30 nm.

- [Revendication 9] Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'empilement comprend, au-dessus et en dessous de la couche ou des couches à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium, des couches à base de nitrure de silicium, présentant de préférence une épaisseur physique comprise entre 1 et 100 nm, de préférence encore entre 5 et 50 nm.
- [Revendication 10] Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'empilement comprend ou est constitué par la succession d'au moins les couches suivantes, à partir de la surface du substrat verrier :
- une sous-couche comprenant du nitrure de silicium, de préférence d'épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm,
 - une couche à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium de préférence d'épaisseur physique comprise entre 2 et 50 nm, de préférence entre 5 et 30 nm,
 - une surcouche comprenant du nitrure de silicium, de préférence d'épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm.
- [Revendication 11] Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'empilement comprenant au moins une couche à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium ne comprend pas de couches à base d'argent, d'or, de platine ou de cuivre.
- [Revendication 12] Article selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel ledit article est trempé.
- [Revendication 13] Procédé de fabrication d'un article revêtu tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 12, ledit procédé comprenant la fourniture d'un substrat en verre, le dépôt d'un empilement de couches sur ledit substrat ; ledit empilement comprenant au moins une couche à base de niobium métallique ou à base de nitrure de niobium, et le dépôt d'une couche de revêtement au-dessus dudit empilement, la couche de revêtement comprenant de l'yttrium et au moins un élément choisi parmi l'azote et l'oxygène, ladite couche de revêtement comprenant au moins 30 % atomique d'yttrium, sur la base des cations présents dans ladite couche.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 872847
FR 1910825

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 2 314 451 A1 (GUARDIAN INDUSTRIES [US]) 27 avril 2011 (2011-04-27) * alinéas [0005] - [0016], [0025] - [0032], [0037], [0042] - [0048]; figure 6 *	1-13	C03C17/36 C23C30/00 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C03C
A	WO 2016/097557 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 23 juin 2016 (2016-06-23) * page 9, ligne 13 - page 10, ligne 5 *	1-13	
A	WO 2009/112759 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; GOUARDES ERIC [FR] ET AL.) 17 septembre 2009 (2009-09-17) * page 3, ligne 32 - page 7, ligne 4; exemples 3,5 *	1-13	
A	WO 2018/165136 A1 (GUARDIAN GLASS LLC [US]) 13 septembre 2018 (2018-09-13) * alinéas [0022] - [0038]; exemples 1-4 *	1-13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 juin 2020		Lecerf, Nicolas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1910825 FA 872847**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-06-2020**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2314451	A1	27-04-2011	AT 525204 T	15-10-2011
			CA 2538048 A1	28-04-2005
			CA 2677591 A1	28-04-2005
			EP 1682346 A2	26-07-2006
			EP 2314451 A1	27-04-2011
			ES 2373956 T3	10-02-2012
			PL 1682346 T3	29-02-2012
			US 2005079369 A1	14-04-2005
			US 2006172138 A1	03-08-2006
			WO 2005037723 A2	28-04-2005

WO 2016097557	A1	23-06-2016	BR 112017012191 A2	16-01-2018
			EP 3233748 A1	25-10-2017
			FR 3030494 A1	24-06-2016
			KR 20170097698 A	28-08-2017
			US 2017355639 A1	14-12-2017
			WO 2016097557 A1	23-06-2016

WO 2009112759	A2	17-09-2009	BR PI0908137 A2	11-08-2015
			CN 101959823 A	26-01-2011
			DK 2247549 T3	22-10-2012
			EA 201070989 A1	28-02-2011
			EG 27064 A	10-05-2015
			EP 2247549 A2	10-11-2010
			ES 2391370 T3	23-11-2012
			FR 2927897 A1	28-08-2009
			IL 207015 A	31-07-2016
			JP 5426577 B2	26-02-2014
			JP 2011513169 A	28-04-2011
			KR 20100121619 A	18-11-2010
			PL 2247549 T3	31-12-2012
			PT 2247549 E	25-10-2012
			US 2011027554 A1	03-02-2011
			WO 2009112759 A2	17-09-2009

WO 2018165136	A1	13-09-2018	CN 110520391 A	29-11-2019
			DE 112018000835 T5	20-02-2020
			US 2018258524 A1	13-09-2018
			WO 2018165136 A1	13-09-2018
