

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 février 2011 (24.02.2011)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/020974 A1

PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/36 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/051732
- (22) Date de dépôt international :
18 août 2010 (18.08.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0955744 21 août 2009 (21.08.2009) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18 Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
LAURENT, Stéphane [FR/FR]; 246 Boulevard Raspail, F-75014 Paris (FR). DRESE, Robert [DE/DE]; Beginenstrasse 17, 52062 Aachen (DE). BILLERT, Ulrich [DE/FR]; 20 Allée de la Forêt, F-78170 La Celle Saint-cloud (FR).
- (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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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))

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : SUBSTRATE PROVIDED WITH A MULTILAYER STRUCTURE HAVING THERMAL PROPERTIES, IN PARTICULAR FOR PRODUCING HEATED GLAZING

(54) Titre : SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES, EN PARTICULIER POUR REALISER UN VITRAGE CHAUFFANT

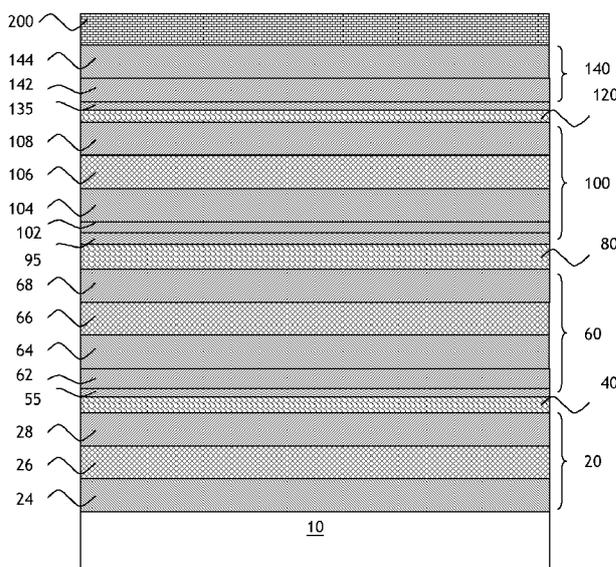


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a substrate (10), especially a transparent glass substrate, provided with a thin-film multilayer structure comprising an alternation of n metallic functional layers (40, 80, 120), especially functional layers based on silver or a metal alloy containing silver, and $(n + 1)$ antireflection coatings (20, 60, 100, 140), where n is an integer greater than or equal to 3, each antireflection coating comprising at least one antireflection layer (24, 64, 104, 144), so that each functional layer (40, 80, 120) is placed between two antireflection coatings (20, 60, 100, 140), characterized in that the thickness e_x of each functional layer (80, 120) is less than the thickness of the preceding functional layer in the direction of the substrate (10) and is such that $e_x = \alpha e_{x-1}$, where x is the rank of the functional layer starting from the substrate (10), $x-1$ is the rank of the preceding functional layer in the direction of the substrate (10), and α is a number such that $0.5 < \alpha < 1$, preferably $0.5 < \alpha < 0.95$, or even $0.6 \leq \alpha \leq 0.95$, and the thickness of the first functional metallic layer starting from the substrate is such that $10 \leq e_1 \leq 18$ (in nm), preferably $11 \leq e_1 \leq 15$ (in nm).

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2011/020974 A1

- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

L'invention se rapporte à un substrat (10), notamment substrat verrier transparent, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de « n » couches fonctionnelles (40, 80, 120) métalliques, notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de « (n + 1) » revêtements antireflet (20, 60, 100, 140), avec n nombre entier ≥ 3 , chaque revêtement antireflet comportant au moins une couche antireflet (24, 64, 104, 144), de manière à ce que chaque couche fonctionnelle (40, 80, 120) soit disposée entre deux revêtements antireflet (20, 60, 100, 140), caractérisé en ce que l'épaisseur e_x de chaque couche fonctionnelle (80, 120) est inférieure à l'épaisseur de la couche fonctionnelle précédente en direction du substrat (10) et est telle que : $e_x = \alpha e_{x-1}$, avec : * x qui est le rang de la couche fonctionnelle en partant du substrat (10), * x- 1 qui est le rang de la couche fonctionnelle précédente en direction du substrat (10) * α qui est un nombre tel que $0,5 < \alpha < 1$, et de préférence $0,5 < \alpha < 0,95$, voire $0,6 \leq \alpha \leq 0,95$ et * l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle en partant du substrat telle que : $10 \leq e_1 \leq 18$ en nm, et de préférence $11 \leq e_1 \leq 15$ en nm.

**SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES, EN
PARTICULIER POUR REALISER UN VITRAGE CHAUFFANT**

- 5 L'invention concerne un substrat transparent notamment en un matériau rigide minéral comme le verre, ledit substrat étant revêtu d'un empilement de couches minces comprenant plusieurs couches fonctionnelles pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde.
- 10 L'invention concerne plus particulièrement un substrat, notamment un substrat verrier transparent, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de « n » couches fonctionnelles métalliques, notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de « (n + 1) » revêtements antireflet, avec n nombre
- 15 entier ≥ 3 , de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements antireflet. Chaque revêtement comporte au moins une couche antireflet et chaque revêtement étant, de préférence, composé d'une pluralité de couches, dont une couche au moins, voire chaque couche, est une couche antireflet.
- 20 L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation de tels substrats pour fabriquer des vitrages d'isolation thermique et/ou de protection solaire. Ces vitrages peuvent être destinés aussi bien à équiper les bâtiments que les véhicules, en vue notamment de diminuer l'effort de climatisation et/ou d'empêcher une surchauffe excessive (vitrages dits « de contrôle solaire »)
- 25 et/ou diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur (vitrages dits « bas émissifs ») entraînée par l'importance toujours croissante des surfaces vitrées dans les bâtiments et les habitacles de véhicules.
- Ces substrats peuvent en particulier être intégrés dans des dispositifs électroniques et l'empilement peut alors servir d'électrode pour la conduction
- 30 d'un courant (dispositif éclairant, dispositif d'affichage, panneau voltaïque, vitrage électrochrome, ...) ou peuvent être intégrés dans des vitrages

présentant des fonctionnalités particulières, comme par exemple des vitrages chauffants et en particulier des pare-brise chauffants de véhicule.

Au sens de la présente invention, un empilement à plusieurs couches
5 fonctionnelles s'entend d'un empilement comportant au moins trois couches fonctionnelles.

Des empilements de couches à plusieurs couches fonctionnelles sont connus.

Dans ce type d'empilement, chaque couche fonctionnelle se trouve
10 disposée entre deux revêtements antireflet comportant chacun en général plusieurs couches antireflet qui sont chacune en un matériau du type nitrure et notamment nitrure de silicium ou d'aluminium et/ou du type oxyde. Du point de vue optique, le but de ces revêtements qui encadrent la couche fonctionnelle est « d'antirefléter » cette couche fonctionnelle.

15 Un revêtement de blocage très fin est toutefois intercalé parfois entre un ou chaque revêtement antireflet et une couche fonctionnelle adjacente : un revêtement de blocage disposé sous la couche fonctionnelle en direction du substrat et un revêtement de blocage disposé sur la couche fonctionnelle à l'opposé du substrat et qui protège cette couche d'une éventuelle dégradation
20 lors du dépôt du revêtement antireflet supérieur et lors d'un éventuel traitement thermique à haute température, du type bombage et/ou trempe.

L'art antérieur connaît par exemple de la demande internationale de brevet N° WO 2005/051858 des empilements à plusieurs couches
25 fonctionnelles.

Dans les empilements à trois ou quatre couches fonctionnelles présentés dans ce document, les épaisseurs de toutes les couches fonctionnelles sont sensiblement identiques, c'est-à-dire que l'épaisseur de la première couche fonctionnelle, la plus proche du substrat, est sensiblement identique à
30 l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle qui est sensiblement identique à l'épaisseur de la troisième couche fonctionnelle, voire qui est

sensiblement identique à l'épaisseur de la quatrième couche fonctionnelle lorsqu'il y a une quatrième couche fonctionnelle. Voir par exemples les exemples 11 et 12 de ce document.

5 Ce document présente par ailleurs un exemple, l'exemple 14, dans lequel l'épaisseur de la première couche fonctionnelle, la plus proche du substrat, est inférieure à l'épaisseur de la deuxième couche fonctionnelle qui est elle-même inférieure à l'épaisseur de la troisième couche fonctionnelle, suivant en cela l'enseignement de la demande de brevet européen N° EP 645 352.

10 Cette demande de brevet européen N° EP 645 352 enseigne qu'un empilement à trois couches fonctionnelles métalliques qui sont disposées avec leur épaisseur croissante en partant du substrat permet d'obtenir une couleur en réflexion extérieure (c'est-à-dire sur un côté du substrat opposé à celui qui porte l'empilement de couches minces) qui soit neutre.

15 Toutefois, il apparaît que la configuration de l'exemple 14 de la demande N° WO 2005/051858 ne donne pas entièrement satisfaction pour un vitrage feuilleté.

Il apparaît que positionner trois couches fonctionnelles métalliques avec leur épaisseur croissante en partant du substrat permet effectivement
20 d'obtenir une couleur en réflexion extérieure plus neutre, mais il apparaît par ailleurs que la résistance surfacique de l'empilement, tant de l'exemple 14 que des exemples 11 et 12, à épaisseur totale d'argent identique, pourrait être améliorée et que par conséquent les propriétés associées pourrait être améliorée (réflexion énergétique augmentée, en particulier à transmission
25 lumineuse constante, résistance par carré de l'empilement augmentée) .

Le but de l'invention est ainsi de fournir un empilement qui présente une très faible résistance par carré afin en particulier que le vitrage intégrant cet empilement puisse présenter une haute réflexion énergétique et/ou une très
30 basse émissivité et/ou être chauffé par application d'un courant entre deux bus-barres électriquement raccordées à l'empilement, ainsi qu'une

transmission lumineuse élevée et une couleur relativement neutre, en particulier en configuration feuilletée, et que ces propriétés soient de préférence obtenues après un (ou des) traitement(s) thermique(s) à haute température du type bombage et/ou trempe et/ou recuit, voire que ces

5 propriétés soient conservées dans une plage restreinte que l'empilement subisse ou non un (ou de) tel(s) traitement(s) thermique(s).

L'invention a ainsi pour objet, dans son acception la plus large, un substrat, notamment substrat verrier transparent, selon la revendication 1. Ce substrat est muni d'un empilement de couches minces comportant une

10 alternance de « n » couches fonctionnelles métalliques, notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de « (n + 1) » revêtements antireflet, avec n nombre entier ≥ 3 , chaque revêtement antireflet comportant au moins une couche antireflet, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux

15 revêtements antireflet. L'épaisseur e_x de chaque couche fonctionnelle de l'empilement (c'est-à-dire au moins des couches fonctionnelles de rang 2 et de rang 3 en partant du substrat) est ainsi inférieure à l'épaisseur de la couche fonctionnelle précédente en direction du substrat et est telle que : $e_x = \alpha e_{x-1}$, avec x qui est le rang de la couche fonctionnelle en partant du substrat, x-1

20 qui est le rang de la couche fonctionnelle précédente en direction du substrat et α qui est un nombre tel que $0,5 \leq \alpha < 1$, et de préférence $0,55 \leq \alpha \leq 0,95$, voire $0,6 \leq \alpha \leq 0,95$.

Par « rang » au sens de la présente invention, on entend la numérotation en nombre entier de chaque couche fonctionnelle en partant du substrat : la

25 couche fonctionnelle la plus proche du substrat étant la couche fonctionnelle de rang 1, la suivante en s'éloignant du substrat étant celle de rang 2, etc.

L'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle en partant du substrat (celle de rang 1) est telle que : $10 \leq e_1 \leq 18$ en nm et de préférence $11 \leq e_1 \leq 15$ en nm.

30 Ainsi, lorsque $0,55 \leq \alpha \leq 0,95$, l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle en partant du substrat est telle que : $10 \leq e_1 \leq 18$ en

nm et de préférence $11 \leq e_1 \leq 15$ en nm et lorsque $0,6 \leq \alpha \leq 0,95$, l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle en partant du substrat est telle que : $10 \leq e_1 \leq 18$ en nm et de préférence $11 \leq e_1 \leq 15$ en nm.

Il est par ailleurs possible que $0,6 \leq \alpha \leq 0,9$ et que l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle en partant du substrat soit telle que : $10 \leq e_1 \leq 18$ en nm et de préférence $11 \leq e_1 \leq 15$ en nm, voire que $0,6 \leq \alpha \leq 0,85$ et que l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle en partant du substrat soit telle que : $10 \leq e_1 \leq 18$ en nm et de préférence $11 \leq e_1 \leq 15$ en nm.

Par ailleurs, en raison du fait qu'un but essentiel de l'invention est de parvenir à un empilement présentant une faible résistance par carré, l'épaisseur totale des couches métalliques fonctionnelles est, notamment lorsque $11 \leq e_1 \leq 15$ en nm, de préférence supérieure à 30 nm et est notamment comprise entre 30 et 60 nm en incluant ces valeurs, voire cette épaisseur totale est comprise entre 35 et 50 nm pour un empilement de couches minces à trois couches fonctionnelles, voire cette épaisseur totale est comprise entre 40 et 60 nm pour un empilement de couches minces à quatre couches fonctionnelles.

De préférence, la valeur de α est différente (d'au moins 0,02) pour toutes les couches fonctionnelles de rang 2 et plus de l'empilement auxquelles la formule ci-dessus est appliquée.

Il est important de constater ici que la décroissance dans la distribution des épaisseurs qui fait l'objet de l'invention n'est pas une décroissance dans la distribution de toutes les couches de l'empilement (en prenant en compte les couches antireflet), mais uniquement une décroissance dans la distribution des épaisseurs des couches fonctionnelles.

A l'intérieur de l'empilement selon l'invention à épaisseur de couches fonctionnelles décroissantes en partant du substrat, toutes les couches fonctionnelles présentent des épaisseurs différentes ; toutefois, la distribution dans l'épaisseur des couches fonctionnelles à l'intérieur de l'empilement permet, d'une manière complètement surprenante, d'obtenir une meilleure

résistance par carré que dans la configuration à épaisseur de couches fonctionnelles constantes ou à épaisseur de couches fonctionnelles croissantes en partant du substrat.

Sauf mention contraire, les épaisseurs évoquées dans le présent document sont des épaisseurs physiques, ou réelles (et non pas des épaisseurs optiques).

Par ailleurs, lorsqu'il est fait état d'un positionnement vertical d'une couche (ex. : en dessous /au-dessus), c'est toujours en considérant que le substrat porteur est positionné horizontalement, en bas, avec l'empilement au-dessus de lui ; Lorsqu'il est précisé qu'une couche est déposée directement sur une autre, cela signifie qu'il ne peut y avoir une (ou plusieurs) couche(s) intercalée(s) entre ces deux couches. Le rang des couches fonctionnelles est ici toujours défini en partant du substrat porteur de l'empilement (substrat sur la face duquel est déposé l'empilement).

La couche antireflet qui est au minimum comprise dans chaque revêtement antireflet, comme défini ci-avant, présente un indice optique mesuré, comme habituellement, à 550 nm compris entre 1,8 et 2,5 en incluant ces valeurs, ou, de préférence, entre 1,9 et 2,3 en incluant ces valeurs, c'est-à-dire un indice optique que l'on peut considérer comme haut.

Dans une variante particulière, la dernière couche du premier revêtement antireflet sous-jacent à la première couche fonctionnelle en partant du substrat est une couche de mouillage à base d'oxyde cristallisé (i.e. : non amorphe), notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium et ce premier revêtement antireflet sous-jacent à la première couche fonctionnelle comporte une couche de lissage, en un oxyde mixte non cristallisé, ladite couche de lissage étant en contact avec ladite couche de mouillage sus-jacente.

Dans cette variante particulière, l'épaisseur de ladite couche de lissage représente, de préférence, environ $1/6^e$ de l'épaisseur dudit premier

revêtement antireflet et environ la moitié de l'épaisseur de ladite première couche fonctionnelle.

Dans une autre variante particulière, lesdits revêtements antireflet comportent chacun au moins une couche à base de nitrure de silicium, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium, et de préférence chaque revêtement antireflet comportent chacun au moins une couche à base de nitrure de silicium, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.

Dans cette autre variante particulière, la dernière couche de chaque revêtement antireflet sous-jacent à une couche fonctionnelle est une couche de mouillage à base d'oxyde cristallisé, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.

Toutefois, dans cette autre variante particulière, au moins un revêtement antireflet sous-jacent à une couche fonctionnelle, et de préférence chaque revêtement antireflet sous-jacent à une couche fonctionnelle, comprend au moins une couche de lissage, en un oxyde mixte non cristallisé, ladite couche de lissage étant en contact avec une couche de mouillage sus-jacente.

L'épaisseur de chaque couche fonctionnelle est, de préférence, comprise entre 8 et 20 nm en incluant ces valeurs, voire entre 10 et 18 en nm en incluant ces valeurs, et de préférence encore entre 11 et 15 en nm en incluant ces valeurs.

L'empilement selon l'invention est un empilement à basse résistance par carré de telle sorte que sa résistance par carré R en ohms par carré est, de préférence, égale ou inférieure à 1 ohm par carré après un éventuel traitement thermique du type bombage, trempe ou recuit, voire même égale ou inférieure à 1 ohm avant traitement thermique car tel traitement a en général pour effet de diminuer la résistance par carré.

La présente invention se rapporte par ailleurs au vitrage incorporant au moins un substrat selon l'invention, éventuellement associé à au moins un autre substrat et notamment vitrage multiple du type double-vitrage ou triple vitrage ou vitrage feuilleté et en particulier vitrage feuilleté comportant des
5 moyens pour la connexion électrique de l'empilement de couches minces afin de permettre de réaliser un vitrage feuilleté chauffant, ledit substrat porteur de l'empilement pouvant être bombé et/ou trempé.

Chaque substrat du vitrage peut être clair ou coloré. Un des substrats au moins notamment peut être en verre coloré dans la masse. Le choix du type
10 de coloration va dépendre du niveau de transmission lumineuse et/ou de l'aspect colorimétrique recherchés pour le vitrage une fois sa fabrication achevée.

Le vitrage selon l'invention peut présenter une structure feuilletée, associant notamment au moins deux substrats rigides du type verre par au
15 moins une feuille de polymère thermoplastique, afin de présenter une structure de type verre/empilement de couches minces/feuille(s)/verre. Le polymère peut notamment être à base de polyvinylbutyral PVB, éthylène vinylacétate EVA, polyéthylène téréphtalate PET, polychlorure de vinyle PVC.

Le vitrage peut alors présenter une structure de type : verre/empilement
20 de couches minces/feuille(s) de polymère/verre.

Les vitrages selon l'invention sont aptes à subir un traitement thermique sans dommage pour l'empilement de couches minces. Ils sont donc éventuellement bombés et/ou trempés.

Le vitrage peut être bombé et/ou trempé en étant constitué d'un seul
25 substrat, celui muni de l'empilement. Il s'agit alors d'un vitrage dit « monolithique ». Dans le cas où ils sont bombés, notamment en vue de constituer des vitrages pour véhicules, l'empilement de couches minces se trouve de préférence sur une face au moins partiellement non plane.

Le vitrage peut aussi être un vitrage multiple, notamment un double-
30 vitrage, au moins le substrat porteur de l'empilement pouvant être bombé et/ou trempé. Il est préférable dans une configuration de vitrage multiple que

l'empilement soit disposé de manière à être tourné du côté de la lame de gaz intercalaire. Dans une structure feuilletée, le substrat porteur de l'empilement peut être en contact avec la feuille de polymère.

Le vitrage peut aussi être un triple vitrage constitué de trois feuilles de verre séparées deux par deux par une lame de gaz. Dans une structure en triple vitrage, le substrat porteur de l'empilement peut être en face 2 et/ou en face 5, lorsque l'on considère que le sens incident de la lumière solaire traverse les faces dans l'ordre croissant de leur numéro.

Lorsque le vitrage est monolithique ou multiple du type double-vitrage, triple vitrage ou vitrage feuilleté, au moins le substrat porteur de l'empilement peut être en verre bombé ou trempé, ce substrat pouvant être bombé ou trempé avant ou après le dépôt de l'empilement.

L'invention concerne en outre l'utilisation du substrat selon l'invention, pour réaliser un vitrage à haute réflexion énergétique et/ou un vitrage à très basse émissivité et /ou un vitrage chauffant avec un revêtement transparent chauffant par effet Joule.

L'invention concerne en outre l'utilisation du substrat selon l'invention, pour réaliser une électrode transparente d'un vitrage électrochrome ou d'un dispositif d'éclairage ou d'un dispositif de visualisation ou d'un panneau photovoltaïque.

Le substrat selon l'invention peut-être en particulier utilisé pour réaliser un substrat à haute réflexion énergétique et/ou un substrat à très basse émissivité et /ou un revêtement transparent chauffant d'un vitrage chauffant.

Le substrat selon l'invention peut-être en particulier utilisé pour réaliser une électrode transparente d'un vitrage électrochrome (ce vitrage étant monolithique ou étant multiple du type double-vitrage ou triple vitrage ou vitrage feuilleté) ou d'un dispositif d'éclairage ou d'un écran de visualisation ou d'un panneau photovoltaïque. (« transparent » est à comprendre ici dans ces précédents paragraphes comme « non opaque »).

L'empilement selon l'invention permet, à épaisseur totale de couche fonctionnelle identique, d'obtenir une résistance par carrée plus faible que lorsque les épaisseurs des couches fonctionnelles sont toutes à peu près identiques dans l'empilement ou que lorsque les épaisseurs des couches fonctionnelles sont disposées dans un ordre d'épaisseurs croissant en partant du substrat.

En effet, il est apparu que l'apport de chaque couche fonctionnelle dans la résistance complète de l'empilement n'est pas uniforme ; d'une manière surprenante, il a été découvert que la première couche fonctionnelle contribue pour près de la moitié à la résistance complète de l'empilement. Plus la première couche fonctionnelle est épaisse, plus la résistance par carré de l'empilement sera faible comparativement à des empilements ayant la même épaisseur totale de couche fonctionnelle. C'est la raison pour laquelle $\alpha < 1$, et de préférence $\alpha \leq 0,95$.

Opérer, comme indiqué par l'invention, une distribution décroissante des épaisseurs des couches fonctionnelles en partant du substrat permet d'obtenir une résistance par carré de l'empilement très faible, tout en obtenant une variation de couleur en réflexion en fonction de l'angle certes moins bonne qu'avec une distribution croissante des épaisseurs mais en obtenant toute de même une variation de couleur en réflexion en fonction de l'angle qui est acceptable.

Toutefois, il est important que la différence d'épaisseur d'une couche fonctionnelle à l'autre en direction du substrat ou à l'opposé du substrat ne soit pas trop importante. C'est la raison pour laquelle $\alpha \geq 0,5$, et de préférence $\alpha \geq 0,55$, voire $\alpha \geq 0,6$.

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent des exemples non limitatifs suivants, illustrés à l'aide des figures ci-jointes illustrant

- en figure 1, un empilement à trois fonctionnelles selon l'invention, chaque couche fonctionnelle n'étant pas pourvue d'un revêtement de sous-

blocage mais étant pourvue d'un revêtement de sur-blocage et l'empilement étant en outre pourvu d'un revêtement de protection optionnel ; et

- en figure 2, un empilement à quatre fonctionnelles selon l'invention, chaque couche fonctionnelle étant pourvue d'un revêtement de sous-blocage mais pas d'un revêtement de sur-blocage et l'empilement étant en outre pourvu d'un revêtement de protection optionnel.

Dans les figures 1 et 2, les proportions entre les épaisseurs des différentes couches ne sont pas rigoureusement respectées afin de faciliter leur lecture.

La figure 1 illustre une structure d'empilement à trois couches fonctionnelles 40, 80, 120, cette structure étant déposée sur un substrat verrier, transparent.

Chaque couche fonctionnelle 40, 80, 120, est disposée entre deux revêtements antireflet 20, 60, 100, 140, de telle sorte que la première couche fonctionnelle 40 en partant du substrat est disposée entre les revêtements antireflet 20, 60 ; la deuxième couche fonctionnelle 80 est disposée entre les revêtements antireflet 60, 100 et la troisième couche fonctionnelle 120 est disposée entre les revêtements antireflet 100, 140.

Ces revêtements antireflet 20, 60, 100, 140, comportent chacun au moins une couche diélectrique 24, 26, 28 ; 62, 64, 66, 68 ; 102, 104, 106, 108 ; 142, 144.

Eventuellement, d'une part chaque couche fonctionnelle 40, 80, 120, peut être déposée sur un revêtement de sous-blocage (non illustré) disposé entre le revêtement antireflet sous-jacent et la couche fonctionnelle et d'autre part chaque couche fonctionnelle peut être déposée directement sous un revêtement de sur-blocage 55, 95, 135 disposé entre la couche fonctionnelle et le revêtement antireflet sus-jacent à cette couche.

Un premier exemple a été réalisé en suivant l'exemple 14 de la demande internationale de brevet N° WO 2005/051858 et en utilisant par ailleurs l'enseignement de la demande internationale de brevet N° WO 2007/101964, avec une couche de lissage 26 en oxyde mixte de zinc et d'étain insérée dans
5 le premier revêtement antireflet 20 en partant du substrat 10, le revêtement sous-jacent à la première couche fonctionnelle métallique, entre d'une part une couche barrière (référéncée 24) en nitrure de silicium qui se trouve être ici déposée directement sur le substrat 10 et une couche de mouillage 28 en oxyde de zinc.

10 Trois exemples ont été réalisés, numérotées de 1 à 3 ci-après. Ils ont tous les trois été incorporés dans un vitrage feuilleté de structure : substrat en verre porteur de l'empilement / feuille intercalaire en PVB / substrat en verre.

15 Le tableau 1 suivant résume les matériaux et les épaisseurs de chaque couche et de chaque élément de la structure feuilletée en fonction de sa position vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement (dernière ligne du tableau) ; les numéros de la 2^e colonne correspondent aux références de la figure 1.

| | N° | Ex. 1 | Ex. 2 | Ex. 3 |
|--------------------------------|-----|---------|---------|---------|
| Substrat | | 2,1 mm | 2,1 mm | 2,1 mm |
| Intercalaire | | 0,76 mm | 0,76 mm | 0,76 mm |
| Si ₃ N ₄ | 144 | 28 | 28 | 32 |
| ZnO | 142 | 7 | 7 | 7 |
| NiCr | 135 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Ag ₃ | 120 | 11 | 15 | 13 |
| ZnO | 108 | 7 | 7 | 7 |
| SnZnO | 106 | 7 | 7 | 7 |
| Si ₃ N ₄ | 104 | 50 | 59 | 52 |
| ZnO | 102 | 7 | 7 | 7 |
| NiCr | 95 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Ag ₂ | 80 | 13 | 13 | 13 |
| ZnO | 68 | 7 | 7 | 7 |
| Si ₃ N ₄ | 64 | 59 | 50 | 66 |
| ZnO | 62 | 7 | 7 | 7 |
| NiCr | 55 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Ag ₁ | 40 | 15 | 11 | 13 |
| ZnO | 28 | 7 | 7 | 7 |
| SnZnO | 26 | 7 | 7 | 7 |
| Si ₃ N ₄ | 24 | 28 | 28 | 42 |
| Substrat | 10 | 1,6 mm | 1,6 mm | 1,6 mm |

Tableau 1

Dans tous les exemples ci-après l'empilement de couches minces est déposé sur un substrat en verre sodo-calcique clair d'une épaisseur de 5 1,6 mm, distribué par la société SAINT-GOBAIN.

Chaque revêtement antireflet 20, 60, 100 sous-jacent à une couche fonctionnelle 40, 80, 120 comporte une dernière couche de mouillage 28, 68, 108 à base d'oxyde de zinc cristallisé, dopé à l'aluminium et qui est au 10 contact de la couche fonctionnelle 40, 80, 120 déposée juste au-dessus.

Comme visible dans le tableau 1, le premier revêtement antireflet 20 sous-jacent à la première couche fonctionnelle 40 et le 3^e revêtement antireflet 100 sous-jacent à la 3^e couche fonctionnelle 120 comporte une 15 couche de lissage 26, 106, en un oxyde mixte non cristallisé, chaque couche de lissage 26, 106 étant en contact avec chaque couche de mouillage 28, 108 sus-jacente.

L'épaisseur e_{26} de la couche de lissage 26 représente environ $1/6^e$ de l'épaisseur dudit premier revêtement antireflet 20 et environ la moitié de l'épaisseur de ladite première couche fonctionnelle 40.

L'épaisseur e_{106} de la couche de lissage 106 est identique à l'épaisseur e_{26} de la couche de lissage 26.

L'autre revêtement antireflet 60, sous-jacent à une couche fonctionnelle 80, pourrait aussi comprendre au moins une couche de lissage 66, en un oxyde mixte non cristallisé, en contact avec une couche de mouillage 68, 108 sus-jacente, comme en figure 1 ; mais ce n'est pas le cas pour les exemples 1 à 3 pour des raisons de disponibilité d'emplacement de cathode dans le bâti de dépôt utilisé.

Chaque revêtement antireflet 20, 60, 100, 140 comporte une couche 24, 64, 104, 144 à base de nitrure de silicium, dopé à l'aluminium. Ces couches sont importantes pour obtenir l'effet barrière à l'oxygène lors du traitement thermique.

Sur la figure 1 on constate que l'empilement se termine par une couche de protection optionnelle 200, qui n'est pas présente pour les exemples 1 à 3.

Pour chacun des trois exemples, les conditions de dépôt des couches, qui ont été déposées par pulvérisation (pulvérisation dite « cathodique magnétron »), sont les suivantes :

| Couche | Cible employée | Pression de dépôt | Gaz |
|-------------------------|----------------------|--------------------------|------------------------------------|
| Si_3N_4 | Si:Al à 92:8 % wt | $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar | Ar / (Ar + N ₂) à 45 % |
| SnZnO | SnZn:Sb à 34:65:1 wt | $2 \cdot 10^{-3}$ mbar | Ar / (Ar + O ₂) à 58 % |
| ZnO | Zn:Al à 98:2 % wt | $2 \cdot 10^{-3}$ mbar | Ar / (Ar + O ₂) à 52 % |
| NiCr | NiCr à 80:20 wt | $2 \cdot 10^{-3}$ mbar | Ar à 100 % |
| Ag | Ag | $2 \cdot 10^{-3}$ mbar | Ar à 100 % |

Tableau 2

L'exemple 1 est un exemple selon l'invention car la distribution de l'épaisseur des couches fonctionnelles est décroissante en partant du substrat porteur : $e_1 > e_2 > e_3$, avec $e_2 = \alpha e_1$ et $e_3 = \alpha' e_2$.

$\alpha = 0,87$ et $\alpha' = 0,85$; ils sont ici sensiblement différents à 0,02 près.

L'exemple 2 n'est pas un exemple selon l'invention car la distribution de l'épaisseur des couches fonctionnelles est croissante en partant du substrat porteur : $e_1 < e_2 < e_3$, avec $e_2 = \beta e_1$ et $e_3 = \beta' e_2$.

$\beta = 1,18$ et $\beta' = 1,15$; ils ne sont pas identiques.

5 L'exemple 3 n'est pas non plus un exemple selon l'invention car la distribution de l'épaisseur des couches fonctionnelles est constante dans l'empilement : $e_1 = e_2 = e_3$.

Ces trois empilements présentent de plus l'avantage d'être trempables.

10 La somme des épaisseurs de toutes les couches fonctionnelles de l'exemple 1 est identique à la somme des épaisseurs de toutes les couches fonctionnelles de l'exemple 2 et de l'exemple 3 : $e_1 + e_2 + e_3$ de l'exemple 1 = $e_1 + e_2 + e_3$ de l'exemple 2 ou de l'exemple 3 = 39 nm.

15 Ces trois exemples présentant la même épaisseur totale de couche fonctionnelle, ils devraient présenter, normalement, les mêmes résistances par carré et conséquemment les mêmes caractéristiques de réflexion énergétique et de transmission énergétique.

20 Toutefois, ce n'est pas ce qui a été constaté. Le tableau 3 résume pour les exemples 1 à 3 la résistance par carré mesurée pour chaque substrat porteur de l'empilement après traitement thermique (bombage à 640 °) et les principales caractéristiques optiques mesurées pour le vitrage feuilleté complet intégrant le substrat porteur de l'empilement :

| | R (Ohm/carré) | T _L (%) | R _L (%) | a _{R0} * | b _{R0} * | a _{R60} * | b _{R60} * |
|-------|------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Ex. 1 | 0,98 | 73,3 | 12,4 | -4,1 | -5,1 | -5,5 | -0,2 |
| Ex. 2 | 1,05 | 67,8 | 12,5 | -5,8 | -5,7 | -3,7 | -1,7 |
| Ex. 3 | 1 | 69,3 | 16,7 | -4,9 | -5,6 | -7,2 | +0,2 |

Tableau 3

Pour ces substrats,

25 - R indique : la résistance par carré de l'empilement, en ohms par carré après traitement thermique (bombage) ;

- T_L indique : la transmission lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant A à 10° Observateur ;

- a_{R0}^* et b_{R0}^* indiquent les couleurs en réflexion a^* et b^* dans le système LAB mesurées selon l'illuminant D65 à 10° Observateur et mesurées ainsi
5 sensiblement perpendiculairement au vitrage ;

- a_{R60}^* et b_{R60}^* indiquent les couleurs en réflexion a^* et b^* dans le système LAB mesurées selon l'illuminant D65 à 10° Observateur et mesurées sensiblement avec un angle de 60 ° par rapport à la perpendiculaire au vitrage.

10

On constate ainsi que si l'exemple 3 donne satisfaction en termes de résistance par carré de l'empilement et de transmission lumineuse, sa réflexion lumineuse est relativement élevée et il ne présente pas une stabilité de couleur en réflexion et en angle : la différence entre les valeurs de
15 couleurs mesurées à 0° et les valeurs de couleurs mesurées à 60 ° est trop importante et la valeur de a_{R60}^* est trop élevée.

L'exemple 2 présente de meilleurs caractéristiques optiques que l'exemple 3 avec en particulier une couleur en réflexion à 60 ° moins marquée (a_{R60}^* moins élevé), mais la transmission lumineuse s'est dégradée et surtout la
20 résistance par carré est supérieure à 1 Ohm/carré, ce qui n'est pas acceptable.

L'exemple 1 présente une résistance par carré de l'empilement et de transmission lumineuse améliorées par rapport à celles de l'exemple 3 et bien sûr de l'exemple 2, une réflexion lumineuse plus faible que celle de l'exemple
25 3 et une meilleure stabilité de la couleur en réflexion en fonction de l'angle que l'exemple 3.

Il a été mesuré que la couche fonctionnelle 40 de chacun de ces exemples est de meilleure qualité que les autres couches fonctionnelles 80, 120, ... : elle présente une rugosité plus faible et est mieux cristallisée que les
30 autres.

Du fait de l'épaisseur totale importante des couches d'argent (et donc de la faible résistance par carré obtenue) ainsi que des bonnes propriétés optiques (en particulier la transmission lumineuse dans le visible), il est possible, par ailleurs d'utiliser le substrat revêtu de l'empilement selon
5 l'invention pour réaliser un substrat électrode transparent.

Ce substrat électrode transparent peut convenir pour un dispositif électroluminescent organique, en particulier en remplaçant la couche 144 en nitrure de silicium de l'exemple 1 par une couche conductrice (avec en particulier une résistivité inférieure à $10^5 \Omega.cm$) et notamment une couche à
10 base d'oxyde. Cette couche peut être par exemple en oxyde d'étain ou à base d'oxyde de zinc éventuellement dopé Al ou Ga, ou à base d'oxyde mixte et notamment d'oxyde d'Indium et d'étain ITO, d'oxyde d'Indium et de zinc IZO, d'oxyde d'étain et de zinc SnZn éventuellement dopé (par exemple avec Sb, F). Ce dispositif électroluminescent organique peut être utilisé pour réaliser
15 un dispositif d'éclairage ou un dispositif de visualisation (écran).

La figure 2 illustre une structure d'empilement à quatre couches fonctionnelles 40, 80, 120, 160, cette structure étant déposée sur un substrat
10 verrier, transparent.

Chaque couche fonctionnelle 40, 80, 120, 160, est disposée entre deux revêtements antireflet 20, 60, 100, 140, 180, de telle sorte que la première
20 couche fonctionnelle 40 en partant du substrat est disposée entre les revêtements antireflet 20, 60 ; la deuxième couche fonctionnelle 80 est disposée entre les revêtements antireflet 60, 100 ; la troisième couche
25 fonctionnelle 120 est disposée entre les revêtements antireflet 100, 140 ; et la quatrième couche fonctionnelle 160 est disposée entre les revêtements antireflet 140, 180.

Ces revêtements antireflet 20, 60, 100, 140, 180, comportent chacun au moins une couche diélectrique 24, 26, 28 ; 62, 64, 66, 68 ; 102, 104, 106, 108 ;
30 144, 146, 148 ; 182, 184.

Eventuellement, d'une part chaque couche fonctionnelle 40, 80, 120, 160, peut être déposée sur un revêtement de sous-blocage 35, 75, 115, 155, disposé entre le revêtement antireflet sous-jacent et la couche fonctionnelle et d'autre part chaque couche fonctionnelle peut être déposée directement
5 sous un revêtement de sur-blocage (non illustré) disposé entre la couche fonctionnelle et le revêtement antireflet sus-jacent.

Sur la figure 2 on constate que l'empilement se termine par une couche de protection optionnelle 200, en particulier à base d'oxyde, notamment sous stœchiométrique en oxygène.

10 Chaque revêtement antireflet 20, 60, 100, 140 sous-jacent à une couche fonctionnelle 40, 80, 120, 160 comporte une dernière couche de mouillage 28, 68, 108, 148 à base d'oxyde de zinc cristallisé, dopé à l'aluminium et qui est au contact de la couche fonctionnelle 40, 80, 120, 160 déposée juste au-dessus.

15 Chaque revêtement antireflet 20, 60, 100, 140 sous-jacent à une couche fonctionnelle 40, 80, 120, 160 peut par ailleurs comporter une couche de lissage 26, 66, 106, 146, en un oxyde mixte non cristallisé, chaque couche de lissage 26, 66, 106, 146 étant en contact avec chaque couche de mouillage 28, 68, 108, 148 sus-jacente.

20 Chaque revêtement antireflet 20, 60, 100, 140, 180 comporte une couche 24, 64, 104, 144, 184 à base de nitrure de silicium, dopé à l'aluminium. Ces couches sont importantes pour obtenir l'effet barrière à l'oxygène lors du traitement thermique.

25 D'une manière générale, le substrat électrode transparent peut convenir comme substrat chauffant pour un vitrage chauffant et en particulier un pare-brise feuilleté chauffant.

Il peut aussi convenir comme substrat électrode transparent pour tout vitrage électrochrome, tout écran de visualisation, ou encore pour une cellule
30 photovoltaïque et notamment pour une face avant ou une face arrière de cellule photovoltaïque transparente.

La présente invention est décrite dans ce qui précède à titre d'exemple. Il est entendu que l'homme du métier est à même de réaliser différentes variantes de l'invention sans pour autant sortir du cadre du brevet tel que

5 défini par les revendications.

REVENDICATIONS

1. Substrat (10), notamment substrat verrier transparent, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de « n » couches
5 fonctionnelles (40, 80, 120) métalliques, notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de « (n + 1) » revêtements antireflet (20, 60, 100, 140), avec n nombre entier ≥ 3 , chaque revêtement antireflet comportant au moins une couche
10 fonctionnelle (40, 80, 120) soit disposée entre deux revêtements antireflet (20, 60, 100, 140), **caractérisé en ce que** l'épaisseur e_x de chaque couche fonctionnelle (80, 120) est inférieure à l'épaisseur de la couche fonctionnelle précédente en direction du substrat (10) et est telle que : $e_x = \alpha e_{x-1}$, avec :

15 * x qui est le rang de la couche fonctionnelle en partant du substrat (10),

* x-1 qui est le rang de la couche fonctionnelle précédente en direction du substrat (10)

* α qui est un nombre tel que $0,5 \leq \alpha < 1$, et de préférence $0,55 \leq \alpha \leq 0,95$, voire $0,6 \leq \alpha \leq 0,95$ et

20 * l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle en partant du substrat telle que : $10 \leq e_1 \leq 18$ en nm, et de préférence $11 \leq e_1 \leq 15$ en nm.

2. Substrat (10) selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la valeur de α est différent pour toutes les couches fonctionnelles de rang 2 et plus.

25 3. Substrat (10) selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la dernière couche du premier revêtement antireflet (20) sous-jacent à la première couche fonctionnelle (40) en partant du substrat (10) est une couche de mouillage (28) à base d'oxyde cristallisé, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme
30 l'aluminium **et en ce que** ce premier revêtement antireflet (20) sous-jacent à la première couche fonctionnelle (40) comporte une couche de lissage (26), en

un oxyde mixte non cristallisé, ladite couche de lissage (26) étant en contact avec ladite couche de mouillage (28) sus-jacente.

4. Substrat (10) selon la revendication 3, *caractérisé en ce que* l'épaisseur e_{26} de ladite couche de lissage (26) représente environ $1/6^e$ de l'épaisseur dudit premier revêtement antireflet (20) et environ la moitié de l'épaisseur de ladite première couche fonctionnelle (40).

5. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, *caractérisé en ce que* l'épaisseur totale des couches métalliques fonctionnelles est de préférence supérieure à 30 nm et est notamment comprise entre 30 et 60 nm en incluant ces valeurs, voire cette épaisseur totale est comprise entre 35 et 50 nm pour un empilement de couches minces à trois couches fonctionnelles, voire cette épaisseur totale est comprise entre 40 et 60 nm pour un empilement de couches minces à quatre couches fonctionnelles.

6. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, *caractérisé en ce que* lesdits revêtements antireflet (20, 60, 100, 140) comportent chacun au moins une couche (24, 64, 104, 144) à base de nitrure de silicium, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.

7. Substrat (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 65, *caractérisé en ce que* la dernière couche de chaque revêtement antireflet sous-jacent à une couche fonctionnelle (40, 80, 120) est une couche de mouillage (28, 68, 108) à base d'oxyde cristallisé, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.

8. Substrat (10) selon la revendication 7, *caractérisé en ce que* au moins un revêtement antireflet sous-jacent à une couche fonctionnelle (40, 80, 120) comprend au moins une couche de lissage (26, 66, 106), en un oxyde mixte non cristallisé, ladite couche de lissage (26, 66, 106) étant en contact avec une couche de mouillage (28, 68, 108) sus-jacente.

9. Vitrage incorporant au moins un substrat (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, éventuellement associé à au moins un autre substrat et notamment vitrage multiple du type double-vitrage ou triple vitrage ou vitrage feuilleté et en particulier vitrage feuilleté comportant des
5 moyens pour la connexion électrique de l'empilement de couches minces afin de permettre de réaliser un vitrage feuilleté chauffant, ledit substrat porteur de l'empilement pouvant être bombé et/ou trempé.

10. Utilisation du substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour réaliser un revêtement transparent chauffant d'un vitrage chauffant
10 ou une électrode transparente d'un vitrage électrochrome ou d'un dispositif d'éclairage ou d'un dispositif de visualisation ou d'un panneau photovoltaïque.

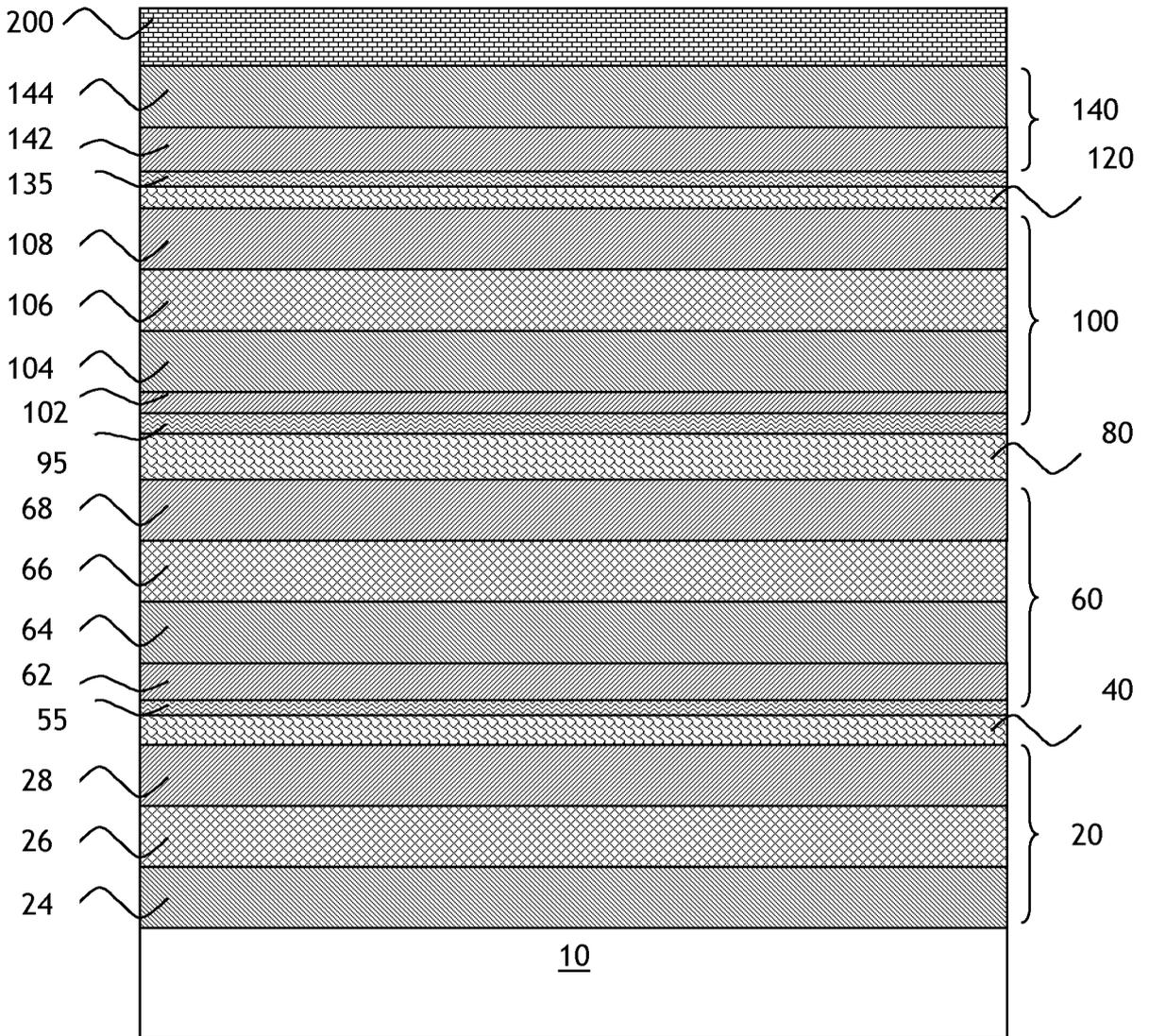


Fig. 1

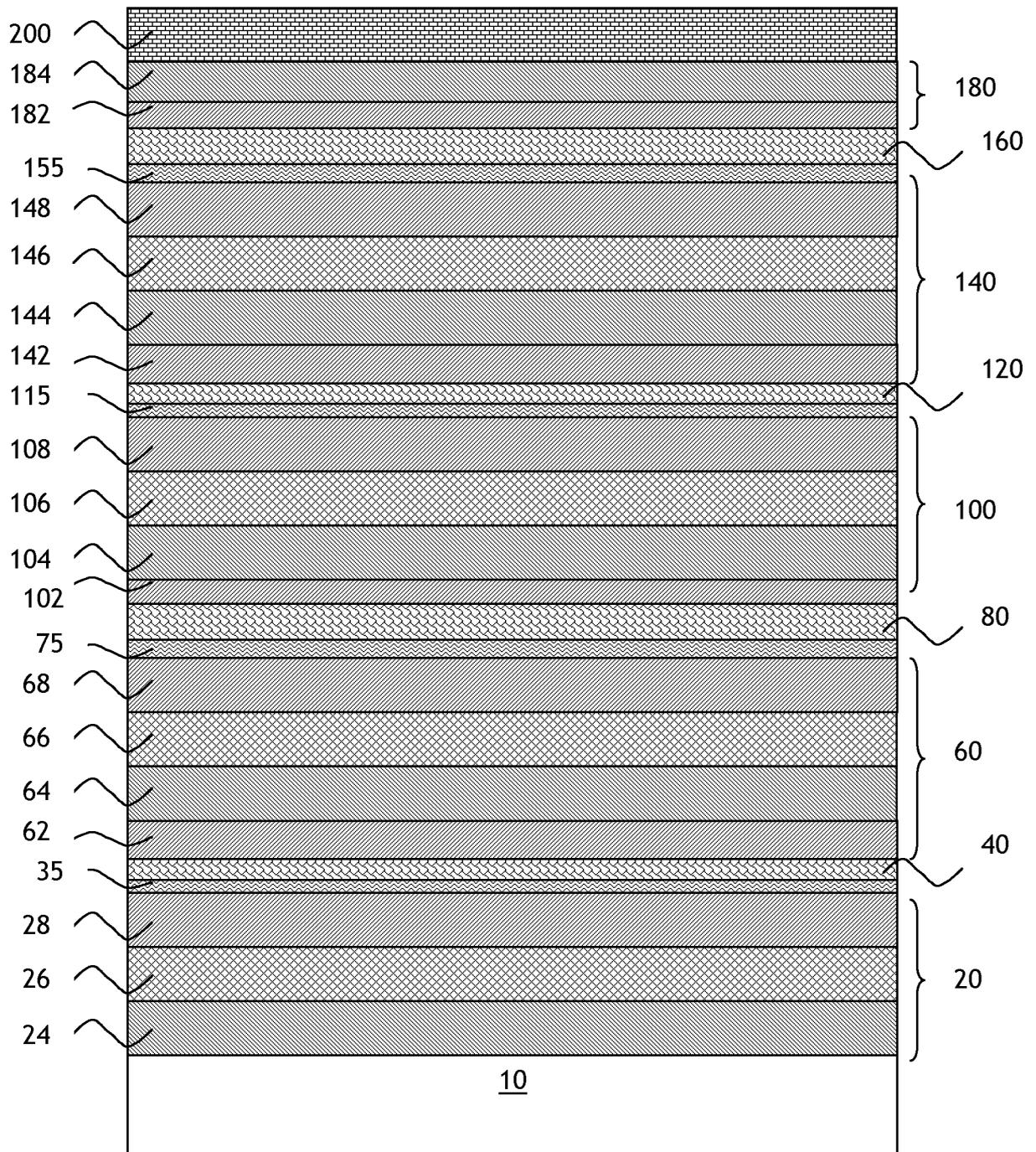


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/051732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C03C17/36
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | US 2006/046073 A1 (NEUMAN GEORGE [US] ET AL) 2 March 2006 (2006-03-02) * abstract figure 1 paragraph [0019] paragraph [0037] example 1 | 1-10 |
| X | WO 2006/029073 A1 (GUARDIAN INDUSTRIES [US]; CERAMIQUE S A C R V C CT LUXEM [LU]; NEUMAN) 16 March 2006 (2006-03-16) * abstract example 1 | 1-10 |
| X | WO 2008/065962 A1 (NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN [JP]; TONOOKA KAZUHIKO [JP]; KIKUCHI NA) 5 June 2008 (2008-06-05) * abstract figures 1-7 | 1-10 |

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

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 2010

Date of mailing of the international search report

22/12/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Picard, Sybille

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/051732

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--|
| US 2006046073 | A1 | 02-03-2006 | NONE |
| WO 2006029073 | A1 | 16-03-2006 | CA 2579257 A1 16-03-2006 EP 1786623 A1 23-05-2007 |
| WO 2008065962 | A1 | 05-06-2008 | NONE |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051732

| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C17/36 ADD. | | |
|---|--|--|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03C | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | US 2006/046073 A1 (NEUMAN GEORGE [US] ET AL) 2 mars 2006 (2006-03-02) * abrégé figure 1 alinéa [0019] alinéa [0037] exemple 1 | 1-10 |
| X | WO 2006/029073 A1 (GUARDIAN INDUSTRIES [US]; CERAMIQUE S A C R V C CT LUXEM [LU]; NEUMAN) 16 mars 2006 (2006-03-16) * abrégé exemple 1 | 1-10 |
| X | WO 2008/065962 A1 (NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN [JP]; TONOOKA KAZUHIKO [JP]; KIKUCHI NA) 5 juin 2008 (2008-06-05) * abrégé figures 1-7 | 1-10 |
| <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe | | |
| * Catégories spéciales de documents cités: | | |
| "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée | | |
| "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 13 décembre 2010 | | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 22/12/2010 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Fonctionnaire autorisé Picard, Sybille |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051732

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|--|
| US 2006046073 | A1 | 02-03-2006 | AUCUN |
| WO 2006029073 | A1 | 16-03-2006 | CA 2579257 A1 16-03-2006 EP 1786623 A1 23-05-2007 |
| WO 2008065962 | A1 | 05-06-2008 | AUCUN |