

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2016/097557 A1**

(43) Date de la publication internationale  
23 juin 2016 (23.06.2016)

(51) Classification internationale des brevets :  
C03C 17/36 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2015/053473

(22) Date de dépôt international :  
14 décembre 2015 (14.12.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1462871 19 décembre 2014 (19.12.2014) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE  
[FR/FR]; 18, Avenue d'Alsace, 92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs : MAILLET, Alexandre; 24, Rue Notre Dame  
de Bon Secours, 60200 Compiègne (FR). SINGH, Laura  
Jane; 18, Rue de la Vacquerie, 75011 Paris (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; Dépar-  
tement Propriété Industrielle, 39, Quai Lucien Lefranc,  
93300 Aubervilliers (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : SOLAR-CONTROL OR LOW-EMISSIVITY GLAZING COMPRISING AN UPPER PROTECTIVE LAYER

(54) Titre : VITRAGE CONTRÔLE SOLAIRE OU BAS ÉMISSIF COMPRENANT UNE COUCHE DE PROTECTION SUPÉ-  
RIEURE

(57) Abstract : The invention relates to a material comprising a transparent substrate coated with a stack of thin layers comprising at least one silver-based functional metal layer characterized in that the stack comprises: - a dielectric layer based on silicon nitride and/or aluminium nitride located on top of a silver-based functional metal layer, - an upper protective layer based on titanium zirconium oxide located on top of the dielectric layer based on silicon nitride and/or aluminium nitride and having a ratio, by weight, of titanium to zirconium Ti/Zr of between 60/40 and 90/10.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent caractérisé en ce que l'empilement comprend : - une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium située au-dessus d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, - une couche de protection supérieure à base d'oxyde de titane et de zirconium située au-dessus de la couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium et présentant un rapport en poids de titane sur zirconium Ti/Zr compris entre 60/40 et 90/10.



WO 2016/097557 A1

**Vitrage contrôle solaire ou bas émissif  
comprenant une couche de protection supérieure**

L'invention concerne un matériau et un procédé d'obtention d'un matériau, tel  
5 qu'un vitrage, comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches  
minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

Les matériaux comprenant des couches métalliques fonctionnelles à base  
d'argent (ou couches d'argent) sont utilisés dans des vitrages dits « de contrôle  
solaire » visant à diminuer la quantité d'énergie solaire entrante et/ou dans des  
10 vitrages dits « bas émissifs » visant à diminuer la quantité d'énergie dissipée vers  
l'extérieur d'un bâtiment ou d'un véhicule de par leurs propriétés de conduction  
électrique et de réflexion des rayonnements infrarouges (IR) avantageuses.

La résistance chimique et mécanique des empilements comprenant ces  
couches métalliques fonctionnelles à base d'argent est souvent insuffisante. Cette  
15 faible résistance se traduit par l'apparition à court terme de défauts tels que des points  
de corrosion, des rayures, voire de l'arrachement total ou partiel de l'empilement lors  
de son utilisation dans des conditions normales. Tous défauts ou rayures, qu'ils soient  
dus à la corrosion ou à des sollicitations mécaniques, sont susceptibles d'altérer non  
seulement l'esthétique du substrat revêtu mais également ses performances optiques  
20 et énergétiques.

Ces substrats revêtus ne sont en général pas suffisamment résistants pour être  
utilisés dans des applications où l'empilement est directement au contact d'un milieu  
non contrôlé tel que l'air ambiant dans le cas de simples vitrages.

En revanche, ces substrats peuvent être utilisés sous forme de vitrages  
25 multiples, doubles ou triples. L'empilement est alors positionné à l'intérieur du vitrage  
multiple, au contact d'un milieu étanche constitué du gaz de la lame intercalaire.  
L'empilement est ainsi protégé de l'humidité et des poussières.

Pour améliorer encore davantage la résistance mécanique et chimique dans  
une configuration en vitrage multiple, le substrat revêtu de l'empilement peut être  
30 margé. Cela consiste à supprimer en périphérie du substrat, sur une zone d'au moins 1  
mm de largeur, une ou plusieurs couches minces pour que celles-ci n'atteignent pas  
les bords du substrat et ainsi éviter des phénomènes de corrosion.

La limitation de l'utilisation de ces matériaux aux vitrages multiples associés à  
la nécessité de marger les substrats revêtus demeurent des inconvénients importants  
35 qui réduisent l'intérêt de ces matériaux.

De plus, même en cas d'une utilisation en vitrage multiple, les substrats revêtus subissent avant assemblage des étapes de transformation diverses telles que des étapes de découpe, de lavage, de façonnage des bords et/ou de traitements thermiques à température élevée de type trempe, recuit et/ou bombage. Il est courant et pratique de réaliser l'assemblage et/ou les traitements divers sur un lieu autre que celui où est fabriqué le substrat revêtu de l'empilement. Ces substrats subissent donc également des étapes de stockage et de transport dans des conditions climatiques variables.

Les substrats revêtus des empilements sont soumis, lors de ces différentes étapes, à des sollicitations mécaniques et chimiques résultant de conditions très différentes définies notamment par la température, l'humidité et la nature des espèces constituant le milieu au contact de l'empilement.

Les principaux facteurs susceptibles de détériorer les empilements lors d'un traitement thermique à température élevée sont différents des facteurs intervenant lors de l'utilisation normale du substrat pour son application dédiée ou lors d'un stockage. Lors d'un traitement à température élevée, ces facteurs sont la température en général supérieure à 400 °C, la pression et la nature des espèces chimiques susceptibles d'être au contact de l'empilement. Lors de l'utilisation normale ou du stockage, ces facteurs sont la durée de stockage ou de vie recherchée, les caractéristiques du milieu au contact de l'empilement telles que l'humidité, la température en général inférieure à 100 °C et la présence éventuelle de poussière.

Des couches supérieures de protection sont classiquement utilisées à diverses fins, notamment pour améliorer la résistance aux rayures ou protéger l'empilement lors de traitements thermiques à température élevée. Cependant, la protection assurée par les couches supérieures de protection connues est en général insuffisante :

- pour permettre une utilisation du matériau sans apparition de défauts ou de rayures et/ou modification des performances optiques et énergétiques pendant une durée suffisante notamment supérieure à 12 mois avant trempe et 30 jours après trempe,
- pour garantir une qualité constante du matériau indépendamment des conditions de stockage telles que la température, l'humidité et la durée.

Le brevet EP0937013B1 divulgue des substrats revêtus d'empilements destinés à subir un traitement à température élevée de type trempe ou recuit comprenant classiquement :

- des couches diélectriques à base de nitrure de silicium, situées au-dessus d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, dont la fonction est de protéger de l'oxydation les couches sous-jacentes,
- des couches supérieures de protection, situées au-dessus des couches de nitrure de silicium, pour prévenir leur détérioration d'une attaque chimique par des espèces agressives à haute température telles que des composés alcalins.

Ces couches supérieures de protection sont déposées sous forme d'un métal ou d'un oxyde métallique choisi parmi au moins l'un des métaux suivants : Nb, Sn, Ta, Ti, Zr ou des oxydes suivants : oxyde de niobium, oxyde d'étain, oxyde de tantale, oxyde de titane, oxyde de zirconium. Selon le brevet EP0937013B1, ces métaux, tout particulièrement le niobium, l'étain et le titane, ont pour point commun de former, en s'oxydant, un composé avec le sodium de manière à limiter sa diffusion dans les couches sous-jacentes.

Les couches à base d'oxyde de titane permettent d'obtenir une protection efficace de l'empilement suite à un traitement thermique à température élevée ainsi qu'une bonne résistance mécanique. Cependant, les substrats revêtus de telles couches de protection sont sujets à la corrosion à froid en milieu humide lorsque l'empilement n'est pas emprisonné dans un double vitrage et lors des différentes étapes de stockage et/ou de transformation.

Il existe un besoin de protéger plus efficacement les substrats revêtus d'empilements comprenant des couches fonctionnelles à base d'argent pendant les étapes de fabrication, de transformation, de transport et/ou de stockage. Plus particulièrement, il existe un besoin de développer de nouveaux empilements résistants à la fois aux traitements thermiques à température élevée mais également à la corrosion à froid. L'objectif de l'invention est notamment de mettre au point des matériaux à base des couches fonctionnelles à base d'argent pouvant être utilisés :

- indépendamment des conditions de stockage du matériau telles que la durée, la température et l'humidité, et/ou
- en simple vitrage ou en double vitrage sans nécessiter d'être margés.

Le demandeur a découvert de manière surprenante que l'utilisation comme couche supérieure de protection d'une couche d'oxyde de titane et de zirconium présentant un rapport en poids de titane sur zirconium particulier permet d'atteindre ces objectifs en améliorant considérablement la résistance à la corrosion à froid tout en conservant une bonne résistance au traitement thermique à température élevée et une bonne résistance mécanique.

L'invention concerne un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent caractérisé en ce que l'empilement comprend :

- 5 - une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium située au-dessus d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- une couche de protection supérieure à base d'oxyde de titane et de zirconium située au-dessus de la couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium et présentant un rapport en poids de titane sur zirconium Ti/Zr compris entre 60/40 et 90/10.

10 La couche de protection supérieure à base d'oxyde de titane et de zirconium présente, par ordre de préférence croissant, un rapport en poids de titane sur zirconium Ti/Zr compris entre 60/40 et 90/10, entre 60/40 et 80/20, entre 60/40 et 70/30, entre 60/40 et 65/35 ou entre 60/40 et 64/36.

15 La couche de protection supérieure à base d'oxyde de titane et de zirconium présente par ordre de préférence croissant un rapport atomique de titane sur zirconium Ti/Zr compris entre 70/30 et 95/5, entre 70/30 et 85/15, entre 70/30 et 80/20.

Les couches d'oxyde de titane et de zirconium peuvent être déposées à partir d'une cible céramique de TiZrOx. Le rapport de titane sur zirconium Ti/Zr dans la couche est quasiment équivalent à celui de la cible.

20 Les cibles céramiques peuvent éventuellement comprendre d'autres éléments que l'on retrouve dans les couches déposées à partir de ces cibles.

La couche de protection supérieure est de préférence la dernière couche de l'empilement, c'est-à-dire la couche la plus éloignée du substrat revêtu de l'empilement.

25 La couche de protection supérieure a une épaisseur :

- inférieure ou égale à 10 nm, inférieure ou égale à 7 nm ou inférieure ou égale à 5 nm, et/ou
- supérieure ou égale à 1 nm, supérieure ou égale à 2 nm ou supérieure ou égale à 3 nm.

30 La couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium est de préférence au-contact de la couche de protection supérieure à base d'oxyde de titane et de zirconium.

La couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium a une épaisseur :

- inférieure ou égale à 100 nm, inférieure ou égale à 50 nm ou inférieure ou égale à 40 nm, et/ou
- supérieure ou égale à 15 nm, supérieure ou égale à 20 nm ou supérieure ou égale à 25 nm.

5 Les couches d'argent sont déposées entre des revêtements diélectriques qui comprennent généralement plusieurs couches diélectriques permettant d'ajuster les propriétés optiques de l'empilement. Ces couches diélectriques permettent en outre de protéger la couche d'argent des agressions chimiques ou mécaniques. L'empilement de couches minces comprend donc avantageusement au moins une couche métallique  
10 fonctionnelle à base d'argent, au moins deux revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques.

De préférence, l'empilement de couches minces comprend une seule couche  
15 fonctionnelle.

L'empilement de couches minces comprend une ou plusieurs couches d'oxydes. Cependant, selon un mode de réalisation avantageux, l'épaisseur totale de toutes les couches d'oxydes présente dans l'empilement est inférieure à 10 nm, de préférence inférieure à 5 nm. Un empilement selon l'invention, présentant cette  
20 caractéristique présente les meilleurs résultats en termes de :

- résistance à l'humidité et au stockage, de traduisant par une absence de défaut et de variations de propriétés électriques et colorimétriques, et/ou,
- résistance mécanique, et/ou
- résistance à un traitement thermique longue durée.

25 L'empilement est déposé par pulvérisation cathodique, notamment assistée par un champ magnétique (procédé magnétron). Selon ce mode de réalisation avantageux, toutes les couches de l'empilement sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique.

Sauf mention contraire, les épaisseurs évoquées dans le présent document  
30 sont des épaisseurs physiques. On entend par couche mince, une couche présentant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et 100 micromètres.

Dans toute la description le substrat selon l'invention est considéré posé horizontalement. L'empilement de couches minces est déposé au-dessus du substrat. Le sens des expressions « au-dessus » et « en-dessous » et « inférieur » et  
35 « supérieur » est à considérer par rapport à cette orientation. A défaut de stipulation

spécifique, les expressions « au-dessus » et « en-dessous » ne signifient pas nécessairement que deux couches et/ou revêtements sont disposés au contact l'un de l'autre. Lorsqu'il est précisé qu'une couche est déposée « au contact » d'une autre couche ou d'un revêtement, cela signifie qu'il ne peut y avoir une ou plusieurs couches  
5 intercalées entre ces deux couches.

La couche métallique fonctionnelle à base d'argent comprend au moins 95,0 %, de préférence au moins 96,5 % et mieux au moins 98,0 % en masse d'argent par rapport à la masse de la couche fonctionnelle. De préférence, la couche métallique fonctionnelle à base d'argent comprend moins de 1,0 % en masse de métaux autres  
10 que de l'argent par rapport à la masse de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

L'épaisseur des couches fonctionnelles à base d'argent est par ordre de préférence croissant comprise de 5 à 20 nm, de 8 à 15 nm.

L'empilement peut comprendre au moins une couche de blocage dont la  
15 fonction est de protéger les couches d'argent en évitant une éventuelle dégradation liée au dépôt d'un revêtement diélectrique ou liée à un traitement thermique. Ces couches de blocages sont situées de préférence au-contact des couches métalliques fonctionnelles à base d'argent.

L'empilement peut comprendre au moins une couche de blocage située en-  
20 dessous et au-contact d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent et/ou au moins une couche de blocage située au-dessus et au-contact d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

Parmi les couches de blocage traditionnellement utilisées, on peut citer les couches de blocage à base d'un métal choisi parmi le niobium Nb, le tantale Ta, le  
25 titane Ti, le chrome Cr ou le nickel Ni ou à base d'un alliage obtenu à partir d'au moins deux de ces métaux, notamment d'un alliage de nickel et de chrome (NiCr).

L'épaisseur de chaque surcouche ou sous-couche de blocage est de préférence :

- d'au moins 0,3 nm ou d'au moins 0,8 nm et/ou
- 30 - d'au plus 5,0 nm ou d'au plus 2,0 nm.

Les revêtements diélectriques présentent une épaisseur supérieure à 15 nm, de préférence comprise entre 15 et 50 nm et mieux de 30 à 40 nm.

Les couches diélectriques des revêtements diélectriques présentent les caractéristiques suivantes seules ou en combinaison :

- 35 - elles sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique,

- elles sont choisies parmi les couches diélectriques à fonction barrière,
  - elles sont choisies parmi les couches diélectriques à fonction stabilisante,
  - elles sont choisies parmi les oxydes ou nitrures d'un ou plusieurs éléments choisi(s) parmi le titane, le silicium, l'aluminium, l'étain et le zinc,
- 5 - elles ont une épaisseur supérieure à 5 nm, de préférence supérieure à 15nm, comprise entre 15 et 50 nm et mieux de 30 à 40 nm.

On entend par couches diélectriques à fonction barrière, une couche en un matériau apte à faire barrière à la diffusion de l'oxygène et de l'eau à haute température, provenant de l'atmosphère ambiante ou du substrat transparent, vers la

10 couche fonctionnelle. Les couches diélectriques à fonction barrière peuvent être à base de composés de silicium et/ou d'aluminium choisis parmi les oxydes tels que  $\text{SiO}_2$ , les nitrures tels que les nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et les nitrures d'aluminium  $\text{AlN}$ , et les oxynitrures  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément. Les couches diélectriques à fonction barrière peuvent également être à base à base

15 d'oxyde de zinc et d'étain.

On entend par couches diélectriques à fonction stabilisante, une couche en un matériau apte à stabiliser l'interface entre la couche fonctionnelle et cette couche. Les couches diélectriques à fonction stabilisante sont de préférence à base d'oxyde cristallisé, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins

20 un autre élément, comme l'aluminium. La ou les couches diélectriques à fonction stabilisante sont de préférence des couches d'oxyde de zinc.

La ou les couches diélectriques à fonction stabilisante peuvent se trouver au-dessus et/ou en-dessous d'au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent ou de chaque couche métallique fonctionnelle à base d'argent, soit

25 directement à son contact ou soit séparées par une couche de blocage.

Selon un mode de réalisation, l'empilement comprend :

- un revêtement diélectrique situé en-dessous de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
  - éventuellement une couche de blocage,
- 30 - une couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- éventuellement une couche de blocage,
  - un revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
  - une couche de protection supérieure.

35 Selon un mode de réalisation, l'empilement comprend :



- un revêtement diélectrique situé en-dessous de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent comprenant au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium,
- éventuellement une couche de blocage,
- 5 - une couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- éventuellement une couche de blocage,
- un revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent comprenant au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium,
- 10 - une couche de protection supérieure.

Les substrats transparents selon l'invention sont de préférence en un matériau rigide minéral, comme en verre, notamment silico-sodo-calcique. L'épaisseur du substrat varie généralement entre 0,5 mm et 19 mm. L'épaisseur du substrat est de préférence inférieure ou égale à 6 mm, voire 4 mm.

- 15 Le matériau, c'est-à-dire le substrat transparent revêtu de l'empilement, peut être destiné à subir un traitement thermique à température élevée choisi parmi un recuit, par exemple par un recuit flash tel qu'un recuit laser ou flammage, une trempe et/ou un bombage. La température du traitement thermique est supérieure à 400 °C, de préférence supérieure à 450 °C, et mieux supérieure à 500 °C. Le substrat revêtu
- 20 de l'empilement peut donc être bombé et/ou trempé.

Le matériau peut être sous forme de vitrage monolithique, de vitrage feuilleté ou d'un vitrage multiple notamment un double-vitrage ou un triple vitrage.

- Le matériau de l'invention convient dans toutes applications nécessitant l'utilisation d'un empilement comprenant des couches d'argent pour lesquelles la
- 25 résistance au traitement thermique et à la corrosion à froid sont des paramètres clés telles que les vitrages bas émissif pour le bâtiment, les vitrages pour porte de réfrigérateur.

- L'invention concerne également un procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces
- 30 déposées par pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique, le procédé comporte la séquence d'étapes suivantes :

- on dépose sur le substrat transparent au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, puis
- on dépose au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou
- 35 d'aluminium au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent,

- on dépose une couche de protection supérieure à base d'oxyde de titane et de zirconium présentant un rapport en poids de titane sur zirconium Ti/Zr compris entre 60/40 et 90/10 au-dessus de la couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium.

5 Le procédé peut comprendre en outre l'étape pendant laquelle on soumet le substrat revêtu de l'empilement de couches minces à un traitement thermique à une température supérieure à 400 °C, de préférence 500 °C.

10

**Exemples**

Des empilements de couches minces définis ci-après sont déposés sur des substrats en verre sodocalcique clair d'une épaisseur de 4 mm.

15 Pour ces exemples, les conditions de dépôt des couches déposées par pulvérisation (pulvérisation dite « cathodique magnétron ») sont résumées dans le tableau 1 ci-dessous

Les couches d'oxyde de titane et de zirconium sont déposées à partir d'une cible céramique de TiZrOx. Le rapport titane sur zirconium Ti/Zr dans la cible est de 20 64:36 en poids correspondant à 77:23 atomique. Le rapport de titane sur zirconium Ti/Zr dans la couche est quasiment équivalent à celui de la cible.

Tableau 1	Cibles employées	Pression dépôt	Gaz	Indice*
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sous Ag	Si:Al (92:8 % en pds)	2-15*10 <sup>-3</sup> mbar	Ar:30-60 % - N <sub>2</sub> :40-70 %	2,00
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sur Ag	Si:Al (92:8 % en pds)	2-15*10 <sup>-3</sup> mbar	Ar:30-60 % - N <sub>2</sub> :40-70 %	2,06
NiCr	Ni:Cr (80:20 % at.)	1-5*10 <sup>-3</sup> mbar	Ar à 100 %	-
Ag	Ag	2-3*10 <sup>-3</sup> mbar	Ar à 100 %	-
TiO <sub>2</sub>	TiOx	1,5*10 <sup>-3</sup> mbar	Ar 88 % - O <sub>2</sub> 12 %	2,32
TiZrO	TiZrOx	2-4*10 <sup>-3</sup> mbar	Ar 90 % - O <sub>2</sub> 10 %	2,32

at. : atomique ; pds : poids ; \* : à 550 nm.

25 Le tableau ci-dessous liste les matériaux et les épaisseurs physiques en nanomètres (sauf autres indications) de chaque couche ou revêtement qui constitue les empilements en fonction de leurs positions vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement.

Les substrats revêtus d'empilements protégés selon l'invention sont trempables, bombables et n'ont pas besoin d'être margés lorsqu'ils sont montés en double vitrage.

Vitrage		Comparatif	Invention
Couche de protection supérieure	TiZrOx	-	3
	TiOx	3	-
Revêtement diélectrique	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	35	35
Couche blocage OB	NiCr	0,4	0,4
Couche fonctionnelle	Ag	7	7
Couche blocage UB	NiCr	0,7	0,7
Revêtement diélectrique	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	35	35
Substrat (mm)	verre	4	4

5

### I. Résistance au test Haute Humidité et Cleveland

Afin de montrer l'amélioration de la durée de vie de l'empilement, un test Haute Humidité (HH) et un test de Cleveland (CV) sont réalisés.

10 Le test haute humidité (HH) consiste à stocker des échantillons à 95 % de l'humidité relative et à 40 °C et à observer la présence éventuelle de défauts tels que des piqures de corrosion.

Le test Cleveland consiste à soumettre le substrat revêtu au cycle suivant :

- montée en température en 45 min de 23°C à 56°C,
- 15 - maintien pendant 2 heures à 56°C et 95% d'humidité,
- descente en 1h30 de 56°C à -15 °C,
- maintien pendant 1 heure à -15 °C,
- montée en température en 45 min de -15 °C à 23 °C.

20 Les indicateurs d'appréciation suivants ont été utilisés pour constater les altérations éventuelles :

- «+» : pas de défaut,
- «0» : quelques points de corrosion,
- «-» : présence de défauts.

Test		Comparaison	Invention
HH	7 jours	-	+
	56 jours	-	0
CV	28-56 jours	-	+
	56 jours	-	+

Les matériaux comprenant la couche de protection selon l'invention résistent aux deux tests pendant au moins 56 jours alors que le matériau comparatif présente des défauts dès 7 jours au test HH et dès 26 jours au test CV. La solution de l'invention permet d'améliorer significativement la durée de vie du matériau notamment d'un facteur 2 ou 8 selon le test HH ou CV.

**II. Variations de propriétés électriques et colorimétriques**

Les variations colorimétriques ( $\Delta E$ ) et les variations de résistance carré ( $\Delta R_{sq}$ ) ont été évaluées :

-  $\Delta E$  représente la variation entre les valeurs  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  obtenues pour un substrat revêtu avant et après avoir subi un test HH ou CV. Les valeurs  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  correspondant aux couleurs en réflexion, côté couches, dans le système LAB, mesurées selon l'illuminant D65 sont mesurées avant et après les tests. La variation est calculée de la façon suivante :  $\Delta E = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2})^{1/2}$ .

-  $\Delta R_{sq}$  correspond à la variation entre les valeurs de résistance par carré obtenues pour un substrat revêtu avant et après avoir subi un test HH ou CV. La résistance par carré ( $R_{sq}$ ), correspondant à la résistance d'un échantillon de largeur égale à la longueur (par exemple 1 mètre) et d'épaisseur quelconque, est mesurée au Nagy.

Test			Comparaison	Invention
HH	$\Delta E$	56 jours	2,1	1,4
	$\Delta R_{sq}$	56 jours	0,3	0,2
CV	$\Delta E$	56 jours	1,7	0,9
	$\Delta R_{sq}$	56 jours	0,6	0,4

### III. Evaluation de la résistance mécanique

Afin d'évaluer la résistance mécanique de l'empilement différents tests ont été réalisés sur le matériau selon l'invention :

- 5 - Test Erichsen à la Brosse (EBT) avant et après trempe à 1000 cycles,
- Opel à 2000 cycles,
- Test de nettoyage.

Le test Erichsen à la Brosse (EBT) consiste à soumettre différents substrats revêtus avant (EBT) et après trempe (TT-EBT) à un certain nombre de cycles (1000) pendant lesquelles l'empilement recouvert d'eau est frotté à l'aide d'une brosse. On considère qu'un substrat satisfait au test si aucune marque n'est visible à l'œil nu. Le test avant trempe donne une bonne indication sur l'aptitude du vitrage à être rayé lors d'une opération de lavage. Le test après trempe donne une bonne indication sur la propagation des rayures après traitement thermique.

15 Le test Opel permet d'évaluer la résistance à l'abrasion. Il est réalisé conformément à la norme EN1096-2 à 2000 cycles.

Le test de nettoyage consiste à trois passages en machine à laver du substrat.

Le matériau selon l'invention satisfait à chacun de ses tests.

### 20 IV. Evaluation de la résistance suite à un traitement thermique longue durée

Afin d'évaluer la résistance à des traitements thermiques longs, le matériau selon l'invention protégé d'une couche supérieure de protection en TiZrOx a été chauffé pendant 500 h à 400 °C. Aucune dégradation n'est observée.

25 Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques optiques mesurées pour les substrats revêtus selon l'invention avant et après traitement thermique :

- $L^*R$ ,  $a^*R$  et  $b^*R$  indiquent les couleurs en réflexion  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  dans le système  $L^*a^*b^*$  mesurées selon l'illuminant D65 à 2°, observateur du côté de l'empilement et mesurées ainsi perpendiculairement au vitrage,
- 30 - RL indique : la réflexion lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 2° Observateur du côté de l'empilement ;
- $L^*T$ ,  $a^*T$  et  $b^*T$  indiquent les couleurs en transmission  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  dans le système  $L^*a^*b^*$  mesurées selon l'illuminant D65 à 2° Observateur et mesurées ainsi
- 35 perpendiculairement au vitrage ;

- TL indique : la transmission lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 2° Observateur ;
  - Abs. indique : l'absorption lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 10° Observateur ;
- 5 - Rsq indique la résistance par carré.

	Couleur en réflexion			Couleur transmission			Facteurs %			Rsq
	L*R	a*R	b*R	L*T	a*T	b*T	RL	TL	Abs	
										-
<b>Avant TT</b>	23,7	-0,83	-9,05	92,81	-1,9	-0,48	4,01	82,53	13,46	9,43
<b>Après TT</b>	23,9	-0,85	-8,91	92,7	- 2,06	-0,65	4,08	82,22	13,71	9,36
<b>Variation</b>	$\Delta L^*R$	$\Delta a^*R$	$\Delta b^*R$	$\Delta L^*L$	$\Delta a^*L$	$\Delta b^*L$	$\Delta RL$	$\Delta TL$	$\Delta abs$	$\Delta Rsq$
	0,2	-0,02	0,14	-0,11	0,16	0,17	0,07	0,31	-0,25	-0,07
<b><math>\Delta E</math></b>	0,26									

Après traitement thermique, l'examen visuel du matériau selon l'invention ne permet pas d'apercevoir la présence de point de corrosion.

## REVENDICATIONS

1. Matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent caractérisé en ce que l'empilement comprend :
- 5
- une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium située au-dessus d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
  - une couche de protection supérieure à base d'oxyde de titane et de zirconium située au-dessus de la couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium et
- 10
- présentant un rapport en poids de titane sur zirconium Ti/Zr compris entre 60/40 et 90/10.
2. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que la couche de protection supérieure a une épaisseur :
- inférieure ou égale à 5 nm, et/ou
- 15
- supérieure ou égale à 2 nm.
3. Matériau selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium a une épaisseur :
- inférieure ou égale à 50 nm, et/ou
  - supérieure ou égale à 20 nm.
- 20
4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium est au-contact de la couche de protection supérieure à base d'oxyde de titane et de zirconium.
5. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport en poids de titane sur zirconium Ti/Zr est compris entre 60/40 et 70/30.
- 25
6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilement de couches minces comprend au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, au moins deux revêtements diélectriques, chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques.
- 30
7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement comprend au moins une couche de blocage située en-dessous et au-contact d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent.
- 35

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement comprend au moins une couche de blocage située au-dessus et au-contact d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

5 9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 7 à 8 caractérisé en ce que les couches de blocage sont à base d'un métal choisi parmi le niobium Nb, le tantale Ta, le titane Ti, le chrome Cr ou le nickel Ni ou à base d'un alliage obtenu à partir d'au moins deux de ces métaux.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilement comprend :

- 10 - un revêtement diélectrique situé en-dessous de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- éventuellement une couche de blocage,
  - une couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
  - éventuellement une couche de blocage,
- 15 - un revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- une couche de protection supérieure.

11. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilement comprend :

- 20 - un revêtement diélectrique situé en-dessous de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent comprenant au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium,
- éventuellement une couche de blocage,
  - une couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- 25 - éventuellement une couche de blocage,
- un revêtement diélectrique situé au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent comprenant au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium,
  - une couche de protection supérieure.

30 12. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que le substrat est en verre, notent silico-sodo-calcique.

13. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'au moins le substrat revêtu de l'empilement est bombé et/ou trempé.



14. Procédé d'obtention d'un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces déposées par pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique, le procédé comporte la séquence d'étapes suivantes :

- 5 - on dépose sur le substrat transparent au moins une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, puis
- on dépose au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium au-dessus de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent,
- on dépose une couche de protection supérieure à base d'oxyde de titane et de  
10 zirconium présentant un rapport en poids de titane sur zirconium Ti/Zr compris entre 60/40 et 90/10 au-dessus de la couche diélectrique à base de nitrure de silicium et/ou d'aluminium.

15 15. Procédé selon la revendication 14 tel qu'il comprend en outre l'étape pendant laquelle on soumet le substrat revêtu de l'empilement de couches minces à un traitement thermique à une température supérieure à 400 °C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2015/053473

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 practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/115596 A1 (AGC FLAT GLASS EUROPE SA [BE]; DI STEFANO GAETAN [BE]) 24 September 2009 (2009-09-24) page 1, line 1 - page 4, line 5 page 17, lines 17-28 claims 1-19	1-15
X	WO 2014/125083 A1 (AGC GLASS EUROPE [BE]) 21 August 2014 (2014-08-21) claims 1-19; example 19; tables	1-15
X	WO 2014/191474 A2 (AGC GLASS EUROPE [BE]) 4 December 2014 (2014-12-04) claims 1-17; examples 9,10	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
4 March 2016

Date of mailing of the international search report  
14/03/2016

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  
Wrba, Jürgen

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/053473

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009115596	A1	24-09-2009	CN 101980985 A	23-02-2011
			EA 201001514 A1	30-06-2011
			EP 2262744 A1	22-12-2010
			JP 5603321 B2	08-10-2014
			JP 2011515313 A	19-05-2011
			US 2011008641 A1	13-01-2011
			WO 2009115596 A1	24-09-2009
-----				
WO 2014125083	A1	21-08-2014	AU 2014217832 A1	01-10-2015
			CN 104995151 A	21-10-2015
			EA 201591314 A1	30-12-2015
			EP 2956422 A1	23-12-2015
			PH 12015501775 A1	07-12-2015
			SG 11201506371Q A	29-09-2015
			US 2016023942 A1	28-01-2016
			WO 2014125083 A1	21-08-2014
-----				
WO 2014191474	A2	04-12-2014	SG 11201509413T A	30-12-2015
			WO 2014191474 A2	04-12-2014
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053473

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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2009/115596 A1 (AGC FLAT GLASS EUROPE SA [BE]; DI STEFANO GAETAN [BE]) 24 septembre 2009 (2009-09-24) page 1, ligne 1 - page 4, ligne 5 page 17, lignes 17-28 revendications 1-19 -----	1-15
X	WO 2014/125083 A1 (AGC GLASS EUROPE [BE]) 21 août 2014 (2014-08-21) revendications 1-19; exemple 19; tableaux -----	1-15
X	WO 2014/191474 A2 (AGC GLASS EUROPE [BE]) 4 décembre 2014 (2014-12-04) revendications 1-17; exemples 9,10 -----	1-15
<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 4 mars 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 14/03/2016
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 Wrba, Jürgen

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053473

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009115596 A1	24-09-2009	CN 101980985 A	23-02-2011
		EA 201001514 A1	30-06-2011
		EP 2262744 A1	22-12-2010
		JP 5603321 B2	08-10-2014
		JP 2011515313 A	19-05-2011
		US 2011008641 A1	13-01-2011
		WO 2009115596 A1	24-09-2009
		-----	
WO 2014125083 A1	21-08-2014	AU 2014217832 A1	01-10-2015
		CN 104995151 A	21-10-2015
		EA 201591314 A1	30-12-2015
		EP 2956422 A1	23-12-2015
		PH 12015501775 A1	07-12-2015
		SG 11201506371Q A	29-09-2015
		US 2016023942 A1	28-01-2016
		WO 2014125083 A1	21-08-2014
-----			
WO 2014191474 A2	04-12-2014	SG 11201509413T A	30-12-2015
		WO 2014191474 A2	04-12-2014
-----			