

(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
8 juin 2017 (08.06.2017)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/093675 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/36 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/053170
- (22) Date de dépôt international :
1 décembre 2016 (01.12.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1561720 2 décembre 2015 (02.12.2015) FR
- (71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
[FR/FR]; 18 Avenue d'Alsace, 92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs : GUIMARD, Denis; 80A rue Bobillot, 75013 Paris (FR). MARIANI, Silvia; 39 rue Monge, 75005 Paris (FR).
- (74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; Département 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, DJ, 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, KW, 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 : SUBSTRATE PROVIDED WITH A STACK HAVING THERMAL PROPERTIES, COMPRISING AT LEAST ONE NICKEL OXIDE LAYER

(54) Titre : SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES COMPORTANT AU MOINS UNE COUCHE EN OXYDE DE NICKEL

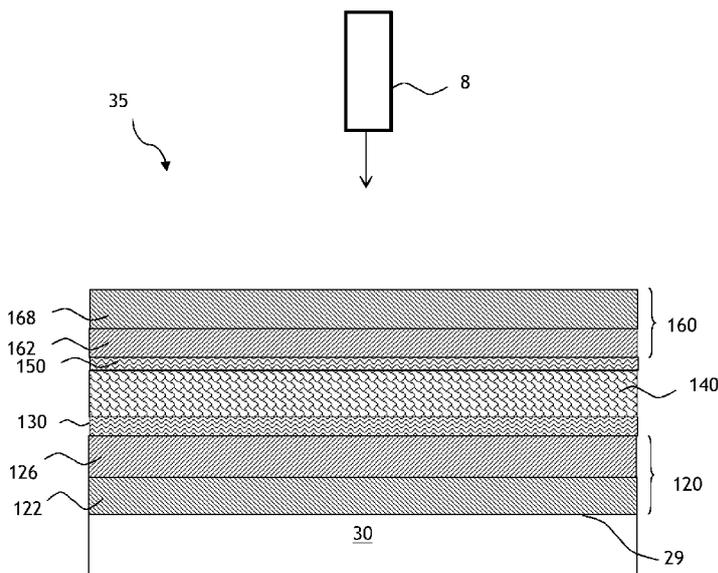


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a transparent substrate (30), the main face of which is provided with a stack of thin layers including at least one, or a single, functional metal layer (140) having reflection properties in the infrared and/or solar radiation ranges, in particular based on silver or metal alloy containing silver, and two anti-reflection coatings (120, 160), each comprising at least one dielectric layer (122, 126; 162, 168). The above-mentioned functional layer (40) is disposed between the two anti-reflection coatings (20, 60). The substrate is characterised in that at least one nickel oxide layer Ni_xO is located below the functional layer (140) in the direction of the substrate (30) and/or above the functional layer (140), with at least one layer or a single layer of a different material being inserted between the nickel oxide layer Ni_xO , or each nickel oxide layer, and the functional layer (140).

(57) Abrégé : L'invention

[Suite sur la page suivante]

WO 2017/093675 A1



se rapporte à un substrat (30) transparent muni sur une face principale d'un empilement de couches minces comportant au moins une, voire une seule, couche fonctionnelle (140) métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et deux revêtements antireflet (120, 160), lesdits revêtements antireflet comportant chacun au moins une couche diélectrique (122, 126; 162, 168), ladite couche fonctionnelle (40) étant disposée entre les deux revêtements antireflet (20, 60), caractérisé en ce que au moins une couche en oxyde de nickel Ni_xO est située sous ladite couche fonctionnelle (140) en direction du substrat (30) et/ou au-dessus de ladite couche fonctionnelle (140), avec interposition d'au moins une couche ou d'une seule couche en un matériau différent entre ladite ou chaque couche en oxyde de nickel Ni_xO et ladite couche fonctionnelle (140).

SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES COMPORTANT AU MOINS UNE COUCHE EN OXYDE DE NICKEL

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 une couche fonctionnelle de type métallique pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde.

L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation de tels substrats pour
10 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 ») et/ou diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur (vitrages dits « bas émissifs ») entraînée par l'importance
15 toujours croissante des surfaces vitrées dans les bâtiments et les habitacles de véhicules.

Ces vitrages peuvent par ailleurs être intégrés dans des vitrages présentant des fonctionnalités particulières, comme par exemple des vitrages chauffants ou des vitrages électrochromes.

20 Un type d'empilement de couches connu pour conférer aux substrats de telles propriétés est constitué d'une couche métallique fonctionnelle à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment une couche fonctionnelle métallique à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent.

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

Un revêtement de blocage est toutefois intercalé parfois entre un ou chaque revêtement antireflet et la couche métallique fonctionnelle, le revêtement de blocage disposé sous la couche fonctionnelle en direction du substrat, la protège lors d'un éventuel traitement thermique à haute température, du type bombage et/ou
35 trempé et le revêtement de blocage disposé sur la couche fonctionnelle à l'opposé du substrat protège cette couche d'une éventuelle dégradation lors du dépôt du

revêtement antireflet supérieur et lors d'un éventuel traitement thermique à haute température, du type bombage et/ou trempe.

5 Il est connu, par exemple de la demande de brevet européen N° EP 718 250 qu'une couche diélectrique dite « de mouillage » à base d'oxyde de zinc disposée directement sous une couche fonctionnelle métallique à base d'argent, en direction du substrat porteur, favorise l'obtention d'un état cristallographique adéquat de la couche fonctionnelle métallique tout en présentant l'avantage de pouvoir supporter un traitement thermique à haute température de bombage, trempe.

10 Ce document divulgue par ailleurs l'effet favorable de la présence d'une couche déposée sous forme métallique directement sur et au contact de la couche fonctionnelle à base d'argent pour la protection de la couche fonctionnelle pendant le dépôt des autres couches au-dessus et pendant un traitement thermique à haute température. L'homme du métier connaît ce type de couche sous l'appellation
15 générique de « couche de blocage » ou « blocker ».

Il est en outre connu de la demande internationale de brevet N° WO 2010/142926 différentes solutions pour réaliser un chauffage éclair (« flash heating » en anglais) d'un empilement de couches minces comportant une ou plusieurs couches fonctionnelles à base d'argent. Le traitement par chauffage éclair permet
20 d'améliorer la qualité de la couche fonctionnelle métallique et donc de diminuer l'émissivité (qui est directement liée à la résistance par carré) et l'utilisation d'une couche intermédiaire absorbante permet d'accroître l'absorption de l'empilement pendant le traitement afin qu'il soit court mais efficace. Comme la couche intermédiaire absorbante devient transparente lors du traitement, les
25 caractéristiques optiques de l'empilement après traitement sont intéressantes (une transmission lumineuse élevée peut notamment être obtenue).

Le but de l'invention est de parvenir à remédier aux inconvénients de l'art antérieur, en mettant au point un nouveau type d'empilement de couches monocouche fonctionnelle ou pluri-couches fonctionnelles, empilement qui présente
30 une résistance par carré réduite (et donc une émissivité réduite), après un (ou des) traitement(s) thermique(s) à haute température du type bombage et/ou trempe et/ou recuit et/ou chauffage éclair.

Il a été découvert que, d'une manière surprenante, la présence d'une couche en oxyde de nickel dans un tel empilement à proximité d'une couche fonctionnelle
35 métallique avait des effets très favorables sur la réduction de la résistance par carré de l'empilement dans le cas où cette couche en oxyde de nickel n'est pas directement au contact de cette couche fonctionnelle métallique à base d'argent.

L'invention a ainsi pour objet, dans son acception la plus large, un substrat transparent selon la revendication 1. Ce substrat est muni sur une face principale d'un empilement de couches minces comportant au moins une, voire une seule, couche fonctionnelle métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et deux revêtements antireflet, lesdits revêtements antireflet comportant chacun au moins une couche diélectrique, ladite couche fonctionnelle étant disposée entre les deux revêtements antireflet, au moins une couche en oxyde de nickel Ni_xO étant située sous ladite couche fonctionnelle en direction du substrat et/ou au-dessus de ladite couche fonctionnelle sans contact avec la couche fonctionnelle, avec interposition d'au moins une couche ou d'une seule couche en un matériau différent entre ladite ou chaque couche en oxyde de nickel Ni_xO et ladite couche fonctionnelle

La (ou les) couche(s) interposée(s) entre la couche fonctionnelle métallique et la couche en Ni_xO n'est ni une couche fonctionnelle métallique à base d'argent, ni une couche en oxyde de nickel ; de préférence, cette (ou ces) couche(s) interposée(s) entre la couche fonctionnelle métallique et la couche en Ni_xO n'est pas un nitrure, c'est-à-dire ne comporte pas d'azote.

Par « couche métallique » au sens de la présente invention, il faut comprendre que la couche ne comprend ni oxygène, ni azote.

Par « revêtement » au sens de la présente invention, il faut comprendre qu'il peut y avoir une seule couche ou plusieurs couches de matériaux différents à l'intérieur du revêtement.

Par « au contact » on entend au sens de l'invention qu'aucune couche n'est interposée entre les deux couches considérées.

Par « à base de » on entend au sens de l'invention que l'élément ou le matériau ainsi désigné est présent à plus de 50 % atomique dans la couche considérée.

Avantageusement, l'unique (ou les) couche(s) fonctionnelle(s) métallique(s) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, est (ou sont) une (ou des) couche(s) continue(s).

De fait, selon l'invention, la couche en oxyde de nickel Ni_xO ne comporte aucun autre élément que Ni et O. Le matériau constituant cette couche peut être qualifié de : « oxyde de nickel pur ».

L'expression « Ni_xO » vise le fait qu'il peut y avoir Ni_1O_1 mais aussi que le matériau constitutif de la couche peut ne pas présenter exactement cette stœchiométrie stable :

- le matériau de la couche peut être légèrement sur-stœchiométrique en Ni, avec par exemple un $0,8 \leq x < 1$ et notamment $0,8 \leq x \leq 0,95$ ou
- le matériau de la couche peut être légèrement sous stœchiométrique en Ni avec par exemple un $1 < x \leq 1,2$ et notamment $1,05 \leq x \leq 1,2$.

5

Dans une variante particulière, une seule couche à base d'oxyde, et notamment une couche à base d'oxyde de zinc est interposée, sous ladite couche fonctionnelle en direction du substrat, entre ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO et ladite couche fonctionnelle afin d'obtenir un effet encore plus favorable sur l'état cristallographique de la couche en oxyde de nickel.

10

Dans une variante toute particulière, une seule couche métallique, et notamment une couche comprenant du Ni et/ou du Cr ou une couche comprenant du Ge, est interposée entre ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO et ladite couche fonctionnelle sous ladite couche fonctionnelle en direction du substrat et/ou au-dessus de ladite couche fonctionnelle à l'opposé du substrat, afin de permettre une fonction de blocage et/ou de mouillage.

15

Dans une autre variante, une couche métallique, notamment comprenant du nickel et du chrome, est située sous et au contact de la couche fonctionnelle, avec une épaisseur physique de ladite couche métallique d'au moins 0,3 nm, voire entre 0,6 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 5,0 nm et une couche à base d'oxyde, et notamment une couche à base d'oxyde de zinc est interposée entre ladite couche métallique et ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO qui est située sous ladite couche fonctionnelle en direction du substrat.

20

Dans une variante toute particulière, une couche à base d'oxyde de zinc est située en dessous, en direction dudit substrat, et au contact de ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO . En effet, il a été constaté que l'orientation cristallographique de l'oxyde de zinc avait une influence favorable sur l'orientation cristallographique de l'oxyde de nickel.

25

De préférence, ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO présente un x entre 1,2 et 0,5, voire entre 0,9 et 0,6.

30

L'épaisseur physique de ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO est, de préférence, comprise entre 0,3 et 10,0 nm, voire entre 0,6 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 5,0 nm. Une couche en oxyde de nickel Ni_xO relativement fine permet de limiter l'effet d'absorption lumineuse ; Une couche en oxyde de nickel Ni_xO relativement épaisse permet d'assurer l'obtention de l'effet recherché d'amélioration de la qualité de la couche fonctionnelle métallique.

35

L'empilement peut comporter une couche en oxyde de nickel Ni_xO sous ladite couche fonctionnelle en direction du substrat et une couche en oxyde de Nickel Ni_xO au-dessus de ladite couche fonctionnelle à l'opposé du substrat. Le x est de préférence le même pour ces deux couches afin de faciliter le dépôt.

5 L'épaisseur physique de l'unique (ou de toutes les) couche(s) interposée(s) (s'il y en a plusieurs) entre ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO (sous et/ou au-dessus de la couche fonctionnelle) et ladite couche fonctionnelle est, de préférence, comprise entre 0,5 et 15,0 nm, voire entre 0,7 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 6,0 nm.

10 Il existe aussi une variante spécifique dans laquelle deux couches en oxyde de nickel au contact l'une de l'autre sont situées sous ladite couche fonctionnelle en direction du substrat et/ou deux couches en oxyde de nickel au contact l'une de l'autre sont situées au-dessus de ladite couche fonctionnelle, la couche en oxyde de nickel Ni_yO la plus proche de ladite couche fonctionnelle étant moins oxydée que l'autre couche en oxyde de nickel Ni_xO plus éloignée. En effet, une couche d'oxyde
15 de nickel plus oxydée est meilleure bloqueur et une couche d'oxyde de nickel moins oxydée est meilleure absorbant lumineux.

Lesdits revêtements antireflet sous-jacent et antireflet sus-jacent comportent, de préférence, chacun au moins une couche diélectrique à base de nitrure de silicium, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme
20 l'aluminium.

L'empilement peut ainsi comporter une dernière couche (« overcoat » en anglais), c'est-à-dire une couche de protection,

25 Cette couche de protection présente, de préférence, une épaisseur physique comprise entre 0,5 et 10 nm.

Le vitrage selon l'invention incorpore au moins le substrat porteur de l'empilement selon l'invention, éventuellement associé à au moins un autre substrat. Chaque substrat peut être clair ou coloré. Un des substrats au moins notamment peut
30 être en verre coloré dans la masse. Le choix du type 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 moins une feuille de
35 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 par ailleurs présenter une structure de type verre/empilement de couches minces/feuille(s) de polymère.

- 5 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.

10 Le vitrage peut être bombé et/ou trempé en étant constitué d'un seul 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.

15 Le vitrage peut aussi être un vitrage multiple, notamment un double-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, l'empilement peut être en contact avec la feuille de polymère.

20 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.

25 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.

30 Dans une variante indépendante, le substrat transparent est muni sur une face principale d'un empilement de couches minces comportant deux couches fonctionnelles métalliques à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et trois revêtements antireflet, lesdits revêtements antireflet comportant chacun au moins une couche diélectrique, chaque couche fonctionnelle étant disposée entre les deux revêtements antireflet, avec, en partant du substrat,
35 au moins une couche en oxyde de nickel Ni_xO qui est située sous la première couche fonctionnelle et au moins une couche en oxyde de nickel Ni_xO qui est située sous la seconde couche fonctionnelle et avec interposition d'au moins une couche ou d'une

seule couche en un matériau différent entre chaque couche en oxyde de nickel Ni_xO et chaque couche fonctionnelle située au-dessus.

Avantageusement, la présente invention permet ainsi de réaliser un
5 empilement de couches minces monocouche fonctionnelle métallique ou pluri-
couches fonctionnelles métalliques qui présente une résistance par carré plus faible
après traitement thermique, sans influencer de manière néfastes les paramètres
optiques de l'empilement.

10 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 monocouche fonctionnelle selon l'invention,
la couche fonctionnelle étant déposée directement sur un revêtement de sous-
blocage et directement sous un revêtement de sur-blocage, l'empilement étant
15 illustré pendant le traitement à l'aide d'une source produisant un rayonnement ;

- en figure 2, une solution de double vitrage incorporant un empilement
monocouche fonctionnelle ;

- en figure 3, la courbe d'hystérésis de l'oxyde de nickel déposé à partir
d'une cible métallique en présence d'oxygène ;

20 - en figure 4, la résistance par carré après traitement thermique pour une
série d'exemples basés sur les exemples 1, 2 et 10 en fonction de l'épaisseur de la
couche fonctionnelle métallique E140 ;

- en figure 5, la résistance par carré après traitement thermique pour une
série d'exemples basés sur les exemples 2 et 10 en fonction de l'épaisseur E128 de la
25 couche 128 ;

- en figure 6, la résistance par carré après traitement thermique pour une
série d'exemples basés sur les exemples 1' et 14 en fonction de l'épaisseur de la
couche fonctionnelle métallique E140 ; et

30 - en figure 7, un empilement bicouche fonctionnelles selon l'invention,
chaque couche fonctionnelle étant déposée directement sur un revêtement de sous-
blocage et directement sous un revêtement de sur-blocage.

Dans les figures 1,2 et 7, les proportions entre les épaisseurs des différentes
couches ou des différents éléments ne sont pas respectées afin de faciliter leur
lecture.

35

La figure 1 illustre une structure d'un empilement 35 monocouche
fonctionnelle selon l'invention déposé sur une face 29 d'un substrat 30 verrier,

transparent, dans laquelle la couche fonctionnelle 140 unique, en particulier à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, est disposée entre deux revêtements antireflet, le revêtement antireflet sous-jacent 120 situé en dessous de la couche fonctionnelle 140 en direction du substrat 30 et le revêtement antireflet
5 sus-jacent 160 disposé au-dessus de la couche fonctionnelle 140 à l'opposé du substrat 30.

Ces deux revêtements antireflet 120, 160, comportent chacun au moins une couche diélectrique 122, 126 ; 162, 168 et de préférence chacun au moins deux couches diélectriques : dans chaque revêtement diélectrique, une couche
10 diélectrique 126, 162, de préférence à base d'oxyde de zinc qui est plus proche de la couche fonctionnelle 140 et une couche diélectrique 122, 168, de préférence à base de nitrure de silicium, plus éloignée de la couche fonctionnelle 140.

Eventuellement, d'une part la couche fonctionnelle 140 peut être déposée directement sur un revêtement de sous-blocage 130 disposé entre le revêtement
15 antireflet sous-jacent 120 et la couche fonctionnelle 140 et d'autre part la couche fonctionnelle 140 peut être déposée directement sous un revêtement de sur-blocage 150 disposé entre la couche fonctionnelle 140 et le revêtement antireflet sus-jacent 160.

Les couches de sous et/ou sur-blocage, bien que déposées sous forme
20 métalliques et présentées comme étant des couches métalliques, sont parfois dans la pratique des couches oxydées car une de leurs fonctions (en particulier pour la couche de sur-blocage) est de s'oxyder au cours du dépôt de l'empilement afin de protéger la couche fonctionnelle.

Selon l'invention, au moins une couche en oxyde de nickel Ni_xO (la couche 127
25 dans les tableaux 1 à 3, 6 ci-après) est située sous ladite couche fonctionnelle 140 en direction du substrat 30 et/ou au moins une couche en oxyde de nickel Ni_xO (la couche 167 dans les tableaux 1 à 3, 6 ci-après) est située au-dessus de ladite couche fonctionnelle 140, avec interposition d'au moins une couche ou d'une seule couche en un matériau différent entre :

- 30
- ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO 127, 167 et ladite couche fonctionnelle 140,
 - ou chaque couche en oxyde de nickel Ni_xO 127, 167 et ladite couche fonctionnelle 140.

35

Lorsqu'un empilement est utilisé dans un vitrage multiple 100 de structure double vitrage, comme illustré en figure 2, ce vitrage comporte deux substrats 60, 30 qui sont maintenus ensemble par une structure de châssis 90 et qui sont séparés l'un

de l'autre par une lame de gaz intercalaire 19. Chaque substrat 30, 60 comporte ainsi respectivement une face intérieure 29, 61 en contact avec la lame de gaz intercalaire 19, l'autre face 31, 59 du substrat 30, 60 étant en contact avec l'espace intérieur IS, respectivement l'espace extérieur ES.

- 5 Le vitrage réalise ainsi une séparation entre un espace extérieur ES et un espace intérieur IS.

L'empilement peut être positionné en face 3 (sur la feuille la plus à l'intérieur du bâtiment en considérant le sens incident de la lumière solaire entrant dans le bâtiment et sur sa face tournée vers la lame de gaz).

- 10 La figure 2 illustre ce positionnement (le sens incident de la lumière solaire entrant dans le bâtiment étant illustré par la double flèche) en face 3 d'un empilement de couches minces 35 positionné sur une face intérieure 29 du substrat 30 en contact avec la lame de gaz intercalaire 19, l'autre face 31 du substrat 30 étant en contact avec l'espace intérieur IS.

- 15 Toutefois, il peut aussi être envisagé que dans cette structure de double vitrage, l'un des substrats présente une structure feuilletée.

Pour tous les exemples ci-après, les conditions de dépôt des couches sont :

Couche	Cible employée	Pression de dépôt	Gaz
Si ₃ N ₄	Si:Al à 92:8 % wt	1,5.10 ⁻³ mbar	Ar / (Ar + N ₂) à 22 %
ZnO	Zn:O à 50:50 % atomique	2.10 ⁻³ mbar	Ar / (Ar + O ₂) à 90 %
SnZnO	Zn:Sn à 55:45 % atomique	2.10 ⁻³ mbar	Ar / (Ar + O ₂) à 30 %
NiCr	Ni:Cr à 80:20 % atomique	8.10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %
Ni _x O	Ni	5.10 ⁻³ mbar	Ar / (Ar + O ₂) à 87 %
Ni _y O	Ni	5.10 ⁻³ mbar	Ar / (Ar + O ₂) à 81 %
Ag	Ag	8.10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %

- 20 Les couches déposées peuvent ainsi être classées en quatre catégories :

i- couches en matériau antireflet/diélectrique, présentant un rapport n/k sur toute la plage de longueur d'onde du visible supérieur en 5 : Si₃N₄, ZnO ;

ii- couches fonctionnelles métalliques en matériau à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire : Ag ; Il a été constaté que l'argent présente un rapport $0 < n/k < 5$ sur toute la plage de longueur d'onde du visible, et sa résistivité électrique à l'état massif est inférieure à 10⁻⁶ Ω.cm ;

- 25 iii- couches de sous-blocage et de sur-blocage destinées à protéger la couche fonctionnelle contre une modification de sa nature lors du dépôt de l'empilement ;

iv- couche en oxyde de nickel Ni_xO et Ni_yO ; La figure 3 illustre les conditions de dépôt de ces deux couches.

Il est à noter qu'une cible céramique en Ni_1O_1 a également été testée et a conduit à des résultats similaires à ceux constatés avec les exemples ci-après.

5

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 4 mm de la marque Planiclear, distribué par la société SAINT-GOBAIN.

10 Les tableaux 1 à 3 ci-après exposent les épaisseurs physiques en nanomètres de chacune des couches ou des revêtements des exemples, en référence à la configuration de la figure 1 et les tableaux 4 et 5 synthétisent les principales données relatives à ces exemples.

15 Dans les tableaux 1 à 3, la colonne « N° » indique le numéro de la couche et la seconde colonne indique le revêtement, en lien avec la configuration de la figure 1 ; la troisième colonne indique le matériau déposé pour la couche de la première colonne.

20 Dans ces tableaux 1 à 3, le substrat 30 est situé sous la couche 122 et les couches des exemples sont situées dans l'ordre indiqué par la colonne de gauche, de bas en haut en partant de ce substrat 30 ; les couches numérotées dans ces tableaux qui ne sont pas indiquées dans la figure 1 se trouvent ainsi localisées dans les exemples de la même manière qu'indiqué dans les tableaux.

Ex.		1	2	10	11	12	13
N°							
168	160	Si_3N_4	20	20	20	20	20
162		ZnO	5	5	5	5	5
150		NiCr	1	1	1	1	1
140		Ag	10	10	10	10	10
129	120	Ge	-	-	-	1	1
128		ZnO	-	-	5	-	5
127'		Ni_yO	-	-	-	-	2
127		Ni_xO	-	5	5	5	3
126		ZnO	5	5	5	5	5
122		Si_3N_4	20	20	20	20	20

Tableau 1

Dans la première série d'exemple, celle du tableau 1, pour les exemples 10 à 13 la couche en oxyde de nickel Ni_xO 127 est dans le revêtement antireflet 120 sous-jacent et est séparée de la couche fonctionnelle métallique 140 par une couche diélectrique 128 (ex. 10 et 13) à base d'oxyde de zinc, une couche métallique 129 (ex. 11) en Germanium ou par deux couches dont l'une, la couche 129 est métallique en Germanium et l'autre, la couche 127' est un oxyde et plus précisément est en oxyde de nickel Ni_yO (ex. 12).

Cet oxyde de nickel Ni_yO de la couche 127' est différent de l'oxyde de nickel Ni_xO de la couche 127 : en référence à la figure 3 qui illustre la courbe d'hystérésis de l'oxyde de nickel déposé à partir d'une cible métallique dans une atmosphère oxydante (l'abscisse indique le flux d'oxygène, en sccm et l'ordonnée indique la tension aux bornes de la cible), le Ni_xO est déposé dans des conditions normales conduisant à un oxyde riche en oxygène (autrement dit sur-stœchiométrique en oxygène, ou stœchiométrique en oxygène, voire légèrement sous stœchiométrique en oxygène), alors que le Ni_yO est déposé dans des conditions conduisant à un oxyde riche en Ni (autrement dit franchement sous-stœchiométrique en oxygène). L'utilisation de Ni_yO conduit à l'obtention d'une absorption lumineuse plus élevée.

Ex.			1	20	21	22	23
N°							
168	160	Si_3N_4	20	20	20	20	20
167		Ni_xO	-	5	5	5	4
167'		Ni_yO	-	-	-	-	1
162'		$SnZnO$	-	-	-	5	-
162		ZnO	5	5	-	5	-
150		$NiCr$	1	1	1	1	1
140		Ag	10	10	10	10	10
126	120	ZnO	5	5	5	5	5
122		Si_3N_4	20	20	20	20	20

Tableau 2

Dans la seconde série d'exemple, celle du tableau 2, pour les exemples 20 à 23 la couche en oxyde de nickel Ni_xO 167 est dans le revêtement antireflet 160 sus-jacent et est séparée de la couche fonctionnelle métallique 140 par une couche métallique 150 en alliage de nickel-chrome (ex. 21) ou par deux couches dont l'une, la couche 150 est métallique, en alliage de nickel-chrome et l'autre, la couche 162 est un oxyde à base d'oxyde de zinc (ex. 20) ou est une couche 167' en oxyde de

- nickel Ni_yO (ex. 23), déposées dans cet ordre sur la couche fonctionnelle métallique ou par trois couches (ex. 22) qui sont, dans cet ordre en partant de la couche fonctionnelle métallique : une couche 150 métallique, en alliage de nickel-chrome, puis une couche 162 à base d'oxyde de zinc, puis une couche diélectrique 162' qui peut être un oxyde mixte de zinc et d'étain, un oxyde d'étain ou encore un oxyde de titane.

Ex.			1'	14	15	24	26	27	16
N°									
168	160	Si_3N_4	20	20	20	20	20	20	20
167		Ni_xO	-	-	-	5	5	4	-
167'		Ni_yO	-	-	-	-	-	1	-
162'		$SnZnO$	-	-	-	-	5	-	-
162		ZnO	5	5	5	5	-	-	5
150		$NiCr$	1	1	1	1	1	1	1
140		Ag	10	10	10	10	10	10	10
130		$NiCr$	1	1	1	1	1	1	1
128	120	ZnO	-	-	5	-	-	-	-
127		Ni_xO	-	5	5	-	-	-	5
126		ZnO	5	5	5	5	5	5	-
122		Si_3N_4	20	20	20	20	20	20	20

Tableau 3

- Dans la troisième série d'exemple, celle du tableau 3, pour les exemples 14 à 16 la couche en oxyde de nickel Ni_xO 127 est dans le revêtement antireflet 120 sous-jacent et est séparée de la couche fonctionnelle métallique 140 par une couche métallique 130 en alliage de nickel-chrome (ex. 14 et 16), ou par deux couches dont l'une est une couche 150 métallique en alliage de nickel-chrome et l'autre est une couche diélectrique 128, en oxyde et plus particulièrement à base d'oxyde de zinc (ex. 15).
- Pour les exemples 24 à 27 la couche en oxyde de nickel Ni_xO 167 est dans le revêtement antireflet 160 sus-jacent et est séparée de la couche fonctionnelle métallique 140 par une couche métallique 150 en alliage de nickel-chrome (ex. 26) ou par deux couches dont l'une est une couche 150 en alliage de nickel-chrome est métallique et l'autre, est soit une couche 162, qui est un oxyde et est à base d'oxyde de zinc (ex. 24) ou soit une couche 167' en oxyde de nickel Ni_yO (ex. 27) ou par trois couches (ex. 25) qui sont, dans cet ordre en partant de la couche fonctionnelle métallique : une couche 150 métallique, en alliage de nickel-chrome, puis une

couche 162 à base d'oxyde de zinc, puis une couche diélectrique 162' qui peut être un oxyde mixte de zinc et d'étain, un oxyde de silicium ou encore un oxyde de titane.

Ex.	1	2	10	20	21
R (Ω /carré)	4,7	4,5 (-5%)	3,5 (-25%)	3,8 (-19%)	4,1 (-13%)
Abs (%)	9,4	9,4	7,0	10,0	10,0

Tableau 4

5

Ex.	1'	14
R (Ω /carré)	6,6	4,5 (-32%)
Abs (%)	17,0	14,0

Tableau 5

Dans les tableaux 4 et 5, les caractéristiques du substrat revêtu de l'empilement présentées consistent en la mesure, après un traitement thermique de trempé à 650 °C pendant 10 minutes puis un refroidissement :

- 10 - pour R, de la résistance par carré mesurée comme habituellement avec une sonde à quatre points, en ohms par carré, et
- pour Abs, de l'absorption lumineuse dans le visible en %, mesurées selon l'illuminant D65 2°, côté opposé à la face principale du substrat sur laquelle est déposée l'empilement de couches minces.

- 15 La valeur entre parenthèse indique pour le tableau 4 l'amélioration (la diminution) de la résistance par carré par rapport à la référence que constitue l'exemple 1 et pour le tableau 5 l'amélioration (la diminution) de la résistance par carré par rapport à la référence que constitue l'exemple 1'.

- 20 La différence entre l'exemple 16 et l'exemple 14 est que dans le cadre de l'exemple 14 (comme pour les autres exemples), la couche en oxyde de nickel Ni_xO_{127} est déposée directement sur une couche à base d'oxyde de zinc 126, alors que dans le cadre de l'exemple 16, la couche en oxyde de nickel Ni_xO_{127} est déposée directement sur une couche 122 à base de nitrure de silicium. Il a été remarqué que
- 25 cet exemple 16 ne bénéficie pas des conditions favorables obtenues lorsque la couche en oxyde de nickel est déposée directement sur une couche à base d'oxyde de zinc.

- 30 Le traitement thermique aurait pu consister en un défilement du substrat 30 à une vitesse de 10 m/min sous une ligne laser 8. A titre d'exemple, une telle ligne laser peut être de 60 μ m de large et de puissance 25 W/mm avec la ligne laser

orientée perpendiculairement à la face 29 et en direction de la couche terminale de l'empilement, celle la plus éloignée de la face 29, c'est-à-dire en disposant la ligne laser (illustrée par la flèche noire droite) au-dessus de l'empilement et en orientant le laser en direction de l'empilement, comme visible en figure 1.

5 D'autres essais ont été réalisés avec une couche en oxyde de nickel Ni_xO 127 et/ou une couche en oxyde de nickel Ni_xO 167 d'une épaisseur de 1 nm et ont donné des résultats similaires.

D'autres essais ont été réalisés.

10 Des essais ont été réalisés sur la base des exemples 1, 2 et 10, avec une couche fonctionnelle métallique 140 en argent, en modifiant l'épaisseur de cette couche fonctionnelle métallique 140. La figure 4 montre, en fonction de l'épaisseur E140 de la couche fonctionnelle métallique 140 (en nanomètres), les résistances par carré obtenues (en ohms par carré) :

- 15 - pour des empilements de référence basés sur l'exemple 1 : courbe en pointillés,
- pour des empilements de référence basés sur l'exemple 2 : courbe avec des carrés, pour des empilements selon l'invention basés sur l'exemple 10 : courbe avec des ronds, et
- 20 - pour des empilements selon l'invention basés sur l'exemple 10 mais avec comme différence supplémentaire une couche 128 non plus de 5 nm mais de 2 nm : courbe avec des triangles.

Cette figure 4 montre ainsi que la résistance par carré est toujours améliorée (c'est-à-dire diminuée) lorsque la couche fonctionnelle métallique présente une épaisseur entre 6 et 15 nm.

25

La figure 5 montre, en fonction de l'épaisseur E128 de la couche 128 (en nanomètres), les résistances par carré obtenues (en ohms par carré) :

- 30 - pour des empilements basés sur l'exemple 10 et avec une couche fonctionnelle métallique 140 présentant une épaisseur de 10 nm : points carrés,
- pour des empilements basés sur l'exemple 10 mais avec une couche fonctionnelle métallique 140 présentant une épaisseur de 15 nm : points ronds.

35 Cette figure 5 montre que la résistance par carré est toujours améliorée (c'est-à-dire diminuée) lorsqu'une couche 128 est présente avec une épaisseur entre 1 et 5 nm.

Des essais ont été réalisés sur la base de l'exemple 20 du tableau 2 : l'épaisseur de la couche 167, initialement de 5 nm a été :

- 5 - diminuée pour atteindre la valeur de 1 nm et la résistance par carré de l'empilement après traitement thermique a alors diminuée de 18 % par rapport à celle de l'exemple 1 après traitement thermique ;
- augmentée pour atteindre la valeur de 15 nm et la résistance par carré de l'empilement après traitement thermique a alors diminuée de 20 % par rapport à celle de l'exemple 1 après traitement thermique.

10 D'une manière complètement surprenant, l'effet sur la résistance par carré après traitement thermique est comparable quelle que soit l'épaisseur de la couche 167.

Des essais ont été réalisés sur la base des exemples 1', et 14 du tableau 3, avec une couche fonctionnelle métallique 140 en argent, en modifiant l'épaisseur de cette couche fonctionnelle métallique 140. La figure 6 montre, en fonction de l'épaisseur 15 E140 de la couche fonctionnelle métallique 140 (en nanomètres), les résistances par carré obtenues (en ohms par carré) :

- pour des empilements de référence basés sur l'exemple 1' : courbe en pointillés, et
- 20 - pour des empilements de référence basés sur l'exemple 14 : courbe avec des carrés.

Cette figure 6 montre ainsi que la résistance par carré est toujours améliorée (c'est-à-dire diminuée) lorsque la couche fonctionnelle métallique présente une épaisseur entre 6 et 15 nm.

25 Par ailleurs, des essais ont été réalisés pour tenter de comprendre si le mode de dépôt de la couche 127 et/ou 167 en Ni_xO , pouvait influencer les améliorations obtenues. En effet, une couche en Ni_xO peut être obtenue :

- 30 i. soit par pulvérisation d'une cible métallique, ne contenant que du Ni, dans une atmosphère contenant de l'oxygène, voire en outre un gaz neutre comme l'argon ;
- ii. soit par pulvérisation d'une cible dite « céramique », contenant à la fois du Ni et de l'oxygène, dans une atmosphère contenant un gaz neutre comme l'argon, voire en outre de l'oxygène.

Il a été constaté que le pic de diffraction par XRD de l'argent de la couche 35 fonctionnelle métallique 140 selon <200> était plus prononcé dans le cas i ; toutefois, à épaisseur de couche 127 et/ou 137 en Ni_xO identique (5 nm), l'amélioration

(diminution) de la résistance par carré par rapport aux exemples de référence est la même.

Sur la base de l'exemple 10, il a été constaté qu'une couche 127 en Ni_xO épaisse, de 19 nm, déposée dans le cas i, améliorerait encore plus (diminuait encore plus) la résistance par carré, avec une diminution de - 22 % par rapport à celle de l'exemple 1 après traitement thermique ; toutefois, l'absorption lumineuse dans le visible, Abs est alors montée à 22 % après traitement thermique.

Il a été constaté par ailleurs que la résistivité du Ni_xO déposé selon le cas i ci-dessus, avant traitement thermique était de l'ordre de 190 $\mu\Omega\text{cm}$, soit une valeur proche de celle de l'ITO (environ 200 $\mu\Omega\text{cm}$) et bien plus élevée que la résistivité de l'argent utilisé pour la couche fonctionnelle 140, qui est de l'ordre de 3 $\mu\Omega\text{cm}$; après le traitement thermique à 650 °C pendant 10 minutes, la résistivité de ce même Ni_xO déposé selon le cas i ci-dessus est descendu à environ 30 $\mu\Omega\text{cm}$.

La résistance mécanique de l'exemple 10 a été testée et comparée à celle de l'exemple 1 : elle est aussi bonne pour les faibles charges et meilleure pour les fortes charges.

La figure 7 illustre une structure d'un empilement 35' bicouche fonctionnelles selon l'invention déposé sur une face 29 d'un substrat 30 verrier, transparent, dans laquelle les deux couches fonctionnelles 140 et 180, en particulier à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, sont disposées chacune entre deux revêtements antireflet, le revêtement antireflet sous-jacent 120 situé en dessous de la première couche fonctionnelle 140 en direction du substrat 30, le revêtement antireflet intermédiaire 160 situé entre les deux couches fonctionnelles et le revêtement antireflet supérieur 200 disposé au-dessus de la seconde et dernière couche fonctionnelle 180, la plus éloignée du substrat 30.

Ces trois revêtements antireflet 120, 160 et 200 comportent chacun au moins une couche diélectrique 122, 126 ; 162, 166, 168 ; 202, 204 et de préférence chacun au moins deux couches diélectriques : dans chaque revêtement diélectrique, une couche diélectrique 126, 162, 168, 202, de préférence à base d'oxyde de zinc qui est plus proche de la couche fonctionnelle et une couche diélectrique 122, 168, 204 de préférence à base de nitrure de silicium.

Eventuellement,

- d'une part au moins une, et de préférence chaque, couche fonctionnelle 140, 180 peut être déposée directement sur un revêtement de sous-blocage 130, 170 disposé entre le revêtement antireflet situé juste en dessous, respectivement 120, 160 et la couche fonctionnelle 140, 180 et

- d'autre part au moins une, et de préférence chaque, couche fonctionnelle 140,180 peut être déposée directement sous un revêtement de sur-blocage 150, 190 disposé entre la couche fonctionnelle 140, 180 et le revêtement antireflet situé juste au-dessus, respectivement 160, 200.

5 Des essais ont été réalisés pour mesurer les effets de l'invention pour un empilement à plusieurs couches fonctionnelles. Le tableau 6 ci-après expose la structure des empilements à deux couches fonctionnelles métalliques 140, 180, qui ont été testés, en utilisant une structure de tableau similaire à celles des tableaux 1 à 3 : la colonne « N° » indique le numéro de la couche et la seconde colonne indique le revêtement, en lien avec la configuration de la figure 7 ; la troisième colonne indique le matériau déposé pour la couche de la première colonne.

10

Dans ce tableau 6, le substrat 30 est situé sous la couche 122 et les couches des exemples sont situées dans l'ordre indiqué par la colonne de gauche, de bas en haut en partant de ce substrat 30 ; les couches numérotées dans ce tableau qui ne sont pas indiquées dans la figure 7 se trouvent ainsi localisées dans les exemples de la

15

même manière qu'indiqué dans le tableau.

Ex.			4	40	41	42
N°						
208	200	Si ₃ N ₄	25	25	25	25
202		ZnO	5	5	5	5
190		NiCr	1	1	1	1
180		Ag	20	20	20	20
170		NiCr	1	1	1	1
168	160	ZnO	-	-	5	5
167		Ni _x O	-	-	5	5
166		ZnO	5	5	5	5
164		Si ₃ N ₄	80	80	80	80
162		ZnO	5	5	5	5
150		NiCr	1	1	1	1
140		Ag	8	8	8	8
130		NiCr	1	1	1	1
128	120	ZnO	-	5	-	5
127		Ni _x O	-	5	-	5
126		ZnO	5	5	5	5
122		Si ₃ N ₄	40	40	40	20

Tableau 6

Cette série d'exemple a permis de mesurer les effets sur la résistance par carré de l'utilisation d'une couche d'oxyde de nickel :

- avec l'exemple 40 : sous la première couche fonctionnelle métallique 140 uniquement d'un empilement bicouche fonctionnelles,
 - 5 - avec l'exemple 41 : sous la seconde couche fonctionnelle métallique 180 uniquement d'un empilement bicouche fonctionnelles, et
 - avec l'exemple 42 : à la fois sous la première couche fonctionnelle métallique 140 et sous la seconde couche fonctionnelle métallique 180 d'un empilement bicouche fonctionnelles.
- 10 Le tableau 7 présente les résistances par carré R des quatre exemples, mesurées comme précédemment avec une sonde à quatre points, en ohms par carré, après un traitement thermique de trempe à 650 °C pendant 10 minutes puis un refroidissement.

Ex.	4	40	41	42
R (Ω/carré)	2,12	1,98 (-7 %)	1,84 (-13 %)	1,70 (-20%)

Tableau 7

- 15 Ainsi, l'utilisation d'une couche en Ni_xO 127 et/ou 167 améliore (diminue) la résistance par carré et il y a un effet cumulatif à appliquer l'invention sous chaque couche fonctionnelle métallique d'un empilement à plusieurs couches fonctionnelles métalliques.

- 20 Par ailleurs, cette amélioration de la résistance par carré a également été constatée, sur la base de l'exemple 42, avec l'épaisseur de quatre couches de blocages 130, 150, 170 et 190, chacune à 0,7 nm pour un exemple puis diminuées à 0,5 nm pour un autre exemple, comparés chacun à un exemple du type de l'exemple 40 avec, pour l'un les quatre couches de blocages 130, 150, 170 et 190, à 0,7 nm et pour l'autre ces quatre couches à 0,5 nm.

- 25 En outre, cette amélioration de la résistance par carré a également été constatée, sur la base de l'exemple 42, avec l'épaisseur de deux couches en Ni_xO 127 et 167, chacune à 2 nm, ainsi qu'en diminuant l'épaisseur de quatre couches de blocages 130, 150, 170 et 190, chacune à 0,7 nm pour un exemple puis à 0,5 nm pour un autre exemple et en comparant chacun à un exemple du type de l'exemple 40
- 30 avec, pour l'un les quatre couches de blocages 130, 150, 170 et 190, à 0,7 nm et pour l'autre ces quatre couches à 0,5 nm.

Du fait 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 l'invention pour réaliser un substrat électrode transparent.

D'une manière générale, le substrat électrode transparent peut convenir pour tout vitrage chauffant, pour tout vitrage électrochrome, tout écran de visualisation, 5 ou encore pour une cellule (ou panneau) photovoltaïque et notamment pour une face arrière de cellule photovoltaïque transparente.

La présente invention est décrite dans ce qui précède à titre d'exemple. Il est 10 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 défini par les revendications.

REVENDICATIONS

1. Substrat (30) transparent muni sur une face principale d'un empilement de couches minces comportant au moins une, voire une seule, couche fonctionnelle (140) métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et deux revêtements antireflet (120, 160), lesdits revêtements antireflet comportant chacun au moins une couche diélectrique (122, 126 ; 162, 168), ladite couche fonctionnelle (40) étant disposée entre les deux revêtements antireflet (20, 60), **caractérisé en ce que** au moins une couche en oxyde de nickel Ni_xO (127, 167) est située sous ladite couche fonctionnelle (140) en direction du substrat (30) et/ou au-dessus de ladite couche fonctionnelle (140), avec interposition d'au moins une couche ou d'une seule couche en un matériau différent entre ladite ou chaque couche en oxyde de nickel Ni_xO (127, 167) et ladite couche fonctionnelle (140).

2. Substrat (30) selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**une seule couche à base d'oxyde, et notamment une couche à base d'oxyde de zinc est interposée, sous ladite couche fonctionnelle (140) en direction du substrat (30), entre ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO (127) et ladite couche fonctionnelle (140).

3. Substrat (30) selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**une seule couche métallique, et notamment une couche comprenant du Ni et/ou du Cr ou une couche comprenant du Ge, est interposée entre ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO (127, 167) et ladite couche fonctionnelle (140) sous ladite couche fonctionnelle (140) en direction du substrat (30) et/ou au-dessus de ladite couche fonctionnelle (140) à l'opposé du substrat (30).

4. Substrat (30) selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**une couche métallique, notamment comprenant du nickel et du chrome, est située sous et au contact de la couche fonctionnelle (140), avec une épaisseur physique de ladite couche métallique d'au moins 0,3 nm, voire entre 0,6 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 5,0 nm et une couche à base d'oxyde, et notamment une couche à base d'oxyde de zinc est interposée entre ladite couche métallique et ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO (127) qui est située sous ladite couche fonctionnelle (140) en direction du substrat (30).

5. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**une couche à base d'oxyde de zinc est située en dessous et au contact de ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO (127, 167).
6. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO (127, 167) présente un x entre 1,2 et 0,5, voire entre 0,9 et 0,6.
7. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'épaisseur physique de ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO (127, 167) est comprise entre 0,3 et 10,0 nm, voire entre 0,6 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 5,0 nm.
8. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'épaisseur physique de l'unique ou de toutes les couches interposées entre ladite couche en oxyde de nickel Ni_xO (127, 167) et ladite couche fonctionnelle (140) est comprise entre 0,5 et 15,0 nm, voire entre 0,7 et 8,0 nm, voire entre 1,0 et 6,0 nm.
9. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** deux couches en oxyde de nickel au contact l'une de l'autre sont situées sous ladite couche fonctionnelle (140) en direction du substrat (30) et/ou au-dessus de ladite couche fonctionnelle (140), la couche en oxyde de nickel Ni_yO la plus proche de ladite couche fonctionnelle (140) étant moins oxydée que l'autre couche en oxyde de nickel Ni_xO plus éloignée.
10. Substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** lesdits revêtements antireflet sous-jacent (120) et antireflet sus-jacent (60) comportent chacun au moins une couche diélectrique (122, 168) à base de nitrure de silicium, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.
11. Vitrage (100) incorporant au moins un substrat (30) selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, éventuellement associé à au moins un autre substrat.
12. Vitrage (100) selon la revendication 11 monté en monolithique ou en vitrage multiple du type double-vitrage ou triple vitrage ou vitrage feuilleté, **caractérisé en ce qu'au** moins le substrat porteur de l'empilement est bombé et/ou trempé.

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

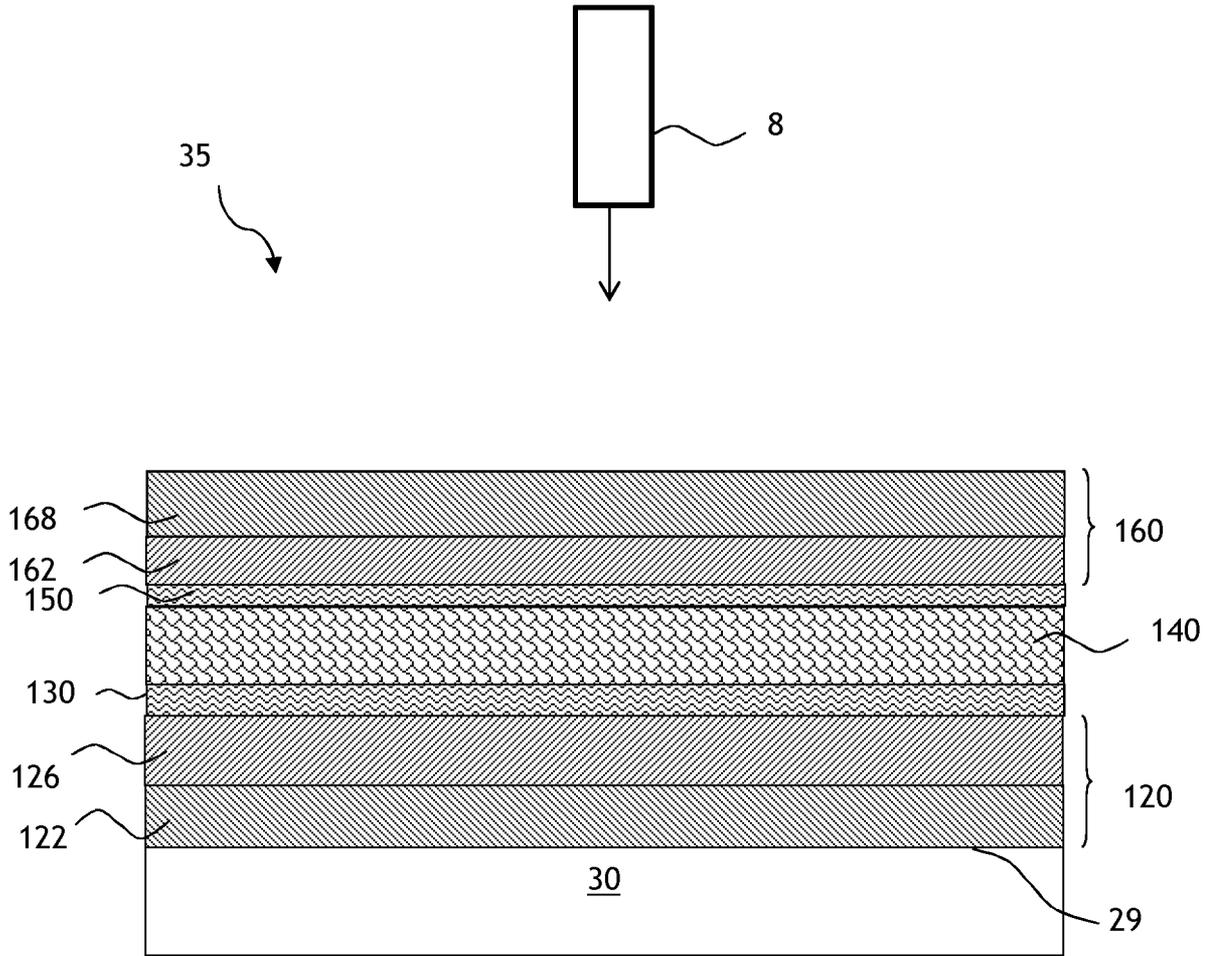


Fig. 1

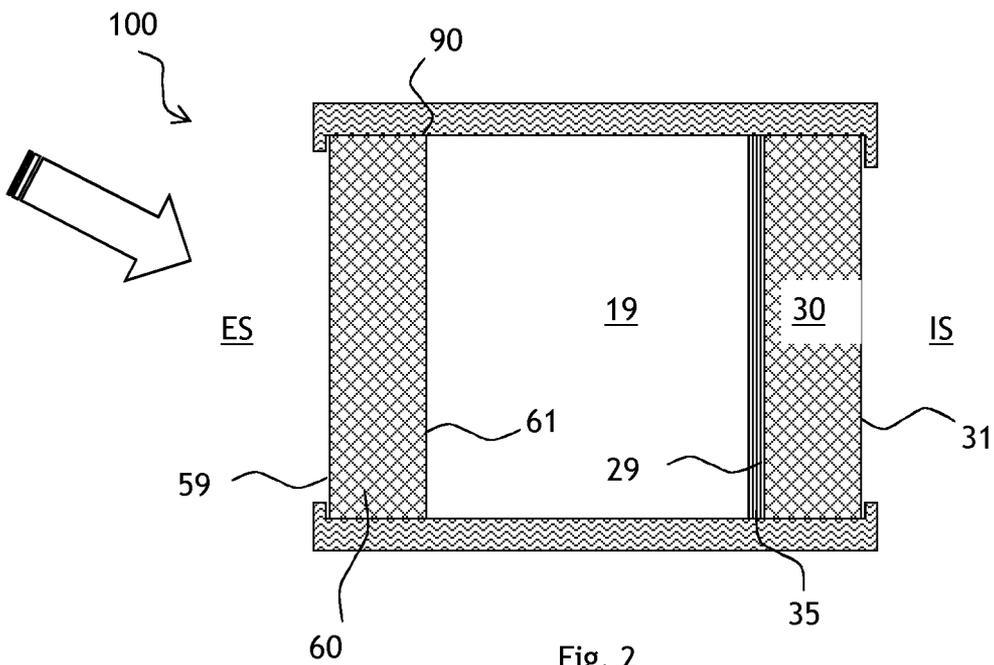


Fig. 2

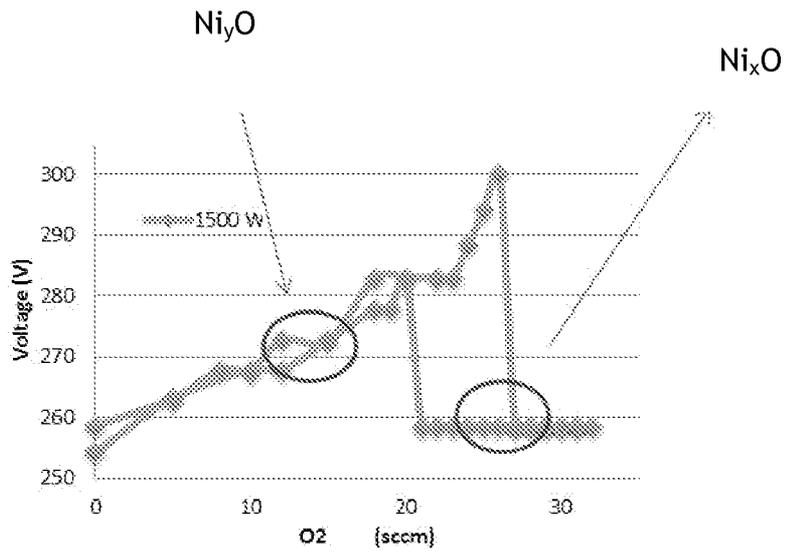


Fig. 3

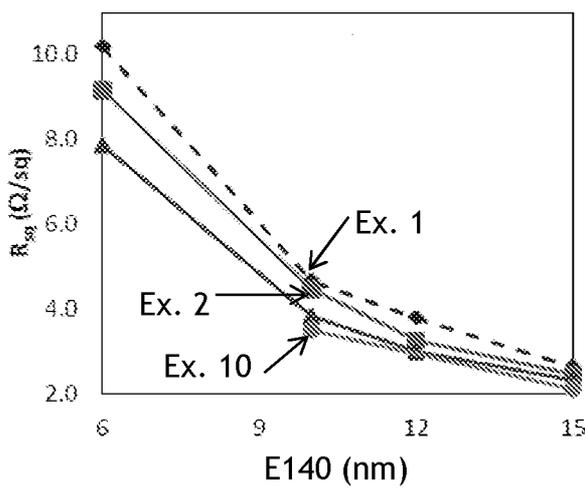


Fig. 4

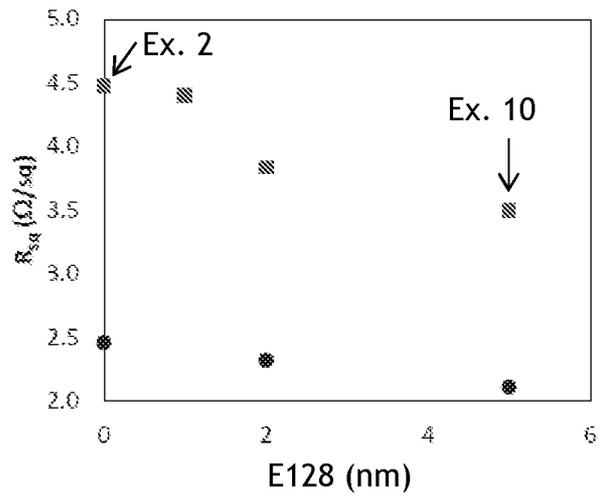


Fig. 5

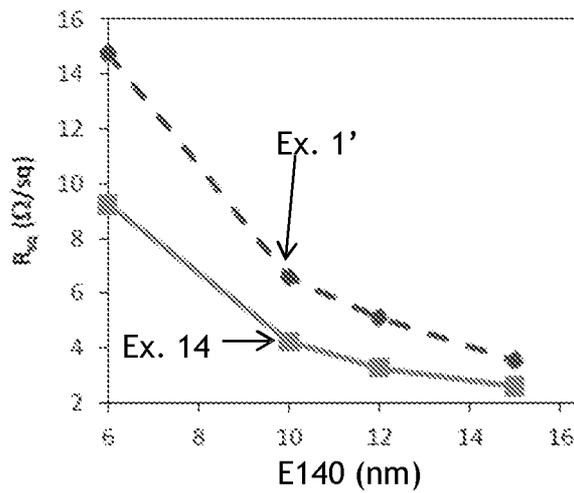


Fig. 6

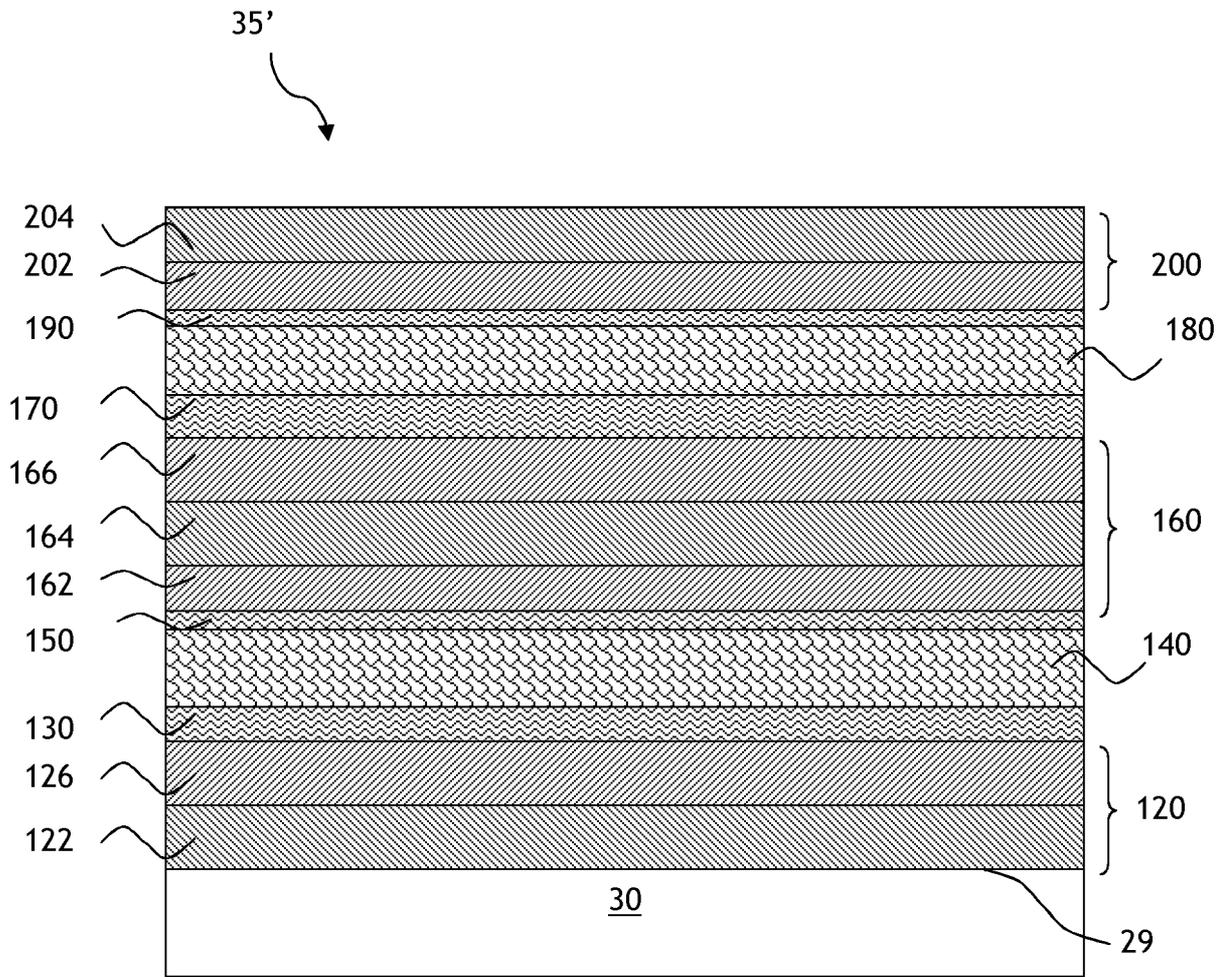


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/053170

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 Y A	US 2002/021495 A1 (LINGLE PHILIP J [US]) 21 February 2002 (2002-02-21) claim 1 paragraphs [0037], [0039] -----	1-3,6-12 4 13
X Y A	US 2003/150711 A1 (LAIRD RONALD E [US]) 14 August 2003 (2003-08-14) claims 7,11,16 paragraph [0049] -----	1-3,5-12 4 13
X Y A	US 2006/046072 A1 (FERREIRA JOSE [LU] ET AL) 2 March 2006 (2006-03-02) claim 18 -----	1-3,5-9, 11 4 13
Y	WO 2015/067895 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 14 May 2015 (2015-05-14) page 11, line 16 - line 22 -----	4

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 31 January 2017	Date of mailing of the international search report 08/02/2017
--	--

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 Saldamli, Saltuk
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2016/053170

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002021495 A1	21-02-2002	US 2002021495 A1 US 2002192474 A1	21-02-2002 19-12-2002

US 2003150711 A1	14-08-2003	CA 2459505 A1 EP 1441996 A1 PL 200138 B1 US 2003150711 A1 US 2005025917 A1 US 2005164015 A1 US 2011284366 A1 US 2013323514 A1 WO 03033427 A1	24-04-2003 04-08-2004 31-12-2008 14-08-2003 03-02-2005 28-07-2005 24-11-2011 05-12-2013 24-04-2003

US 2006046072 A1	02-03-2006	CA 2575949 A1 EP 1784303 A2 EP 2540681 A2 US 2006046072 A1 US 2007128451 A1 WO 2006028629 A2	16-03-2006 16-05-2007 02-01-2013 02-03-2006 07-06-2007 16-03-2006

WO 2015067895 A1	14-05-2015	CA 2927405 A1 CN 105683117 A EA 201690960 A1 EP 3066057 A1 FR 3013043 A1 JP 2016540723 A US 2016244361 A1 WO 2015067895 A1	14-05-2015 15-06-2016 31-08-2016 14-09-2016 15-05-2015 28-12-2016 25-08-2016 14-05-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053170

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	US 2002/021495 A1 (LINGLE PHILIP J [US]) 21 février 2002 (2002-02-21)	1-3,6-12
Y	revendication 1	4
A	alinéas [0037], [0039]	13
X	US 2003/150711 A1 (LAIRD RONALD E [US]) 14 août 2003 (2003-08-14)	1-3,5-12
Y	revendications 7,11,16	4
A	alinéa [0049]	13
X	US 2006/046072 A1 (FERREIRA JOSE [LU] ET AL) 2 mars 2006 (2006-03-02)	1-3,5-9, 11
Y	revendication 18	4
A		13
Y	WO 2015/067895 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 14 mai 2015 (2015-05-14) page 11, ligne 16 - ligne 22	4
<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 <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">31 janvier 2017</div>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">08/02/2017</div>	
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 <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Saldamli, Saltuk</div>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053170

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002021495 A1	21-02-2002	US 2002021495 A1 US 2002192474 A1	21-02-2002 19-12-2002
US 2003150711 A1	14-08-2003	CA 2459505 A1 EP 1441996 A1 PL 200138 B1 US 2003150711 A1 US 2005025917 A1 US 2005164015 A1 US 2011284366 A1 US 2013323514 A1 WO 03033427 A1	24-04-2003 04-08-2004 31-12-2008 14-08-2003 03-02-2005 28-07-2005 24-11-2011 05-12-2013 24-04-2003
US 2006046072 A1	02-03-2006	CA 2575949 A1 EP 1784303 A2 EP 2540681 A2 US 2006046072 A1 US 2007128451 A1 WO 2006028629 A2	16-03-2006 16-05-2007 02-01-2013 02-03-2006 07-06-2007 16-03-2006
WO 2015067895 A1	14-05-2015	CA 2927405 A1 CN 105683117 A EA 201690960 A1 EP 3066057 A1 FR 3013043 A1 JP 2016540723 A US 2016244361 A1 WO 2015067895 A1	14-05-2015 15-06-2016 31-08-2016 14-09-2016 15-05-2015 28-12-2016 25-08-2016 14-05-2015