(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 979 108**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **11 57400**

(51) Int Cl[8] : ***C 03 C 17/245*** *(2013.01)*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 18.08.11.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 22.02.13 Bulletin 13/08.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

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

(72) **Inventeur(s) :** GIRON JEAN CHRISTOPHE, PETERSEN CHRISTIAN BERNHARD, MELCHER MARTIN et NADAUD NICOLAS.

(73) **Titulaire(s) :** SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE Société anonyme.

(74) **Mandataire(s) :** SAINT GOBAIN RECHERCHE Société anonyme.

(54) VITRAGE ANTIREFLET MUNI D'UN REVETEMENT POREUX.

(57) Vitrage comprenant un substrat transparent, notamment verrier, muni d'un revêtement à propriété antireflet comprenant au moins une couche d'un matériau poreux comprenant essentiellement du silicium, de l'oxygène, du carbone et éventuellement de l'hydrogène dans laquelle la proportion atomique Pc du carbone par rapport à la somme des contributions atomiques du silicium, de l'oxygène et du carbone varie localement, dans le sens de l'épaisseur de la couche, depuis une première surface jusqu'à une deuxième surface de celle-ci :

- selon une augmentation entre une première valeur minimale P_{Cmin1} et une valeur maximale P_{Cmax}, le rapport entre ladite valeur maximale P_{Cmax}ax et ladite première valeur minimale P_{Cmin1} étant d'au moins 1,2,
- puis selon une diminution de la proportion de carbone, entre ladite valeur maximale P_{Cmax} et une seconde valeur minimale P_{Cmin2}, le rapport entre ladite valeur maximale P_{C-max} et ladite seconde valeur minimale P_{Cmin2} étant d'au moins 1,2.

FR 2 979 108 - A1

VITRAGE ANTIREFLET MUNI D'UN REVETEMENT POREUX

L'invention concerne un revêtement antireflet appliqué sur un substrat de verre et du vitrage à forte transmission énergétique ainsi obtenu, notamment dans la gamme de longueur d'onde 300-2500 nm.

Un tel vitrage trouve notamment son application dans les dispositifs utilisés pour le recouvrement de l'énergie lumineuse solaire, notamment dans le domaine des cellules photovoltaïques ou des collecteurs solaires.

Il est bien connu qu'une partie de la lumière traversant un substrat notamment verrier, est réfléchie à la surface de celui-ci, le taux de réflexion étant proportionnelle à l'angle d'incidence de la lumière. Une telle réflexion diminue de façon sensible le rendement des systèmes photovoltaïques ou des collecteurs solaires protégés par le substrat. Dans le domaine du bâtiment ou de l'automobile, il est également recherché parfois une diminution de la réflexion lumineuse, pour des raisons de sécurité et/ou esthétiques ou encore pour en améliorer le coefficient de transmission énergétique et/ou le facteur solaire FS.

Le principe de dépôt d'un revêtement antireflet sur un substrat transparent du type verrier est bien connu de l'art : il s'agit de disposer sur le substrat, d'indice de réfraction d'environ n = 1,5, une couche ou un empilement de couches interférentielles permettant de diminuer le pourcentage de lumière réfléchie à la surface du substrat.

Par l'ajustement du nombre, de la nature chimique (et donc de leur indice optique) et des épaisseurs des différentes couches successives de l'empilement, il est possible de ramener la réflexion à des valeurs extrêmement faibles, que ce soit dans le domaine du visible (350 à 800 nm) ou dans le domaine de l'infrarouge proche (800 à 2500 nm).

Par exemple, il a déjà été décrit par la société déposante, notamment dans la demande EP 1206715 A1, des empilements antireflets comprenant une succession de couches à bas et haut indices, permettant l'obtention de vitrages à propriétés antireflets. Les différentes couches minces interférentielles constituant les empilements sont classiquement déposées par les techniques de dépôt sous vide du type pulvérisation cathodique.

Selon une autre technique, il a été également été proposé, notamment dans le brevet EP 1 181 256 B1, des revêtements antireflets constitués par une unique couche d'un matériau essentiellement constitué d'oxyde de silicium poreux. Selon cet art antérieur, la mise en œuvre d'un tel matériau poreux, dont l'épaisseur de la couche est ajustée en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident, permet de diminuer l'indice de réfraction jusqu'à des valeurs voisines de 1,22, et par suite d'obtenir une réflexion presque très réduite à la surface d'un substrat de verre d'indice 1,5, cette couche gardant l'essentiel de sa porosité lors d'un frittage à au moins 630°C. Le procédé de synthèse d'une telle couche comprend l'étape essentielle de la condensation hydrolytique par voie sol-gel d'un composé du silicium du type $RSiX_4$.

La demande de brevet EP 1 676 291 décrit, toujours pour l'obtention d'une couche en oxyde de silicium poreux d'indice de réfraction inférieur à celui du verre utilisé comme substrat, des procédés comprenant selon une première étape le dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD selon l'appellation anglaise Chemical Vapor Deposition) ou le dépôt physique en phase vapeur (ou PVD de l'anglais Physical Vapor Deposition), d'une couche primaire d'un matériau contenant de l'oxygène, du silicium, du carbone et de l'hydrogène. Selon une seconde étape, la couche primaire est soumise à un traitement thermique (chauffage) permettant l'obtention, par élimination d'au moins une partie du carbone et de l'hydrogène présent dans la couche primaire, d'une couche poreuse, présentant une porosité de l'ordre du nanomètre.

La demande EP 1 676 291 décrit notamment comme mode possible un procédé PVD comprenant la pulvérisation d'une cible en silicium métallique ou en en silice, dans une atmosphère réactive comprenant un mélange d'alcènes ou d'un mélange alcène/oxygène, dans un gaz plasma d'argon ou d'argon/oxygène. Une source supplémentaire de silicium peut être introduite dans le gaz plasma, afin d'augmenter la vitesse de dépôt de la couche sur le substrat.

Une telle réalisation pose cependant tout d'abord des problèmes en ce qui concerne la couche finalement obtenue : si on choisit d'utiliser une cible en silicium pur, les essais menés ont montrés qu'il n'était pas possible d'obtenir des couches à bas indice, par référence à l'indice de réfraction du matériau non poreux. Par matériau poreux à « bas » indice, on entend au sens de la présente invention un matériau dont la porosité entraîne l'abaissement dudit indice d'au moins 5% ou même 10% par rapport à celui connu du matériau non poreux. On entend par indice ou indice de réfraction au sens de la présente invention l'indice de réfraction mesuré à une même longueur d'onde de 550 nm.

Notamment, quelque soit la cible utilisée (oxyde de silicium ou silicium métallique), une partie nécessairement importante du matériau déposé est du dioxyde de silicium dense dont l'indice de réfraction est élevé (1,47). De ce fait il n'apparaît pas possible selon de telles techniques de fabrication d'obtenir au final une couche poreuse dans sa totalité, et par suite les plus bas indices théoriquement possibles de l'indice de réfraction.

En outre, l'utilisation d'une cible en oxyde de silicium est problématique car le matériau n'étant pas conducteur, il constitue une cathode de très mauvaise qualité, entraînant la présence d'arcs électriques dans l'installation. En outre, l'utilisation de telles cibles selon les techniques dites de pulvérisation (ou sputtering) nécessite une polarisation radiofréquence, cette polarisation conduisant le plus souvent à des dépôts inhomogènes en épaisseur et sur toute la largeur du substrat verrier, lorsque celle-ci est supérieure à 2m.

Dans le cas d'une couche unique déposée sur un substrat verrier, il est utile de disposer de matériaux facile et peu couteux à déposer et dont l'indice de réfraction est inférieur à celui du substrat verrier, de manière à limiter la réflexion à la surface du substrat. Alternativement, dans le cas d'un empilement de couches à fonction antireflet, la mise à disposition dans l'empilement d'au moins une couche poreuse obtenue selon l'invention et d'indice de réfraction ajustable, c'est-à-dire en particulier dont l'indice peut être inférieure de plusieurs pourcents à celui du matériau non poreux la constituant, permet l'obtention de degrés de liberté supplémentaires pour ajuster l'effet antireflet.

La présente invention se rapporte à un vitrage comprenant un substrat sur lequel est déposé un revêtement poreux à base de silicium d'oxygène et de carbone présentant des propriétés antireflets, permettant notamment une augmentation du facteur de transmission énergétique T_E du rayonnement solaire incident, au sens décrit dans la norme ISO 9050 : 2003, en particulier dans la gamme de longueur d'onde 300-2500 nm pour les applications photovoltaïques.

En outre, il est nécessaire à leur utilisation qu'un tel revêtement durable soit durable dans le temps, c'est-à-dire que ses qualités optiques initiales ne soient pas ou sensiblement pas altérées par les conditions climatiques et qui puisse résister en outre efficacement aux diverses manipulations et nettoyages auxquels il est soumis.

Selon un autre aspect de la présente invention, il est ainsi proposé un vitrage muni d'un revêtement à propriétés antireflets dont les résistances mécanique, notamment à l'abrasion, et chimique, notamment hydrolytique, sont améliorées.

Plus précisément la présente invention se rapporte selon un premier aspect à un vitrage comprenant un substrat transparent, notamment verrier, muni d'un revêtement à propriété antireflet comprenant au moins une couche d'un matériau poreux comprenant essentiellement du silicium, de l'oxygène, du carbone et éventuellement de l'hydrogène, dans laquelle la proportion atomique P_C du carbone par rapport à la somme des contributions atomiques du silicium

(P_{Si}), de l'oxygène (P_O) et du carbone (P_C) varie localement, dans le sens de l'épaisseur de la couche, depuis une première surface jusqu'à une deuxième surface de celle-ci :

- selon une augmentation entre une première valeur minimale P_{Cmin1} et une valeur maximale P_{Cmax}, le rapport entre ladite valeur maximale P_{Cmax} et ladite première valeur minimale P_{Cmin1} étant d'au moins 1,2,
- puis selon une diminution de la proportion de carbone, entre ladite valeur maximale P_{Cmax} et une seconde valeur minimale P_{Cmin2}, le rapport entre ladite valeur maximale P_{Cmax} et ladite seconde valeur minimale P_{Cmin2} étant d'au moins 1,2.

Selon des modes préférés de mise en œuvre de la présente invention :

Ladite couche présente la composition chimique globale suivante, suivant les proportions atomiques respectives entre les seuls éléments silicium, oxygène et carbone entrant dans la composition du matériau poreux qui la constitue:

- entre 28 et 38 % de silicium,
- entre 55 et 68 % d'oxygène,
- entre 2 et 10 % de carbone.

Par « proportion atomique respective » (ou relative), on entend la proportion de chaque élément C, O ou Si par rapport à la somme totale des contributions atomiques de ces trois seuls éléments, moyennée sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche

Le revêtement à propriété antireflet est constitué uniquement de la couche de matériau poreux, dans lequel la valeur minimale P_{Cmin1} de la proportion de carbone dans la couche poreuse est au niveau de sa surface coté air ou à proximité de celle-ci et dans lequel la valeur minimale P_{Cmin2} de la proportion de carbone dans la couche poreuse est au niveau ou à proximité de la surface du substrat.

La proportion respective en silicium dans la couche est comprise entre 30 et 35% atomique.

La proportion respective en oxygène dans la couche est comprise entre 58 et 65% atomique.

La proportion respective en carbone dans la couche est comprise entre 3 et 8% atomique.

Le taux de carbone global dans le matériau constituant la couche est inférieur à 15% atomique, de préférence inférieure à 10% atomique, de manière préférée inférieure à 8% atomique, voire même inférieure à 5% atomique.

Les rapports P_{Cmax}/ P_{Cmin1} et/ou P_{Cmax}/ P_{Cmin2} sont supérieurs à 1,5 et de préférence sont supérieurs à 2.

La couche présente une succession de valeurs minimales P_{Cmin} et de valeurs maximales P_{Cmax} de la proportion respective de carbone, dans le sens de l'épaisseur de la couche.

L'épaisseur de la couche poreuse est comprise entre 30 et 150 nm, de préférence entre 50 et 120 nm.

L'indice de réfraction de la couche poreuse est inférieur à 1,42, de préférence est inférieur à 1,40, ou même est inférieur à 1,35.

L'invention se rapporte également à la couche poreuse telle que décrite précédemment, constituée par un matériau poreux comprenant essentiellement du silicium, de l'oxygène, du carbone et éventuellement de l'hydrogène, dans laquelle la proportion atomique P_C du carbone par rapport à la somme des contributions atomiques du silicium, de l'oxygène et du carbone varie localement, dans le sens de l'épaisseur de la couche, depuis une première surface jusqu'à une deuxième surface de celle-ci :

- selon une augmentation entre une première valeur minimale P_{Cmin1} et une valeur maximale P_{Cmax}, le rapport entre ladite valeur maximale P_{Cmax} et ladite première valeur minimale P_{Cmin1} étant d'au moins 1,2,

- puis selon une diminution de la proportion de carbone, entre ladite valeur maximale P_{max} et une seconde valeur minimale P_{Cmin2}, le rapport entre ladite valeur maximale P_{max} et ladite seconde valeur minimale P_{Cmin2} étant d'au moins 1,2.

En outre la présente invention se rapporte au procédé de fabrication d'un vitrage tel que décrit précédemment et comprenant les étapes suivantes :

- on génère un plasma à la surface du substrat et sur toute la largeur, au moyen d'un dispositif comprenant au moins deux sources de faisceau plasma incluant chacune une cavité dans laquelle est générée une décharge, une buse qui s'étend vers l'extérieur et une pluralité d'aimants placés les uns en face des autres et disposés de manière adjacente à la cavité de décharge, de telle manière qu'une région exempte de champ magnétique soit créée à l'intérieur de chaque cavité de décharge, un gaz ionisable comprenant de l'oxygène étant introduit dans chaque cavité de décharge et chaque source de faisceau plasma faisant alternativement office d'anode ou de cathode,

- on fait défiler le substrat sous les faisceaux plasmas,

- on dépose sur ledit substrat, entre les deux sources plasmas, au moins un composé précurseur de silicium,

- on récupère le substrat muni d'une couche d'un matériau comprenant du silicium, de l'oxygène, du carbone, et éventuellement de l'hydrogène,

- on traite thermiquement la couche ainsi déposée, dans des conditions permettant l'élimination d'au moins une partie du carbone et l'obtention de ladite couche du matériau poreux.

Avantageusement, dans le procédé de fabrication selon l'invention,

- le gaz ionisable est un mélange d'argon et d'oxygène sous une pression totale des gaz comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} mbar,

- le ou les précurseurs de silicium sont choisis parmi les organométalliques de silicium, en particulier choisi(s) parmi les siloxanes, par exemple l'hexamethyldisiloxane (HMDSO), ou le tétraméthyldisiloxane (TDMSO), les alkylsilanes, par exemple le diétoxymethylsilane (DEMS), $Si(CH_3)_3)_2$ (HMDS), $Si(CH_3)_4$ (TMS), $(SiO(CH_3)_2)_4$, $(SiH(CH_3)_2)_2$, les alcoolates de silicium, par exemple $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS), $Si(OCH_3)_4$ (TMOS), ou encore les hydrures de silicium, en particulier SiH_4 ou Si_2H_6, ou les chlorures de silicium, en particulier $SiCl_4$, CH_3SiCl_3, $(CH_3)_2SiCl_2$, de préférence parmi le HDMSO ou le TDMSO.

Selon d'autres réalisations possibles conformes à la présente invention :

- on ajoute des gaz additionnels de type CH_4 ou C_2H_2 dont le rôle est d'augmenter le taux de CH dans la couche avant trempe. Ces gaz peuvent être injectés en même temps que le précurseur de Si ou séparément dans le compartiment mais toujours à proximité du plasma généré par le dispositif.

- en fonction du type de revêtement recherché, on choisira soit un précurseur comprenant une faible quantité d'hydrogène, pour l'obtention d'une couche ne contenant pas ou peu d'hydrogène tel que TDMSO, soit un précurseur du type HDMSO comprenant une plus forte quantité d'hydrogène, pour l'obtention d'une couche primaire contenant de l'hydrogène, du type $SiO_xC_yH_z$,

- le traitement thermique est effectué sous air,

- le traitement thermique est effectué sous vide,

- le traitement thermique est une trempe, un bombage,

- le traitement thermique est un procédé de traitement tel que décrit dans la demande WO2008/096089, dans lequel on porte chaque point de la couche à une température d'au moins 300°C en maintenant une température inférieure ou

égale à 150°C en tout point de la face dudit substrat opposée à ladite première face,

- Le dépôt de la couche poreuse est réalisé sur une première face du substrat, dans la ou les mêmes cavités sous vide utilisés pour le dépôt magnétron d'un empilement de couches minces à fonctionnalité bas émissive ou antisolaire, sur l'autre face dudit substrat.

L'invention et ses avantages seront mieux compris à la lecture de l'exemple qui suit.

Exemple selon l'invention:

Dans cet exemple selon l'invention, une première couche de revêtement comprenant du silicium, du carbone et de l'oxygène est déposée selon le dispositif et les principes décrits dans la demande US 7,411,352, en particulier colonnes 12 ligne 4 à colonne 14 ligne 7 et en relation avec les figures 12A et 12B.

Plus précisément, le dispositif utilisé, fourni par la société Général Plasma Inc. comprend deux sources de faisceau plasma, connectées sur une alimentation CA pour produire alternativement des faisceaux plasma et ionique permettant de déposer le matériau comprenant du silicium, de l'oxygène et du carbone sur le substrat. Chaque source de faisceau plasma comprend une cavité de décharge présentant une première largeur et une buse qui s'étend vers l'extérieur à partir de la cavité pour émettre le faisceau ionique. L'ouverture ou sortie de la buse présente une deuxième largeur inférieure à la première largeur. Comme indiqué sur les figures 12A et 12B de la publication US 7,411,352, une pluralité d'aimants généralement placés les uns en face des autres sont disposés de manière adjacente à la cavité de décharge pour créer une région exempte de champ magnétique à l'intérieur de la cavité de décharge. L'alimentation CA est connectée à des électrodes dans chaque cavité de décharge et chaque source de

faisceau plasma fait alternativement office d'anode ou de cathode. Au moins une région de décharge de magnétrons faisant office de cathode est présente à l'intérieur de la cavité de décharge. En cours de fonctionnement, un faisceau plasma dense et uniforme émane de la source cathodique et un faisceau ionique émane de la source anodique. L'homme du métier pourra notamment trouver toutes les informations techniques nécessaires en ce qui concerne le fonctionnement d'une telle installation dans le brevet US 7411352, cité en référence.

Le substrat utilisé dans cet exemple est un vitrage verrier commercialisé sous la marque Diamant ® par la société déposante. Le précurseur utilisé est le HDMSO (hexamethyldisiloxane). Il est introduit sous forme gazeuse au niveau du substrat entre les deux sources plasmas, au moyen de deux déflecteurs en aluminium orientant le flux du précurseur vers chaque faisceau plasma/ionique, en sortie de buse.

Un précurseur du type HDMSO comprenant une forte quantité d'hydrogène, est utilisé dans le gaz plasma pour l'obtention d'une couche primaire contenant de l'hydrogène, du type $SiO_xC_yH_z$.

Le gaz plasma utilisé dans le présent exemple est un mélange d'oxygène et d'argon dans les proportions données dans le tableau 1 qui suit, regroupant les principales données expérimentales du dépôt de la couche selon l'invention. La puissance délivrée par l'alimentation CA, telle que rapportée dans le tableau 1, engendre la création de la décharge électrique dans chaque cavité et la génération du plasma et des ions qui permettent le craquage du précurseur puis la formation d'un revêtement primaire comprenant des atomes de silicium, d'oxygène, de carbone et éventuellement d'hydrogène sur le substrat qui défile sous l'installation.

Débit HDMSO	240 sccm
Débit Ar	530 sccm
Débit O_2	920 sccm
Puissance délivrée par l'Alimentation CA	6 kW

Tableau 1

Le substrat verrier muni de son revêtement est ensuite soumis à un traitement thermique consistant en une chauffe à 640°C pendant 8 minutes, suivi d'une trempe. Durant cette phase, une nanoporosité est créée dans le revêtement par l'élimination d'au moins une partie du carbone (et éventuellement de l'hydrogène) présents dans le matériau initialement déposé. Cette porosité a pour effet de diminuer l'indice de réfraction du matériau, lui conférant ainsi un effet antireflet des rayons lumineux incidents, notamment dans la gamme 300-2500 nm pour une application photovoltaïque. Cette diminution de l'indice de réfraction peut notamment être directement mesurée par l'augmentation ΔT_E résultante, mesurée en pourcentage du facteur de transmission énergétique T_E du substrat muni de la couche à propriétés antireflet, par rapport à la valeur référence préalablement mesurée du même substrat mais non revêtu.

Sur la figure 1, on a reporté le spectre d'analyse de la composition de la couche de revêtement, obtenu par les techniques de spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Les mesures ont été réalisées sur un appareillage de type Quantera SXM® de Ulvac-PHI en utilisant la radiation monochromatique K_α de l'aluminium. Les profils de concentration dans la profondeur de la couche ont été mesurés en alternant le bombardement d'ions pour araser la couche et des mesures de spectres de contrôle.

Sur le diagramme des concentrations respectives des différents éléments contenus dans la couche de revêtement (axe des ordonnées sur la figure 1), en

fonction du temps de pulvérisation, c'est-à-dire selon la profondeur dans la couche (axe des abscisses), on note les proportions relatives des éléments C, Si et O dans ladite couche.

On observe sur la figure 1 que la couche selon l'invention présente un profil de concentration du carbone jamais encore observé à ce jour : dans les publications de l'art antérieur, notamment dans la demande EP 1 676 291, on décrit que les meilleures performances sont attendues lorsque la concentration de carbone, dans le sens de l'épaisseur de la couche, est soit sensiblement constante sur toute l'épaisseur de la couche, soit graduellement croissante, entre une valeur minimale sur la face coté « air » et une valeur maximale sur la face coté « substrat ».

Sur la figure 1, la partie 1 à gauche de la ligne verticale pointillée correspond à la couche de revêtement, selon toute son épaisseur. La partie 2 à droite de la ligne pointillée correspond à la composition du substrat verrier, après pulvérisation de la couche dans toute son épaisseur au point d'analyse.

On voit sur la figure 1 que la proportion relative en C (courbe P_C) du revêtement selon l'invention, dans le sens de son épaisseur, présente un profil de spectroscopie XPS totalement différent, né des conditions spécifiques du dépôt de ladite couche : la courbe de concentration en carbone passe ainsi, selon l'axe de l'épaisseur de la couche, par un premier minimum (P_{Cmin1}) proche d'une première surface de la couche (coté « air »), puis par un maximum (P_{Cmax}) et enfin par un autre minimum (P_{Cmin2}) proche de la surface opposée de la couche (coté « verre »).

Les tests menés par la société déposante, tels que reportés dans la suite de la présente description, ont montré qu'une telle répartition permettait d'améliorer les performances de la couche poreuse non seulement au regard des propriétés optiques recherchées (effet antireflet) mais aussi de ses propriétés de résistance mécanique et chimique.

Les propriétés améliorées des substrats munis des revêtements ainsi obtenus ont été mesurées par les tests suivants :

A- Propriétés optiques (effet antireflet)

Une diminution de la réflexion à la surface du substrat verrier se traduit par une augmentation du facteur de transmission énergétique T_E. Tel que décrit précédemment, les propriétés optiques du substrat muni du revêtement sont donc mesurées par la mesure de la variation de la transmission ΔT_E, en pourcentage, entre la transmission énergétique du substrat verrier (après trempe) muni de l'empilement et du même substrat nu. T_E et ΔT_E sont mesurés dans la partie 300-2500nm du spectre solaire, selon les critères définis dans la norme ISO 9050 : 2003 (E).

B- Test de résistance chimique

La résistance à l'abrasion des revêtements déposés, après trempe, a été mesurée par un test de résistance à l'humidité selon la norme IEC 61215/10.13, représentatif de l'utilisation du vitrage en extérieur (test de simulation de climat), ou Damp Heat Test: l'échantillon subit des conditions d'humidité et température extrêmes (85% d'humidité relative à 85°C) pendant une durée totale de 2000h, pour en provoquer le vieillissement accéléré. L'augmentation de la transmission énergétique ΔT_E décrite précédemment est mesurée avant de commencer le test (voir A-), puis après 2000h de test.

C- test de résistance mécanique (abrasion)

La résistance à l'abrasion des revêtements déposés, après trempe, a été mesurée par le test d'Erichsen: selon ce test bien connu dans le domaine en particulier de la métallurgie, on mesure la résistance du revêtement à la rayure par mise en contact de celui ci avec une aiguille en acier que l'on déplace à sa surface. On applique sur l'aiguille une force croissante, de 0,2 Newton à 6

Newtons. La résistance mécanique d'un revêtement est de cette façon mesurée en fonction de la force appliquée entrainant sa rayure.

Les résultats des différents tests A- à C- pour l'échantillon selon l'exemple 1 sont reportés dans le tableau 2 qui suit.

	A- ΔT_E après Trempe (%)	B- ΔT_E après Damp Heat Test (%)	C- Valeur max. au test d'Erichsen avant rayure (N)
Exemple 1	2,7	2,3	0,2
Exemple comparatif*	2,2	1,3	8

*vitrage selon EP 1 676 291

Tableau 2

On voit que des performances tout à fait satisfaisantes sont obtenues, aussi bien en termes des propriétés optiques, qu'en ce qui concerne les propriétés de résistance mécanique et chimique, sont obtenues pour le vitrage selon l'invention.

La couche selon l'invention peut être utilisée dans tout type de vitrage, non seulement dans le domaine des dispositifs photovoltaïque, mais également dans le domaine du bâtiment. En particulier, dans de telles applications bâtiment, il est possible de proposer des vitrages par exemple du type DGU ou TGU dans lequel la couche poreuse selon l'invention est combinée avec un empilement bas émissif comprenant une couche fonctionnelle d'un métal précieux tel que l'argent ou l'or, la couche poreuse étant disposée au sein de l'empilement, notamment au dessus, pour en améliorer les performances, notamment pour augmenter la transmission énergétique ou encore le facteur solaire global dudit vitrage.

REVENDICATIONS

1. Vitrage comprenant un substrat transparent, notamment verrier, muni d'un revêtement à propriété antireflet comprenant au moins une couche d'un matériau poreux comprenant essentiellement du silicium, de l'oxygène, du carbone et éventuellement de l'hydrogène, dans laquelle la proportion atomique P_C du carbone par rapport à la somme des contributions atomiques du silicium, de l'oxygène et du carbone varie localement, dans le sens de l'épaisseur de la couche, depuis une première surface jusqu'à une deuxième surface de celle-ci :

- selon une augmentation entre une première valeur minimale P_{Cmin1} et une valeur maximale P_{Cmax}, le rapport entre ladite valeur maximale P_{Cmax} et ladite première valeur minimale P_{Cmin1} étant d'au moins 1,2,
- puis selon une diminution de la proportion de carbone, entre ladite valeur maximale P_{Cmax} et une seconde valeur minimale P_{Cmin2}, le rapport entre ladite valeur maximale P_{Cmax} et ladite seconde valeur minimale P_{Cmin2} étant d'au moins 1,2.

2. Vitrage selon la revendication 1, dans lequel ladite couche présente la composition chimique globale suivante, selon les proportions atomiques respectives entre les seuls éléments silicium, oxygène et carbone entrant dans la composition du matériau poreux qui la constitue:

- entre 28 et 38 % de silicium,
- entre 55 et 68 % d'oxygène,
- entre 2 et 10 % de carbone.

3. Vitrage selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le revêtement à propriété antireflet est constitué uniquement de la couche de matériau poreux, dans lequel la valeur minimale P_{Cmin1} de la proportion de

carbone dans la couche poreuse est au niveau de sa surface coté air ou à proximité de celle-ci et dans lequel la valeur minimale P_{Cmin2} de la proportion de carbone dans la couche poreuse est au niveau ou à proximité de la surface du substrat.

4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la proportion respective en silicium dans la couche est comprise entre 30% et 35% atomique.

5. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la proportion respective en oxygène dans la couche est comprise entre 58 et 65% atomique.

6. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la proportion respective en carbone dans la couche est comprise entre 3 et 8% atomique.

7. Vitrage selon l'une des revendications précédente, dans lequel le taux de carbone global dans le matériau constituant la couche est inférieur à 15% atomique, de préférence inférieure à 10% atomique et de manière préférée inférieure à 5% atomique.

8. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les rapports P_{Cmax}/ P_{Cmin1} et/ou P_{Cmax}/ P_{Cmin2} sont supérieurs à 1,5 et de préférence sont supérieurs à 2.

9. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, comprenant une succession de valeurs minimales P_{Cmin} et de valeurs maximales P_{Cmax} de la proportion respective de carbone, dans le sens de l'épaisseur de la couche.

10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'épaisseur de la couche poreuse est comprise entre 30 et 150 nm, de préférence entre 50 et 120 nm.

11. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'indice de réfraction de la couche poreuse est inférieur à 1,42, de préférence est inférieur à 1,40, ou même est inférieur à 1,35.

12. Couche poreuse telle que décrite dans l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est constituée par un matériau poreux comprenant essentiellement du silicium, de l'oxygène, du carbone et éventuellement de l'hydrogène, dans laquelle la proportion atomique P_C du carbone par rapport à la somme des contributions atomiques du silicium, de l'oxygène et du carbone varie localement, dans le sens de l'épaisseur de la couche, depuis une première surface jusqu'à une deuxième surface de celle-ci :

- selon une augmentation entre une première valeur minimale P_{Cmin1} et une valeur maximale P_{Cmax}, le rapport entre ladite valeur maximale P_{Cmax} et ladite première valeur minimale P_{Cmin1} étant d'au moins 1,2,
- puis selon une diminution de la proportion de carbone, entre ladite valeur maximale P_{max} et une seconde valeur minimale P_{Cmin2}, le rapport entre ladite valeur maximale P_{max} et ladite seconde valeur minimale P_{Cmin2} étant d'au moins 1,2.

13. Couche poreuse selon la revendication 12, présentant la composition chimique globale suivante, selon les proportions atomiques respectives entre les seuls éléments silicium, oxygène et carbone entrant dans la composition du matériau poreux qui la constitue:

- entre 28 et 38 % de silicium, de préférence entre 30 et 35 % de silicium,
- entre 55 et 68 % d'oxygène, de préférence entre 58 et 65 % d'oxygène,
- entre 2 et 10 % de carbone, de préférence entre 3 et 10 % de carbone.

14. Procédé de fabrication d'un vitrage selon l'une des revendications 1 à 11 comprenant les étapes suivantes :

- on génère un plasma à la surface du substrat et sur toute la largeur, au moyen d'un dispositif comprenant au moins deux sources de faisceau plasma incluant chacune une cavité dans laquelle est générée une décharge, une buse qui s'étend vers l'extérieur et une pluralité d'aimants placés les uns en face des autres et disposés de manière adjacente à la cavité de décharge, de telle manière qu'une région exempte de champ magnétique soit créée à l'intérieur de chaque cavité de décharge, un gaz ionisable comprenant de l'oxygène étant introduit dans chaque cavité de décharge et chaque source de faisceau plasma faisant alternativement office d'anode ou de cathode,

- on fait défiler le substrat sous les faisceaux plasmas,

- on dépose sur ledit substrat, entre les deux sources plasmas, au moins un composé précurseur de silicium,

- on récupère le substrat muni d'une couche d'un matériau comprenant du silicium, de l'oxygène, du carbone, et éventuellement de l'hydrogène,

- on traite thermiquement la couche ainsi déposée, dans des conditions permettant l'élimination d'au moins une partie du carbone et l'obtention de ladite couche du matériau poreux.

15. Procédé de fabrication d'un vitrage transparent selon la revendication précédente, dans lequel le gaz ionisable est un mélange d'argon et d'oxygène sous une pression totale des gaz comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} mbar.

16. Procédé de fabrication d'un vitrage transparent selon l'une des revendications 14 ou 15, dans lequel le ou les précurseurs de silicium sont choisis parmi les organométalliques de silicium, en particulier choisi(s) parmi les siloxanes, par exemple l'hexamethyldisiloxane (HMDSO), ou le tétraméthyldisiloxane (TDMSO), les alkylsilanes, par exemple le diétoxymethylsilane (DEMS), $Si(CH_3)_3)_2$ (HMDS), $Si(CH_3)_4$ (TMS), $(SiO(CH_3)_2)_4$, $(SiH(CH_3)_2)_2$, les alcoolates de silicium, par exemple $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS), $Si(OCH_3)_4$ (TMOS), ou encore les hydrures de silicium, en particulier SiH_4 ou Si_2H_6, ou les

chlorures de silicium, en particulier $SiCl_4$, CH_3SiCl_3, $(CH_3)_2SiCl_2$, de préférence parmi le HDMSO ou le TDMSO.

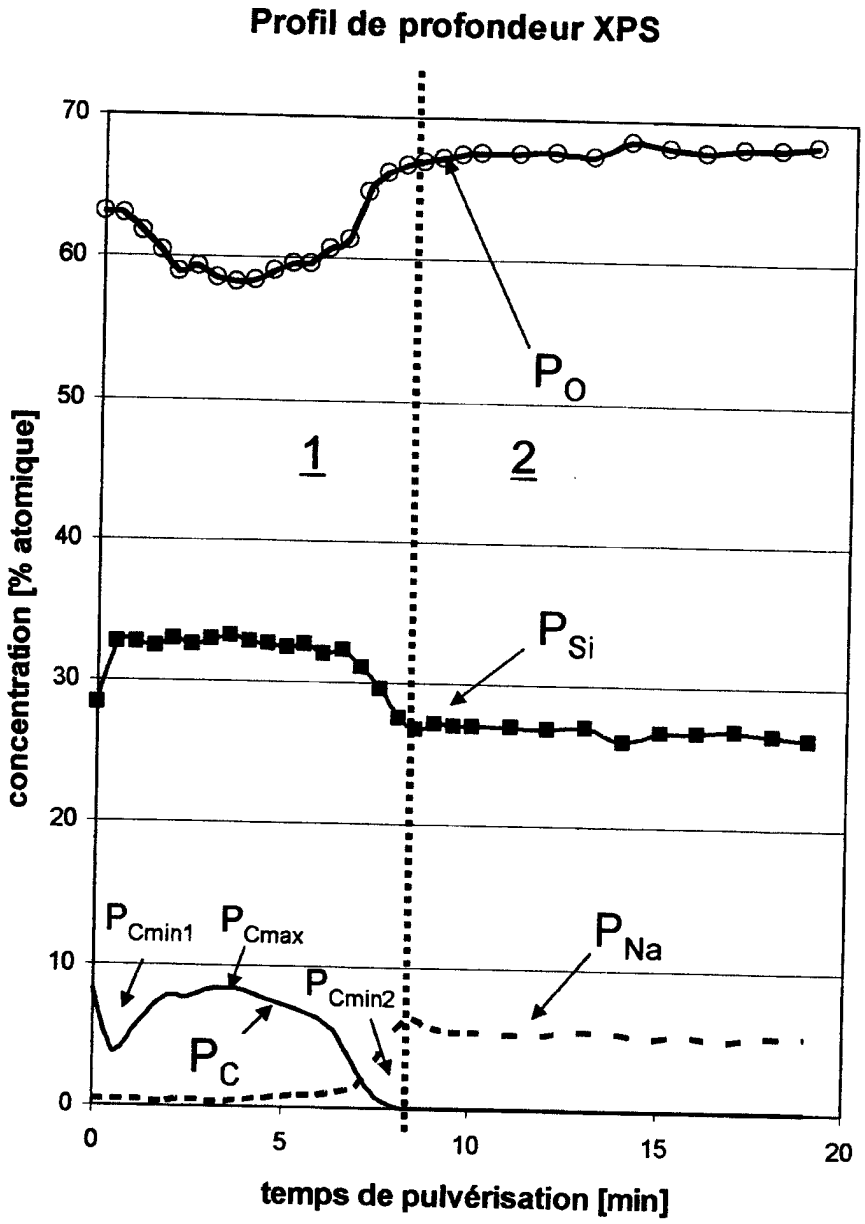
Profil de profondeur XPS
concentration [% atomique]
temps de pulvérisation [min]
70
60
50
40
30
20
10
0
0
5
10
15
20
1
2
P_O
P_{Si}
P_{Cmin1}
P_{Cmax}
P_{Cmin2}
P_C
P_{Na}

Figure 1

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 755377
FR 1157400

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	EP 1 679 291 A1 (INTERPANE ENTW & BERATUNGSGES [DE]) 12 juillet 2006 (2006-07-12) * abrégé * * alinéa [0017] * * alinéa [0021] - alinéa [0022] * * alinéa [0040] * * alinéa [0047] * -----	1-16	C03C17/245
A	FR 2 871 243 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; UNIV D ETAT D EREVAN [AM]; UNIV PA) 9 décembre 2005 (2005-12-09) * abrégé * * revendication 1 * * figure 3 * -----	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C03C C23C G02B H01L

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
3 avril 2012	Picard, Sybille

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1157400 FA 755377

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03-04-2012
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1679291 A1	12-07-2006	DE 102005007825 A1	20-07-2006
		EP 1679291 A1	12-07-2006
FR 2871243 A1	09-12-2005	EP 1774369 A1	18-04-2007
		FR 2871243 A1	09-12-2005
		US 2008193635 A1	14-08-2008
		WO 2006000688 A1	05-01-2006

EPO FORM P0465