

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 515**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.01.2012 PCT/FR2012/050041**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.07.2012 WO12093238**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2012 E 12702304 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2661417**

54 Título: **Sustrato provisto de un apilamiento con propiedades térmicas, en particular para fabricar un acristalamiento calefactor**

30 Prioridad:

**06.01.2011 FR 1150087**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**28.09.2017**

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)  
18 avenue d'Alsace  
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**LAURENT, STÉPHANE y  
DRESE, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 634 515 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Sustrato provisto de un apilamiento con propiedades térmicas, en particular para fabricar un acristalamiento calefactor

5 La invención se refiere a un sustrato transparente particularmente de un material mineral rígido como el vidrio, estando dicho sustrato recubierto de un apilamiento de capas delgadas que comprende varias capas funcionales que pueden actuar sobre la radiación solar y/o radiación infrarroja de longitud de onda larga.

10 La invención se refiere más particularmente a un sustrato, particularmente a un sustrato de vidrio transparente, provisto de un apilamiento de capas delgadas que comprende una alternancia de "n" capas funcionales metálicas, especialmente capas funcionales a base de plata o de aleación metálica que contiene plata, y "(n + 1)" recubrimientos antirreflectantes, donde n es un número entero  $\geq 3$ , de modo que cada capa funcional esté dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes. Cada recubrimiento comprende al menos una capa antirreflectante, y cada recubrimiento estando compuesto preferiblemente de varias de capas de la que al menos una capa, o incluso cada capa, es una capa antirreflectante.

15 La invención se refiere más particularmente al uso de tales sustratos para fabricar acristalamientos de aislamiento térmico y/o protección solar. Estos acristalamientos pueden servir para equipar edificios y para equipar vehículos, especialmente con el propósito de reducir el esfuerzo de climatización y/o impedir un sobrecalentamiento (acristalamientos denominados "de control solar") y/o reducir la cantidad de energía disipada hacia el exterior (acristalamientos denominados "poco emisivos") propiciado por la importancia cada vez mayor de superficies acristaladas en edificios y en habitáculos de vehículos.

20 Esos sustratos pueden en particular estar integrados en dispositivos electrónicos y el apilamiento puede entonces servir de electrodo para conducir una corriente (dispositivo de iluminación, dispositivo de visualización, panel voltaico, acristalamiento electrocrómico, etc.) o pueden estar integrados en acristalamientos que presentan funcionalidades particulares, por ejemplo, acristalamientos calefactores y en particular parabrisas calefactores de vehículo.

25 En el sentido de la presente invención, un apilamiento de varias capas funcionales se entiende que es un apilamiento que comprende al menos tres capas funcionales.

Los apilamientos de capas de varias capas funcionales son conocidos.

30 En este tipo de apilamiento, cada capa funcional se encuentra dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes que comprenden cada uno en general varias de capas antirreflectantes que son cada una de un material de tipo nitruro y especialmente de nitruro de silicio o de aluminio y/o de tipo óxido. Desde el punto de vista óptico, el objeto de estos recubrimientos que flanquean la capa funcional es hacer esta capa funcional "antirreflectante". Esas capas antirreflectantes son algunas veces llamadas "capas dieléctricas", por oposición a la naturaleza metálica (y por lo tanto conductora) de las capas funcionales.

35 Sin embargo, algunas veces se intercala una capa de bloqueo muy delgada entre uno o cada recubrimiento antirreflectante y una capa funcional adyacente: un recubrimiento de bloqueo dispuesto bajo la capa funcional en dirección del sustrato y/o un recubrimiento de bloqueo dispuesto sobre la capa funcional opuesto al sustrato y que protege esta capa de una eventual degradación durante el depósito del recubrimiento antirreflectante superior y durante un eventual tratamiento térmico a alta temperatura del tipo curvado y/o temple.

40 Estos recubrimientos de bloqueo no forman parte de los recubrimientos antirreflectantes debido a que en general, no se toman en consideración en la definición óptica del apilamiento.

La técnica anterior conoce por ejemplo de la solicitud de patente internacional WO2005/051858 apilamientos con varias capas funcionales.

En los apilamientos de tres o cuatro capas funcionales presentados en este documento, las capas antirreflectantes usadas son habitualmente consideradas como capas de índice óptico denominado "medio", es decir, ni bajo ni alto.

45 En efecto, habitualmente en los apilamientos de capa delgada las capas de índice de óptico "bajo" presentan un índice óptico a 1,60, las capas de índice de refracción "medio" presentan un índice de óptico comprendido entre  $> 1,60$  y  $< 2,15$  y las capas de índice óptico "alto" presentan un índice óptico igual o superior a 2,15.

Se recuerda que n designa el índice de refracción real del material a una longitud de onda dada y k representa la parte imaginaria del índice de refracción a una longitud de onda dada.

50 En todo el presente documento, el índice de las capas es el índice de refracción medido a la longitud de onda de 550 nm, como es habitual; para simplificar los índices de refracción se consideran dos decimales después de la coma, sin redondeo. Se consideran igualmente los coeficientes de extinción k a la longitud de onda de 550 nm.

Parece que la configuración de los ejemplos de la solicitud N° WO 2005/051858 no es totalmente satisfactoria.

- Para varias aplicaciones es deseable que la transmisión luminosa del apilamiento (y por lo tanto del acristalamiento que integra el apilamiento) sea más elevada en resistencia por cuadrado del apilamiento conservada baja y/o que la reflexión luminosa del apilamiento (y por lo tanto del acristalamiento que integra el apilamiento) sea menor en resistencia por cuadrado del apilamiento conservada baja y/o que el color en reflexión sea menos marcado en resistencia por cuadrado del apilamiento conservado bajo, con valores por ejemplo medidos en el sistema Lab más próximo a cero. Una baja resistencia por cuadrado es aquí una resistencia de 1 ohmio/cuadrado o menos.
- La técnica anterior conoce además la solicitud de patente europea EP 2 030 954.
- En este documento, al menos dos capas llamadas capas "dieléctricas absorbentes" y que tienen además cada una una absorción calificada de "neutra", están dispuestas una bajo la primera capa funcional metálica partiendo del sustrato y la otra por encima de la última capa funcional metálica partiendo del sustrato de un apilamiento que comprende al menos dos capas funcionales metálicas.
- Estas capas dieléctricas absorbentes de este documento presentan un coeficiente de absorción  $k$  no despreciable de al menos 0,1.
- Las capas dieléctricas absorbentes de este documento son de este modo calificadas de "dieléctricas" para permitir ser distinguidas de las capas funcionales metálicas, que presentan también una cierta absorción. A título informativo, el coeficiente  $k$  de la plata, material de las capas metálicas funcionales a 550 nm es del orden de 3,34.
- Además, la absorción calificada de "neutra" en efecto corresponde a una absorción equilibrada en el campo de la radiación visible, con una relación del coeficiente  $k$  en las longitudes de onda cortas ( $380 < \lambda < 450$  nm) sobre el coeficiente  $k$  en las longitudes de onda largas ( $650 < \lambda < 760$  nm) que está equilibrada, próxima a 1, y de manera más precisa entre 0,52 y 1,9.
- El objeto perseguido por la solución de este documento es incrementar la capacidad del apilamiento para absorber la radiación solar (y en particular los infrarrojos), teniendo un color calificado en este documento como "agradable" usando estas capas absorbentes de absorción neutra y disponiéndolas de una manera particular en el apilamiento.
- La consecuencia necesaria de esta solución es que el apilamiento no puede presentar una transmisión luminosa alta en el visible porque las capas absorbentes dieléctricas absorben no solamente en el campo del infrarrojo sino también de manera no despreciable en el campo de la radiación visible.
- Las figuras 7 y 8 de la solicitud de patente europea EP 2 030 954 presentan respectivamente el coeficiente de extinción  $k$  y el índice  $n$  de dos compuestos de nitruro de silicio y de titanio, uno con 45% de TiN y 55% de nitruro de silicio y el otro con 71% de TiN y 29% de nitruro de silicio.
- El coeficiente  $k$  del TiN a 550 nm es del orden de 1,88 y el coeficiente  $k$  del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a 550 nm es del orden de 0,0135. Lógicamente, la figura 7 muestra que los valores de  $k$  para los dos compuestos están entre estos dos valores. Además, la figura 7 muestra que los valores de  $k$  para los dos compuestos son relativamente altos: la inserción de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  al 29% y 55% en TiN por lo tanto tiene poco efecto sobre el coeficiente  $k$  del TiN.
- El índice de refracción  $n$  del TiN a 550 nm es del orden de 0,97 y el índice de refracción del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a 550 nm es del orden de 2,02. Lógicamente, se esperaría que el índice de refracción de los compuestos constituidos por la mezcla de estos dos materiales se encuentre entre estos dos valores, pero contrariamente a lo esperado, la figura 8 indica que el índice obtenido a 550 nm por los compuestos es mayor que el de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , entre 2,4 y 2,5; esto es incoherente. Además, con respecto al fenómeno de "dilución" débil del coeficiente  $k$  del TiN por  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mostrada en la figura 7, se esperaría en la figura 8, que los índices de los dos compuestos sean muy bajos, muy poco afectados por la inserción de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; la Figura 8 es aún más incoherente.
- En realidad, un compuesto constituido por una mezcla de nitruro de silicio y de nitruro de titanio presenta necesariamente un índice de refracción comprendido entre el índice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y el de TiN.
- La técnica anterior conoce además de la solicitud internacional de patente N° WO 2005/016842 apilamientos de varias capas funcionales que comprenden además capas de material dieléctrico de alto índice.
- El objeto de la invención es proporcionar un apilamiento que presente una resistencia por cuadrado muy baja para que en particular el acristalamiento que integra este apilamiento pueda presentar una reflexión energética alta y/o una emisividad muy baja y/o sea calentado aplicando una corriente entre dos barras conductoras conectadas eléctricamente al apilamiento, así como una transmisión luminosa elevada y un color relativamente neutro, en particular en configuración laminada, y que estas propiedades se obtengan preferiblemente después de uno (o más) tratamiento(s) térmico(s) a elevada temperatura del tipo doblado y/o temple y/o recocido, véase que estas propiedades se obtengan antes de uno (o más) tratamiento(s) térmico(s) del tipo doblado y/o temple y/o recocido y que se conserven en un intervalo limitado si el apilamiento experimenta o no uno (o más) de este (estos) tratamiento(s) térmico(s). La transmisión luminosa y la reflexión luminosa referidas en el presente documento son, por supuesto, la transmisión luminosa y reflexión luminosa en el campo del visible.

La invención tiene así por objeto, en su acepción más amplia, un sustrato de vidrio transparente, según la reivindicación 1.

Las reivindicaciones dependientes definen variantes ventajosas de este objeto.

5 El sustrato según la invención está así provisto de un apilamiento de capas delgadas que consta de una alternancia de "n" capas funcionales metálicas, en particular capas funcionales a base de plata o de aleación metálica que contiene plata, y de "(n+1)" recubrimientos antirreflectantes, donde n es un número entero  $\geq 3$ , comprendiendo cada recubrimiento antirreflectante al menos una capa antirreflectante, de modo que cada capa funcional esté dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes. La presente invención conviene en particular para los apilamientos con n = 3 o n = 4 capas funcionales.

10 Este sustrato es notable en que dicho apilamiento comprende al menos dos capas antirreflectantes de índice alto, presentando cada una un índice de refracción  $\geq 2,15$ , de modo que el recubrimiento antirreflectante situado bajo la primera capa funcional partiendo del sustrato y el recubrimiento antirreflectante situado por encima de la última capa funcional partiendo del sustrato comprende cada uno al menos una capa antirreflectante de índice alto y en que cada recubrimiento antirreflectante que está dispuesto entre dos capas funcionales no comprende capa antirreflectante de índice alto (es decir, que cada recubrimiento antirreflectante que está dispuesto entre dos capas funcionales no comprende ninguna capa antirreflectante de índice alto que presente un índice de refracción  $\geq 2,15$ ).

Por naturaleza, en el campo técnico de la invención, una capa antirreflectante no puede ser capa absorbente porque normalmente el término "antirreflectante" designa una capa no absorbente.

20 Las capas antirreflectantes de índice alto según la invención pueden a este respecto ser calificadas como capas transparentes puesto que no son absorbentes; presentan cada una un coeficiente de absorción k despreciable inferior a 0,01.

25 *A fortiori*, las capas antirreflectantes de índice alto según la invención no presentan absorción "neutra"; no presentan una absorción equilibrada en el campo de la radiación visible, con una relación del coeficiente k a longitudes de onda cortas del visible ( $380 < \lambda < 450$  nm) sobre el coeficiente k a longitudes de onda largas ( $650 < \lambda < 760$  nm) en el visible que es equilibrada, próxima a 1, y de manera más precisa entre 0,52 y 1,9 debido a que esta relación únicamente tiene significado para valores de k no despreciables.

Esas capas antirreflectantes de índice alto según la invención también pueden llamarse "capas antirreflectantes dieléctricas de índice alto," por oposición a la naturaleza metálica (y por lo tanto conductora) de las capas funcionales.

30 El recubrimiento antirreflectante situado debajo de la primera capa funcional partiendo del sustrato, está constituida preferiblemente, en este orden partiendo del sustrato de: una o más capas antirreflectantes de índice alto, después una capa antirreflectante humectante de índice medio comprendido entre 1,60 y 2,15, excluyendo esos valores, a base de óxido cristalizado, particularmente a base de óxido de zinc, opcionalmente dopado con ayuda de al menos otro elemento como el aluminio.

35 En una variante particular, el recubrimiento antirreflectante situado por encima de la última capa funcional partiendo del sustrato está constituida únicamente por una o más capas antirreflectantes de índice alto; por lo tanto no comprende una capa de índice medio o bajo.

40 Preferiblemente, al menos una, véase cada, capa antirreflectante de índice alto es a base de nitruro de silicio y de zirconio. Otro posible material para la capa antirreflectante de índice alto puede ser elegido de: MnO (índice de 2,16 a 550 nm), WO<sub>3</sub> (índice de 2,15 a 550 nm), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (índice de 2,3 a 550 nm), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (índice de 2,6 a 550 nm), y Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (índice de 2,55 a 550 nm).

Se sabe que las capas delgadas de índice alto de refracción presentan como máximo un índice de 3,1 a 550 nm. Cada capa antirreflectante de índice alto según la invención, presenta, preferiblemente, un índice igual o inferior a 2,6, véase igual o inferior a 2,3.

45 Cuando una capa antirreflectante de índice alto se elige a base de nitruro de silicio y de zirconio, la proporción de silicio con relación al a zirconio es, preferiblemente entre 40 y 80% de Si para 25 a 45% de Zr, con, por supuesto, un total, en peso, en el objetivo del 100%, para obtener el índice alto deseado.

50 Cuando la proporción del silicio es alta (a partir de 40% en peso en el objetivo), es posible prever otro elemento, como por ejemplo Al, para incrementar la conductividad del objetivo. En este caso, para obtener el índice deseado, es preferible que los elementos Si, Zr y Al estén presentes en una proporción en peso en el objetivo, en los siguientes intervalos:

- Para Si: entre 45% y 75% incluyendo estos valores,

- Para Zr: entre 20 y 50% incluyendo estos intervalos, y

- Para Al: entre 1% y 10% incluyendo estos valores;

con, por supuesto, un total, en peso, en el objetivo de 100%.

5 De preferencia, además, cuando la (o las) capa(s) antirreflectantes de índice alto del último recubrimiento antirreflectante es (son) una (o más) o más capa(s) nitrurada(s), la totalidad del recubrimiento antirreflectante situado por encima de la última capa funcional, partiendo del sustrato es nitrurada, para facilitar la fabricación del apilamiento.

De preferencia, además, al menos una, veáse cada, capa antirreflectante con índice alto no es a base de óxido de titanio,  $TiO_2$  o  $TiO_y$ .

10 En una variante, el espesor  $e_x$  de cada capa funcional del apilamiento (es decir al menos las capas funcionales de rango 2 y rango 3 partiendo del sustrato) es menor que el espesor de la capa funcional precedente, en dirección del sustrato y es tal que:  $e_x = \alpha e_{x-1}$ , donde x es el rango de la capa funcional partiendo del sustrato, x-1 es el rango en la dirección del sustrato de la capa funcional precedente; y  $\alpha$  es un número tal que  $0,5 \leq \alpha < 1$ , y preferiblemente  $0,55 \leq \alpha \leq 0,95$ , véase  $0,6 \leq \alpha \leq 0,95$ .

15 En otra variante, el espesor  $e_x$  de cada capa funcional del apilamiento (es decir al menos las capas funcionales de rango 2 y de rango 3, partiendo del sustrato) es idéntico al espesor de la capa funcional precedente en dirección del sustrato, y es tal que:  $e_x = \alpha e_{x-1}$ , donde x es el rango de la capa funcional, partiendo del sustrato; x-1 es el rango de la capa funcional precedente en la dirección del sustrato; y  $\alpha$  es un número tal que  $0,85 \leq \alpha < 1,15$ , y preferiblemente  $0,90 \leq \alpha \leq 1,1$ , o  $0,95 \leq \alpha \leq 1,05$ .

20 El término "rango" en el sentido de la presente invención, se entiende la numeración en número entero de cada capa funcional partiendo del sustrato: siendo la capa funcional más cercana al sustrato la capa funcional de rango 1, la siguiente alejándose del sustrato siendo la de rango 2, etc.

El espesor de la primera capa metálica funcional, partiendo del sustrato (la de rango 1) es tal que:  $10 \leq e_1 \leq 18$  en nm y preferiblemente  $11 \leq e_1 \leq 15$  en nm.

25 De este modo, cuando  $0,55 \leq \alpha \leq 0,95$ , el espesor de la primera capa metálica funcional partiendo del sustrato, es tal que:  $10 \leq e_1 \leq 18$  en nm y preferiblemente  $11 \leq e_1 \leq 15$  en nm y cuando  $0,6 \leq \alpha \leq 0,95$ , el espesor de la primera capa metálica funcional partiendo del sustrato es tal que:  $10 \leq e_1 \leq 18$  en nm y preferiblemente  $11 \leq e_1 \leq 15$  en nm.

30 Además es posible que  $0,6 \leq \alpha \leq 0,9$  y que el espesor de la primera capa metálica funcional partiendo del sustrato sea tal que:  $10 \leq e_1 \leq 18$  en nm y preferiblemente  $11 \leq e_1 \leq 15$  en nm, véase que  $0,6 \leq \alpha \leq 0,85$  y que el espesor de la primera capa metálica funcional partiendo del sustrato sea tal que:  $10 \leq e_1 \leq 18$  en nm y preferiblemente  $11 \leq e_1 \leq 15$  en nm.

35 Además debido a que el objetivo esencial de la invención es proporcionar un apilamiento que presente una resistencia baja por cuadrado, el espesor total de las capas metálicas funcionales es, especialmente cuando  $11 \leq e_1 \leq 15$  en nm, preferiblemente mayor que 30 nm y está particularmente comprendido entre 30 y 60 nm, incluyendo esos valores, véase este espesor total está comprendido entre 35 y 50 nm para un apilamiento de capas delgadas de tres capas funcionales, véase este espesor total está comprendido entre 40 y 60 nm para un apilamiento de capas delgadas que comprende cuatro capas funcionales.

Preferiblemente, el valor de  $\alpha$  es diferente (de al menos 0,02, véase de al menos 0,05) para todas las capas funcionales de rango 2 y más del apilamiento a los que se aplica la fórmula  $e_x = \alpha e_{x-1}$ .

40 Es importante constatar en la presente memoria que el decrecimiento en la distribución del espesor no es un decrecimiento en la distribución de todas las capas del apilamiento (teniendo en cuenta las capas antirreflectantes), sino únicamente un decrecimiento en la distribución de los espesores de las capas funcionales.

45 Dentro de la apilamiento con espesor de capas funcionales decreciente partiendo del sustrato, todas las capas funcionales presentan diferentes espesores; sin embargo, la distribución en el espesor de las capas funcionales dentro del apilamiento permite entonces, de una forma completamente sorprendente, obtener una mejor resistencia por cuadrado que en la configuración de capas funcionales constantes o de espesor de capas funcionales creciente, partiendo del sustrato.

A menos que se especifique otra cosa, los espesores dados en el presente documento son espesores físicos o reales (y no espesores ópticos).

50 Además, cuando se hace mención de una posición vertical de una capa (por ejemplo encima/debajo) es siempre considerando que el sustrato portador está posicionado horizontalmente, en la parte inferior, con el apilamiento sobre él. Cuando se precise que una capa está posicionada directamente sobre otra, esto significa que no puede haber una (o varias) capa(s) intercalada(s) entre estas dos capas. El rango de las capas funcionales es aquí siempre definido partiendo del sustrato portador del apilamiento (sustrato sobre cuya cara se deposita el apilamiento).

El espesor de cada capa funcional está comprendido preferiblemente entre 8 y 20 nm, incluyendo esos valores, véase entre 10 y 18 en nm, incluyendo esos valores, y de preferencia incluso entre 11 y 15 en nm, incluyendo esos valores.

5 El espesor total de las capas metálicas funcionales es preferiblemente mayor que 30 nm y especialmente se encuentra entre 30 y 60 nm, incluyendo esos valores, véase este espesor total se encuentra entre 35 y 50 nm para un apilamiento de capas delgadas de tres capas funcionales, véase este espesor total está comprendido entre 40 y 60 nm para un apilamiento de capas delgadas de cuatro capas funcionales.

10 El apilamiento según la invención es un apilamiento de baja resistencia por cuadrado de modo que su resistencia por cuadrado R en ohmios por cuadrado es preferiblemente igual o superior a 1 ohmio por cuadrado después de un eventual tratamiento térmico de tipo doblado, temple o recocido, véase incluso igual o inferior a 1 ohmio antes del tratamiento térmico porque tal tratamiento tiene en general como efecto el de disminuir la resistencia por cuadrado

15 En una variante específica de la invención, cada uno de dichos recubrimientos antirreflectantes dispuestos entre dos capas funcionales y que no comprende una capa antirreflectante de índice alto comprende al menos una capa antirreflectante a base de nitruro de silicio opcionalmente dopada con ayuda de al menos otro elemento, como aluminio.

En una variante particular de la invención, la última capa de cada recubrimiento antirreflectante subyacente a una capa funcional es una capa antirreflectante humectante a base de óxido cristalizado, especialmente a base de óxido de zinc, opcionalmente dopado con ayuda de al menos otro elemento, como aluminio.

20 La presente invención se refiere además a un acristalamiento que incorpora al menos un sustrato según la invención, opcionalmente asociado con al menos otro sustrato y especialmente un acristalamiento múltiple del tipo doble acristalamiento doble o triple acristalamiento o un acristalamiento laminado y en particular una acristalamiento laminado que comprende medios para conectar eléctricamente el apilamiento de capas delgadas para permitir realizar un acristalamiento laminado calefactor, pudiendo dicho sustrato portador del apilamiento ser doblado y/o templado.

25 Cada sustrato del acristalamiento puede ser transparente o coloreado. Uno de los sustratos al menos especialmente puede ser de vidrio coloreado en la masa. La elección del tipo de coloración va a depender del nivel de transmisión luminosa y/o del aspecto colorimétrico buscados para el acristalamiento una vez fabricado.

30 El acristalamiento según la invención puede tener una estructura laminada, asociando especialmente al menos dos sustratos rígidos de tipo vidrio con al menos una hoja de polímero termoplástico para presentar una estructura de vidrio/apilamiento de capas delgadas/hoja(s)/vidrio. El polímero puede ser especialmente a base de polivinilbutiral (PVB), vinilacetato de etileno (EVA), tereftalato de polietileno (PET) o cloruro de polivinilo (PVC).

El acristalamiento puede entonces presentar una estructura de tipo: vidrio/apilamiento de capas delgadas/hoja(s) de polímero/vidrio.

35 Los acristalamientos según la invención pueden resistir un tratamiento térmico sin dañar el apilamiento de capas delgadas. Son por tanto opcionalmente doblados y/o templados.

El acristalamiento puede ser doblado y/o templado estando constituido por un solo sustrato, provisto del apilamiento. Se trata entonces de un acristalamiento llamado "monolítico". En el caso en el que están doblados, especialmente para producir acristalamientos para vehículos, el apilamiento de capas delgadas se encuentra preferiblemente sobre una cara al menos parcialmente no plana.

40 El acristalamiento también puede ser un acristalamiento múltiple, especialmente un doble acristalamiento, pudiendo al menos el sustrato portador del apilamiento estar doblado y/o templado. Es preferible que en una configuración de acristalamiento múltiple el apilamiento esté dispuesto de manera que sea girado del lado de la capa de gas intercalar. En una estructura laminada el sustrato portador del apilamiento puede estar en contacto con la hoja de polímero.

45 El acristalamiento también puede ser un triple acristalamiento constituido por tres hojas de vidrio separadas dos a dos por una capa de gas. En una estructura de triple acristalamiento, el sustrato portador del apilamiento puede estar en cara 2 y/o en cara 5, cuando se considera que el sentido incidente de la luz solar atraviesa las caras en orden creciente de su número.

50 Cuando el acristalamiento es monolítico, múltiple de tipo doble acristalamiento, triple acristalamiento o acristalamiento laminado, al menos el sustrato que soporta el apilamiento puede estar hecho de vidrio doblado o templado, pudiendo este sustrato ser doblado o templado antes o después del depósito del apilamiento.

La invención también se refiere al uso del sustrato según la invención para realizar un acristalamiento de alta reflexión de energía y/o un acristalamiento de muy baja emisividad y/o un acristalamiento calefactor con un recubrimiento transparente calefactor por efecto Joule.

La invención también se refiere al uso del sustrato según la invención para realizar un electrodo transparente de un acristalamiento electrocromo o de un dispositivo de iluminación o de un dispositivo de visualización o de un panel fotovoltaico.

5 El sustrato según la invención puede utilizarse en particular para realizar un sustrato de alta reflexión de energía y/o un sustrato de muy baja emisividad y/o un recubrimiento transparente calefactor de un acristalamiento calefactor.

El sustrato según la invención puede utilizarse en particular para realizar un electrodo transparente de un acristalamiento electrocromo (siendo este acristalamiento monolítico o siendo múltiple del tipo doble acristalamiento o triple acristalamiento o acristalamiento laminado) o de un dispositivo de iluminación o de una pantalla de visualización o de un panel fotovoltaico (se comprende aquí "transparente" como "no opaco").

10 El apilamiento según la invención permite obtener una muy débil resistencia por cuadrado, una transmisión luminosa alta (> 70% y aún > 72% en configuración laminada), una reflexión luminosa baja (<14% en configuración laminada) y un color en reflexión poco pronunciado (con valores  $a^*$  y  $b^*$  en el sistema Lab cercanos a cero, o en cualquier caso menor que +2 para  $a^*$ ) que además varía poco en función del ángulo de observación.

15 En efecto, parece que proporcionar al menos una capa antirreflectante de alto índice en el primer recubrimiento antirreflectante bajo la primera capa funcional y al menos una capa antirreflectante de alto índice en el último recubrimiento antirreflectante sobre la última capa funcional sin proporcionar una capa antirreflectante de alto índice en los recubrimientos antirreflectantes intermedios situados cada uno entre dos capas funcionales permitía incrementar la transmisión luminosa y obtener un color en reflexión muy cercano a cero y que varía muy poco en función del ángulo de observación, sin que esto complique demasiado el depósito del apilamiento, ni aumente demasiado su coste (en efecto, en general una capa antirreflectante de índice alto es más difícil de depositar que una capa antirreflectante de índice medio y genera un sobre coste con relación a una capa antirreflectante de índice medio).

Los recubrimientos antirreflectantes del apilamiento según la invención no comprenden ninguna capa absorbente.

25 Además, el empleo de una distribución decreciente de espesores de las capas funcionales partiendo del sustrato permite obtener una resistencia por cuadrado del apilamiento muy baja, obteniendo una variación del color en reflexión en función del ángulo no es tan buena que con una distribución creciente de los espesores pero obteniendo a pesar de todo una variación aceptable en el color en reflexión en función del ángulo.

30 Sin embargo, entonces es importante que la diferencia de espesor de una capa funcional a otra en la dirección del sustrato o en la dirección opuesta al sustrato no sea demasiado importante. Esta es la razón por la que  $\alpha \geq 0,5$ , y preferiblemente  $\alpha \geq 0,55$ , véase  $\alpha \geq 0,6$ .

Los detalles y características ventajosas de la invención se desprenden de los ejemplos no limitantes siguientes, ilustrados con ayuda de las figuras anejas que ilustran:

- 35 - en la figura 1, un apilamiento de tres funcionalidades según la invención, no estando provista cada capa funcional de un recubrimiento de bloqueo inferior pero estando provista de un recubrimiento de bloqueo superior y estando el apilamiento provisto además de un recubrimiento protector opcional; y
- en la figura 2, un apilamiento de cuatro funcionalidades según la invención, estando provista cada capa funcional de un recubrimiento de bloqueo inferior pero no de un recubrimiento de bloqueo superior y estando el apilamiento además provisto de un recubrimiento protector opcional.

40 En las figuras 1 y 2, las proporciones entre los espesores de las diferentes capas no se respetan rigurosamente a fin de facilitar su lectura.

La figura 1 ilustra una estructura de apilamiento de tres capas funcionales 40, 80, 120, estando esta estructura depositada sobre un sustrato de vidrio transparente 10.

45 Cada capa funcional 40, 80, 120, está dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes 20, 60, 100, 140, de modo que la primera capa funcional 40 partiendo del sustrato esté dispuesta entre los recubrimientos antirreflectantes 20, 60; la segunda capa funcional 80 está dispuesta entre los recubrimientos antirreflectantes 60, 100; y la tercera capa funcional 120 está dispuesta entre los recubrimientos antirreflectantes 100, 140.

Estos recubrimientos antirreflectantes 20, 60, 100, 140, comprenden cada uno al menos una capa antirreflectante 24 o 25, 28; 62, 64 o 65, 68; 102, 104 o 105, 108; 144 o 145.

50 Opcionalmente, por una parte cada capa funcional 40, 80, 120 puede estar depositada sobre un recubrimiento de bloqueo inferior (no ilustrado) dispuesto entre el recubrimiento antirreflectante subyacente y la capa funcional y por otra parte cada capa funcional puede estar depositada directamente bajo un recubrimiento de bloqueo superior 55, 95, 135 dispuesto entre la capa funcional y el recubrimiento antirreflectante suprayacente a esta capa.

Sobre la figura 1 se constata que el apilamiento termina en una capa protectora opcional 200 que no está presente

## ES 2 634 515 T3

en los siguientes ejemplos. En general, esta capa protectora es muy delgada y no es tomada en consideración en la definición óptica del último recubrimiento antirreflectante del apilamiento.

En todos los ejemplos siguientes el apilamiento de capas delgadas se deposita sobre un sustrato de vidrio sodocálcico transparente de 1,6 mm de espesor distribuido por la compañía SAINT-GOBAIN.

- 5 Para cada uno de los siguientes ejemplos, las condiciones de depósito de las capas, que se han depositado por pulverización (pulverización denominada "catódica magnetrón") son las siguientes:

Capa	Objetivo empleado	Presión de depósito	Gas	Índice a 550 nm
SiAlN	Si:Al a 92:8%p	$3,2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar/(Ar+N <sub>2</sub> ) a 55%	2,03
SiZrN	Si:Zr:Al a 58,5:36,5:5%p	$2,2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar/(Ar+N <sub>2</sub> ) a 56%	2,24
ZnO	Zn:Al a 98:2%p	$1,8 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar/(Ar+O <sub>2</sub> ) a 63%	1,95
NiCr	NiCr a 80:20%p	$2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar a 100%	
Ag	Ag	$3 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar a 100%	

Tabla 1

- 10 Se realizó una primera serie de cuatro ejemplos; estos ejemplos se numeran del 1 al 4 a continuación. Todos los cuatro se incorporaron a una estructura de acristalamiento laminado de estructura: sustrato de vidrio portador del apilamiento de 1,6 mm de espesor / hoja intercalar de PVB de 0,76 mm de espesor/sustrato de vidrio de 1,6 mm de espesor.

- 15 La tabla 2 siguiente resume los materiales y espesores en nanómetros de cada capa y la composición de las capas que constituyen el apilamiento en función de sus posiciones frente al sustrato portador del apilamiento (última línea en la parte inferior de la tabla); los números de la primera y segunda columna corresponden a las referencias de la figura 1.

			Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
		Vidrio				
		PVB				
140	145	SiZrN		30		30
	144	SiAlN	35		35	
135		NiCr	1	1	1	1
120		Ag3	13	13	13	13
100	108	ZnO	7	7	7	7
	105	SiZrN		58	58	
	104	SiAlN	63			63
	102	ZnO	7	7	7	7
95		NiCr	1	1	1	1
80		Ag2	13	13	13	13
60	68	ZnO	7	7	7	7
	65	SiZrN		58	58	
	64	SiAlN	63			63
	62	ZnO	7	7	7	7
55		NiCr	1	1	1	1



## ES 2 634 515 T3

40		Ag1	13	13	13	13
20	28	ZnO	7	7	7	7
	25	SiZrN		30		30
	24	SiAlN	35		35	
	10	Vidrio				

Tabla 2

Cada recubrimiento antirreflectante 20, 60, 100 subyacente a una capa funcional 40, 80, 120 comprende una última capa humectante 28, 68, 108, a base de óxido de zinc cristalizado dopado con aluminio y que está en contacto con la capa funcional 40, 80, 120, depositada justo encima.

5 Cada recubrimiento antirreflectante 20, 60, 100, 140 comprende:

- ya sea una capa antirreflectante de índice medio 24, 64, 104, 144 a base de nitruro de silicio dopado con aluminio, aquí llamada SiAlN por simplificación aunque la naturaleza verdadera de la capa sea en efecto  $Si_3N_4:Al$ , como se explicó anteriormente;

10 - o un recubrimiento antirreflectante de índice alto 25, 65, 105, 145 a base de nitruro de silicio dopado con zirconio, aquí llamado SiZrN por simplificación aunque la naturaleza verdadera de la capa sea en efecto  $Si_3N_4:Zr$ , como se explicó anteriormente.

Esas capas son importantes para obtener el efecto barrera al oxígeno durante el tratamiento térmico.

Además, esos cuatro ejemplos tienen la ventaja de que pueden ser templados y doblados.

15 El espesor total de las capas funcionales y la distribución en el espesor de las capas funcionales es el mismo en esos cuatro ejemplos: los apilamientos tienen por lo tanto la misma resistencia por cuadrado; sin embargo, no tienen la misma transmisión luminosa, reflexión luminosa o color en la reflexión.

La Tabla 3 coteja, para los ejemplos 1 a 4, la resistencia por cuadrado medida, después del tratamiento térmico (doble a 640°C), para cada sustrato que soporte la apilamiento y las propiedades ópticas principales medidas para toda la acristalamiento laminado que incorpore el sustrato que soporte la apilamiento.

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
$T_L$	%	72,43	73,62	72,65	73,42
$R_L$	%	11,04	9,87	10,91	9,97
$R_{\square}$	$\Omega / \square$	1,00	1,00	1,00	1,00
Color en reflexión	$a_{R0}^*$	-2,0	-1,4	-2,7	-1,9
	$b_{R0}^*$	-1,9	-2,2	-2,1	-1,0
Color en reflexión	$a_{R60}^*$	-6,3	-5,3	-6,6	-5,0
	$b_{R60}^*$	1,25	0,8	1,1	0,8

Tabla 3

20

Para estos sustratos,

-  $T_L$  indica: la transmisión luminosa en el visible en % medida bajo un iluminante A con un observador de 10°;

-  $R_L$  indica: la reflexión luminosa en el visible en %, medida bajo un iluminante A con un observador de 10°;

25 -  $R_{\square}$  r indica: la resistencia por cuadrado del apilamiento ohmios por cuadrado después de un tratamiento térmico (doblado);

-  $a_{R0}^*$  y  $b_{R0}^*$  indican los colores en reflexión  $a^*$  y  $b^*$  en el sistema Lab medidos bajo el iluminante D65 con un observador de 10°, y medidos así sensiblemente perpendicularmente al acristalamiento;

-  $a_{R60}^*$  y  $b_{R60}^*$  indican los colores en reflexión  $a^*$  y  $b^*$  en el sistema LAB medidos bajo el iluminante D65 con un observador de 10° y medidos sensiblemente con un ángulo de 60° con relación a la perpendicular al acristalamiento.

Se constata así comparando el ejemplo 2 con el ejemplo 1 que la utilización de capas barreras antirreflectantes 25, 65, 105, 145 de SiZrN en lugar de cada capa barrera antirreflectante 26, 64, 104, 144 de SiAlN permite aumentar la transmisión luminosa del acristalamiento en más de 1%, conservando una reflexión luminosa sensiblemente idéntica y un color en reflexión a 0° y a 60° aceptable.

- 5 Sin embargo, este ejemplo 2 es complejo de implementar en una línea de producción industrial debido a que las capas barreras antirreflectantes centrales 65, 105 de SiZrN, que están flanqueadas por dos capas funcionales, son gruesas (58 nm).

- 10 El ejemplo 3 comparado con los ejemplos 1 y 2 muestra que usando sólo capas barreraa antirreflectantes centrales 65, 105 de SiZrN en lugar de cada capa barrera antirreflectante central 64, 104 de SiAlN y conservando la primera y última capas barreras antirreflectantes 24, 144 de SiAlN no permite obtener un aumento significativo de la transmisión luminosa del acristalamiento (solamente alrededor de +0,2%).

Las capas de SiAlN y SiZrN tienen todas un coeficiente de extinción  $k$  inferior a 0,01: el coeficiente  $k$  del SiAlN a 550 nm es del orden de  $1,3 \cdot 10^{-5}$  y el coeficiente  $k$  del SiZrN a 550 nm es del orden de  $7,5 \cdot 10^{-5}$ .

- 15 El ejemplo 4 comparado con los ejemplos 1 a 3 muestra que usando únicamente la primera y última capas barreras antirreflectantes de índice alto 25, 145 de SiZrN en lugar de la primera y últimas capas barreras antirreflectantes de índice medio 24, 144 de SiAlN, y conservando cada capa barrera antirreflectante de índice medio central 64, 104 de SiAlN, permite, como en el ejemplo 2, obtener un aumento significativo de la transmisión luminosa del acristalamiento (alrededor de +1%); sin embargo, este ejemplo es más simple y más fácil de implementar que el ejemplo 2, además es menos costoso.

- 20 En esta serie de ejemplos, 1 a 4, únicamente el ejemplo 4 es un ejemplo según la invención, debido a que el recubrimiento antirreflectante 20 situado bajo la primera capa funcional 40 partiendo del sustrato y el recubrimiento antirreflectante 140 situado sobre la última capa funcional 120 partiendo del sustrato comprenden cada uno al menos una capa antirreflectante de índice alto 25, 145 y cada recubrimiento antirreflectante 60, 100 situado entre dos capas funcionales no comprende una capa antirreflectante de índice alto.

- 25 El ejemplo 1 no es un ejemplo según la invención, debido a que ningún recubrimiento antirreflectante 20, 60, 100, 140 comprende una capa antirreflectante de índice alto.

El ejemplo 2 no es un ejemplo según la invención debido a que todos los recubrimientos antirreflectantes 20, 60, 100, 140 comprenden cada uno una capa antirreflectante de índice alto.

- 30 El ejemplo 3 tampoco es un ejemplo según la invención debido a que ni el recubrimiento antirreflectante 20 situado bajo la primera capa funcional 40 partiendo del sustrato y ni el recubrimiento antirreflectante 140 situado sobre la última capa funcional 120 partiendo del sustrato comprende cada uno al menos una capa antirreflectante de índice alto y cada recubrimiento antirreflectante 60, 100 situado entre dos capas funcionales comprende una capa antirreflectante de índice alto 65, 105.

- 35 En esta primera serie de ejemplos 1 a 4, los espesores de las tres capas de plata de cada ejemplo son idénticos y son todos de 13 nm.

Se ha realizado una segunda serie de ejemplos utilizando las mismas condiciones de depósito que para la primera serie (tabla 1); esos ejemplos son numerados del 5 al 8 a continuación. Los cuatro se han incorporado a un acristalamiento laminado de estructura: sustrato de vidrio portador del apilamiento de 1,6 mm de espesor / hoja intercalar de PVB de 0,76 mm / sustrato de vidrio de 1,6 mm de espesor.

- 40 En esta segunda serie, el espesor total de las capas funcionales es idéntico de un ejemplo a otro y es idéntico al espesor total de las capas funcionales de la primera serie de ejemplos; sin embargo, a diferencia de la primera serie de ejemplos, las tres capas funcionales no son todas del mismo espesor: la capa funcional más cercana al sustrato (Ag1) es más gruesa que la siguiente (Ag2) que es en sí más gruesa que la siguiente (Ag3). En la serie de ejemplos 5 a 8 hay por tanto una repartición decreciente del espesor de las capas funcionales partiendo del sustrato,
- 45 siguiendo en esto las enseñanzas de la solicitud de patente internacional presentada bajo el número PCT/FR2010/051732 y publicada con el número WO2011/020974.

- 50 La tabla 4 a continuación resume los materiales y espesores en nanómetros de cada capa y la composición de las capas que constituyen el apilamiento en función de sus posiciones frente al sustrato portador del apilamiento (última línea en la parte inferior de la tabla) para los ejemplos 5 a 8; los números de la primera y segunda columna corresponden a las referencias de la figura 1.

# ES 2 634 515 T3

			Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
		Vidrio				
		PVB				
140	145	SiZrN		30		30
	144	SiN	35		35	
135		NiCr	1	1	1	1
120		Ag3	11	11	11	11
100	108	ZnO	7	7	7	7
	105	SiZrN		58	58	
	104	SiN	63			63
	102	ZnO	7	7	7	7
95		NiCr	1	1	1	1
80		Ag2	13	13	13	13
60	68	ZnO	7	7	7	7
	65	SiZrN		58	58	
	64	SiN	63			63
	62	ZnO	7	7	7	7
55		NiCr	1	1	1	1
40		Ag1	15	15	15	15
20	28	ZnO	7	7	7	7
	25	SiZrN		30		30
	24	SiN	35		35	
	10	Vidrio				

Tabla 4

El espesor  $e_x$  de cada capa funcional 80, 120 es menor que el espesor de la capa funcional precedente en la dirección del sustrato 10 y es tal que:  $e_x = \alpha e_{x-1}$ , con:

- $x$  que es el rango de la capa funcional partiendo del sustrato 10,
- 5 •  $x-1$  que es el rango de la capa funcional precedente en la dirección del sustrato 10,
- $\alpha$  es un número tal que  $0,5 \leq \alpha < 1$ , y preferiblemente  $0,55 \leq \alpha \leq 0,95$ , véase  $0,6 \leq \alpha \leq 0,95$  y
- el espesor de la primera capa metálica funcional 40 partiendo del sustrato es tal que  $10 \leq e_1 \leq 18$  en nm y preferiblemente  $11 \leq e_1 \leq 15$  en nm.

10 El espesor de  $e_2$  de la segunda capa funcional 80 es  $e_2 = 0,87 e_1$ , con  $\alpha$  de este modo = 0,87; y el espesor  $e_3$  de la tercera capa funcional 120 es:  $e_3 = 0,85 e_2$  con  $\alpha$  de este modo = 0,85. El valor de  $\alpha$  es diferente (en 0,02) para todas las capas funcionales de rango 2 y más del apilamiento.

15 La tabla 5 resume para los ejemplos 5 a 8 la resistencia por cuadrado medida para cada sustrato portador del apilamiento después de un tratamiento térmico (doblado a 640°C) y las propiedades ópticas principales medidas para el acristalamiento laminado completo que integra el sustrato portador del apilamiento, siendo todas esas mediciones llevadas a cabo de la misma manera que para los ejemplos 1 a 4.

		Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
$T_L$	%	71,86	72,99	72,03	72,84
$R_L$	%	11,06	10,04	11,01	10,06
$R_{\square}$	Ohmio/ $\square$	1,00	1,00	1,00	1,00
Color en reflexión	$a_{R0}^*$	0,1	1,1	-0,2	-1,1
	$b_{R0}^*$	-3,5	-3,1	-3,3	-3,2
Color en reflexión	$a_{R60}^*$	-4,8	-3,8	-5,3	-3,5
	$b_{R60}^*$	1,4	1,1	1,5	1,0

Tabla 5

5 Se constata así en esta segunda serie de ejemplos comparando el ejemplo 6 con el ejemplo 5 que el uso de capas barrera antirreflectantes 25, 65, 105, 145 de SiZrN en lugar de cada capa barrera antirreflectante 24, 64, 104, 144 de SiAlN permite aumentar la transmisión luminosa del acristalamiento más de 1%, conservando la reflexión luminosa sensiblemente idéntica y un color en reflexión a 0° y a 60° aceptable.

Sin embargo, este ejemplo 6 es difícil de implementar en una línea de producción industrial debido a que las capas barrera antirreflectantes centrales 65, 105 de SiZrN, aquellas flanqueadas por dos capas funcionales son gruesas (58 nm).

10 El ejemplo 7 comparado con los ejemplos 5 a 6 muestra que la utilización únicamente de capas barrera antirreflectantes centrales 65, 105 de SiZrN en lugar de cada capa barrera antirreflectante central 64, 104 de SiAlN y conservando la primera y la última capa barrera antirreflectante 24, 144 de SiAlN no permite obtener un aumento significativo de la transmisión luminosa del acristalamiento (sol alrededor de +0,2%).

15 El ejemplo 8 comparado con los ejemplos 5 a 7 muestra que la utilización únicamente de primera y última capas barrera antirreflectantes 25, 145 de SiZrN en lugar de la primera y última capa barrera antirreflectante 24, 144 de SiAlN conservando cada capa barrera antirreflectante central 64, 104 de SiAlN permite, como en el ejemplo 6, obtener un aumento significativo de la transmisión luminosa del acristalamiento (alrededor del +1%); sin embargo, este ejemplo es más simple y fácil de implementar que el ejemplo 6, además es menos costoso.

20 En esta serie de ejemplos, 5 a 8, únicamente el ejemplo 8 es un ejemplo según la invención debido a que el recubrimiento antirreflectante 20 situado bajo la primera, partiendo del sustrato, capa funcional 40, y el recubrimiento antirreflectante 140 situado sobre la última, partiendo del sustrato, capa funcional 120 comprenden cada uno al menos una capa antirreflectante de índice de refracción alto 25, 145 y cada recubrimiento antirreflectante 60, 100 situado entre dos capas funcionales no comprende una capa antirreflectante de índice alto.

El ejemplo 5 no es un ejemplo según la invención debido a que ninguno de los recubrimientos antirreflectantes 20, 60, 100, 140 comprende una capa antirreflectante de índice alto.

25 El ejemplo 6 no es un ejemplo según la invención debido a que todos los recubrimientos antirreflectantes 20, 60, 100, 140 comprenden una capa antirreflectante de índice alto.

30 El ejemplo 7 tampoco es un ejemplo según la invención debido a que el recubrimiento antirreflectante 20 situado bajo la primera capa funcional 40 partiendo del sustrato, ni el recubrimiento antirreflectante 140 situado por debajo de la última capa funcional 120 partiendo del sustrato comprende cada una al menos una capa antirreflectante de índice alto y cada recubrimiento antirreflectante 60, 100 situado entre dos capas funcionales comprende una capa antirreflectante de índice alto 65, 105.

35 Debido a que el espesor total grande de las capas de plata (y por lo tanto a la baja resistencia por cuadrado obtenida) así como las propiedades ópticas buenas (en particular la transmisión luminosa en el visible), es además posible usar el sustrato recubierto con el apilamiento según la invención para producir un sustrato de electrodo transparente.

40 Este sustrato de electrodo transparente puede ser adecuado para un dispositivo electroluminiscente orgánico, en particular reemplazando una parte de la capa antirreflectante 145 de nitruro de silicio y zirconio del ejemplo 4 por una capa conductora (en particular con una resistividad de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ) y especialmente una capa a base de óxido. Esta capa puede por ejemplo estar hecha de óxido de estaño o a base de óxido de zinc, opcionalmente dopado con Al o Ga, o a base de óxido mixto y especialmente óxido de indio y estaño ITO, óxido de indio y zinc IZO, óxido de estaño y de zinc SnZnO opcionalmente dopado (por ejemplo con Sb, F). Este dispositivo electroluminiscente orgánico puede ser usado para producir un dispositivo de iluminación o un dispositivo de visualización (pantalla).

## ES 2 634 515 T3

La Figura 2 ilustra una estructura apilamiento de cuatro capas funcionales 40, 80, 120, 160, estando esta estructura depositada sobre un sustrato de vidrio 10 transparente.

5 Cada capa funcional 40, 80, 120, 160, está dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes 20, 60, 100, 140, 180, de modo que la primera capa funcional 40 partiendo del sustrato esté dispuesta entre los recubrimientos antirreflectantes 20, 60; la segunda capa funcional 80 esté dispuesta entre los recubrimientos antirreflectantes 60, 100; la tercera capa funcional 120 esté dispuesta entre los recubrimientos antirreflectantes 100, 140; y la cuarta capa funcional 160 esté dispuesta entre los recubrimientos antirreflectantes 140, 180.

Esos recubrimientos antirreflectantes 20, 60, 100, 140, 180, comprenden cada uno al menos una capa antirreflectante 24 ó 25, 28; 64 o 65, 68; 104 o 105, 108; 144 o 145, 148; 184 o 185.

10 Opcionalmente, por una parte cada capa funcional 40, 80, 120, 160, puede estar depositada sobre un recubrimiento de bloqueo inferior 35, 75, 115, 155, dispuesto entre el recubrimiento antirreflectante subyacente y la capa funcional y por otra parte cada capa funcional puede estar depositada directamente bajo un recubrimiento de bloqueo superior (no mostrado) dispuesto entre la capa funcional y el recubrimiento antirreflectante superyacente.

15 En la figura 2 se constata que el apilamiento termina en una capa protectora opcional 200, en particular a base de óxido, especialmente una capa subestequiométrica en oxígeno.

Cada recubrimiento antirreflectante 20, 60, 100, 140 subyacente a una capa funcional 40, 80, 120, 160 comprende una última capa antirreflectante humectante 28, 68, 108, 148 a base de óxido de zinc cristalizado dopado con aluminio y que está en contacto respectivamente con la capa funcional 40, 80, 120, 160 depositada justo encima.

Cada recubrimiento antirreflectante 20, 60, 100, 140, 180 comprende:

20 - ya sea una capa antirreflectante 24, 64, 104, 144, 184 de índice medio a base de nitruro de silicio dopado con aluminio, aquí llamado SiAlN por simplicidad aunque la naturaleza verdadera de la capa sea en efecto  $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Al}$ , como se ha explicado anteriormente;

25 - o un recubrimiento antirreflectante 25, 65, 105, 145, 185 de índice alto basado en nitruro de silicio dopado con zirconio, aquí llamado SiZrN por simplicidad aunque la naturaleza verdadera de la capa sea en efecto  $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$ , como se ha explicado anteriormente.

Esas capas son importantes para obtener el efecto barrera de oxígeno durante el tratamiento térmico.

30 Se ha realizado una tercera serie de cuatro ejemplos usando las mismas condiciones de depósito que para la primera serie y la segunda serie (tabla 1); estos ejemplos se numeraron del 9 al 12 más adelante. Los cuatro se han incorporados a un acristalamiento laminado de estructura: sustrato de vidrio portador del apilamiento de 1,6 mm de espesor/capa intercalar de PVB de 0,76 mm de espesor/sustrato de vidrio de 1,6 mm de espesor.

En esta segunda serie, el espesor total de las capas funcionales es idéntico de un ejemplo a otro y las cuatro capas funcionales son todas del mismo espesor.

35 La siguiente tabla 6 resume los materiales y espesores en nanómetros de cada capa y la composición de las capas que constituyen el apilamiento en función de sus posiciones frente al sustrato portador del apilamiento (última línea en la parte baja de la tabla) para los ejemplos 9 a 12; los números en la primera y la segunda columna corresponden a las referencias de la figura 2.

			Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej.12
		Vidrio				
		PVB				
180	185	SiZrN		30		30
	184	SiN	35		35	
175		NiCr	1	1	1	1
160		Ag4	11,5	11,5	11,5	11,5
140	148	ZnO	7	7	7	7
	145	SiZrN		58	58	
	144	SiN	63			63

ES 2 634 515 T3

	142	ZnO	7	7	7	7
135		NiCr	1	1	1	1
120		Ag3	11,5	11,5	11,5	11,5
100	108	ZnO	7	7	7	7
	105	SiZrN		58	58	
	104	SiN	63			63
	102	ZnO	7	7	7	7
95		NiCr	1	1	1	1
80		Ag2	11,5	11,5	11,5	11,5
60	68	ZnO	7	7	7	7
	65	SiZrN		58	58	
	64	SiN	63			63
	62	ZnO	7	7	7	7
55		NiCr	1	1	1	1
40		Ag1	11,5	11,5	11,5	11,5
20	28	ZnO	7	7	7	7
	25	SiZrN		30		30
	24	SiN	35		35	
	10	Vidrio				

Tabla 6

La tabla 7 resume para los ejemplos 9 a 12 la resistencia por cuadrado medida después de un tratamiento térmico (doblado a 640°C), para cada sustrato que soporta el apilamiento y las características ópticas principales medidas para el acristalamiento laminado completo que integra el sustrato que soporta el apilamiento, siendo todas esas medidas llevadas a cabo de la misma manera que para los ejemplos 1 a 8.

5

		Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
$T_L$	%	72,05	72,82	72,24	72,61
$R_L$	%	9,02	8,43	9,02	8,44
$R_{\square}$	$\Omega / \square$	0,85	0,85	0,85	0,85
Color en la reflexión	$a_{R0}^*$	6,1	5,4	6,1	5,6
	$b_{R0}^*$	-4,4	-3,9	-4,9	-3,7
Color en la reflexión	$a_{R60}^*$	5,8	4,9	5,8	5,0
	$b_{R60}^*$	-3,0	-2,7	-3,6	-2,3

Tabla 7

Se constata así en esta tercera serie de ejemplos comparando el ejemplo 10 con el ejemplo 9 que el uso de capas barrera antirreflektantes 25, 65, 105, 145, 185 de SiZrN en lugar de cada capa barrera antirreflektante 24, 64, 104, 144, 184 de SiAlN permite aumentar la transmisión luminosa del acristalamiento en casi 1%, conservando una reflexión luminosa sensiblemente idéntica y un color en reflexión a 0° y a 60° aceptable.

10

Sin embargo, este ejemplo 10 es difícil de implementar en una línea de producción industrial debido a que las capas barrera antirreflektantes centrales 65, 105, 145 de SiZrN, aquellas franqueadas por dos capas funcionales, son

gruesas (58 nm).

5 El ejemplo 11 comparado con los ejemplos 9 y 10 muestra que la utilización únicamente de las capas barrera antirreflectantes centrales 65, 105, 145 de  $\text{SiZrN}$  en lugar de cada capa barrera antirreflectante central 64, 104, 144 de  $\text{SiAlN}$  y conservando la primera y última capas barrera antirreflectante 24, 184 de  $\text{SiAlN}$  no permite obtener un aumento significativo de la transmisión luminosa del acristalamiento (solo aproximadamente +0,2%).

10 El ejemplo 12 comparado con los ejemplos 9 a 11 muestra que la utilización únicamente de la primera y última capas barrera antirreflectante 25, 185 de  $\text{SiZrN}$  en lugar de la primera y última capa barrera antirreflectante 24, 184 de  $\text{SiAlN}$  y conservando cada capa barrera antirreflectante central 64, 104, 144 de  $\text{SiAlN}$  permite, como en el ejemplo 10, obtener un aumento significativo de la transmisión luminosa del acristalamiento; sin embargo, este ejemplo 12 es más simple y más fácil de implementar que el ejemplo 10; además es menos costoso.

15 En esta serie de ejemplos, 9 a 12, únicamente el ejemplo 12 es un ejemplo según la invención debido a que el recubrimiento antirreflectante 20 situado bajo la primera capa funcional 40 partiendo del sustrato y el recubrimiento antirreflectante 180 situado sobre la última capa funcional 160 partiendo del sustrato comprenden cada uno al menos una capa antirreflectante de índice alto 25, 185 y cada recubrimiento antirreflectante 60, 100, 140, situado entre dos capas funcionales no comprende una capa antirreflectante de índice alto.

20 El ejemplo 9 no es un ejemplo según la invención debido a que ninguno de los recubrimientos antirreflectantes 20, 60, 100, 140, 180 comprende una capa antirreflectante de índice alto. El ejemplo 10 no es un ejemplo según la invención debido a que todos los recubrimientos antirreflectantes 20, 60, 100, 140, 180 comprenden una capa antirreflectante de índice alto. El ejemplo 11 tampoco es un ejemplo según la invención debido a que ni el recubrimiento antirreflectante 20 situado debajo de la primera capa funcional 40 partiendo del sustrato ni el recubrimiento antirreflectante 180 situado sobre la última capa funcional 160 partiendo del sustrato, comprende al menos una capa antirreflectante de índice alto y cada recubrimiento antirreflectante 60, 100, 140 situado entre dos capas funcionales comprende una capa antirreflectante de índice alto 65, 105, 145.

25 Generalmente, el sustrato electrodo transparente puede ser adecuado como sustrato calefactor para un acristalamiento calefactor y en particular un parabrisas calefactor laminado. También puede ser adecuado para usarse como sustrato electrodo transparente para cualquier acristalamiento electrocrómico, cualquier pantalla de visualización o aún para una célula fotovoltaica y especialmente para una cara anterior o una cara posterior de una célula fotovoltaica transparente.

30 La presente invención se describe anteriormente a manera de ejemplo. Por supuesto, el experto en la técnica puede realizar diferentes variantes de la invención sin apartarse del alcance de la patente definida tal como se define en las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Sustrato (10) de vidrio transparente provisto de un apilamiento de capas delgadas que comprende una alternancia de "n" capas funcionales (40, 80, 120) metálicas, en particular capas funcionales a base de plata o de aleación metálica que contiene plata, y "(n+1)" recubrimientos antirreflectantes (20, 60, 100, 140), con n número entero  $\geq 3$ , comprendiendo cada recubrimiento antirreflectante al menos una capa antirreflectante, de modo que cada capa funcional (40, 80, 120) esté dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes (20, 60, 100, 140), caracterizado porque dicho apilamiento comprende al menos dos capas antirreflectantes de índice alto (25, 145), presentando cada una un índice de refracción  $\geq 2,15$  a una longitud de onda de 550 nm y un coeficiente de absorción k interior a 0,01 a una longitud de onda de 550 nm, de tal forma que el recubrimiento antirreflectante (20) situado bajo la primera capa funcional (40) partiendo del sustrato y el recubrimiento antirreflectante situado sobre la última capa funcional partiendo del sustrato comprenden cada una al menos una capa antirreflectante de índice alto (25, 145) y porque cada recubrimiento antirreflectante (60, 100) que está dispuesto entre dos capas funcionales no comprende capa antirreflectante de índice alto.
2. Sustrato (10) según la reivindicación 1, caracterizado porque el recubrimiento antirreflectante (20) situado bajo la primera capa funcional (40) partiendo del sustrato está constituido en este orden partiendo del sustrato: una o más capas antirreflectantes de índice alto (25), después una capa antirreflectante humectante (28) de índice de refracción medio comprendido entre 1,60 y 2,15 excluyendo estos valores, a base de óxido cristalino, especialmente a base de óxido de zinc, opcionalmente dopado con la ayuda de al menos otro elemento como el aluminio.
3. Sustrato (10) según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el recubrimiento antirreflectante situado sobre la última capa funcional partiendo del sustrato está constituido únicamente por una o más capas antirreflectantes de índice alto.
4. Sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque al menos una, véase cada, capa antirreflectante de índice alto (25, 145) es a base de nitruro de silicio y zirconio.
5. Sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el espesor  $e_x$  de cada capa funcional (80, 120) es menor que el espesor de la capa funcional anterior en la dirección del sustrato (10) y es tal que:  $e_x = \alpha e_{x-1}$ , con:
- x es el rango de la capa funcional partiendo del sustrato (10),
  - x-1 es el rango en la dirección del sustrato (10), de la capa funcional anterior;
  - $\alpha$  que es un número tal que  $0,5 \leq \alpha < 1$ , y preferentemente  $0,55 \leq \alpha \leq 0,95$ , véase  $0,6 \leq \alpha \leq 0,95$ ; y
- el espesor de la primera capa metálica funcional partiendo del sustrato es tal que  $10 \leq e_1 \leq 18$  en nm y preferentemente  $11 \leq e_1 \leq 15$  en nm.
6. Sustrato (10) según la reivindicación 5, caracterizado porque el valor de  $\alpha$  es diferente para todas las capas funcionales de rango 2 y más.
7. Sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el espesor total de las capas metálicas funcionales es preferentemente mayor que 30 nm y está particularmente comprendido entre 30 y 60 nm incluyendo estos valores, véase este espesor total está comprendido entre 35 y 50 nm para un apilamiento de capas delgadas de tres capas funcionales, véase este espesor total está comprendido entre 40 y 60 nm para un apilamiento de capas delgadas de cuatro capas funcionales.
8. Sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque cada uno de dichos recubrimientos antirreflectantes (60, 100) situados entre dos capas funcionales que no comprenden una capa antirreflectante de índice alto comprende al menos una capa antirreflectante (64, 104) a base de nitruro de silicio, opcionalmente dopado con al menos otro elemento, como el aluminio.
9. Sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la última capa de cada recubrimiento antirreflectante subyacente a la capa funcional (40, 80, 120) es una capa antirreflectante humectante (28, 68, 108) a base de óxido cristalizado, especialmente a base de óxido de zinc, opcionalmente dopado con al menos otro elemento, como el aluminio.
10. Acristalamiento que incorpora al menos un sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, opcionalmente asociado con al menos otro sustrato y especialmente un acristalamiento múltiple del tipo doble acristalamiento o triple acristalamiento o acristalamiento laminado y en particular acristalamiento laminado que comprende medios para conectar eléctricamente el apilamiento de capas delgadas con el fin de permitir realizar un acristalamiento laminado calefactor, pudiendo dicho sustrato portador del apilamiento ser doblado y/o templado.
11. Uso del sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para realizar un recubrimiento transparente calefactor de un acristalamiento calefactor o para realizar un electrodo transparente de un acristalamiento electrocromo o de un dispositivo de iluminación o de un dispositivo de visualización o de un panel fotovoltaico.



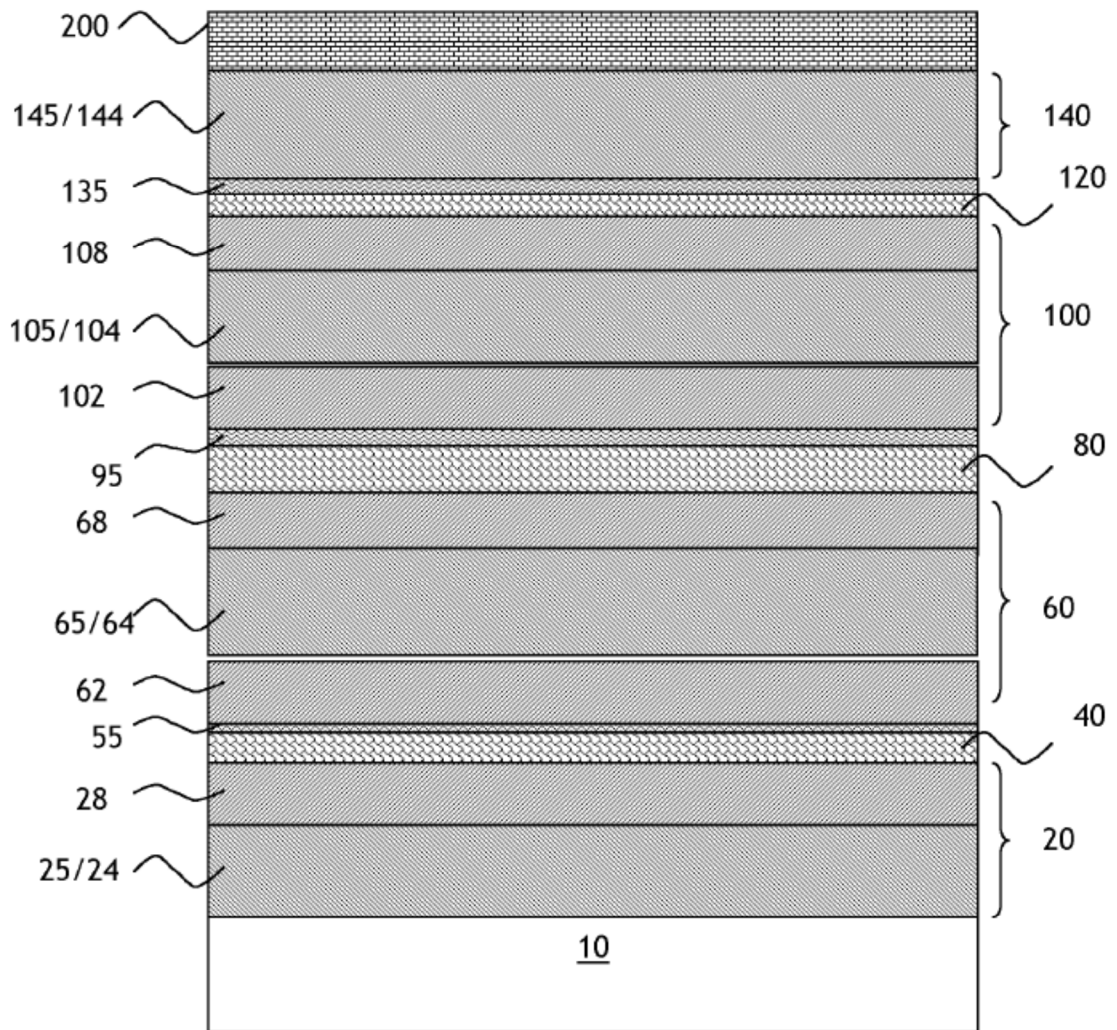


Fig. 1

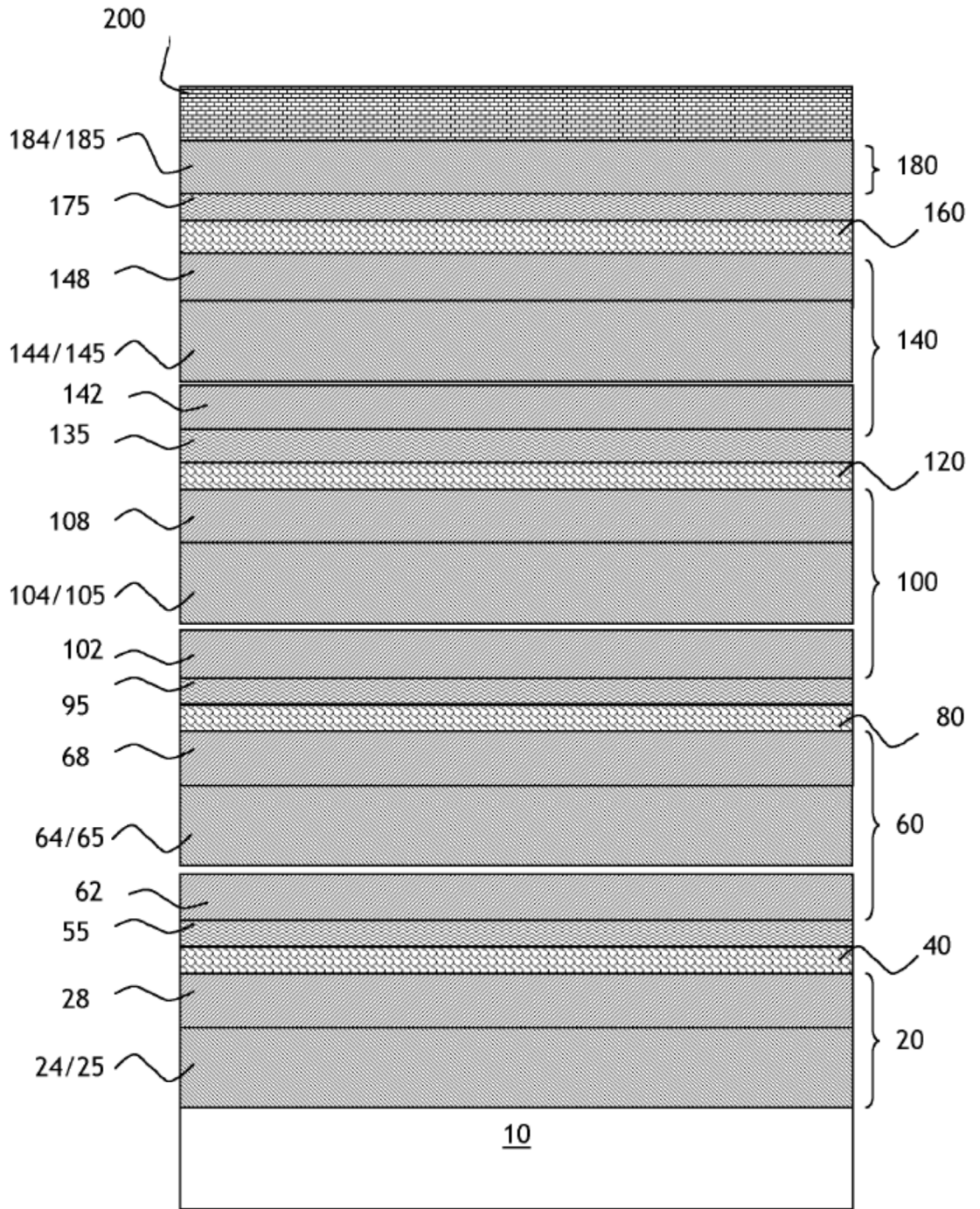


Fig. 2