

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 527**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2010 PCT/FR2010/051732**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2011 WO11020974**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2010 E 10762736 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 2470483**

54 Título: **Substrato provisto de un apilamiento que tiene propiedades térmicas, en particular para producir un acristalamiento calefactor**

30 Prioridad:

**21.08.2009 FR 0955744**

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

**24.09.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LAURENT, STÉPHANE;  
DRESE, ROBERT y  
BILLERT, ULRICH**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 725 527 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

Substrato provisto de un apilamiento que tiene propiedades térmicas, en particular para producir un acristalamiento calefactor

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

10 La invención se refiere de manera más particular a un substrato, especialmente un substrato de vidrio transparente, provisto de un apilamiento de capas delgadas que comprende una alternancia de "n" capas metálicas funcionales, especialmente de capas funcionales basadas en plata o en una aleación metálica que contiene plata y de "(n + 1)" recubrimientos anti-reflexión, siendo n un número entero  $\geq 3$ , de modo que cada capa funcional esté colocada entre dos recubrimientos anti-reflexión. Cada recubrimiento comprende al menos una capa anti-reflexión y cada recubrimiento está, de manera preferente, compuesto de una pluralidad de capas, de las cuales al menos una capa, o incluso cada capa, es una capa anti-reflexión.

15 La invención se refiere de manera más particular al uso de tales substratos para manufacturar acristalamientos de aislamiento térmico y/o protección solar. Estos acristalamientos pueden ser igualmente utilizados para equipar tanto edificios como vehículos, especialmente con el fin de reducir la carga de climatización y/o prevenir el sobrecalentamiento excesivo (acristalamientos denominados "de control solar") y/o reducir la cantidad de energía disipada al exterior (acristalamientos denominados de "baja emisividad") ocasionadas por la importancia cada vez mayor de superficies acristaladas en edificios y habitáculos de vehículos.

20 Estos substratos se pueden integrar en particular en dispositivos electrónicos y el apilamiento después puede actuar como un electrodo para la conducción de una corriente (dispositivo de iluminación, dispositivo de pantalla, panel voltaico, acristalamiento electrocrómico,...) o pueden estar integrados en acristalamientos que tienen funcionalidades particulares, tales como por ejemplo acristalamientos calefactores y en particular parabrisas calefactores de vehículos.

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

Se conocen apilamientos que tienen varias capas funcionales.

30 En este tipo de apilamiento, cada capa funcional está colocada entre dos recubrimientos anti-reflexión que comprende cada uno, en general, varias capas anti-reflexión que son cada una de un material de tipo nitruro y especialmente nitruro de silicio o nitruro de aluminio y/o de tipo óxido. Desde un punto de vista óptico, el propósito de estos recubrimientos que flanquean la capa funcional es "anti-reflejar" esta capa funcional.

35 Sin embargo, algunas veces está interpuesto un recubrimiento bloqueador muy delgado entre uno o cada recubrimiento anti-reflexión y una capa funcional adyacente: un recubrimiento bloqueador colocado debajo de la capa funcional en la dirección del substrato y un recubrimiento bloqueador colocado en la capa funcional en el lado opuesto del substrato y que protege a esta capa de cualquier degradación durante la deposición del recubrimiento anti-reflexión superior y durante un tratamiento térmico opcional a alta temperatura del tipo de curvado y/o temple.

Los apilamientos que tienen varias capas funcionales se conocen a partir de la técnica anterior, por ejemplo de la solicitud de patente internacional No. WO 2005/051858.

40 En los apilamientos que tienen tres o cuatro capas funcionales, presentados en dicho documento, el espesor de todas las capas funcionales es sustancialmente idéntico, es decir que el espesor de la primera capa funcional, la más próxima al substrato, es sustancialmente idéntico al espesor de la segunda capa funcional que es sustancialmente idéntico al espesor de la tercera capa funcional, incluso que es sustancialmente idéntico al espesor de la cuarta capa funcional cuando existe una cuarta capa funcional. Véase, por ejemplo, los ejemplos 11 y 12 de dicho documento.

45 Dicho documento presenta adicionalmente un ejemplo, ejemplo 14, en el cual el espesor de la primera capa funcional, la más próxima al substrato, es menor que el espesor de la segunda capa funcional que es menor que el espesor de la tercera capa funcional, de acuerdo con la enseñanza de la solicitud de patente europea No. EP 645 352.

50 Esta solicitud de patente europea No. EP 645 352 enseña que un apilamiento que tiene tres capas metálicas funcionales que están colocadas con su espesor creciente a partir del substrato permite obtener un color en reflexión exterior (es decir en un lado del substrato opuesto a aquel que lleva el apilamiento de capas delgadas) que sea neutro.

Sin embargo, parece que la configuración del ejemplo 14 de la solicitud No. WO 2005/051858 no es completamente satisfactoria para un acristalamiento estratificado.

5 Parece que la colocación de tres capas metálicas funcionales con su espesor creciente a partir del sustrato permite obtener eficazmente un color más neutro en reflexión exterior, pero parece, adicionalmente, que la resistencia superficial del apilamiento, tanto para el ejemplo 14 como para los ejemplos 11 y 12, que tienen un espesor total idéntico de plata, se podrían mejorar y que en consecuencia las propiedades asociadas se podrían mejorar (reflexión de energía incrementada, en particular en transmisión de luz constante, resistencia por cuadrado del apilamiento incrementada).

10 El objetivo de la invención es proporcionar de esta manera un apilamiento que tenga una resistencia por cuadrado muy baja a fin de que, en particular, el acristalamiento que integra este apilamiento sea capaz de mostrar una alta reflexión de energía y/o una emisividad muy baja y/o sea capaz de ser calentado al aplicar una corriente entre dos barras colectoras conectadas eléctricamente al apilamiento, y también una alta transmisión de luz y un color relativamente neutro, en particular en configuración estratificado y que estas propiedades se obtengan de manera preferente después de uno (o más) tratamientos térmicos a alta temperatura de tipo de curvado y/o temple y/o recocido, o incluso que estas propiedades se mantengan dentro de un intervalo restringido tanto si el apilamiento se somete o no a uno (o más) de tales tratamientos térmicos.

15 El objetivo de la invención es de esta manera, en su sentido más amplio, un sustrato, especialmente un sustrato de vidrio transparente, de acuerdo con la reivindicación 1, Este sustrato está provisto de un apilamiento de capas delgadas que comprende una alternancia de "n" capas funcionales metálicas, especialmente de capas funcionales basadas en plata o una aleación metálica que contiene plata, y de "(n + 1)" recubrimientos anti-reflexión, siendo n un número entero = 3 o 4, comprendiendo cada recubrimiento anti-reflexión al menos una capa anti-reflexión de modo que cada capa funcional esté colocada entre dos recubrimientos anti-reflexión. El espesor  $e_x$  de cada capa funcional del apilamiento (es decir al menos las capas funcionales de la fila 2 y de la fila 3 partiendo del sustrato) es de esta manera menor que el espesor de la capa funcional precedente en la dirección del sustrato y es tal que:  $e_x = \alpha e_{x-1}$ , siendo x la fila de la capa funcional partiendo del sustrato, x-1 es la fila de la capa funcional precedente en la dirección del sustrato y  $\alpha$  es un número tal que  $0,55 \leq \alpha \leq 0,95$ , incluso  $0,6 \leq \alpha \leq 0,95$ .

25 Por "fila" dentro del significado de la presente invención se entiende la numeración, en números enteros, de cada capa funcional partiendo del sustrato: siendo la capa funcional más próxima al sustrato la capa funcional de la fila 1, siendo la siguiente que se aleja del sustrato la de la fila 2, etc.

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

30 De esta manera, 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 de manera preferente  $11 \leq e_1 \leq 15$  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 de manera preferente  $11 \leq e_1 \leq 15$  en nm.

35 Es adicionalmente 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 de manera preferente  $11 \leq e_1 \leq 15$  en nm, incluso 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 de manera preferente  $11 \leq e_1 \leq 15$  en nm.

40 Adicionalmente, debido al hecho de que un objetivo esencial de la invención es llegar a un apilamiento que tenga una baja resistencia por cuadrado, el espesor total de las capas metálicas funcionales es, especialmente cuando  $11 \leq e_1 \leq 15$  en nm, de manera preferente mayor que 30 nm y está comprendido especialmente entre 30 y 60 nm incluyendo estos valores, incluso este espesor total está comprendido entre 35 y 50 nm para un apilamiento de capas delgadas que tiene tres capas funcionales, incluso este espesor total está comprendido entre 40 y 60 nm para un apilamiento de capas delgadas que tiene cuatro capas funcionales.

45 De manera preferente, el valor de  $\alpha$  es diferente (de al menos 0,02) para todas las capas funcionales de la fila 2 y más aún del de las capas del apilamiento a las que se aplica la fórmula anterior.

Es importante observar en este punto que la disminución en la distribución de los espesores, que es el objetivo de la invención, no es una disminución en la distribución de todas las capas del apilamiento (teniendo en cuenta las capas anti-reflexión), sino solamente una disminución en la distribución de los espesores de las capas funcionales.

50 Dentro del apilamiento de acuerdo con la invención, que tiene espesor de capas funcionales cada vez menor partiendo del sustrato, todas las capas funcionales tienen diferentes espesores; sin embargo, la distribución en el espesor de las capas funcionales dentro del apilamiento permite, completamente de manera sorprendente, obtener una mejor resistencia por cuadrado que en la configuración que tiene un espesor de capas funcionales constante o que tiene un espesor de capas funcionales cada vez mayor partiendo del sustrato.

55 A menos que se indique de otra manera, los espesores mencionados en el presente documento son espesores físicos, o reales (y no espesores ópticos).

Adicionalmente, cuando se cita una posición vertical de una capa (por ejemplo: por debajo/por encima), siempre es al considerar que el sustrato portador está colocado horizontalmente, sobre el fondo, con el apilamiento en la parte superior del mismo; cuando se especifique que una capa está depositada directamente sobre otra, esto significa que no puede haber una (o más) capas interpuesta entre estas dos capas. La fila de las capas funcionales en este punto siempre se define desde partiendo del sustrato que lleva el apilamiento (sustrato sobre la cara de la cual está depositado el apilamiento).

La capa anti-reflexión que está como mínimo incluida en cada recubrimiento anti-reflexión, como se define en lo anterior, tiene un índice óptico medido, como es habitual, a 550 nm que está comprendido entre 1,8 y 2,5 incluyendo estos valores, o de manera preferente, entre 1,9 y 2,3 incluyendo estos valores, es decir un índice óptico que se puede considerar que es alto.

En una variante particular, la última capa del primer recubrimiento anti-reflexión subyacente a la primera capa funcional partiendo del sustrato es una capa de humectación a base de óxido cristalizado (es decir no amorfo), basada especialmente en óxido de zinc, dopada opcionalmente con la ayuda de al menos otro elemento, tal como aluminio, y este primer recubrimiento anti-reflexión subyacente a la primera capa funcional comprende una capa de alisado, hecha de un óxido mixto no cristalizado, estando dicha capa de alisado en contacto con dicha capa de humectación suprayacente.

En esta variante particular, el espesor de dicha capa de alisado representa de manera preferente aproximadamente 1/6 del espesor del primer recubrimiento anti-reflexión y aproximadamente la mitad del espesor de la primera capa funcional.

En otra variante particular, dichos recubrimientos anti-reflexión comprenden cada uno al menos una capa a base de nitruro de silicio, dopado opcionalmente con la ayuda de al menos otro elemento, tal como aluminio, y de manera preferente cada recubrimiento anti-reflexión comprende al menos una capa a base de nitruro de silicio, dopado opcionalmente con la ayuda de al menos otro elemento, tal como aluminio.

En esta otra variante particular, la última capa de cada recubrimiento anti-reflexión subyacente a una capa funcional es una capa de humectación a base de óxido cristalizado, basada especialmente en óxido de zinc, dopado opcionalmente con la ayuda de al menos otro elemento, tal como aluminio.

Sin embargo, en esta otra variante particular, al menos un recubrimiento anti-reflexión subyacente a una capa funcional, y de manera preferente cada recubrimiento anti-reflexión subyacente a una capa funcional, comprende al menos una capa de alisado, hecha de un óxido mixto no cristalizado, estando dicha capa de alisado en contacto con una capa de humectación suprayacente.

El espesor de cada capa funcional está comprendido de manera preferente entre 8 y 20 nm, incluyendo estos valores, incluso entre 10 y 18 nm incluyendo estos valores, y de manera más preferente entre 11 y 15 nm incluyendo estos valores.

El apilamiento de acuerdo con la invención es un apilamiento con baja resistencia por cuadrado tal que su resistencia por cuadrado R en ohmios por cuadrado es de manera preferente, igual o inferior a 1 ohmio por cuadrado después de un tratamiento térmico opcional del tipo de curvado, temple o recocido, incluso igual o inferior a 1 ohmio antes del tratamiento térmico, puesto que tal tratamiento tiene en general el efecto de reducir la resistencia por cuadrado.

La presente invención se refiere adicionalmente al acristalamiento que incorpora al menos un sustrato de acuerdo con la invención, combinado opcionalmente con al menos otro sustrato y especialmente a un acristalamiento múltiple del tipo de doble acristalamiento o triple acristalamiento o acristalamiento estratificado y en particular acristalamiento estratificado que comprende medios para la conexión eléctrica del apilamiento de capas delgadas a fin de producir un acristalamiento estratificado calefactor, pudiendo dicho sustrato portador del apilamiento estar curvado y/o templado.

Cada sustrato del acristalamiento puede ser transparente o coloreado. Al menos uno de los sustratos puede ser especialmente de vidrio coloreado en masa. La selección del tipo de coloración dependerá del nivel de transmisión de luz y/o del aspecto colorimétrico que se desean para el acristalamiento una vez que se ha terminado su fabricación.

El acristalamiento de acuerdo con la invención puede tener una estructura estratificada, que combina especialmente al menos dos sustratos rígidos del tipo vidrio con al menos una hoja de polímero termoplástico, a fin de tener una estructura del tipo vidrio/apilamiento de capas delgadas/hoja(s)/vidrio. El polímero se puede basar especialmente en polivinilbutiral (PVB), etileno/acetato de vinilo (EVA), poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(cloruro de vinilo) (PVC).

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

Los acristalamientos de acuerdo con la invención son capaces de ser sometidos a un tratamiento térmico sin dañar el apilamiento de capas delgadas. Por lo tanto, posiblemente se pueden curvar y/o templar.

5 El acristalamiento se puede curvar y/o templar cuando consiste en un solo sustrato, el provisto en el apilamiento. Se trata entonces de un acristalamiento denominado "monolítico". Si el acristalamiento está curvado, especialmente con el propósito de formar acristalamientos para vehículos, el apilamiento de capas delgadas está de manera preferente sobre una cara que es al menos parcialmente no plana.

10 El acristalamiento también puede ser un acristalamiento múltiple, especialmente un doble acristalamiento, pudiendo estar curvado y/o templado al menos el sustrato que lleva el apilamiento. Es preferible en una configuración de acristalamiento múltiple que el apilamiento esté colocado de manera que esté enfrentado a la lámina de gas intercalado. En una estructura estratificada, el sustrato que lleva el apilamiento puede estar en contacto con la hoja de polímero.

15 El acristalamiento también puede ser un triple acristalamiento compuesto de tres hojas de vidrio separadas dos a dos por una lámina de gas. En una estructura de triple acristalamiento, el sustrato que lleva el apilamiento puede estar en la cara 2 y/o en la cara 5, cuando se considera que el sentido incidente de la luz solar pasa a través de las caras en el orden creciente de su número.

Cuando el acristalamiento es monolítico o múltiple del tipo de doble acristalamiento, triple acristalamiento o acristalamiento estratificado, al menos el sustrato que lleva el apilamiento puede ser de vidrio curvado o templado, siendo posible que este sustrato sea curvado o templado antes o después de la deposición del apilamiento.

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

La invención también se refiere al uso del sustrato de acuerdo con la invención para producir un electrodo transparente de un acristalamiento electrocrómico o de un dispositivo de iluminación o de un dispositivo de visualización o de un panel fotovoltaico.

25 El sustrato de acuerdo con la invención puede, en particular, ser usado para producir un sustrato que tiene alta reflexión de energía y/o un sustrato que tiene emisividad muy baja y/o un recubrimiento transparente calefactor de un acristalamiento calefactor.

30 El sustrato de acuerdo con la invención puede, en particular, ser usado para producir un electrodo transparente de un acristalamiento electrocrómico (siendo este acristalamiento monolítico o múltiple del tipo doble acristalamiento o triple acristalamiento o acristalamiento estratificado) o de un dispositivo de iluminación o de una pantalla de visualización o de un panel fotovoltaico. (El término "transparente" se debe entender aquí y en los párrafos precedentes en el sentido de "no opaco").

35 El apilamiento de acuerdo con la invención permite, en el espesor total de capa funcional idéntica, obtener una resistencia por cuadrado menor que cuando los espesores de las capas funcionales son aproximadamente idénticos en el apilamiento o que cuando los espesores de las capas funcionales están en un orden creciente partiendo del sustrato.

40 En efecto, resulta claro que la contribución de cada capa funcional en la resistencia completa del apilamiento no es uniforme; sorprendentemente, se ha descubierto que la primera capa funcional contribuye casi a la mitad de la resistencia completa del apilamiento. Cuanto mayor sea el espesor de la primera capa funcional, menor será la resistencia por cuadrado del apilamiento en comparación con los apilamientos que tienen el mismo espesor total de capa funcional. Esta es la razón de por la que  $\alpha \leq 0,95$ .

45 Conseguir, como indica la invención, una distribución cada vez menor de los espesores de las capas funcionales partiendo del sustrato permite obtener una resistencia por cuadrado muy baja del apilamiento, mientras que se obtiene una variación de color en la reflexión en función del ángulo que es ciertamente peor que con una distribución cada vez mayor de los espesores, pero obteniendo sin embargo una variación de color en reflexión en función del ángulo que es aceptable.

Sin embargo, es importante que la diferencia del espesor de una capa funcional con el de la siguiente en la dirección del sustrato, o en el lado opuesto del sustrato, no sea demasiado grande. Esta es la razón de por qué  $\alpha \geq 0,55$ , incluso  $\alpha \geq 0,6$ .

50 Los detalles y características ventajosas de la invención surgirán a partir de los siguientes ejemplos no limitantes, ilustrados por medio de las figuras adjuntas:

- en la figura 1, un apilamiento que tiene tres capas funcionales de acuerdo con la invención, no estando provista cada capa funcional de un recubrimiento sub-bloqueador, pero estando provista de un recubrimiento sobre-bloqueador y estando también provisto el apilamiento de un recubrimiento protector opcional; y

- en la figura 2, un apilamiento que tiene cuatro capas funcionales de acuerdo con la invención, estando provista cada capa funcional de un recubrimiento sub-bloqueador, pero no de un recubrimiento sobre-bloqueador y estando también provisto el apilamiento de un recubrimiento protector opcional.

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

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

10 Cada capa funcional 40, 80, 120, está dispuesta entre dos recubrimientos anti-reflexión 20, 60, 100, 140, de modo que la primera capa funcional 40 partiendo del substrato está colocada entre los recubrimientos anti-reflexión 20, 60; la segunda capa funcional 80 está colocada entre los recubrimientos anti-reflexión 60, 100 y la tercera capa funcional 120 está colocada entre los recubrimientos anti-reflexión 100, 140.

Estos recubrimientos anti-reflexión 20, 60, 100, 140, comprenden cada uno al menos una capa dieléctrica 24, 26, 28; 62, 64, 66, 68; 102, 104, 106, 108; 142, 144.

15 Opcionalmente, por una parte cada capa funcional 40, 80, 120, puede estar depositada sobre un recubrimiento sub-bloqueador (no ilustrado) colocado entre el recubrimiento anti-reflexión subyacente y la capa funcional y por otra parte cada capa funcional puede estar depositada directamente debajo de un recubrimiento sobre-bloqueador 55, 95, 135, colocado entre la capa funcional y el recubrimiento anti-reflexión suprayacente a esta capa.

20 Un primer ejemplo se realiza siguiendo el ejemplo 14 de la solicitud de patente internacional No. WO 2005/051858 y utilizando adicionalmente la enseñanza de la solicitud de patente internacional No. WO 2007/101964, con una capa de alisado 26 de óxido mixto de zinc y estaño insertada en el primer recubrimiento anti-reflexión 20 partiendo del substrato 10, el recubrimiento subyacente a la primera capa funcional metálica entre por una parte una capa de barrera (referencia 24) de nitruro de silicio que se encuentra en este caso depositada directamente sobre el substrato 10 y una capa de humectación 28 de óxido de zinc.

25 Se llevaron a cabo tres ejemplos, numerados de 1 a 3 posteriormente. Los tres se incorporaron en un acristalamiento estratificado de la siguiente estructura: substrato de vidrio que lleva el apilamiento/hoja intercalada PVB/substrato de vidrio.

La Tabla 1 a continuación resume los materiales y los espesores de cada capa y de cada componente de la estructura estratificada en función de su posición con respecto al substrato que lleva el apilamiento (última línea de la tabla); los números de la segunda columna corresponden a las referencias de la figura 1.

	No.	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Substrato		2,1 mm	2,1 mm	2,1 mm
Hoja intercalada		0,76 mm	0,76 mm	0,76 mm
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	144	28	28	32
ZnO	142	7	7	7
NiCr	135	0,5	0,5	0,5
Ag <sub>3</sub>	120	11	15	13
ZnO	108	7	7	7
SnZnO	106	7	7	7
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	104	50	59	52
ZnO	102	7	7	7
NiCr	95	0,5	0,5	0,5
Ag <sub>2</sub>	80	13	13	13
ZnO	68	7	7	7
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	64	59	50	66
ZnO	62	7	7	7
NiCr	55	0,5	0,5	0,5
Ag <sub>1</sub>	40	15	11	13
ZnO	28	7	7	7
SnZnO	26	7	7	7
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	24	28	28	42
Substrato	10	1,6 mm	1,6 mm	1,6 mm

Tabla 1

## ES 2 725 527 T3

En todos los ejemplos posteriores, el apilamiento de capas delgadas está depositado sobre un sustrato de vidrio sódico-cálcico transparente que tiene un espesor de 1,6 mm, comercializado por la sociedad SAINT-GOBAIN.

5 Cada recubrimiento anti-reflexión 20, 60, 100, subyacente a una capa funcional 40, 80, 120 comprende una última capa de humectación 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.

Como se puede observar en la tabla 1, el primer recubrimiento anti-reflexión 20 subyacente a la primera capa funcional 40 y el tercer recubrimiento anti-reflexión 100 subyacente a la tercera capa funcional 120 comprende una capa de alisado 26, 106 de un óxido mixto no cristalizado, estando cada capa de alisado 26, 106 en contacto con cada capa de humectación 28, 108 suprayacente.

10 El espesor  $e_{26}$  de la capa de alisado 26 representa aproximadamente 1/6 del espesor del primer recubrimiento anti-reflexión 20 y aproximadamente la mitad del espesor de la primera capa funcional 40.

El espesor  $e_{106}$  de la capa de alisado 106 es idéntico al espesor  $e_{26}$  de la capa de alisado 26.

15 El otro recubrimiento anti-reflexión 60, subyacente a una capa funcional 80, también podría comprender al menos una capa de alisado 66, de un óxido mixto no cristalizado, en contacto con una capa de humectación 68, 108 suprayacente, como en la figura 1; pero este no es el caso para los ejemplos 1 a 3 por razones de disponibilidad de espacio para el cátodo en la cámara de deposición usada.

Cada recubrimiento anti-reflexión 20, 60, 100, 140, comprende una capa 24, 64, 104, 144 a base de nitruro de silicio dopado con aluminio. Estas capas son importantes para obtener el efecto de barrera al oxígeno durante el tratamiento térmico.

20 En la figura 1, se observa que el apilamiento finaliza con una capa protectora opcional 200, que no está presente para los ejemplos 1 a 3.

Para cada uno de los tres ejemplos, las condiciones de deposición de las capas, que se depositaron por pulverización (pulverización denominada "catódica por magnetron"), son las siguientes:

Tabla 2

Capa	Objetivo usado	Presión de Deposición	Gas
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si:Al a 92:8 % en peso	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar/(Ar + N <sub>2</sub> ) a 45%
SnZnO	SnZn:Sb a 34:65% en peso	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar/(Ar + O <sub>2</sub> ) a 58%
ZnO	Zn:Al a 98:2% en peso	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar/(Ar + O <sub>2</sub> ) a 52%
NiCr	NiCr a 80:20% en peso	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar a 100%
Ag	Ag	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar a 100%

25 El ejemplo 1 es un ejemplo de acuerdo con la invención puesto que la distribución del espesor de las capas funcionales es decreciente partiendo del sustrato portador:  $e_1 > e_2 > e_3$ , siendo  $e_2 = \alpha e_1$  y  $e_3 = \alpha' e_2$ ,

$\alpha = 0,87$  y  $\alpha' = 0,85$ ; en este caso son sustancialmente diferentes en cerca de 0,02.

30 El ejemplo 2 no es un ejemplo de acuerdo con la invención puesto que la distribución del espesor de las capas funcionales es creciente partiendo del sustrato portador:  $e_1 < e_2 < e_3$ , siendo  $e_2 = \beta e_1$  y  $e_3 = \beta' e_2$ ,

$\beta = 1,18$  y  $\beta' = 1,15$ ; no son idénticos.

El ejemplo 3 no es un ejemplo de acuerdo con la invención puesto que la distribución del espesor de las capas funcionales es constante en el apilamiento:  $e_1 = e_2 = e_3$ .

Estos tres apilamientos tienen, además, la ventaja de ser templables.

35 La suma de los espesores de todas las capas funcionales del ejemplo 1 es idéntica a la suma de los espesores de todas las capas funcionales del ejemplo 2 y del ejemplo 3:  $e_1 + e_2 + e_3$  del ejemplo 1 =  $e_1 + e_2 + e_3$  del ejemplo 2 o del ejemplo 3 = 39 nm.

40 Puesto que estos tres ejemplos tienen el mismo espesor total de capa funcional, deben tener normalmente las mismas resistencias por cuadrado y en consecuencia las mismas características de reflexión de energía y de transmisión de energía.

Sin embargo, esto no es lo que se observó. La tabla 3 resume, para los ejemplos 1 a 3, la resistencia por cuadrado medida para cada sustrato portador del apilamiento después del tratamiento térmico (curvado a 640°) y las características ópticas principales medidas para el acristalamiento estratificado completo que integra el sustrato portador del apilamiento;

5

Tabla 3

	R (Ohm/cuadrado)	T <sub>L</sub> (%)	R <sub>L</sub> (%)	a <sub>R0</sub> <sup>*</sup>	b <sub>R0</sub> <sup>*</sup>	a <sub>R60</sub> <sup>*</sup>	b <sub>R60</sub> <sup>*</sup>
Ej. 1	0,98	73,3	12,4	-4,1	-5,1	-5,5	-0,2
Ej. 2	1,05	67,8	12,5	-5,8	-5,7	-3,7	-1,7
Ej. 3	1	69,3	16,7	-4,9	-5,6	-7,2	+0,2

Para estos sustratos,

- R indica: la resistencia por cuadrado del apilamiento, en ohmios por cuadrado después del tratamiento térmico (curvado);

10 - T<sub>L</sub> indica la transmisión de luz en el intervalo visible en %, medida según la iluminación A a 10° del observador;

- a<sub>R0</sub><sup>\*</sup> y b<sub>R0</sub><sup>\*</sup> indican los colores en reflexión a<sup>\*</sup> y b<sup>\*</sup> en el sistema LAB medidos según la iluminación D65 a 10° del observador y de esta manera medidos sustancialmente perpendicular al acristalamiento;

- a<sub>R60</sub><sup>\*</sup> y b<sub>R60</sub><sup>\*</sup> indican los colores en reflexión a<sup>\*</sup> y b<sup>\*</sup> en el sistema LAB medidos según la iluminación D65 a 10° del observador y medidos sustancialmente con un ángulo de 60° con relación a la perpendicular al acristalamiento.

15 Se observa así que, aunque el ejemplo 3 es satisfactorio en términos de resistencia por cuadrado del apilamiento y de la transmisión de luz, su reflexión de luz es relativamente alta y no muestra estabilidad de color en la reflexión y en un ángulo: la diferencia entre los valores de color medidos a 0° y los valores de color medidos a 60° es demasiado importante y el valor de a<sub>R60</sub><sup>\*</sup> es demasiado elevado.

20 El ejemplo 2 tiene mejores características ópticas que el ejemplo 3 en particular con un color menos pronunciado en la reflexión a 60° (a<sub>R60</sub><sup>\*</sup> menos elevado) pero la transmisión de luz se degrada y sobre todo la resistencia por cuadrado es mayor que 1 Ohm/cuadrado, lo que no es aceptable.

El ejemplo 1 muestra mejores resistencia por cuadrado del apilamiento y transmisión de luz con relación a las del ejemplo 3 y por supuesto a las del ejemplo 2, una reflexión de luz menor que la del ejemplo 3 y una mejor estabilidad del color en reflexión en función del ángulo que la del ejemplo 3.

25 Se midió que la capa funcional 40 de cada uno de estos ejemplos es de mejor calidad que las otras capas funcionales 80, 120,...: tiene una menor rugosidad y está mejor cristalizada que las otras.

30 Debido al gran espesor total de las capas de plata (y por lo tanto la baja resistencia por cuadrado obtenida) y también las buenas propiedades ópticas (en particular la transmisión de luz en el intervalo visible), es posible, por otra parte, el uso del sustrato recubierto con el apilamiento de acuerdo con la invención para obtener un sustrato de electrodo transparente.

35 Este sustrato de electrodo transparente puede ser adecuado para un dispositivo electroluminiscente orgánico, en particular reemplazando la capa 144 de nitruro de silicio del ejemplo 1 por una capa conductora (que tiene, en particular, una resistividad menor que 10<sup>5</sup> Ω.cm) y especialmente una capa a base de óxido. Esta capa puede ser, por ejemplo, de óxido de estaño o a base de óxido de zinc dopado opcionalmente con Al o Ga, o a base de un óxido mixto y especialmente en óxido de indio-estaño (ITO), óxido de indio-zinc (IZO), óxido de estaño-zinc (SnZnO), opcionalmente dopado (por ejemplo, con Sb, F). Este dispositivo electroluminiscente orgánico se puede usar para producir un dispositivo de iluminación o un dispositivo de visualización (pantalla).

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

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



Estos recubrimientos anti-reflexión 20, 60, 100, 140, 180 comprenden cada uno al menos una capa dieléctrica 24, 26, 28; 62, 64, 66, 68; 102, 104, 106, 108; 144, 146, 148; 182, 184.

- 5 Opcionalmente, por una parte cada capa funcional 40, 80, 120, 160 puede estar depositada sobre un recubrimiento sub-bloqueador 35, 75, 115, 155 dispuesto entre el recubrimiento anti-reflexión subyacente y por otra parte cada capa funcional puede estar depositada directamente debajo de un recubrimiento sobre-bloqueador (no ilustrado) dispuesto entre la capa funcional y el recubrimiento anti-reflexión suprayacente.

En la Figura 2 se observa que el apilamiento termina con una capa protectora opcional 200, en particular a base de un óxido, especialmente que es sub-estequiométrico en oxígeno.

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

Cada recubrimiento anti-reflexión 20, 60, 100, 140 subyacente a una capa funcional 40, 80, 120, 160 puede comprender adicionalmente una capa de alisado 26, 66, 106, 146 de un óxido mixto no cristalizado, estando cada capa de alisado 26, 66, 106, 146 en contacto con cada capa de humectación 28, 68, 108, 148 suprayacente.

- 15 Cada recubrimiento anti-reflexión 20, 60, 100, 140, 180 comprende una capa 24, 64, 104, 144, 184 a base de nitruro de silicio dopado con aluminio. Estas capas son importantes a fin de obtener el efecto de barrera al oxígeno durante el tratamiento térmico.

En general, el sustrato de electrodo transparente puede ser adecuado como un sustrato calefactor para un acristalamiento calefactor y en particular un parabrisas estratificado calefactor.

- 20 También puede ser adecuado como un sustrato de electrodo transparente para cualquier acristalamiento electrocrómico, cualquier pantalla de visualización o bien para una celda fotovoltaica y especialmente para una cara frontal o una cara trasera de una celda fotovoltaica transparente.

La presente invención se describe en lo anterior a manera de ejemplo. Se entiende que una persona experta en la técnica es capaz de llevar a cabo diversas variantes de la invención sin apartarse sin embargo del alcance de la patente como se define por las reivindicaciones.

25

## REIVINDICACIONES

1. Substrato (10), especialmente un substrato de vidrio transparente, provisto de un apilamiento de capas delgadas que comprende una alternancia de "n" capas funcionales (40, 80, 120) metálicas, especialmente de capas funcionales a base de plata o de una aleación metálica que contiene plata y de "(n + 1)" recubrimientos anti-reflexión (20, 60, 100, 140), siendo n un número entero = 3 o 4, comprendiendo cada recubrimiento anti-reflexión al menos una capa anti-reflexión (24, 64, 104, 144), de modo que cada capa funcional (40, 80, 120) está dispuesta entre dos recubrimientos anti-reflexión (20, 60, 100, 140), caracterizado por que el espesor  $e_x$  de cada capa funcional (80, 120) es menor que el espesor de la capa funcional precedente en la dirección del substrato (10) y es tal que  $e_x = \alpha e_{x-1}$  siendo:
- 5
- 10 \* x la fila de la capa funcional partiendo del substrato (10),
- \* x-1 la fila de la capa funcional precedente en la dirección del substrato (10),
- \*  $\alpha$  un número tal que  $0,55 \leq \alpha \leq 0,95$ , incluso  $0,6 \leq \alpha \leq 0,95$ , y
- \* el espesor de la primera capa metálica funcional partiendo del substrato tal que:  $10 \leq e_1 \leq 18$  en nm, y de manera preferente  $11 \leq e_1 \leq 15$  en nm.
- 15
2. Substrato (10) de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por que el valor de  $\alpha$  es diferente para todas las capas funcionales de la fila 2 y siguientes.
3. Substrato (10) de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la última capa del primer recubrimiento anti-reflexión (20) subyacente a la primera capa funcional (40) partiendo del substrato (10) es una capa de humectación (28) a base de óxido cristalizado, especialmente a base de óxido de zinc, opcionalmente dopado con ayuda de al menos otro elemento, tal como aluminio, y por que este primer recubrimiento anti-reflexión (20) subyacente a la primera capa funcional (40) comprende una capa de alisado (26), de un óxido mixto no cristalizado, estando dicha capa de alisado (26) en contacto con dicha capa de humectación (28) suprayacente.
- 20
4. Substrato (10) de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado por que el espesor  $e_{26}$  de dicha capa de alisado (26) representa aproximadamente 1/6 del espesor de dicho primer recubrimiento anti-reflexión (20) y aproximadamente la mitad del espesor de dicha primera capa funcional (40).
- 25
5. Substrato (10) de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el espesor total de las capas metálicas funcionales es de manera preferente mayor que 30 nm y está comprendido en particular entre 30 y 60 nm incluyendo estos valores, incluso este espesor total está comprendido entre 35 y 50 nm para un apilamiento de capas delgadas que tiene tres capas funcionales, incluso este espesor total está comprendido entre 40 y 60 nm para un apilamiento de capas delgadas que tiene cuatro capas funcionales.
- 30
6. Substrato (10) de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que dichos recubrimientos anti-reflexión (20, 60, 100, 140) comprenden cada uno al menos una capa (24, 64, 104, 144) a base de nitruro de silicio, dopado opcionalmente con ayuda de al menos otro elemento, tal como aluminio.
7. Substrato (10) de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la última capa de cada recubrimiento anti-reflexión subyacente a una capa funcional (40, 80, 120) es una capa de humectación (28, 68, 108) a base de óxido cristalizado, especialmente a base de óxido de zinc, dopado opcionalmente con ayuda de al menos otro elemento, tal como aluminio.
- 35
8. Substrato (10) de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado por que el al menos un recubrimiento anti-reflexión subyacente a una capa funcional (40, 80, 120) comprende al menos una capa de alisado (26, 66, 106), de un óxido mixto no cristalizado, estando dicha capa de alisado (26, 66, 106) en contacto con una capa de humectación (28, 68, 108) suprayacente.
- 40
9. Acristalamiento que incorpora al menos un substrato (10) de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, opcionalmente asociado con al menos otro substrato y especialmente un acristalamiento múltiple del tipo doble acristalamiento o triple acristalamiento o acristalamiento estratificado y en particular acristalamiento estratificado que comprende medios para la conexión eléctrica del apilamiento de capas delgadas a fin de permitir producir un acristalamiento estratificado calefactor, pudiendo dicho substrato portador del apilamiento estar curvado y/o templado.
- 45
10. Uso del substrato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para producir un recubrimiento transparente calefactor de un acristalamiento calefactor o un electrodo transparente de un acristalamiento electrocrómico o de un dispositivo de iluminación o de un dispositivo de visualización o de un panel fotovoltaico.
- 50

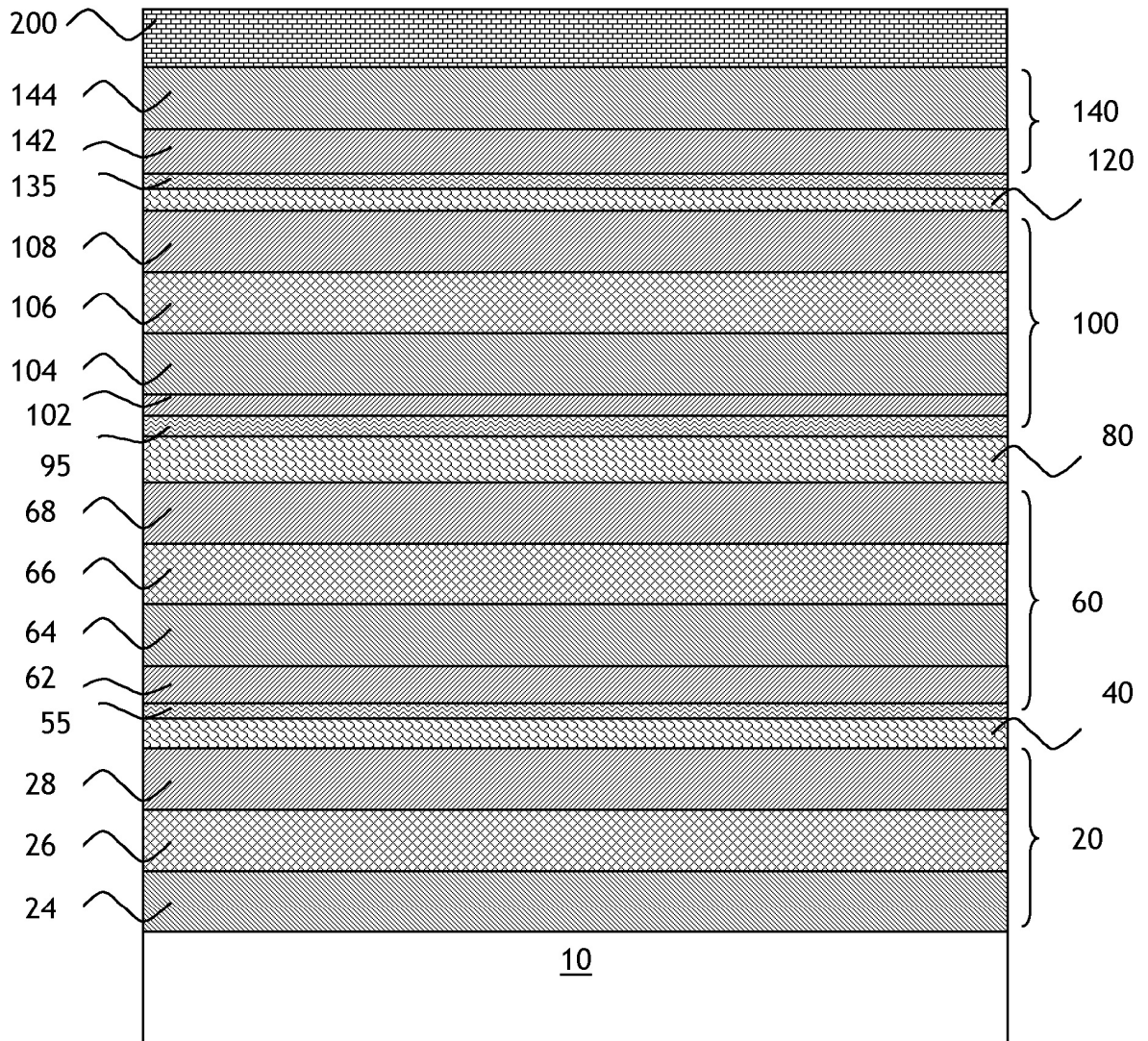


Fig. 1

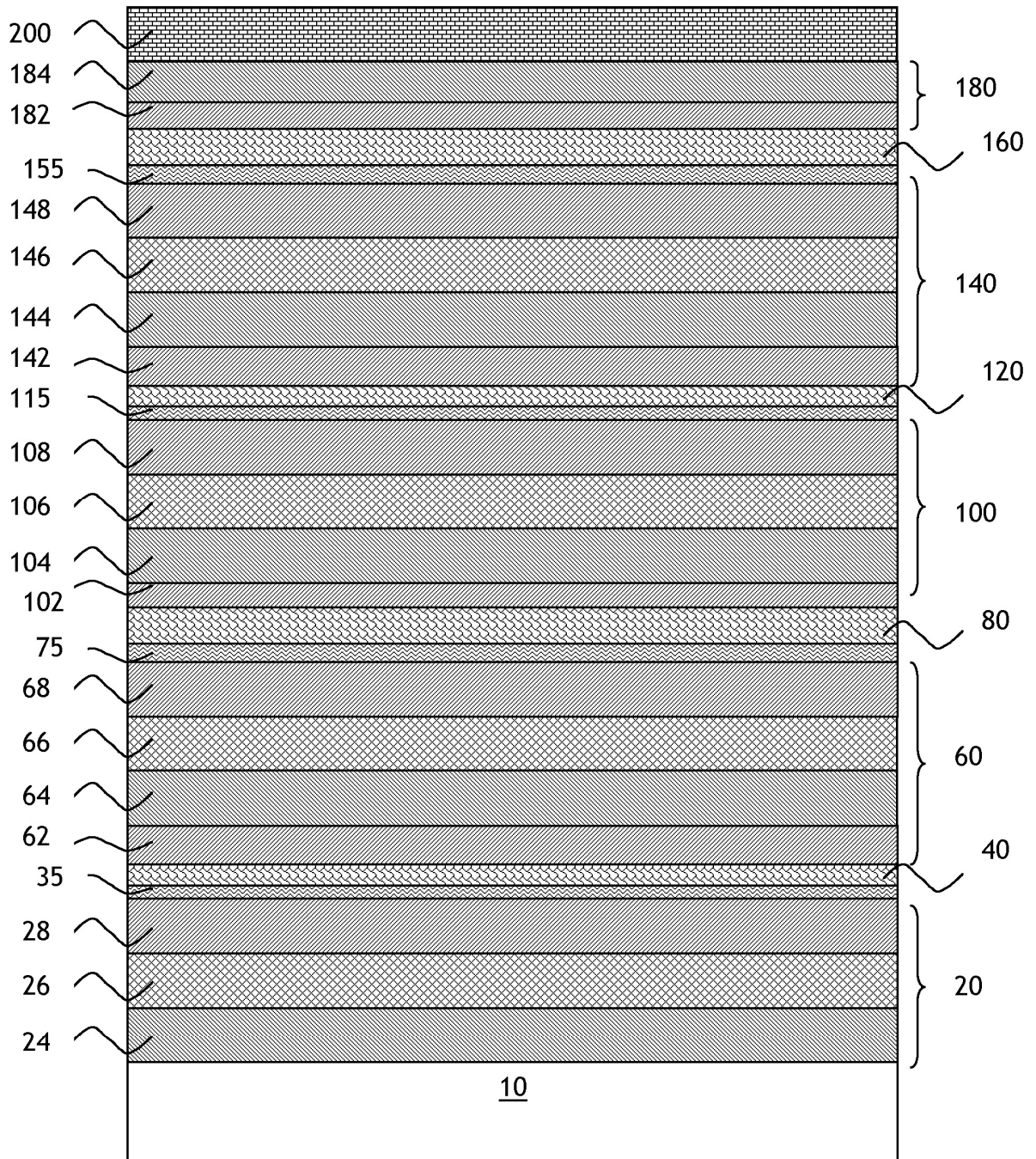


Fig. 2