(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 745 429**

(51) Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)
G02B 1/11 (2015.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2004** **PCT/EP2004/052351**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2005** **WO05030663**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2004** **E 04766863 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019** **EP 1765739**

(54) Título: **Sustrato transparente que comprende una pila antirreflectante de capas**

(30) Prioridad:

29.09.2003 EP 03103596

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.03.2020

(73) Titular/es:

AGC GLASS EUROPE (100.0%)
Avenue Jean Monnet 4
1348 Louvain-la-Neuve, BE

(72) Inventor/es:

HEVESI, KADOSA;
ANDO, EIICHI y
MITSUI, AKIRA

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 745 429 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 transparente que comprende una pila antirreflectante de capas

La presente invención se refiere a un sustrato transparente, en particular de vidrio, recubierto con una pila de capas que es antirreflectante en luz visible, que comprende una serie de capas depositadas por un proceso de deposición a vacío. La invención también se refiere a un proceso para la producción de dicho sustrato recubierto, así como a su uso en un acristalamiento y el acristalamiento obtenido.

Se conocen los sustratos de vidrio que comprenden recubrimientos antirreflectantes de múltiples capas compuestos de materiales dieléctricos transparentes con diferente índice de refracción.

Por ejemplo, se conocen los recubrimientos que comprenden dos capas de materiales dieléctricos, en donde la primera capa depositada sobre el sustrato tiene un alto índice de reflexión y la segunda capa depositada sobre la primera tiene un bajo índice de reflexión.

También se han descrito recubrimientos compuestos de 3 capas de materiales dieléctricos. La selección precisa de los índices y espesores de las capas permite lograr un efecto antirreflectante.

Otros recubrimientos antirreflectantes comprenden 4 capas de materiales dieléctricos transparentes y con capas alternantes con alto y bajo índice de refracción. El documento de patente EP 933 654, por ejemplo, describe dicha pila de capas, estando la segunda y cuarta capas compuestas en particular de SiO_2. El documento de patente US5170291 desvela un ejemplo adicional de dicha pila de 4 capas, donde la cuarta capa aplicada a la tercera capa es, preferentemente, una capa de SiO2 de baja refracción.

Todas estas pilas antirreflectantes de capas depositadas por técnica de deposición a vacío tienen una resistencia mecánica relativamente baja. Los procesos de deposición pirolítica, que permiten capas consideradas por ser "difíciles" de obtener, se podrían usar ventajosamente para capas a depositar sobre caras externas de un acristalamiento. Sin embargo, los procesos de deposición pirolítica no son muy flexibles en la producción. El número de capas que se pueden depositar y la elección limitada de materiales que se pueden depositar no permiten obtener una estructura de laminación antirreflectante con 4 capas por deposición pirolítica en condiciones industriales viables.

Por tanto, existe una necesidad de depositar sustratos transparentes, en particular de vidrio, recubiertos con una capa antirreflectante, que se deposita usando deposición a vacío y tiene una resistencia mecánica mejorada.

Se ha descubierto de manera sorprendente que es posible obtener capas depositadas por un proceso de deposición a vacío tal que tengan buena resistencia mecánica y retengan un efecto antirreflectante aplicando una capa de protección superficial dopada. Además, ha sido posible mejorar más la resistencia mecánica usando fuentes de alimentación bipolares de frecuencia media para los depósitos de óxido de silicio.

La presente invención se refiere a un sustrato como se describe en las reivindicaciones, así como a un proceso para la producción y el uso de un acristalamiento compuesto de dicho sustrato también como se describe en las reivindicaciones.

Las ventajas adicionales de uso de las fuentes de alimentación bipolares para depositar óxido de silicio, en comparación con una pulverización de CC, es la facilidad del proceso debido a que 1) el plasma se confina entre las dos dianas reduciendo la contaminación del entorno por un plasma extendido, y 2) se generan muchos menos arcos eléctricos, que evita el frecuente reacondicionamiento de las dianas.

Se ha encontrado que es particularmente interesante subdividir la cuarta capa en 2 subcapas, ambas basadas en óxido de silicio dopado de forma diferente.

Y además, el uso de una tercera capa con un espesor óptico superior a $\lambda_o/4$ tiene ventajas en términos de estabilidad angular con respecto al color en la reflexión. En general, se desea un color neutro en la reflexión con índice colorimétrico a* y b* comprendido entre -10 y 1.

La presente invención se ilustra en un modo no restrictivo por las siguientes realizaciones con referencia a las figuras.

Las Figuras 1, 2 y 3 muestran los espectros de reflexión del sustrato respectivamente recubierto según el Ejemplo comparativo 1 y los Ejemplos 2 y 3.

Ejemplo comparativo 1:

Se forma una pila: vidrio / TiO_2 / SiO_2:Al / TiO_2 / SiO_2:Al por pulverización de magnetrón sobre un sustrato de 2,1 mm de espesor de vidrio mineral claro de tipo sosa-cal.

Las condiciones de deposición de las diferentes capas que forman la pila son del siguiente modo.

Se depositó una primera capa de óxido de titanio sobre el sustrato usando una diana metálica de Ti en una atmósfera mixta de argón y oxígeno (67,6 10^{-3} Pa.m^3/s de Ar y 60,8 10^{-3} Pa.m^3/s de O2), la presión ascendió hasta 4,2 mbar. El espesor del depósito estuvo en el orden de 10,6 nm.

La segunda capa se formó usando un par de dianas de Si dopadas con 6 % de Al en una atmósfera mixta de argón y oxígeno (135,2 10^{-3} Pa.m^3/s de Ar y 76,05 10^{-3} Pa.m^3/s de O2), la presión ascendió hasta 7,0 mbar. La potencia eléctrica usada suministró una tensión bipolar simétrica de amplitud rectangular a las dianas. Se puede describir un periodo de esta señal del siguiente modo: +520 V durante 10 µs, 0 V durante 10 µs, -520 V durante 10 µs, 0 V durante 10 µs. El espesor del depósito estuvo en el orden de 27,9 nm.

La tercera capa se depositó en las mismas condiciones que la primera. El espesor de la capa estuvo en el orden de 116,9 nm.

La cuarta capa se depositó de una manera similar a la de la segunda capa. El espesor del depósito estuvo en el orden de 83,4 nm y el índice de reflexión fue 1,48.

El espectro de reflexión de la estructura de laminación descrita anteriormente se muestra en la Figura 1 y presenta las características típicas de un recubrimiento antirreflectante con cuatro capas alternas con alto y bajo índice de reflexión.

Se evaluó la resistencia a la abrasión por medio de un ensayo de abrasión con arena: se hizo mover hacia adelante y hacia detrás una almohadilla de fieltro impregnada con una disolución acuosa que contenía arena fina sobre la superficie de la muestra probada. Después de 600 series, la muestra se examinó y se le dio una clasificación dependiendo de la tasa de abrasión de la estructura de laminación. A la estructura de laminación descrita en el Ejemplo 1 se le dio una clasificación de 3. Una estructura de laminación idéntica, en la que las capas de SiO_2:Al habían sido depositadas con una fuente de alimentación eléctrica emisora de una señal continua, normalmente solo obtendría una clasificación de 1 a 2.

Ejemplo 2:

Se formó una estructura de laminación: vidrio / TiO_2 / SiO_2:Al / TiO_2 / SiO_2:Al / SiO_2:Zr. Las primeras cuatro capas se depositaron de una manera similar a la del Ejemplo comparativo 1. Se formó una quinta capa de SiO_2:Zr usando una diana de Si dopada con 10 % de Zr en una atmósfera mixta de argón y oxígeno (60,8 10^{-3} Pa.m^3/s de Ar y 84,5 10^{-3} Pa.m^3/s de O_2), la presión ascendió hasta 3,4 mbar.

Las primeras tres capas tuvieron espesores similares a los del Ejemplo comparativo 1. El espesor de la cuarta capa fue 63,9 nm y el espesor de la quinta capa fue 12 nm.

El espectro de reflexión de la estructura de laminación descrita anteriormente se muestra en la Figura 2 y esto también representa las características típicas de un recubrimiento antirreflectante con cuatro capas alternantes con alto y bajo factor de reflexión.

Después de 600 series de la almohadilla de abrasión de arena, a la pila descrita en el Ejemplo 2 se le dio una clasificación de 4,5.

Ejemplo 3:

Se formó una pila: vidrio / TiO_2 / SiO_2:Al / TiO_2 / SiO_2:Al / SiON. Las primeras cuatro capas se depositaron de una manera similar a la del Ejemplo comparativo 1. Se formó una quinta capa de SiON usando una diana de Si dopada con 6 % de Al en una atmósfera mixta de argón, oxígeno y nitrógeno (126,75 10^{-3} Pa.m^3/s de Ar, 40,6 10^{-3} Pa.m^3/s de O_2 y 42,25 10^{-3} Pa.m^3/s de N2), la presión ascendió hasta 6,6 mbar.

Las primeras tres capas tuvieron espesores similares a los del Ejemplo comparativo 1. El espesor de la cuarta capa fue 70,4 nm (704 Å) y el espesor de la quinta capa fue 6 nm (60 Å). El espectro de reflexión de la estructura de laminación descrita anteriormente se muestra en la Figura 3 y esto también representa las características típicas de un recubrimiento antirreflectante con cuatro capas alternantes con alto y bajo factor de reflexión.

Después de 600 series de la almohadilla de abrasión de arena, a la estructura de laminación descrita en el Ejemplo 3 se le dio una clasificación de 3,5.

Es verdaderamente sorprendente obtener un sustrato recubierto con una pila antirreflectante formada por pulverización magnéticamente potenciada que tenga una resistencia mecánica superior a 3.

Hasta ahora nunca se había descrito ninguno de dichos sustratos.

REIVINDICACIONES

1. Sustrato transparente, en particular de vidrio, recubierto con una pila de capas depositadas usando un proceso de deposición a vacío, consistiendo esta estructura de laminación sucesivamente en:

i) una capa con un alto índice de refracción

ii) una capa con un bajo índice de refracción

iii) una segunda capa con un alto índice de refracción

iv) una segunda capa con un bajo índice de refracción compuesta de dos subcapas de diferente composición ambas compuestas de un óxido de silicio dopado con un elemento metálico,

siendo el espesor óptico de la capa iii) superior a $\lambda_o/4$ donde λ_o es la longitud de onda central del recubrimiento antirreflexión,

teniendo las capas i) y iii) un índice superior a 2,1, y

teniendo las capas ii) y iv) un índice en el intervalo entre 1,4 y 1,8

en donde las capas ii) y iv) se depositan por pulverización magnéticamente potenciada usando un cátodo suministrado por una señal bipolar del tipo sinusoidal o rectangular.

2. Sustrato según la reivindicación precedente, caracterizado por que las capas i) y iii) tienen un índice superior a 2,3.

3. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las capas i) y iii) comprenden un material dieléctrico seleccionado entre titanio, circonio, cerio, óxido de niobio u óxidos mixtos que contienen al menos uno de estos elementos.

4. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las capas ii) y iv) tienen un índice en el intervalo entre 1,45 y 1,7, y más preferido en el intervalo entre 1,45 y 1,6.

5. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las capas ii) y iv) comprenden un material dieléctrico que comprende óxido de silicio, preferentemente dopado con un elemento seleccionado de aluminio y circonio.

6. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los espesores geométricos de cada una de las capas están en el intervalo de:

entre 7 y 17 nm, preferentemente entre 8,5 y 15 nm, para la capa i),

entre 22 y 45 nm, preferentemente entre 26 y 41 nm, para la capa ii),

entre 85 y 150 nm, preferentemente entre 105 y 140 nm, para la capa iii),

entre 65 y 110 nm, preferentemente entre 80 y 97 nm, para la capa iv).

7. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los espesores ópticos de cada una de las capas están en el intervalo de:

entre 15 y 42 nm, preferentemente entre 20 y 36 nm, para la capa i),

entre 32 y 67 nm, preferentemente entre 38,5 y 60 nm, para la capa ii),

entre 214 y 380 nm, preferentemente entre 252 y 350 nm, para la capa iii),

entre 100 y 157 nm, preferentemente entre 118 y 143 nm, para la capa iv).

8. Sustrato según la reivindicación 1, caracterizado por que la primera subcapa de la capa iv) está compuesta por óxido de silicio, dopado con un elemento metálico seleccionado preferentemente de aluminio y circonio.

9. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, caracterizado por que la segunda subcapa de la capa iv) comprende un oxinitruro de silicio o un óxido de silicio dopado en particular con circonio.

10. Proceso para la producción de un sustrato transparente recubierto con una pila antirreflectante que comprende la deposición usando un proceso de deposición de tipo vacío por pulverización de magnetrón de:

i) una capa de materiales dieléctricos con un alto índice de refracción,

ii) una capa de materiales dieléctricos con un bajo índice de refracción

iii) una capa de material dieléctrico con un alto índice de refracción

iv) una capa de materiales dieléctricos con un bajo índice de refracción,

teniendo las capas i) y iii) un índice superior a 2,1, y

teniendo las capas ii) y iv) un índice en el intervalo entre 1,4 y 1,8.

siendo las capas ii) y iv) depositadas por pulverización magnéticamente potenciada usando un cátodo suministrado por una señal bipolar sinusoidal o rectangular.

11. Proceso según la reivindicación 10, caracterizado por que las capas ii) y/o iv) se depositan usando cátodos de doble diana.

12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11 para la producción de un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

13. Uso de un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como acristalamiento antirreflectante para aplicaciones arquitectónicas.

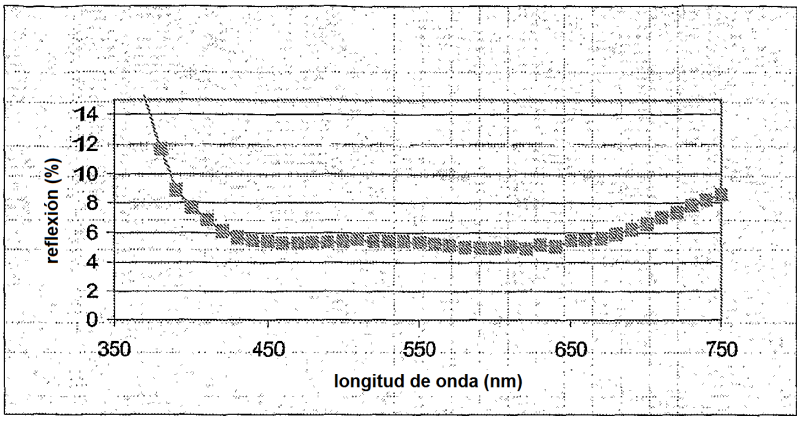

Fig. 1

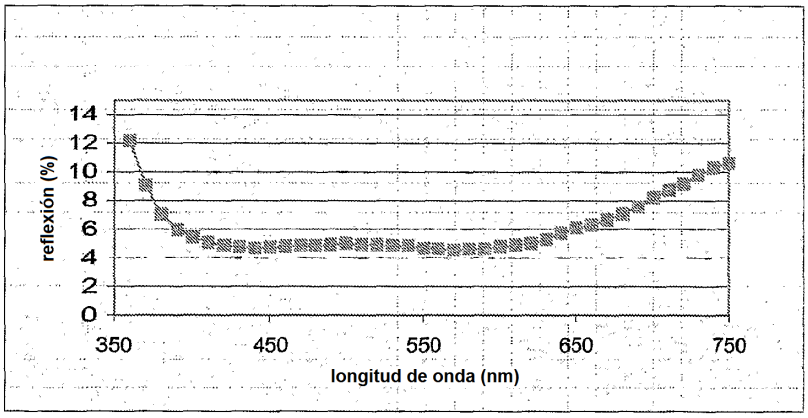

Fig. 2

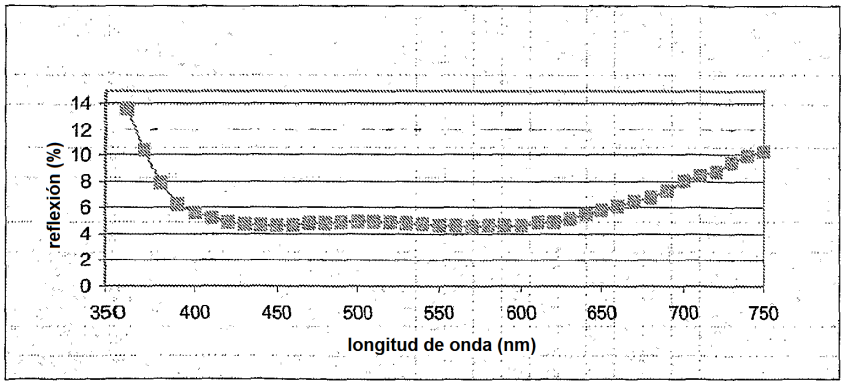

Fig. 3