

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 223**

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: **24.05.2011** **PCT/US2011/000925**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2012** **WO12030372**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2011** **E 11728083 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019** **EP 2611750**

54 Título: **Recubrimiento antirreflectante templable de tres capas, incluyendo el artículo recubierto un recubrimiento antirreflectante templable de tres capas, y/o método para fabricar el mismo**

30 Prioridad:

03.09.2010 US 923146

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

16.04.2020

73 Titular/es:

GUARDIAN GLASS, LLC (100.0%)
2300 Harmon Road
Auburn Hills MI 48326, US

72 Inventor/es:

BROADWAY, DAVID, M.;
LU, YIWEI;
DEN BOER, WILLEM;
GOLDEN, DARRELL;
PATRIACCA, PAUL y
SCOTT, GREGORY

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 754 223 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

Recubrimiento antirreflectante templable de tres capas, incluyendo el artículo recubierto un recubrimiento antirreflectante templable de tres capas, y/o método para fabricar el mismo

Ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención se refieren a un artículo recubierto que incluye un recubrimiento antirreflectante templable y/o un método para fabricar el mismo. En ciertas realizaciones ilustrativas, un recubrimiento antirreflectante (AR) templable utiliza SiO_xN_y como la capa de índice medio del recubrimiento. En ciertas realizaciones ilustrativas, el recubrimiento puede incluir las siguientes capas, partiendo del sustrato de vidrio hacia fuera: oxinitruro de silicio (p. ej., SiO_xN_y) como la capa de índice medio / óxido de titanio (p. ej., TiO_x) como la capa de índice alto / óxido de silicio (p. ej., SiO_x) como la capa de índice bajo. En ciertas realizaciones ilustrativas, los grosores y tipos de tensión en cada capa pueden optimizarse para producir un recubrimiento antirreflectante templable de tres capas.

Antecedentes y sumario de realizaciones ilustrativas de la invención

Se conocen recubrimientos antirreflectantes (AR) en la técnica. Por ejemplo, los recubrimientos AR en el intervalo visible se usan ampliamente sobre vidrio en aplicaciones de elementos electrónicos, de iluminación, de aparatos, arquitectónicas y de pantallas. Sin embargo, en muchas de estas aplicaciones puede requerirse vidrio termoendurecido o templado. Algunas veces, el templado o el termoendurecido del vidrio se realiza antes de la deposición del recubrimiento AR, para evitar cambios no deseados en la calidad óptica, mecánica o estética del recubrimiento, como consecuencia de exponer el recubrimiento a las altas temperaturas requeridas para el templado y otras formas de tratamiento térmico. Sin embargo, este método de "templar y después recubrir" puede ser no deseable en ciertas circunstancias. Por lo tanto, se apreciará que exista la necesidad en la técnica de recubrimientos antirreflectantes (AR) mejorados (p. ej., recubrimientos AR templables) para artículos recubiertos, tales como ventanas y similares.

En ciertas realizaciones ilustrativas, se proporciona un artículo recubierto que comprende un recubrimiento antirreflectante al que lo soporta una superficie principal de un sustrato, estando el sustrato tratado térmicamente junto con el recubrimiento antirreflectante, en donde el recubrimiento antirreflectante comprende, partiendo desde el sustrato: una capa de índice medio que comprende oxinitruro de silicio, y que tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 1,65 hasta 2,0 a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, una capa de índice alto que tiene un índice de refracción de al menos aproximadamente 2,0 a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, y una capa de índice bajo que tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 1,4 hasta 1,6 a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, en donde la capa de índice medio tiene tensión residual de compresión tras el tratamiento térmico.

En ciertas realizaciones ilustrativas, se proporciona un artículo recubierto tratable térmicamente, comprendiendo el artículo recubierto: un recubrimiento antirreflectante al que lo soporta una superficie principal de un sustrato, en donde el recubrimiento antirreflectante comprende, partiendo desde el sustrato: una capa de índice medio que comprende oxinitruro de silicio, y que tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 1,65 hasta 2,0 a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, una capa de índice alto que tiene un índice de refracción superior que el de la capa de índice medio, a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, y una capa de índice bajo que tiene un índice de refracción inferior que el de la capa de índice medio, a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, en donde la capa de índice medio y la capa de índice bajo tienen tensión residual de compresión tras cualquier tratamiento térmico, la capa de índice alto tiene tensión residual de tracción tras cualquier tratamiento térmico, y el recubrimiento antirreflectante tiene tensión residual de compresión neta.

En ciertas realizaciones ilustrativas, se proporciona un artículo recubierto tratable térmicamente, comprendiendo el artículo recubierto un recubrimiento antirreflectante al que lo soporta una superficie principal de un sustrato, en donde el recubrimiento antirreflectante comprende, partiendo desde el sustrato: una capa de índice medio que incluye silicio, que tiene un índice de refracción de 1,8 o menos a 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, y 2,0 o menos a 380 nm, una capa de índice alto que tiene un índice de refracción superior al de la capa de índice medio a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, en donde la capa de índice alto tiene un grosor no superior a aproximadamente 20 nm, y una capa de índice bajo que tiene un índice de refracción inferior al de la capa de índice medio a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, en donde la capa de índice medio y la capa de índice bajo tienen tensión residual de compresión, la capa de índice alto tiene tensión residual de tracción, y el recubrimiento antirreflectante tiene tensión residual de compresión neta.

En ciertas realizaciones ilustrativas se proporciona un método para fabricar un artículo recubierto con un recubrimiento antirreflectante de tres capas; comprendiendo el método: disponer una capa de índice medio, directa o indirectamente, sobre un sustrato de vidrio; disponer una capa de índice alto sobre, y contactando con, la capa de índice medio; disponer una capa de índice bajo sobre, y contactando con, la capa de índice alto; y tratar térmicamente el sustrato de vidrio con el recubrimiento antirreflectante sobre el mismo, y en donde el artículo recubierto tenga una tensión residual de compresión neta.

Las características, aspectos, ventajas y realizaciones ilustrativas descritas en la presente memoria pueden combinarse para realizar otras realizaciones adicionales.

Breve descripción de los dibujos

Estas y otras características y ventajas pueden comprenderse mejor y de forma más completa haciendo referencia a la siguiente descripción detallada de realizaciones ilustrativas junto con los dibujos, en los cuales:

La Figura 1 es un ejemplo de un recubrimiento AR de tres capas, generalmente, según ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención.

La Figura 2 es un ejemplo de un recubrimiento AR templable óptimo de tres capas fabricado según ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención.

La Figura 3 es un ejemplo de un recubrimiento AR templable de dos lados fabricado según ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención.

La Figura 4 es un gráfico de la comparación de reflectividad de la primera superficie de un recubrimiento AR, antes y después de exponerlo a un ambiente de templado.

La Figura 5 es un gráfico que muestra cambios en la reflectividad entre el estado tal como se depositó y el estado templado, en comparación con los valores tricromáticos usados en los cálculos de color.

La Figura 6 es una tabla que muestra la transmisión visible y características de color de un recubrimiento AR tal como se recubrió, fabricado según ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención.

La Figura 7 es una tabla que muestra las cualidades ópticas resultantes de un recubrimiento AR elaborado según ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, tras exponerlo a 650 grados Celsius durante 10 minutos.

La Figura 8 es una tabla que muestra ejemplos de las tensiones de compresión y de tracción que pueden surgir en diferentes capas, tanto en la capa tal como se depositó como en la de después del tratamiento térmico y/o de templado.

La Figura 9 es un gráfico que muestra la tensión residual para recubrimientos con diversos grosores de óxido de titanio.

La Figura 10 es un gráfico que compara la transmisión de luz de un artículo recubierto, fabricado según los ejemplos que se describen en la presente memoria, antes y tras exponerlo a un entorno de templado.

La Figura 11 es una tabla que muestra grosores e índices de refracción óptimos ilustrativos para recubrimientos AR elaborados según ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas de la invención

A continuación se hace referencia más especialmente a los dibujos adjuntos, en los cuales los números de referencia similares indican partes similares en todas las distintas vistas.

Ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención se refieren a un artículo recubierto que incluye un recubrimiento antirreflectante y/o un método para fabricar el mismo. En ciertas realizaciones ilustrativas, se proporciona un recubrimiento templable antirreflectante (AR).

Como se indicó anteriormente, los recubrimientos AR en el intervalo visible se usan ampliamente sobre vidrio en aplicaciones de elementos electrónicos, de iluminación, de aparatos, arquitectónicas y de pantallas. Aunque el templado o el termoendurecido del vidrio a veces se realiza antes de la deposición del recubrimiento AR para evitar cambios no deseados en la calidad óptica, mecánica o estética del recubrimiento como consecuencia de exponer el recubrimiento a las altas temperaturas que se requieren para el templado y otras formas de tratamiento térmico, existen inconvenientes asociados con el método de “templar y después recubrir” bajo ciertas circunstancias ilustrativas. Por ejemplo, el templado antes del recubrimiento puede ser no deseable para recubrir áreas grandes. El tamaño final del sustrato tratado térmicamente/templado a recubrir puede ser de una dimensión que no emplee eficazmente la capacidad de recubrimiento de grandes áreas, capacidad que es útil cuando se intenta aumentar la alta eficiencia posible por medio de técnicas de fabricación de alto volumen de recubrimiento de vidrio. Por lo tanto, se apreciará que sería ventajoso un recubrimiento antirreflectante de tres capas que se pueda templar y/o tratar térmicamente a la vez que se mantenga su calidad estética y su elevada durabilidad química y mecánica tras exponerlo a temperaturas que se encuentran, de forma típica, en los entornos de templado y/o tratamiento térmico.

Los recubrimientos AR existentes de tres capas pueden no ser suficientemente templables en ciertas realizaciones ilustrativas, p. ej., en el sentido de que dichos recubrimientos no sobreviven al proceso de templado en una forma utilizable o deseable. Como ejemplo, se observa que algunos materiales utilizados en recubrimientos AR pueden tener una tensión residual de tracción alta después de exponerlos a temperaturas mayores de, por ejemplo, 300 grados Celsius. Cuando la tensión residual de tracción de una capa es tan alta, de manera que resulte en una tensión de tracción neta en el apilamiento multicapa, esta tensión puede ser suficiente para causar una degradación

estética del recubrimiento. Este y/o problemas similares pueden, por ejemplo, ocasionar el agrietamiento del recubrimiento. Por ello, puede ser ventajoso reducir la tensión residual de tracción en una capa en un recubrimiento AR, compensar la tensión residual de tracción reduciendo el grosor de esa capa, equilibrar la tensión residual de tracción en una capa con tensión residual de compresión en la(s) otra(s) capa(s), etc.

La tensión de compresión, cuando se aplica, actúa hacia el centro de un material. Por lo tanto, cuando un material se somete a tensión de compresión, el material se somete a compresión. Por otra parte, cuando un material se somete a tensión de tracción, el material puede sufrir estiramiento o elongación. En consecuencia, si en una capa en un recubrimiento existe demasiada tensión residual, la capa y/o el recubrimiento pueden sufrir, en ciertos casos, deformación o agrietamiento. Por lo tanto, en ciertas realizaciones ilustrativas, puede ser más deseable que un recubrimiento tenga una tensión residual de compresión neta, en vez de una tensión residual de tracción neta.

La Fig. 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto ilustrativo, según una realización ilustrativa de esta invención. El artículo recubierto de la realización de la Fig. 1 incluye un sustrato 1 que soporta un recubrimiento antirreflectante (AR) 3 templable. El sustrato 1 es un sustrato de vidrio (p. ej., un sustrato de vidrio claro, verde, bronce o verde azulado con un grosor desde aproximadamente 1,0 hasta 10,0 mm). El recubrimiento AR 3 incluye una capa 5 de índice medio, una capa 7 de índice alto, y una capa 9 de índice bajo. Las capas 5, 7 y 9 de índice medio, alto y bajo, se proporcionan en este orden partiendo desde el sustrato 1 y las capas directamente entran en contacto entre sí. La capa 9 de índice bajo es la capa más externa del recubrimiento 3, mientras que la capa 5 de índice medio es la capa más inferior del recubrimiento AR 3. El recubrimiento AR 3 es un recubrimiento de tipo dieléctrico al ser cada una de las capas 5, 7 y 9 una capa dieléctrica (es decir, no conductora de electricidad). Por lo tanto, el recubrimiento AR 3 de la realización ilustrativa de la Fig. 1 no tiene una capa reflectante infrarroja (es decir, ninguna capa metálica de Ag, Au o similares), y ninguna capa de óxido conductor transparente (TCO, por sus siglas en inglés), tal como un óxido/nitrato metálico depositado pirolíticamente. Por supuesto, se apreciará que se puedan utilizar recubrimientos *Low-E* (de baja emisividad) en relación con diferentes realizaciones de esta invención, p. ej., en combinación con el recubrimiento AR 3 en el mismo lado o en el lado opuesto del sustrato 1.

En esta invención, un recubrimiento AR templable incluye al menos tres capas dieléctricas, a saber, una capa de índice alto, una capa de índice medio y una capa de índice bajo. Los significados de “alto”, “medio” y “bajo” son simplemente referidos a que la capa de índice medio tiene un índice de refracción (n) menor que el de la capa del índice alto y superior al de la capa de índice bajo (p. ej., no se requiere valor específico alguno simplemente al usar “alto”, “medio” y “bajo”). Las capas de índice alto, medio y bajo son, típicamente, capas dieléctricas en ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, al no ser eléctricamente conductoras.

El índice de refracción (n) de la capa 5 de índice medio es menor que el índice de refracción de la capa 7 de índice alto, y mayor que el índice de refracción de la capa 9 de índice bajo. En ciertas realizaciones ilustrativas, la capa 9 de índice bajo puede ser de, o incluir, silicio o un óxido de éste (p. ej., SiO_2 u otra estequiometría adecuada), MgF , o sus óxidos y fluoruros aleados. En ciertas realizaciones ilustrativas, la capa 7 de índice alto puede ser de, o incluir, un óxido metálico, nitrato metálico y/u oxinitrato metálico, tal como óxido de titanio (p. ej., TiO_2 u otra estequiometría adecuada), óxido de zinc, silicio o un nitrato de éste, o similares.

El recubrimiento AR de la Fig. 2 es igual que el recubrimiento AR de la Fig. 1, pero en cambio muestra materiales ilustrativos usados para cada una de las capas media, alta y baja.

En ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, la capa 5 de índice medio es una capa inferior del recubrimiento de AR, y tiene un índice de refracción (n) de desde aproximadamente 1,60 hasta 2,0, más preferiblemente desde aproximadamente 1,65 hasta 1,9, aún más preferiblemente desde aproximadamente 1,7 hasta 1,8, y con máxima preferencia desde aproximadamente 1,7 hasta 1,79 (a 550 nm). A 380 nm, en ciertas realizaciones ilustrativas, un índice de refracción ideal de la capa 5 de índice medio es desde aproximadamente 1,8 hasta 2,0. En otras realizaciones ilustrativas, el índice de refracción de la capa 5 de índice medio es desde aproximadamente 1,65-1,8 a 780 nm.

En ciertos casos, es ventajoso que el o los materiales que comprenden la capa 5 de índice medio tengan las propiedades ópticas y mecánicas deseadas en el estado tal como se depositó, así como tras exponerlos a temperaturas típicas en los entornos de templado y/o de tratamiento térmico. Se apreciará que los materiales, tales como el oxinitrato de aluminio, aunque tengan las propiedades deseadas en el estado tal como se depositó, pueden degradarse en propiedades ópticas y/o mecánicas tras exponerlos a temperaturas típicas en los entornos de templado y/o de tratamiento térmico. Sin embargo, el oxinitrato de aluminio puede usarse en diferentes realizaciones de esta invención, si se puede hacer que éste sea suficientemente capaz de sobrevivir.

Además, es ventajoso que la capa 5 de índice medio tenga una tensión residual de compresión, tanto en el estado tal como se recubrió, como en el estado que se trató térmicamente. En ciertas realizaciones ilustrativas, esta tensión residual de compresión puede ayudar a compensar la tensión residual de tracción en la(s) otra(s) capa(s) en el apilamiento. En ciertos casos, esto puede promover una tensión de compresión neta en el apilamiento AR de tres capas, lo que frena el agrietamiento del recubrimiento durante los procesos de templado y/o de tratamiento térmico.

La capa 5 de índice medio puede tener un grosor de desde aproximadamente 75 hasta 135 nm, más preferiblemente desde aproximadamente 80 hasta 130 nm, aún más preferiblemente desde aproximadamente 89 hasta 120 nm, y con máxima preferencia desde aproximadamente 94 hasta 115 nm.

5 Se ha descubierto, sorprendentemente, que el oxinitruro de silicio (p. ej., SiOxNy) se puede depositar para tener un índice de refracción de desde aproximadamente 1,60 hasta 2,0, más preferiblemente desde aproximadamente 1,65 hasta 1,9, aún más preferiblemente desde aproximadamente 1,7 hasta 1,85, o 1,7 hasta 1,8, y con máxima preferencia desde aproximadamente 1,7 hasta 1,79 (a 550 nm), y no se degradará significativamente en sus propiedades mecánicas u ópticas tras el templado y/o el tratamiento térmico. Además, en ciertas realizaciones
10 ilustrativas, una capa de, o que comprenda, oxinitruro de silicio (p. ej., SiOxNy) tiene, ventajosamente, una tensión residual de compresión tanto en el estado tal como se recubrió como en el estado que se trató térmicamente. Por lo tanto, se ha descubierto, ventajosamente, que una capa de, o que incluya, oxinitruro de silicio (p. ej., SiOxNy) es adecuada para usar como una capa 5 de índice medio en un recubrimiento AR templable de tres capas.

15 En ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, la capa 7 de índice alto se proporciona sobre la capa 5 de índice medio del recubrimiento AR 3. La capa 7 tiene un índice de refracción de al menos aproximadamente 2,0, preferiblemente desde aproximadamente 2,1 hasta 2,7, más preferiblemente desde aproximadamente 2,25 hasta 2,55, y con máxima preferencia desde aproximadamente 2,3 hasta 2,5 (a 550 nm) en ciertas realizaciones ilustrativas. En ciertas realizaciones ilustrativas, un índice de refracción ideal de capa 7 de índice alto a 380 nm, puede ser desde aproximadamente 2,7 hasta 2,9 (y todos los subintervalos intermedios). En otras realizaciones ilustrativas, un índice de refracción ideal de capa 7 de índice alto a 780 nm, puede ser desde aproximadamente 2,2 hasta 2,4 (y todos los subintervalos intermedios).

La capa 7 de índice alto tiene, preferiblemente, un grosor de desde aproximadamente 5 hasta 50 nm, más preferiblemente desde aproximadamente 10 hasta 35 nm, aún más preferiblemente desde aproximadamente 12 hasta 22 nm, y con máxima preferencia desde aproximadamente 15 hasta 22 nm. En ciertas realizaciones
25 ilustrativas, la capa 7 de índice alto tiene un grosor menor de aproximadamente 25 nm.

En ciertos casos, es ventajoso que el o los materiales que comprenden la capa 7 de índice alto tengan un índice alto de refracción. Un material ilustrativo para usar como una capa de índice alto es el óxido de titanio (p. ej., TiOx). Sin embargo, en ciertas realizaciones ilustrativas, el óxido de titanio tiene una tensión residual de tracción alta tras exponerlo a temperaturas mayores de 300 grados Celsius. La tensión de tracción alta en esta capa se asocia con un cambio de fase, desde amorfo hasta cristalino, observado entre el estado tal como se recubrió y el estado tal como se trató térmicamente. Este cambio de fase, en ciertos casos, ocurre a una temperatura por debajo de la temperatura máxima de exposición del recubrimiento durante un proceso típico de templado y/o de tratamiento térmico. Cuanto mayor es el grosor de la capa basada en óxido de titanio, mayor es la tensión residual de tracción. Dependiendo del grosor de la capa basada en óxido de titanio (p. ej., TiOx), la tensión residual de tracción alta en la capa basada en óxido de titanio puede ocasionar una gran tensión de tracción neta global en el apilamiento de tres capas.

Por lo tanto, sería ventajoso en ciertos casos si un recubrimiento AR templable que incluya una capa de alto índice de, o que incluya, óxido de titanio (p. ej., TiOx) comprendiera otras capas (p. ej., una capa de índice medio y/o una capa de índice bajo) que tengan y/o promuevan tensión residual de compresión neta tras el templado y/o el tratamiento térmico, para compensar la tensión de tracción alta de la capa basada en óxido de titanio, tras exponerlas a altas temperaturas. En otros casos, resulta más ventajoso si el grosor físico de la capa 7 basada en óxido de titanio de índice alto (p. ej., TiOx) pudiera reducirse, a la vez que aún se mantenga el intervalo adecuado de grosores ópticos para conseguir las propiedades ópticas deseadas del recubrimiento AR templable. En ciertas realizaciones ilustrativas, esto reducirá ventajosamente la tensión de tracción neta de la capa, y puede promover una tensión residual de compresión neta para el recubrimiento global. Dicho de otro modo, en ciertas realizaciones ilustrativas, cuando el grosor físico de la capa basada en óxido de titanio es limitado, y las otras capas son de materiales que tienen tensiones residuales de compresión tras el templado y/o el tratamiento térmico, se ha descubierto, sorprendentemente, que se puede conseguir un artículo recubierto templado duradero químicamente y mecánicamente, con buenas propiedades antirreflectantes.

En ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, la capa 9 de índice bajo se proporciona sobre la capa 7 de índice alto del recubrimiento AR 3. La capa 9 tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 1,4 hasta 1,6, más preferiblemente desde aproximadamente 1,45 hasta 1,55, y con máxima preferencia desde aproximadamente 1,48 hasta 1,52 (a 550 nm) en ciertas realizaciones ilustrativas. En ciertas realizaciones ilustrativas, un índice de refracción ideal de capa 9 de índice bajo a 380 nm, puede ser desde aproximadamente 1,48 hasta 1,52 (y todos los subintervalos intermedios). En otras realizaciones ilustrativas, un índice de refracción ideal de capa 9 de índice bajo a 780 nm, puede ser desde aproximadamente 1,46 hasta 1,5 (y todos los subintervalos intermedios).

60 En ciertas realizaciones ilustrativas, la capa 9 de índice bajo tiene un grosor de desde aproximadamente 70 hasta 130 nm, más preferiblemente desde aproximadamente 80 hasta 120 nm, aún más preferiblemente desde aproximadamente 89 hasta 109 nm, y con máxima preferencia desde aproximadamente 100 hasta 110 nm.

En ciertos casos, es ventajoso que el o los materiales que comprendan la capa 9 de índice bajo tengan un índice de refracción inferior tanto al de la capa de índice medio como al de la capa de índice alto, y en ciertas realizaciones ilustrativas, el índice de refracción de la capa 9 de índice bajo puede ser inferior que el del sustrato

de vidrio sobre el que se proporciona el recubrimiento. Un material ilustrativo para usar como una capa de índice bajo es el óxido de silicio (p. ej., SiOx).

El uso de óxido de silicio (p. ej., SiOx) como la capa de índice bajo en un recubrimiento AR templable de tres capas, en ciertas realizaciones ilustrativas, es ventajoso porque el óxido de silicio tiene un índice de refracción bajo, y una alta durabilidad química y mecánica. Además, en ciertas realizaciones ilustrativas, una capa de índice bajo basada en óxido de silicio, ventajosamente, tiene una tensión residual de compresión tanto en el estado tal como se recubrió como en el estado que se trató térmicamente/templó. En ciertas realizaciones ilustrativas, la tensión residual de compresión en una capa de índice bajo basada en el óxido de silicio puede ayudar a compensar la tensión residual por tracción en la capa basada en óxido de titanio. Utilizar una capa de índice bajo con tensión residual de compresión junto con una capa de índice alto con tensión residual de tracción alta, ayuda a promover una tensión de compresión neta en una apilamiento AR templable de tres capas en ciertas realizaciones ilustrativas. Esto es ventajoso en que puede ayudar a frenar el agrietamiento del recubrimiento AR 3 durante el templado y/o tratamiento térmico del artículo recubierto en ciertas realizaciones ilustrativas.

El recubrimiento AR 3 de las Figs.1 y 2 puede que se proporcione sobre solo una superficie principal del sustrato 1 de vidrio, como se muestra en las Figs.1 y 2. Sin embargo, la Fig. 3 ilustra una realización ilustrativa de esta invención en la que el recubrimiento 3 se dispone sobre ambas superficies principales del sustrato 1 de vidrio. En otras palabras, un primer recubrimiento AR 3 se proporciona sobre una primera superficie principal del sustrato 1 y un segundo recubrimiento AR 3 se proporciona sobre una segunda superficie principal del sustrato 1.

En ciertas realizaciones ilustrativas, el recubrimiento AR templable puede que se diseñe para reducir el reflejo no deseado. En la mayoría de los casos, el reflejo reducido conlleva una transmisión aumentada, tal como AR sobre el vidrio de los marcos de fotos, donde se desea una transmisión superior al 98 %. Sin embargo, la mayor transmisión puede que no siempre se desee. Por ejemplo, el recubrimiento AR en el área superpuesta con la matriz negra en una pantalla se beneficiaría de una reflectividad que sea lo más baja posible, pero donde la transmisión (T) no tenga importancia relativa. En otras palabras, como apreciarán los expertos en la técnica, la transmisión depende, al menos en parte, de los sustratos y/o las aplicaciones.

Los artículos recubiertos con recubrimientos antirreflectantes 3 son útiles en ciertas aplicaciones de ventanas, como se menciona en la presente memoria. Con respecto a esto, los artículos recubiertos, según ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, pueden tener una transmisión visible de al menos aproximadamente 50 %, más preferiblemente de al menos aproximadamente 60 %, y con máxima preferencia de al menos aproximadamente 70 %. Dichas ventanas puede que sean acristalamientos de ventana monolítica, unidades de vidrio aislante (IG, por sus siglas en inglés), unidades de vidrio aislante al vacío (VIG, por sus siglas en inglés) y/o similares. En aplicaciones ilustrativas de IG y/o de VIG, el o los sustratos pueden soportar el recubrimiento antirreflectante 3, como se muestra y describe en la presente memoria.

Ejemplos

Ejemplo 1: Se elaboró un recubrimiento AR 3 ilustrativo de la siguiente manera:

Una capa 5 (capa de índice medio) de SiO_xN_y de aproximadamente 95 nm de grosor, una capa 7 (capa de índice alto ilustrativa) de TiO₂ de aproximadamente 21 nm de grosor, y una capa 9 (capa de índice bajo ilustrativa) de SiO₂ de aproximadamente 105 nm de grosor. El sustrato de vidrio transparente tenía aproximadamente 5 mm de grosor, y era vidrio de tipo sílice de cal sodada. Cada una de las capas 5, 7 y 9 se deposita sobre el sustrato 1 de vidrio mediante la farfulla de un(os) blanco(s). El recubrimiento 3 se proporcionó solamente sobre una superficie principal del sustrato de vidrio en ciertos casos, como se muestra en la Fig. 1, pero puede proporcionarse sobre ambas superficies principales del sustrato de vidrio en otros casos, como se muestra en la Fig. 3. El tratamiento térmico se llevó a cabo a 650 grados Celsius durante 10 minutos.

La Fig. 4 es un gráfico que muestra una comparativa de la reflectividad de la primera superficie de un recubrimiento tal como se recubrió y uno AR visible de tres capas templado/tratado térmicamente a un ángulo incidente de 8 grados utilizando luz blanca. La Fig. 4 ilustra los espectros de reflexión de un ejemplo que tiene SiO_xN_y ajustado para conseguir un índice de refracción para la capa 5 de índice medio, de desde aproximadamente 1,7-1,8 (a 550 nm), sobre una superficie principal del sustrato de vidrio. Puede observarse que se consiguen excelentes características AR (p. ej., R% bajo) en un intervalo de longitud de onda de desde aproximadamente 450 hasta 650 nm, y aún más desde aproximadamente 500 hasta 600 nm. El diseño minimiza o reduce la reflexión fotópica (CIE-C, 2°), y el valor medido fue inferior al 0,4 %. En ciertas realizaciones ilustrativas de la presente invención, el artículo recubierto tiene una reflexión fotópica de menos de aproximadamente 3,0 %, más preferiblemente menos de aproximadamente 1,0 %, más preferiblemente menos de aproximadamente 0,5 %, y con máxima preferencia menos de aproximadamente 0,25 %.

La Fig. 5 es un gráfico que muestra el cambio en la respuesta espectral reflejada ($\Delta R = R$ templado - R tal como se recubrió) entre el recubrimiento tal como se recubrió y el templado/tratado térmicamente, en comparación con los valores tricromáticos usados en los cálculos de color. Los cambios más grandes en la reflectividad se producen en regiones donde los valores tricromáticos estén cerca de cero. Esto resulta en una cantidad reducida

de cambio en el color reflejado entre el estado tal como se trató y el estado templado/tratado térmicamente. Esta consideración es independiente de la fuente iluminante.

La Fig. 6 es una tabla que muestra la reflexión visible, la transmisión visible y los valores de color del estado tal como se recubrió, a incidencia normal (Il. 2 °C) (con reflexión posterior).

La Fig. 7 es una tabla que muestra las cantidades ópticas resultantes de las muestras de la Fig. 6 tras exponerlas a 650 grados Celsius durante 10 minutos.

Las Figs. 6 y 7 se pueden usar para comparar el cambio en las cantidades ópticas indicadas entre el estado tal como se recubrió y el estado templado/tratado térmicamente. Las cantidades ópticas que se muestran son para tres posiciones de recubrimiento transversal sustancialmente equiespaciadas (P, C, V) a lo largo de un ancho total de 244 cm (96 pulgadas). Por supuesto, el número de posiciones de recubrimiento, sus ubicaciones y/o el ancho total, puede que varíe en diferentes realizaciones de esta invención. Tras el templado, hubo un aumento en la transmisión visible, una reducción de reflexión visible y un cambio muy pequeño de color reflejado ($\Delta E^* < 2$). El color se considera que está dentro del estándar de la industria tras la exposición a un entorno de templado.

La Fig. 8 es una tabla que muestra datos adicionales relacionados con la tensión en ciertas realizaciones ilustrativas de un recubrimiento AR templable de tres capas. La Fig. 8 contiene información acerca de un recubrimiento hecho de manera similar al Ejemplo 1, así como ejemplos comparativos, pero no refleja necesariamente información del Ejemplo 1 en sí. El primer recubrimiento (a) de la Fig. 8 es un recubrimiento AR de tres capas fabricado según ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, y proporciona los valores y tipos de la tensión residual neta en el recubrimiento tal como se depositó, y tras el tratamiento térmico y/o templado a 650 grados Celsius durante 10 minutos. Los valores negativos de σ_x y σ_y son indicativos de que la tensión es de compresión. Por otra parte, los valores positivos indican tensión de tracción. En los recubrimientos (a), (b) y (c) se puede ver que los valores de tensión residual neta del recubrimiento tal como se depositó son todos negativos. Por lo tanto, cada uno de los recubrimientos, tal como se depositaron, tiene una tensión residual de compresión neta. Sin embargo, tras el tratamiento térmico y/o templado, la tensión en estos recubrimientos tiende más hacia tensión residual de tracción. Como puede verse en la Fig. 8, la capa basada en óxido de titanio del recubrimiento (a) tiene un grosor de 19 nm. Debido a que la tensión residual de compresión de las capas basadas en óxido de silicio y oxinitruro de silicio es mayor que la tensión residual de tracción de la capa basada en óxido de titanio, la tensión residual neta del recubrimiento (a), incluso tras el tratamiento térmico, es de compresión en lugar de tracción. En ciertas realizaciones ilustrativas, esta tensión de compresión neta dará como resultado un recubrimiento más duradero (en comparación con un recubrimiento con una tensión de tracción neta). Los recubrimientos comparativos (b) y (c) muestran que cuando la capa basada en óxido de titanio es más gruesa – 100 nm en el recubrimiento (b) y 102 nm en el recubrimiento (c) – tras el tratamiento térmico, la tensión residual neta es de tracción (que se demuestra por los valores positivos de σ_x y de σ_y). Los valores de tensión para las capas individuales (i) y (ii) se proporcionan simplemente para mostrar que la tensión residual tanto de una capa basada en óxido de silicio como de una capa basada en oxinitruro de silicio es de compresión, tanto antes como después del tratamiento térmico. Cada uno de estos valores de tensión residual de compresión actúan para compensar la tensión residual de tracción de la capa basada en óxido de titanio.

A partir de la Fig. 8, se apreciará que incluir algunas capas en el recubrimiento que tenga una tensión residual de compresión, incluso tras calentar, y/o adelgazar cualquier capa que tenga una tensión residual de tracción, puede producir, ventajosamente, un recubrimiento que tenga una tensión residual de compresión neta, incluso tras el tratamiento térmico. En ciertas realizaciones ilustrativas, si una capa propensa a tensión de tracción puede adelgazarse y/o de otra manera modificarse, de tal manera que la tensión de tracción sea menor que la tensión de compresión de otras capas en el apilamiento, la tensión residual neta global del apilamiento/recubrimiento puede ser de compresión. Por lo tanto, un recubrimiento AR templable de tres capas que mantenga la durabilidad, incluso tras el tratamiento térmico, puede que se produzca, en ciertas realizaciones ilustrativas, mediante (1) la inclusión de capa(s) que tengan una tensión residual de compresión, p. ej., capas de índice bajo, tales como capas de óxido de silicio y de índice medio, tales como de oxinitruro de silicio, y/o (2) capas modificadoras con tendencia a tener tensión de tracción, tales como capa(s) de índice alto basada(s) en óxido de titanio, p. ej., mediante la reducción de su grosor a menos de aproximadamente 25 nm (más preferiblemente menos de aproximadamente 22 nm, y aún más preferiblemente aproximadamente igual o inferior a 20 nm). La explicación anterior es a modo ilustrativo. En otras realizaciones ilustrativas, las capas que tengan una tensión de compresión neta (incluso tras el calentamiento) pueden realizarse mediante otros medios.

La Fig. 9 es un gráfico que compara la tensión del recubrimiento tal como se depositó y la tensión del recubrimiento tras el calentamiento, en los recubrimientos (a) y (b) de la Fig. 8. La Fig. 9 muestra que el recubrimiento (a) tiene una tensión residual de compresión tanto antes como después del calentamiento. La Fig. 9 también muestra que el recubrimiento (b) (un ejemplo comparativo que incluye una capa basada en óxido de titanio que tiene un grosor de 100 nm) tiene una tensión de compresión neta antes del calentamiento; sin embargo, tras el tratamiento térmico, el recubrimiento (b) tiene una tensión de tracción neta. En ciertas realizaciones ilustrativas, el reducir la cantidad de tensión de tracción presente en un recubrimiento global (tal como el recubrimiento (a)), puede ayudar a mejorar la durabilidad del recubrimiento.

Ejemplo 2: Se aplicó un recubrimiento AR templado a ambas superficies de un sustrato de vidrio (p. ej., se hizo un recubrimiento de doble cara).

El recubrimiento de doble cara (como se muestra en la Fig. 3) también mantiene sus cualidades ópticas y estéticas tras los procesos de templado/tratamiento térmico, cuando se recubren sobre el lado de Sn del vidrio flotado, sin necesidad de ninguna preparación de superficie adicional, tal como el pulido. El diseño del recubrimiento descrito en los párrafos precedentes con respecto al Ejemplo 1, puede aplicarse a la segunda superficie (o lado de Sn) del vidrio para reducir el reflejo global desde ambas interferencias.

La Fig. 10 ilustra la transmisión de luz que se logra con el diseño descrito anteriormente aplicado a ambas superficies de vidrio de bajo contenido en hierro, antes y después del templado/tratamiento térmico. La transmisión de luz fotópica aumenta tras la exposición a un entorno de templado y supera el 99 % a incidencia normal sobre cristal de 3,2 mm de bajo contenido en hierro.

La Fig. 11 ilustra intervalos ilustrativos de grosores físicos e índices de refracción para el recubrimiento AR templable 3 cuando SiO_xN_y , TiO_x y SiO_x se usan para las capas de índice medio, de índice alto y de índice bajo, respectivamente. La Figura 9 representa grosores ilustrativos que se usan para cada capa en una realización preferida de esta invención; sin embargo, pueden utilizarse otros grosores físicos para cada una de las capas en otros casos.

Los intervalos ilustrativos para los grosores de cada capa son los siguientes:

Tabla 1 (Materiales/grosores ilustrativos; Realización de la Fig. 1)

Capa	Intervalo (nm)	Más preferido (nm)	Ejemplo (nm)
SiO_xN_y (capa 5)	75-135 nm	94-115 nm	95 nm
TiO_x (capa 7)	10-35 nm	12-22 nm	21 nm
SiO_x (capa 9)	70-130 nm	89-109 nm	105 nm

En ciertas realizaciones ilustrativas, los recubrimientos AR que se describen en la presente memoria pueden usarse sobre vidrio delgado de bajo contenido en hierro. Se describen ejemplos de sustratos de vidrio de bajo contenido en hierro, por ejemplo, en la solicitud de patente de los EE. UU. con n.º de serie US-12/385.318, así como en las patentes de los EE.UU. con n.º US-2006/0169316; US-2006/0249199; US-2007/0215205; US-2009/0223252; US-2010/0122728; y US-2009/0217978, cuyos contenidos completos se incorporan de esta manera como referencia en la presente memoria. En ciertas realizaciones ilustrativas, cuando el Ejemplo 2 se aplicó a vidrio de 3,2 mm de bajo contenido en hierro, la transmisión visible se cuantificó aproximadamente en 99 %. Sin embargo, los artículos recubiertos que se describen en la presente memoria pueden tener una transmisión visible de al menos aproximadamente 85 %, algunas veces al menos aproximadamente 90 %, algunas veces al menos aproximadamente 95 %, y otras veces incluso aún superiores (p. ej., alrededor de 99 %), dependiendo de la aplicación final que se desee.

Las tablas siguientes muestran los cambios de color del recubrimiento tal como se recubrió al recubrimiento tratado térmicamente, para los recubrimientos AR de un solo lado y de doble cara sobre vidrio de bajo contenido en hierro. Se apreciará que los procesos de tratamiento térmico tienen un impacto reducido (y a veces ningún) apreciable sobre la calidad estética (p. ej., el color reflejado) del recubrimiento. Los recubrimientos ilustrativos que se describen en la presente memoria tienen tonos morados tal como se depositan, por ejemplo. El tono morado ilustrativo se mantiene tras el tratamiento térmico. Esto es especialmente deseable en varias aplicaciones, en donde se desee correspondientemente una calidad estética en términos de color reflejado.

Lecturas de color ilustrativas promedio de AR de un solo lado

	L^*	a^*	b^*	Y
Transmisión de horneado de un solo lado	97,92	-0,92	0,77	94,72
Vidrio de horneado de un solo lado	25,96	3,99	-3,93	4,73
Película de horneado de un solo lado	25,80	3,94	-3,95	4,68
Transmisión de un solo lado	97,56	-0,83	1,19	93,82
Vidrio de un solo lado	26,34	2,75	-3,46	4,86
Película de un solo lado	26,02	2,75	-3,30	4,75

Cambios de color ilustrativos de AR de un solo lado durante el horneado

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔY	ΔE
Transmisión	0,37	-0,09	-0,43	0,91	0,57
Vidrio	-0,38	1,24	-0,47	-0,13	1,38
Película	-0,22	1,20	-0,65	-0,07	1,38

Lecturas de color ilustrativas promedio de AR de doble cara

	L*	a*	b*	Y
Transmisión de horneado de doble cara	99,47	-1,53	1,42	98,63
Vidrio de horneado de doble cara	6,08	24,93	-19,38	0,75
Película de horneado de doble cara	6,11	24,91	-19,30	0,76
Transmisión de doble cara	99,12	-1,36	2,02	97,74
Vidrio de doble cara	6,36	19,13	-16,87	0,79
Película de doble cara	6,42	19,31	-16,98	0,80

5 Cambios de color ilustrativos predichos de AR de doble cara durante el horneado

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔY	ΔE
Transmisión	0,35	-0,17	-0,59	0,89	0,71
Vidrio	-0,27	5,80	-2,50	-0,04	6,32
Película	-0,31	5,60	-2,32	-0,04	6,07

10 Las capas que se describen en la presente memoria puede que sean estequiométricas y/o sustancialmente plenamente estequiométricas en ciertas realizaciones ilustrativas; mientras que las capas puede que sean subestequiométricas en diferentes realizaciones ilustrativas. Sin embargo, se apreciará que puede usarse cualquier estequiometría adecuada en relación con cualquiera de las capas ilustrativas que se describen en la presente memoria.

15 Además, en algunos casos, también puede(n) proporcionarse otra(s) capas(s) por debajo, por dentro o por encima del recubrimiento ilustrado 3. Por tanto, aunque el sistema o recubrimiento de capa esté "sobre" o "soportado por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), puede(n) proporcionarse otra(s) capa(s) entre los mismos. Por tanto, por ejemplo, el recubrimiento 3 de la Fig. 1 y las capas del mismo pueden considerarse que estén "sobre" y "soportados por" el sustrato 1, incluso si se proporciona(n) otra(s) capa(s) entre la capa 5 y el sustrato 1. Además, ciertas capas del recubrimiento ilustrativo pueden eliminarse en ciertas realizaciones, y otras capas añadirse en otras realizaciones de esta invención, sin abandonar el espíritu global de ciertas realizaciones de esta invención. En ciertas otras realizaciones ilustrativas, el recubrimiento 3 puede consistir esencialmente en las capas 5, 7 y 9, y la capa 9 puede que se exponga a la atmósfera (p. ej., la capa 9 puede que sea la capa más externa del recubrimiento en ciertas realizaciones ilustrativas).

25 Las realizaciones ilustrativas que se describen en la presente pueden usarse en conexión con una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, se puede usar un recubrimiento AR de un solo lado fabricado según las realizaciones ilustrativas que se describen en la presente memoria para aplicaciones tales como, por ejemplo, luces para zonas comerciales o residenciales, o para recintos deportivos u otros grandes recintos, aplicaciones de iluminación en general, pantallas táctiles, etc. Un recubrimiento AR de doble cara, fabricado según las realizaciones ilustrativas que se describen en la presente memoria, puede usarse para aplicaciones tales como, por ejemplo, dispositivos electrónicos, pantallas, aparatos, fachadas, etc. Por supuesto, otras aplicaciones son también posibles para las realizaciones ilustrativas que se incluyen en la presente memoria.

35 Un artículo recubierto, como se describe en la presente memoria (p. ej., ver Figs. 1-3), puede ser o no ser tratado térmicamente (p. ej., templado) en ciertas realizaciones ilustrativas. Sin embargo, dicho templado y/o tratamiento térmico precisa, normalmente, de temperaturas de al menos 580 grados Celsius, más preferiblemente de al menos aproximadamente 600 grados Celsius, y aún más preferiblemente de al menos 620 grados Celsius. Los términos "tratamiento térmico" y "tratado térmicamente", tal como se utilizan en la presente memoria, significan calentar el artículo a una temperatura suficiente para lograr el templado térmico y/o el endurecimiento por calor del artículo que incluya vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo recubierto en un horno o fragua a una temperatura de al menos unos 550 grados Celsius, más preferiblemente de al menos unos 580 grados Celsius, más preferiblemente de al menos unos 600 grados Celsius, más preferiblemente de al menos unos 620 grados Celsius y, con máxima preferencia, de al menos unos 650 grados Celsius, durante un período suficiente para permitir el templado y/o el termoendurecido. En ciertas realizaciones ilustrativas, este periodo puede ser de al menos unos dos minutos, o de hasta unos 10 minutos.

45 Algunas o todas las capas que se describen en la presente memoria pueden disponerse, directa o indirectamente, sobre el sustrato 1 mediante farfulla u otra técnica de formación de película adecuada, tal como, por ejemplo, deposición de vapor de combustión, deposición de combustión, etc.

A continuación se describen otros ejemplos para facilitar la comprensión de la invención:

- 50 1. Un artículo recubierto que comprende:
un recubrimiento antirreflectante soportado por una superficie principal de un sustrato, siendo el sustrato tratado térmicamente junto con el recubrimiento antirreflectante,
en donde el recubrimiento antirreflectante comprende, partiendo desde el sustrato:

- una capa de índice medio que comprende oxinitruro de silicio y que tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 1,65 hasta 2,0 a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda,
una capa de índice alto con un índice de refracción de al menos aproximadamente 2,0 a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, y
una capa de índice bajo que tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 1,4 hasta 1,6 a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda,
en donde la capa de índice medio tiene un tensión residual de compresión tras el tratamiento térmico.
2. El artículo recubierto del ejemplo 1, en donde el sustrato es un sustrato de vidrio, y en donde la capa de índice bajo es una capa más exterior del recubrimiento.
3. El artículo recubierto del ejemplo 1, en donde cada una de las capas de índice alto, medio y bajo son capas dieléctricas.
4. El artículo recubierto del ejemplo 1, en donde la capa de índice alto tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 2,3 hasta 2,5 a 550 nm.
5. El artículo recubierto del ejemplo 1, en donde la capa de índice bajo tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 1,45 hasta 1,55 a 550 nm.
6. El artículo recubierto del ejemplo 4, en donde la capa de índice alto comprende un óxido de titanio.
7. El artículo recubierto del ejemplo 6, en donde la capa de índice bajo comprende óxido de silicio.
8. El artículo recubierto del ejemplo 1, en donde la capa de índice medio comprende oxinitruro de silicio y tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 1,7 hasta 1,8 a 550 nm.
9. El artículo recubierto del ejemplo 1, en donde la capa de índice alto comprende un óxido de titanio y la capa de índice bajo comprende óxido de silicio.
10. El artículo recubierto del ejemplo 1, en donde la capa de índice medio y la capa de índice bajo tienen ambas tensiones residuales de compresión tras el tratamiento térmico.
11. El artículo recubierto del ejemplo 1, en donde la capa de índice alto comprende un óxido de titanio y tiene un grosor de desde aproximadamente 12 hasta 22 nm.
12. El artículo recubierto del ejemplo 1, en donde la capa de índice medio que comprende oxinitruro de silicio tiene un grosor de desde aproximadamente 94 a 115 nm.
13. El artículo recubierto del ejemplo 1, en donde la capa de índice bajo comprende un óxido de silicio y tiene un grosor de desde aproximadamente 89 hasta 109 nm.
14. El artículo recubierto del ejemplo 1, en donde el artículo recubierto tiene una reflexión fotópica de no más de aproximadamente 2 %.
15. El artículo recubierto del ejemplo 1, en donde el artículo recubierto tiene una reflexión fotópica de no más de aproximadamente 1 %.
16. El artículo recubierto del ejemplo 1, que comprende, además, un segundo recubrimiento antirreflectante soportado por una segunda superficie principal de un sustrato, tratándose el sustrato térmicamente junto con el segundo recubrimiento antirreflectante.
17. El artículo recubierto del ejemplo 1, en donde el sustrato es un sustrato de vidrio de bajo contenido en hierro.
18. El artículo recubierto del ejemplo 17, en donde el artículo recubierto tiene una transmisión visible de por lo menos aproximadamente 95 %.
19. El artículo recubierto del ejemplo 17, en donde la capa de índice alto tiene una tensión residual de tracción y un grosor inferior a 25 nm.
20. Un artículo recubierto termotratable, que comprende:
un recubrimiento antirreflectante soportado por una superficie principal de un sustrato, en donde el recubrimiento antirreflectante comprende, partiendo desde el sustrato:
una capa de índice medio que incluye silicio, que tiene un índice de refracción de 1,8 o menos a 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, y 2,0 o menos a 380 nm,

una capa de índice alto, que tiene un índice de refracción superior que el de la capa de índice medio a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, en donde la capa de índice alto tiene un grosor no superior a 20 nm, y

una capa de índice bajo, que tiene un índice de refracción inferior que el de la capa de índice medio a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda,

en donde la capa de índice medio y la capa de índice bajo tienen una tensión residual de compresión, la capa de índice alto tiene tensión residual de tracción, y el recubrimiento antirreflectante tiene una tensión residual de compresión neta.

21. Un método para fabricar un artículo recubierto con un recubrimiento antirreflectante de tres capas, comprendiendo el método:

disponer una capa de índice medio que incluya silicio, directa o indirectamente, sobre un sustrato de vidrio;

disponer una capa de índice alto sobre, y contactando con, la capa de índice medio;

disponer una capa de índice bajo sobre, y contactando con, la capa de índice alto; y

tratar térmicamente el sustrato de vidrio con el recubrimiento antirreflectante sobre el mismo, y

en donde el artículo recubierto tenga una tensión residual de compresión neta.

22. El método del ejemplo 21, en donde:

la capa de índice medio comprende oxinitruro de silicio y tiene un índice de refracción desde aproximadamente 1,8 hasta 2,0 a 380 nm, desde aproximadamente 1,7 hasta 1,8 a 550 nm, y desde aproximadamente 1,65 hasta 1,8 a 780 nm;

la capa de índice alto comprende un óxido de titanio y tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 2,7 hasta 2,9 a 380 nm, desde aproximadamente 2,3 hasta 2,5 a 550 nm, y desde aproximadamente 2,2 hasta 2,4 a 780 nm; y

la capa de índice bajo comprende un óxido de silicio, y tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 1,45 hasta 1,55 a 380 nm, 550 nm y 780 nm.

23. El método del ejemplo 21, en donde la capa de índice alto comprende un óxido de titanio y tiene un grosor inferior a aproximadamente 25 nm.

24. El método del ejemplo 21, en donde la capa de índice alto comprende un óxido de titanio y tiene un grosor inferior a aproximadamente 22 nm.

25. Un método para fabricar un artículo recubierto termotratable con un recubrimiento antirreflectante de tres capas, comprendiendo el método:

disponer una capa de índice medio que incluya silicio, directa o indirectamente, sobre un sustrato de vidrio de bajo contenido en hierro, teniendo la capa de índice medio un índice de refracción de desde aproximadamente 1,65 hasta 2,0 a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda;

disponer una capa de índice alto sobre, y contactando con, la capa de índice medio, siendo la capa de índice alto de no más de aproximadamente 22 nm de grosor;

disponer una capa de índice bajo sobre, y contactando con, la capa de índice alto; y en donde el artículo recubierto tenga una tensión residual de compresión neta.

26. El método del ejemplo 25, que comprende, además, tratar térmicamente el sustrato de vidrio con el recubrimiento antirreflectante sobre el mismo.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo recubierto que comprende:

5 un recubrimiento antirreflectante (3) soportado por una superficie principal de un sustrato (1) de vidrio, tratando el sustrato de vidrio térmicamente junto con el recubrimiento antirreflectante, en donde el recubrimiento antirreflectante (3) comprende, partiendo desde el sustrato (1) de vidrio: una capa (5) de índice medio que comprende oxinitruro de silicio y que tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 1,65 hasta 2,0 a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda,
10 una capa (7) de índice alto, que contacta con la capa de índice medio y que tiene un grosor de desde 5 hasta 50 nm y que tiene un índice de refracción de al menos aproximadamente 2,0 a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, y una capa (9) de índice bajo, que contacta con la capa de índice alto y que tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 1,4 hasta 1,6 a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda,
15 en donde la capa (5) de índice medio tiene tensión residual de compresión tras el tratamiento térmico, y en donde la capa (7) de índice alto comprende un óxido de titanio y la capa (9) de índice bajo comprende óxido de silicio.

2. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde la capa (7) de índice alto tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 2,3 hasta 2,5 a 550 nm.

3. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde la capa (9) de índice bajo tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 1,45 hasta 1,55 a 550 nm.

4. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde la capa (5) de índice medio comprende oxinitruro de silicio y tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 1,7 hasta 1,8 a 550 nm.

5. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde la capa (7) de índice alto comprende un óxido de titanio, y tiene un grosor de desde aproximadamente 12 hasta 22 nm.

6. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde la capa (5) de índice medio que comprende oxinitruro de silicio tiene un grosor de desde aproximadamente 94 hasta 115 nm.

7. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde la capa (9) de índice bajo comprende un óxido de silicio, y tiene un grosor de desde aproximadamente 89 hasta 109 nm.

8. El artículo recubierto de la reivindicación 1, que comprende, además, un segundo recubrimiento antirreflectante (3) soportado por una segunda superficie principal de un sustrato (1) de vidrio, tratándose el sustrato de vidrio térmicamente junto con el segundo recubrimiento antirreflectante.

9. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde el sustrato (1) de vidrio es un sustrato de vidrio de bajo contenido en hierro y en donde el artículo recubierto tiene, preferiblemente, una transmisión visible de al menos aproximadamente 95 %.

10. Un artículo recubierto termotratable, que comprende: un recubrimiento antirreflectante (3) soportado por una superficie principal de un sustrato (1) de vidrio, en donde el recubrimiento antirreflectante (3) comprende, partiendo desde el sustrato (1) de vidrio:

una capa (5) de índice medio que incluye silicio, que tiene un índice de refracción de 1,8 o inferior a 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, y 2,0 o inferior a 380 nm, una capa (7) de índice alto, que contacta con la capa de índice medio y que tiene un índice de refracción mayor que el de la capa (5) de índice medio a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, en donde la capa (7) de índice alto tiene un grosor no mayor de 20 nm, y una capa (9) de índice bajo, que contacta con la capa de índice alto y que tiene índice de refracción menor que el de la capa (5) de índice medio a 380 nm, 550 nm y 780 nm de longitudes de onda, en donde la capa (5) de índice medio y la capa (9) de índice bajo tienen tensión residual de compresión, la capa (7) de índice alto tiene tensión residual de tracción, y el recubrimiento antirreflectante (3) tiene una tensión residual de compresión neta.

11. Un método para fabricar un artículo recubierto con un recubrimiento antirreflectante (3) de tres capas, comprendiendo el método:

- 5 disponer una capa (5) de índice medio que incluya silicio, directa o indirectamente, sobre un sustrato (1) de vidrio;
- 5 disponer una capa (7) de índice alto sobre, y contactando con, la capa (5) de índice medio;
- 5 disponer una capa (9) de índice bajo sobre, y contactando con, la capa (7) de índice alto; y tratar térmicamente el sustrato (1) de vidrio con el recubrimiento antirreflectante (3) sobre él, y en donde el artículo recubierto tenga una tensión residual de compresión neta, en donde
- 10 la capa (5) de índice medio comprende oxinitruro de silicio y tiene un índice de refracción desde aproximadamente 1,8 hasta 2,0 a 380 nm, desde aproximadamente 1,7 hasta 1,8 a 550 nm, y desde aproximadamente 1,65 hasta 1,8 a 780 nm;
- 10 la capa (7) de índice alto comprende un óxido de titanio y tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 2,7 hasta 2,9 a 380 nm, desde aproximadamente 2,3 hasta 2,5 a 550 nm, y desde aproximadamente 2,2 hasta 2,4 a 780 nm; y
- 15 la capa (9) de índice bajo comprende un óxido de silicio, y tiene un índice de refracción de desde aproximadamente 1,45 hasta 1,55 a 380 nm, 550 nm y 780 nm, y en donde la capa (7) de índice alto tiene un grosor inferior a aproximadamente 25 nm.

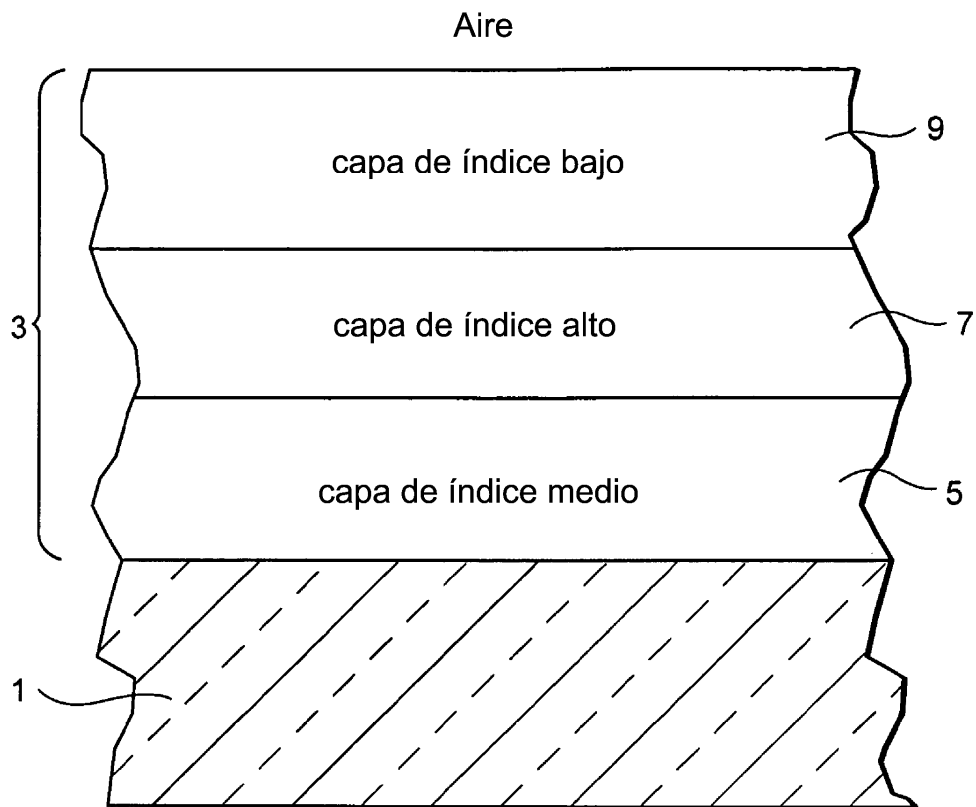


Fig. 1

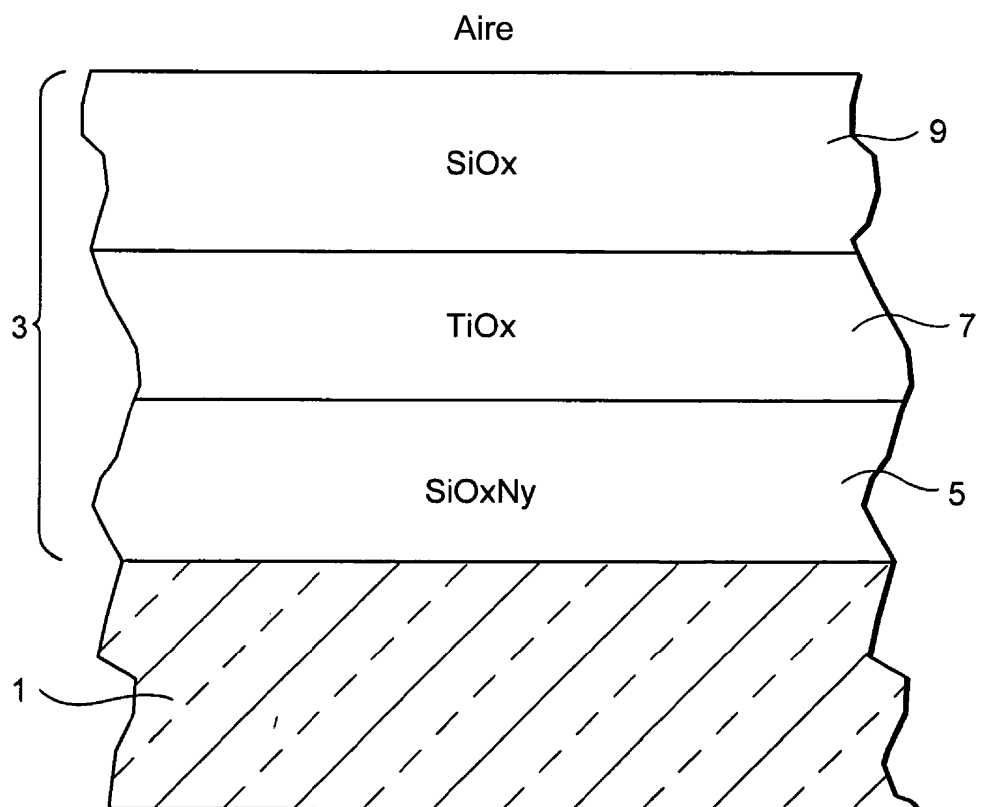


Fig. 2

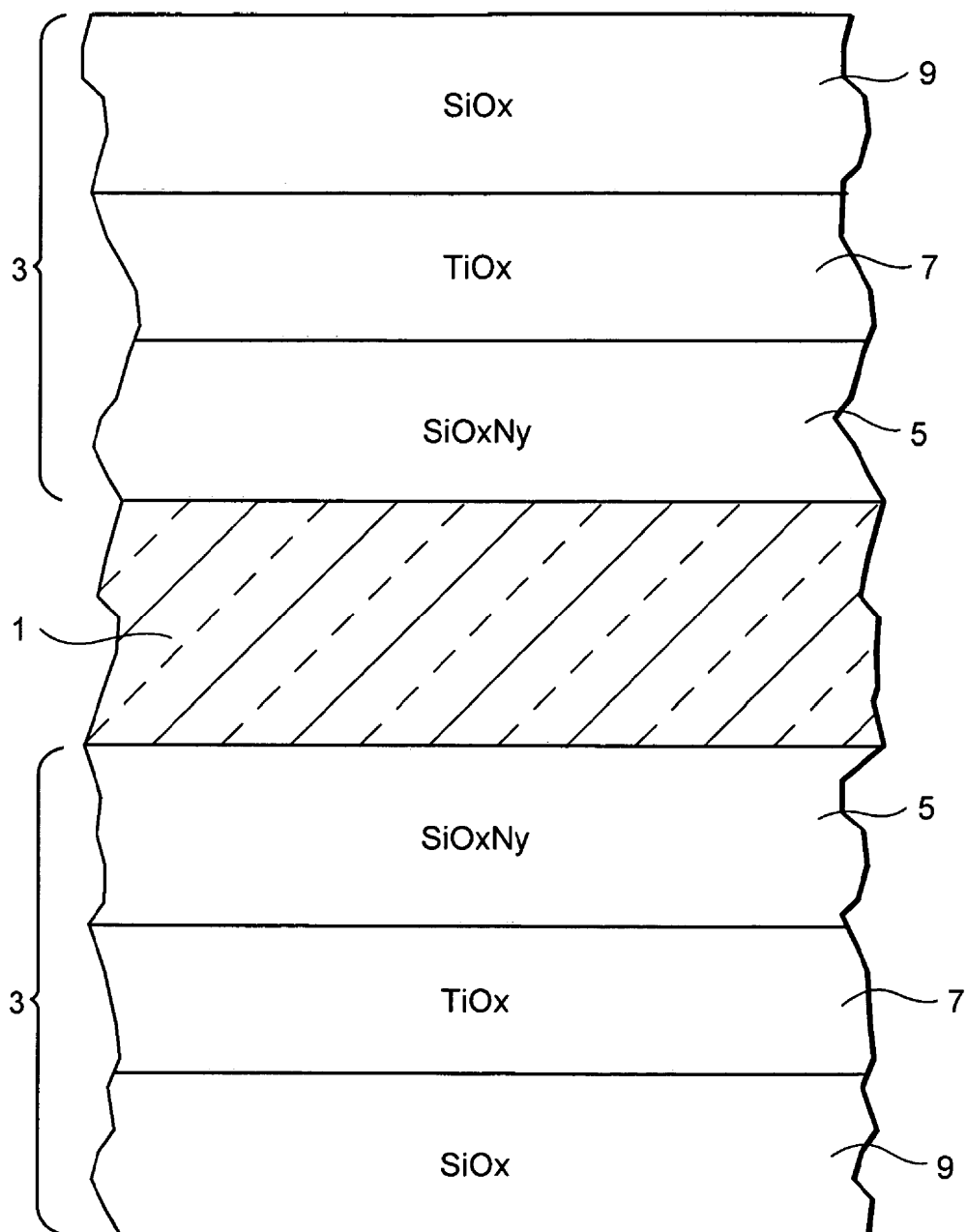


Fig. 3

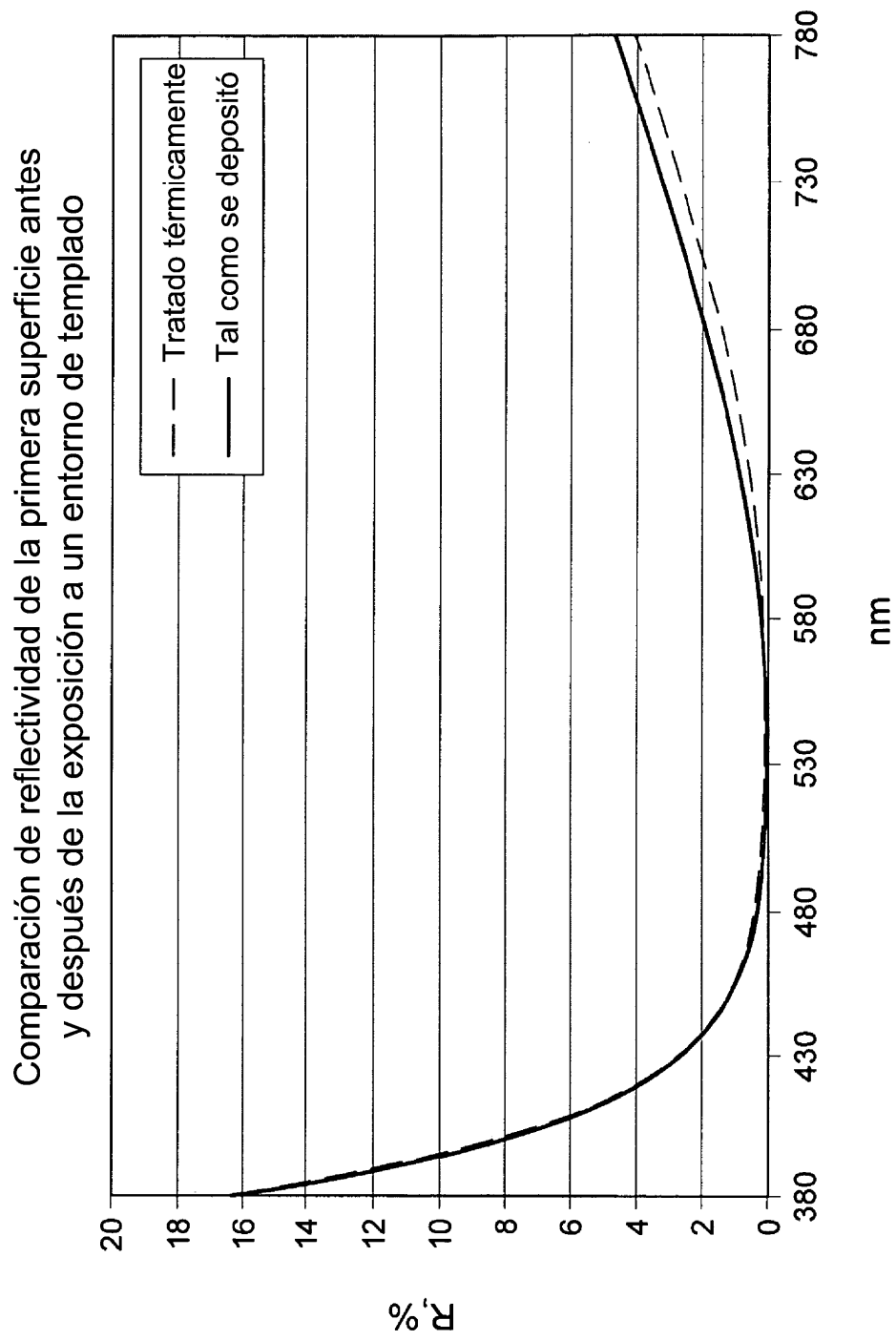


Fig. 4

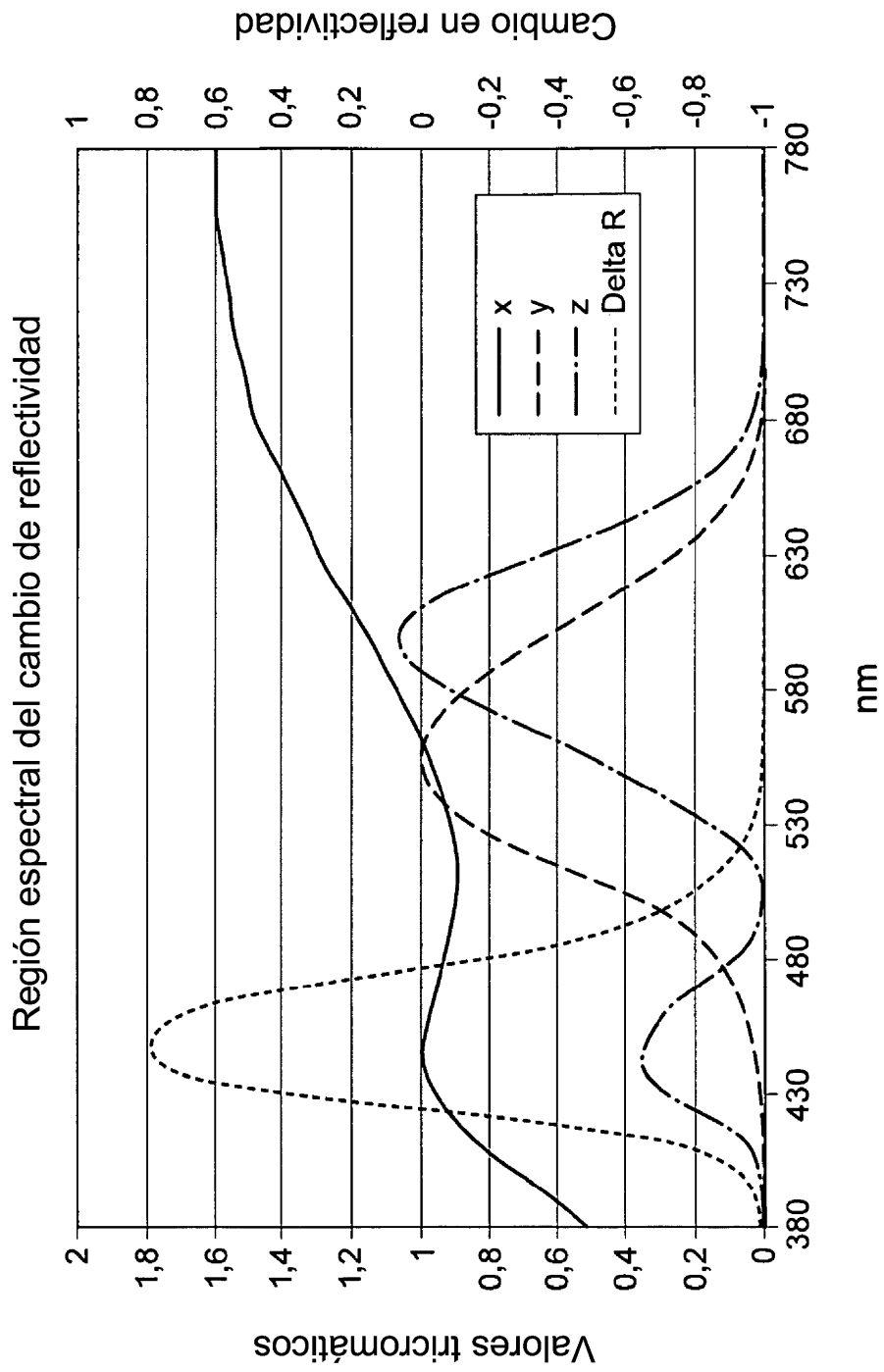


Fig. 5

	% de transmitancia				% de lado de vidrio reflectante				% de lado de película reflectante			
	T%	L*	a*	b*	Y%	L*	a*	b*	Y%	L*	a*	b*
N.º de identificación de muestra												
P-BA-OP-P-AC	93,6	97,5	-1,1	0,9	4,8	26,2	1,4	-3,4	4,7	25,8	1,0	-3,5
P-BA-OP-C-AC	93,5	97,4	-1,1	0,8	4,8	26,2	1,5	-2,9	4,7	25,8	1,2	-3,0
P-BA-OP-V-AC	93,6	97,5	-1,1	0,9	4,8	26,2	1,7	-3,3	4,7	25,8	1,3	-3,3
Promedio	93,6	97,5	-1,1	0,9	4,8	26,2	1,6	-3,2	4,7	25,8	1,2	-3,3

Fig. 6

	% de transmitancia				% de lado de vidrio reflectante				% de lado de película reflectante			
	T%	L*	a*	b*	Y%	L*	a*	b*	Y%	L*	a*	b*
N.º de identificación de muestra												
P-BA-OP-P-HT	94,1	97,7	-1,2	0,7	4,6	25,5	2,7	-3,2	4,5	25,2	2,4	-3,3
P-BA-OP-C-HT	94,0	97,6	-1,2	0,5	4,6	25,4	2,5	-1,9	4,7	25,9	2,7	-1,9
P-BA-OP-V-HT	93,7	97,5	-1,3	0,6	4,6	25,7	3,1	-2,5	4,5	25,4	2,8	-2,6
Promedio	93,9	97,6	-1,2	0,6	4,6	25,5	2,8	-2,5	4,6	25,5	2,6	-2,6

Fig. 7

Ejemplo	SiOxNy (nm)	TiOx (nm)	SiOx (nm)	Tensión residual tal como se depositó		Tratado térmicamente a 650 °C durante 10 min	
				σ_x , MPa	σ_y , MPa	σ_x , MPa	σ_y , MPa
(a) Apilamiento de 3 capas con TiOx delgado	72	19	95	-296,0	-263,5	-170,5	-155,2
(b) Apilamiento de 3 capas comparativo con grosor de TiOx convencional	75	100	78	-146,6	-138,8	169,6	170,0
(c) Apilamiento de 3 capas comparativo con grosor de TiOx convencional; TiOx depositado con potencia inferior	72	102	92	-197,7	-181,4	91,2	111,3
(i) Tensión en capa única de SiOxNy	71,4	n/a	n/a	-442	-413,7	-232,2	-221,9
(ii) Tensión en capa única de SiOx	n/a	n/a	86,4	-170	-173,4	-232,2	-116,9

Fig. 8

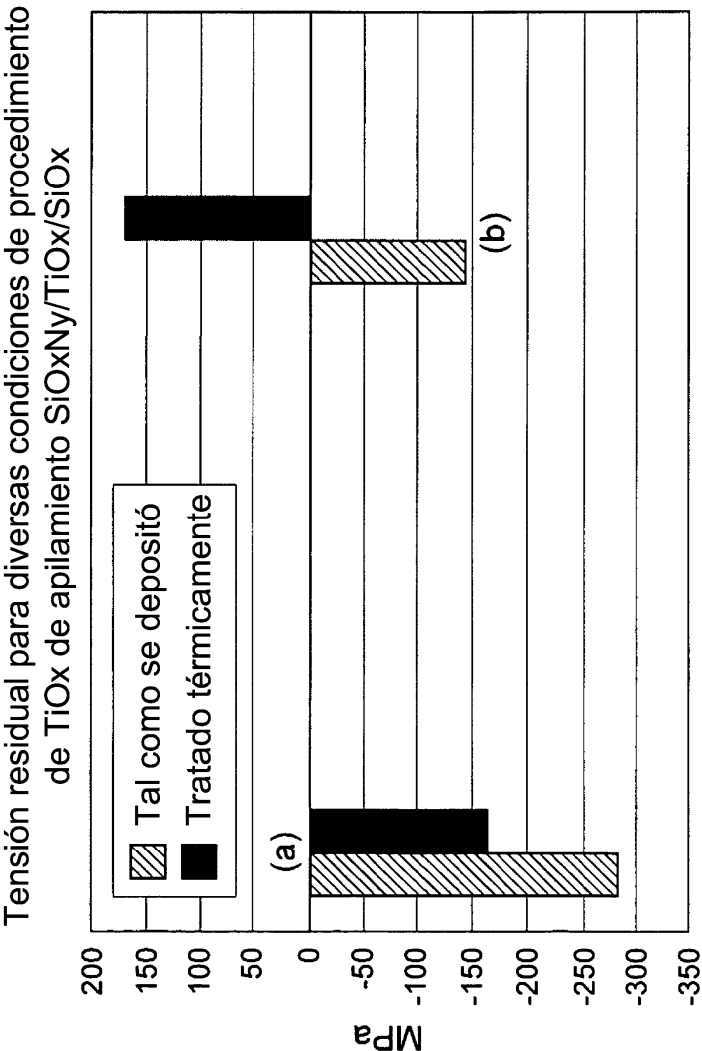


Fig. 9

Apilamiento de capas	Intervalo de grosor físico (nm)	Intervalo de índice a 380 nm de longitud de onda	Intervalo de índice a 550 nm de longitud de onda	Intervalo de índice a 780 nm de longitud de onda
Vidrio				
SiOxNy	94-115	1,8-2,0	1,7-1,8	1,65-1,8
TiOx	12-22	2,7-2,9	2,3-2,5	2,2-2,4
SiOx	89-109	1,48-1,52	1,48-1,52	1,46-1,5
Aire				

Fig. 11

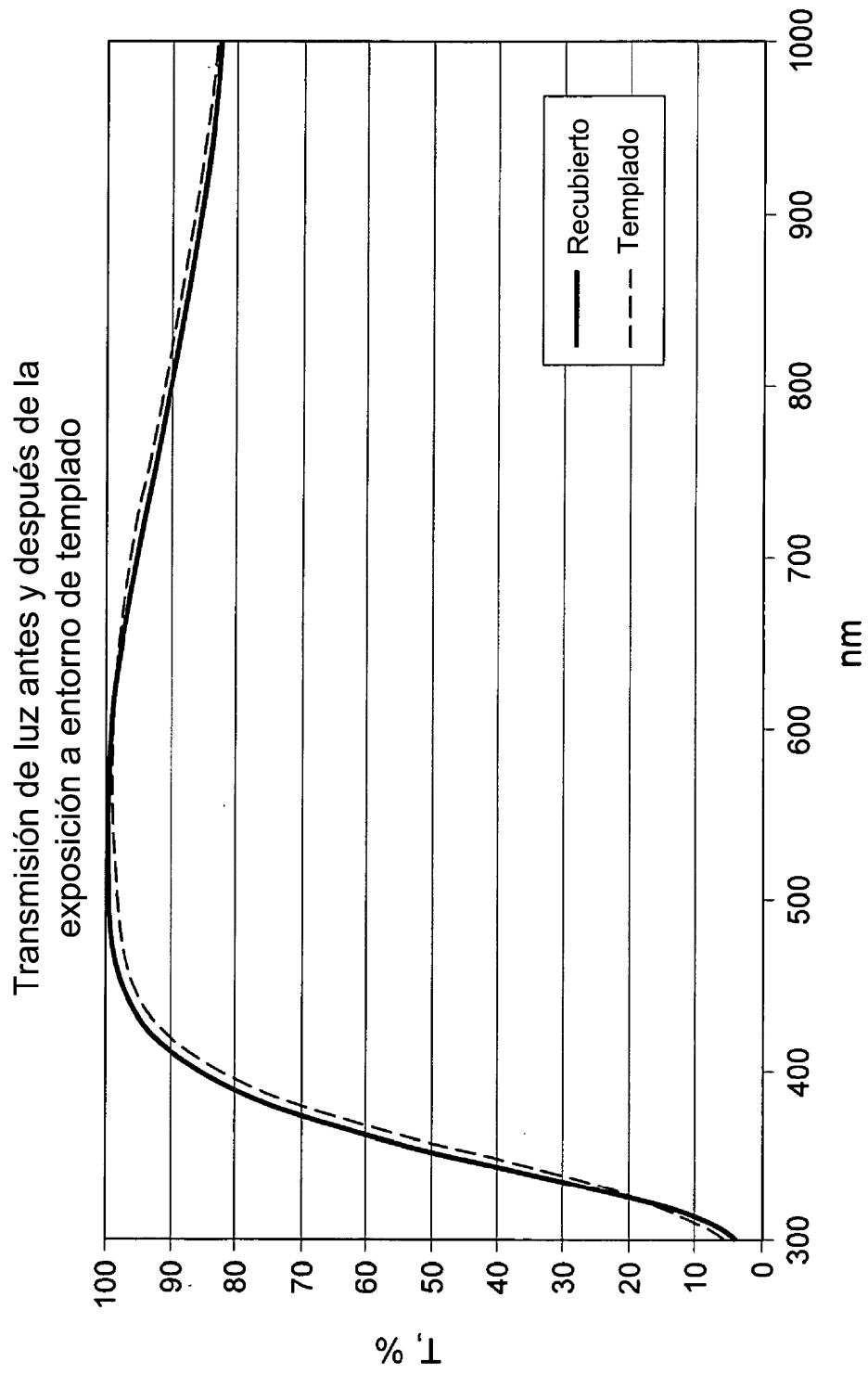


Fig. 10