



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 778 461

51 Int. Cl.:

**E06B 9/24** (2006.01) **C03C 17/36** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 14.11.2014 PCT/FR2014/052915

(87) Fecha y número de publicación internacional: 21.05.2015 WO15071610

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 14.11.2014 E 14809932 (8)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 08.01.2020 EP 3068741

Título: Acristalamiento que comprende un sustrato recubierto con un apilamiento que comprende una capa funcional a base de plata y una subcapa de bloqueo gruesa de Tiox

(30) Prioridad:

15.11.2013 FR 1361189

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 10.08.2020

(73) Titular/es:

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%) Tour Saint-Gobain, 12 place de l'Iris 92400 Courbevoie, FR

(72) Inventor/es:

**BROSSARD, SOPHIE** 

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

#### **DESCRIPCIÓN**

Acristalamiento que comprende un sustrato recubierto con un apilamiento que comprende una capa funcional a base de plata y una subcapa de bloqueo gruesa de Tiox

La invención se refiere a un acristalamiento que comprende un sustrato transparente recubierto con un apilamiento de capas delgadas que comprende al menos una capa metálica funcional a base de plata.

Las capas metálicas funcionales a base de plata (o capas de plata) tienen propiedades ventajosas de conducción eléctrica y de reflexión de la radiación infrarroja (IR), de ahí su uso en acristalamientos denominados de "control solar" dirigidos a reducir la cantidad de energía solar que entra y/o en acristalamientos denominados de "baja emisividad" dirigidos a reducir la cantidad de energía disipada hacia el exterior de un edificio o de un vehículo.

- Estas capas de plata se depositan entre recubrimientos antirreflejantes que generalmente comprenden varias capas dieléctricas que hacen posible ajustar las propiedades ópticas del apilamiento. Además, estas capas dieléctricas hacen posible proteger la capa de plata de ataques químicos o mecánicos. La solicitud de patente europea EP 0 219 273 A2 describe un acristalamiento que comprende un sustrato de vidrio recubierto con siguiente apilamiento:
  - una red a base de material conductor,
- 15 una capa de óxido de zinc,
  - una capa de dióxido de titanio,
  - una capa metálica,
  - una capa sacrificial preferentemente de titanio,
  - una capa de dióxido de titanio, y
- 20 una capa de óxido de zinc,
  - una capa superior que comprende una lámina plástica y una lámina de vidrio.

Las propiedades ópticas y eléctricas de los acristalamientos dependen directamente de la calidad de las capas de plata, tal como su estado cristalino y su homogeneidad, así como de su entorno, tal como la naturaleza y la rugosidad de la superficie de las interfaces por encima y por debajo de la capa de plata.

- Para mejorar la calidad de las capas metálicas funcionales a base de plata es conocida la utilización de capas de bloqueo cuya función es proteger estas capas de una posible degradación relacionada con la deposición de un recubrimiento antirreflejante o relacionada con un tratamiento térmico. Se han propuesto numerosas posibilidades que varían en particular en la naturaleza, el número y la posición de dichas capas de bloqueo.
- Por ejemplo, es posible utilizar una capa de bloqueo o un recubrimiento de bloqueo compuesto por diversas capas de bloqueo. Estas capas o recubrimientos de bloqueo pueden ubicarse únicamente por encima, únicamente por debajo o a la vez encima y debajo de la capa funcional.

La elección de la naturaleza y del espesor de las capas de bloqueo es función de los materiales que conforman la capa funcional, de los materiales que conforman los recubrimientos antirreflejantes ubicados en contacto con la capa funcional, de los posibles tratamientos térmicos y de las propiedades deseadas.

La complejidad de los apilamientos, así como la diversidad de los tratamientos y propiedades deseadas hacen necesario adaptar las características de la capa de bloqueo a cada configuración.

Entre las capas de bloqueo utilizadas de forma tradicional se pueden mencionar las capas de bloqueo a base de un metal elegido entre niobio Nb, tantalio Ta, titanio Ti, cromo Cr o níquel Ni, o a base de una aleación obtenida a partir de al menos dos de estos metales, en particular de una aleación de níquel y cromo (Ni/Cr).

Las capas de bloqueo a base de una aleación de níquel y cromo hacen posible reducir la turbiedad y mejorar las propiedades mecánicas después del tratamiento térmico de tipo temple. Sin embargo, la presencia de estas capas daña la emisividad, la absorción del apilamiento y la conductividad, favoreciendo principalmente la difusión de los electrones. Estas capas también atenúan el efecto benéfico relacionado con la presencia de una capa de estabilización destinada a favorecer la cristalización de la plata, tal como una capa de óxido de zinc, cuando estas capas de bloqueo están intercaladas entre la capa de estabilización y la capa de plata.

La invención se refiere muy particularmente a un acristalamiento que tiene que someterse a un tratamiento térmico de alta temperatura, tal como un recocido, un abombamiento y/o un temple. De hecho, los tratamientos térmicos de alta temperatura pueden provocar modificaciones dentro de la capa de plata y principalmente generar defectos. Algunos de estos defectos se presentan en forma de orificio o de domo.

- Los defectos de tipo "orificio" corresponden a la aparición de regiones desprovistas de plata que presentan una forma circular o dendrítica, es decir a una deshumectación parcial de la capa de plata. Después del tratamiento térmico, la capa de plata es una capa de plata que comprende orificios de forma circular o dendrítica que corresponden a las regiones sin plata. La capa de plata observada con un microscopio aparece plana. El espesor de esta capa, tomado en las regiones con plata, varía poco.
- Los defectos de tipo "domo" corresponden a la presencia de granos de plata "gruesos" que generan variaciones en el espesor dentro de la capa de plata, es decir regiones engrosadas y regiones adelgazadas. La variación de espesor puede ser puntual, es decir observada únicamente a nivel de dichos granos "gruesos". La capa de plata puede tener entonces un espesor homogéneo excepto a nivel de los granos "gruesos". La variación de espesor puede ser más extensa como resultado de una reordenación de la capa de plata alrededor de dichos granos "gruesos". Estos defectos de tipo "domo" no corresponden a un estado intermedio de defectos de tipo "orificio".
  - La Figura 1.a es una imagen transversal tomada con un microscopio de transmisión de un defecto de tipo orificio. La Figura 1b es una imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido que ubica, por la línea blanca, la sección de la figura 1a.
  - La Figura 2 es una imagen transversal tomada con un microscopio de transmisión de un defecto de tipo domo.
- 20 En estas imágenes, se distinguen el sustrato 1 de vidrio, el recubrimiento 2 antirreflejante que comprende varias capas dieléctricas situado debajo de la capa de plata, la capa 3 de plata, el recubrimiento 4 antirreflejante situado por encima de la capa de plata y una capa 5 protectora.
  - Estas imágenes muestran claramente la diferencia entre los defectos de tipo orificio y de tipo domo.

- La presencia de defectos genera fenómenos de difusión de la luz que se traducen visualmente por la aparición de un halo luminoso conocido como "turbiedad", generalmente visible bajo luz intensa. La turbiedad ("haze") corresponde a la cantidad de la luz transmitida que se difunde en ángulos mayores que 2,5°.
  - La presencia de estos defectos también parece generar una reducción en la conductividad y en la resistencia mecánica y la aparición de puntos de corrosión. Estos puntos de corrosión a menudo son visibles incluso con luz normal.
- Las razones y mecanismos para la formación de estos defectos todavía no se comprenden bien. La aparición de defectos de tipo orificio o domo parece ser muy dependiente de la naturaleza de las capas dieléctricas que constituyen los recubrimientos antirreflejantes situados por encima y por debajo de la capa de plata. La presencia de ciertos materiales dieléctricos en el apilamiento, en particular ciertos óxidos, incrementa la formación de ciertos defectos (orificio o domo).
  - La Solicitante ha descubierto que la presencia de una capa dieléctrica a base de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), de óxido de niobio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) o de óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) en recubrimientos antirreflejantes favorece la formación de defectos de tipo orificio durante un tratamiento térmico de alta temperatura. De hecho, estos materiales son materiales ópticamente interesantes, principalmente el dióxido de titanio debido a su alto índice de refracción. Se conoce, por ejemplo de las solicitudes EP 678 484 y EP 2 406 197, que una o varias capas dieléctricas de alto índice de refracción, dispuestas entre el sustrato y la capa funcional metálica pueden hacer posible que la capa metálica funcional sea antirreflejante. Una solución dirigida a no utilizar este tipo de material con índice alto en recubrimientos antirreflejantes no es satisfactoria.
- 40 La Solicitante ha descubierto que la presencia de una capa dieléctrica a base de óxido de estaño y de zinc (SnZnO) en recubrimientos antirreflejantes favorece la formación de defectos de tipo domo.
  - Finalmente, la Solicitante ha descubierto que la presencia de una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio opcionalmente dopado con aluminio genera mucho menos defectos de tipo orificio o de tipo domo.
- La solicitud WO 2007/054656 divulga un acristalamiento que comprende un sustrato transparente recubierto con un apilamiento de capas delgadas que comprende una capa metálica funcional a base de plata y una capa de bloqueo a base de óxido de titanio. La capa de bloqueo presenta un espesor comprendido preferentemente entre 0,5 y 2 nm. Los recubrimientos antirreflejantes están constituidos por capas dieléctricas a base de nitruro de silicio y óxido de zinc. Estas capas dieléctricas no tienen tendencia a formar defectos de tipo orificio o domo en la capa funcional a base de plata después de un tratamiento térmico.
- 50 El objetivo de la invención es poner a punto un acristalamiento que comprende un sustrato recubierto con un apilamiento

que comprende al menos una capa funcional a base de plata y al menos un recubrimiento antirreflejante que comprende una capa dieléctrica capaz de generar defectos de tipo orificio en la capa funcional a base de plata. El acristalamiento debe poder someterse a tratamientos térmicos de alta temperatura de tipo abombamiento, temple o recocido mientras mantiene su calidad óptica, su resistencia mecánica y su resistencia a la corrosión, a pesar de la presencia de la capa capaz de generar orificios. Estas propiedades ventajosas también deben obtenerse sin modificar las demás propiedades esperadas para los apilamientos que comprenden una capa de plata, por ejemplo sin modificar significativamente la absorción, la emisividad y la resistividad.

La invención tiene como objetivo un acristalamiento que comprende un sustrato transparente recubierto con un apilamiento de capas delgadas, que comprende al menos una capa metálica funcional a base de plata y al menos dos recubrimientos antirreflejantes, comprendiendo cada recubrimiento antirreflejante al menos una capa dieléctrica, de modo que cada capa metálica funcional esté dispuesta entre dos recubrimientos antirreflejantes, caracterizado por que el apilamiento comprende:

- al menos un recubrimiento antirreflejante que comprende una capa dieléctrica capaz de generar defectos de tipo orificio, elegida entre las capas a base de óxido de titanio, óxido de niobio y de óxido de estaño y que presenta un espesor superior a 5 nm, estando situado el revestimiento antirreflejante por debajo de una capa funcional metálica a base de plata, y
- al menos una capa de bloqueo a base de óxido de titanio que presenta un espesor mayor que 1 nm e inferior a 4,5 nm, estando situada la capa de bloqueo entre el recubrimiento antirreflejante que comprende una capa dieléctrica capaz de generar defectos de tipo orificio y una capa metálica funcional a base de plata e inmediatamente en contacto con la capa metálica funcional a base de plata.

El uso de una capa de bloqueo, de preferencia una capa de bloqueo gruesa, a base de óxido de titanio en contacto con la capa metálica funcional a base de plata hace posible evitar significativamente la deshumectación y la aparición de defectos de tipo orificio dendrítico en la capa de plata cuando el sustrato recubierto con el apilamiento se somete a un tratamiento térmico de tipo temple.

La solución de la invención conviene muy particularmente en el caso de un acristalamiento cuyo recubrimiento antirreflejante comprende una capa dieléctrica capaz de generar defectos de tipo orificio está situado debajo de una capa metálica funcional a base de plata.

La invención también permite obtener características superiores, en particular una reducción de la turbiedad, de la absorción en la región visible y de la emisividad, así como una reducción en la aparición de rayaduras después de un tratamiento térmico. Estos resultados ventajosos se observan en particular por comparación con los obtenidos con apilamientos que comprenden una capa de bloqueo de naturaleza diferente, por ejemplo a base de una aleación de NiCr, o con apilamientos que no comprenden una capa de bloqueo.

A menos que se indique lo contrario, los espesores mencionados en el presente documento son espesores físicos. Por capa delgada se entiende una capa que presenta un espesor de entre 0,1 nm y 100 micras.

35 Según la invención, un sustrato transparente recubierto con un apilamiento de capas delgadas significa que el apilamiento se ha depositado sobre el sustrato por pulverización catódica.

Según la invención, la capa metálica funcional a base de plata se pone directamente en contacto con una capa de bloqueo. Una subcapa de bloqueo corresponde a una capa de bloqueo colocada debajo de una capa funcional, posición definida con respecto al sustrato. Una capa de bloqueo colocada sobre la capa funcional del lado opuesto del sustrato se conoce como sobrecapa de bloqueo.

Las capas dieléctricas capaces de generar defectos de tipo orificio pueden identificarse mediante un análisis por microscopía óptica o por microscopía electrónica de barrido. Para esto, se deposita una capa dieléctrica sobre un sustrato en contacto con o cerca de una capa de plata. El conjunto se somete a un tratamiento térmico. La observación de las imágenes hace posible identificar si se generan defectos. Llegado el caso, si estos defectos son de tipo orificio o de tipo

Las capas dieléctricas elegidas entre las capas a base de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), de óxido de niobio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y de óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) son capaces de generar defectos de tipo orificio.

Una capa a base de óxido de titanio (TiO2) comprende al menos 95,0%, de preferencia al menos 96,5% y mejor aún al menos 98,0% en peso de óxido de titanio.

Una capa a base de óxido de niobio (Nb₂O₅) comprende al menos 95,0%, de preferencia al menos 96,5% y mejor aún al 50

4

20

15

5

10

25

30

40

menos 98,0% en peso de óxido de niobio.

5

35

45

50

Una capa a base de óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) comprende al menos 95,0%, de preferencia al menos 96,5% y mejor aún al menos 98,0% en peso de óxido de estaño.

La capa dieléctrica capaz de generar defectos de tipo orificio no se fusiona con la capa de bloqueo, es decir que la capa dieléctrica capaz de generar defectos de tipo orificio y la capa de bloqueo son dos capas diferentes. Cuando la capa capaz de generar defectos de tipo orificio es una capa de TiO<sub>2</sub>, esta capa está separada de la capa de bloqueo por al menos una capa de naturaleza diferente.

Las capas dieléctricas capaces de generar defectos de tipo orificio muestran un espesor mayor que 5 nm, de preferencia comprendido entre 8 y 20 nm.

La solución propuesta según la invención es adecuada cuando la capa dieléctrica capaz de generar orificios se encuentra lo suficientemente cerca de la capa funcional a base de plata para inducir dichos defectos. En efecto, en el caso de un apilamiento complejo que comprende recubrimientos antirreflejantes con un cierto número de capas dieléctricas, cuando la capa capaz de generar defectos de tipo orificio está separada de la capa funcional a base de plata por un gran espesor de una o varias capas que no son capaces de generar defectos o capaces de generar defectos de tipo domo, la capacidad para generar defectos de tipo orificio se reduce e incluso se anula.

La capa dieléctrica capaz de generar defectos de tipo orificio del recubrimiento antirreflejante está separada de la capa funcional por una o varias capas, el espesor de todas las capas interpuestas entre la capa capaz de generar defectos de tipo orificio y la capa funcional es como máximo de 20 nm, de preferencia como máximo de 15 nm.

Según un modo de realización ventajoso, el recubrimiento antirreflejante ubicado por debajo de la capa metálica funcional a base de plata comprende al menos una capa dieléctrica con función estabilizante inmediatamente en contacto con la capa de bloqueo. Esta capa dieléctrica de función estabilizante puede ser a base de óxido cristalizado, en particular a base de óxido de zinc, opcionalmente dopado mediante al menos un elemento diferente, tal como aluminio. La presencia de esta capa estabilizante, en particular ubicada por debajo de la capa de plata, contribuye en gran medida a las buenas características en cuanto a conductividad y de resistencia mecánica.

Contra cualquier expectativa, se observa un efecto sinérgico en la reducción de los valores de turbiedad obtenidos después del tratamiento térmico, relacionado con la presencia conjunta, según esta secuencia, de la capa estabilizante y de la capa de bloqueo. La presencia de una capa estabilizante ubicada por debajo de la capa de plata es un factor esencial para reducir la turbiedad. Por lo tanto, no es absolutamente previsible que una capa de bloqueo gruesa depositada entre la capa estabilizante y la capa funcional resulte en una reducción de la turbiedad. Por el contrario, debería esperarse que la presencia de dicha capa atenúe, incluso anule, la acción de la capa estabilizante.

La capa dieléctrica capaz de generar defectos de tipo orificio del recubrimiento antirreflejante está por lo tanto separada generalmente de la capa funcional por al menos la capa de bloqueo y la capa estabilizante del recubrimiento antirreflejante.

La capa dieléctrica capaz de generar defectos de tipo orificio del recubrimiento antirreflejante está separada de la capa funcional por una o varias capas, el espesor de todas las capas interpuestas entre la capa capaz de generar defectos de tipo orificio y la capa funcional sea de al menos 6 nm. de preferencia al menos 7,5 nm.

Un acristalamiento según la invención presenta una menor absorción, antes y después de un tratamiento térmico de tipo temple, que la de un acristalamiento que comprende un sustrato recubierto con un apilamiento con una subcapa de bloqueo de tipo NiCr.

Después del tratamiento térmico, los acristalamientos según la invención muestran una reducción significativa en su emisividad. Los valores de emisividad son menores que los de un acristalamiento que comprende un sustrato recubierto con un apilamiento con una subcapa de bloqueo a base de NiCr. De forma más sorprendente, los valores de emisividad también son menores que los de un acristalamiento que comprende un sustrato recubierto con una apilamiento sin una subcapa de bloqueo.

Las pruebas han mostrado que la mejora en términos de turbiedad aportada por el uso de una capa de bloqueo aumenta con el espesor de la capa de bloqueo. Estas pruebas han consistido en evaluar la turbiedad en función del espesor de la capa de óxido de titanio después del tratamiento térmico en condiciones que simulan las de un temple. Los valores de la turbiedad se reducen cuando aumenta el espesor de la capa de bloqueo. Sin embargo, el óxido de titanio de preferencia está ligeramente suboxidado y por lo tanto es absorbente. En consecuencia, se debe encontrar un compromiso entre la reducción de la turbiedad y el incremento en la absorción y en la resistividad, por ejemplo eligiendo un espesor adecuado. La capa de bloqueo a base de óxido de titanio presenta un espesor mayor que 2,5 nm, de preferencia comprendido entre 2,5 y 4,5 nm.

La capa de bloqueo puede estar completamente oxidada en forma de  $TiO_2$  o parcialmente suboxidada. Cuando está parcialmente suboxidada, por lo tanto, no se deposita en la forma estequiométrica sino en una forma subestequiométrica de tipo  $TiO_x$ , donde x es un número diferente de la estequiometría del óxido de titanio  $TiO_2$ , es decir diferente de 2 y de preferencia menor que 2, en particular comprendido entre 0,75 veces y 0,99 veces la estequiometría normal del óxido. En particular,  $TiO_x$  puede ser tal como 1,5 < x < 1,98 o 1,5 < x < 1,7, incluso 1,7 < x < 1,95.

La capa de bloqueo se deposita a partir de una diana cerámica de TiO<sub>x</sub> con x comprendido entre 1,5 y 2, de preferencia en una atmósfera no oxidante (es decir, sin la introducción deliberada de oxígeno) constituida de preferencia por gas(es) noble(s) (He, Ne, Xe, Ar, Kr). Esto hace posible evitar problemas de corrosión y de contaminación de la capa de plata.

En toda la descripción, el sustrato según la invención se considera colocado de forma horizontal. El apilamiento de capas delgadas se deposita por encima del sustrato. El significado de las expresiones "por encima" y "por debajo" e "inferior" y "superior" debe considerarse con respecto de esta orientación. Si no se estipula específicamente, las expresiones "por encima" y "por debajo" no significan necesariamente que dos capas y/o recubrimientos están dispuestos en contacto entre sí. Cuando se específica que una capa se deposita "en contacto" con otra capa o con un recubrimiento, esto significa que no puede haber una (o varias) capa(s) intercalada(s) entre estas dos capas (o capa y recubrimiento).

15 Según un modo de realización ventajoso, el apilamiento puede comprender:

5

20

25

30

- un recubrimiento antirreflejante que comprende al menos dos capas dieléctricas, de las que una capa dieléctrica a base de óxido de titanio y una capa dieléctrica diferente de una capa a base de óxido de titanio que separa la capa dieléctrica a base de óxido de titanio de una capa funcional metálica a base de plata,
- una capa de bloqueo a base de óxido de titanio que presenta un espesor de al menos 2 nm, de preferencia de al menos 2,5 nm,
- una capa metálica funcional a base de plata ubicada inmediatamente en contacto con la capa de bloqueo a base de óxido de titanio.

Según este modo de realización, el apilamiento puede comprender:

- un recubrimiento antirreflejante ubicado por debajo de la capa metálica funcional a base de plata que comprende al menos una capa dieléctrica a base de óxido de titanio y una capa dieléctrica con función estabilizante a base de óxido de zinc que separa la capa dieléctrica a base de óxido de titanio de la capa funcional metálica a base de plata,
- una capa de bloqueo a base de óxido de titanio que presenta un espesor de al menos 2 nm, ubicada inmediatamente en contacto con la capa dieléctrica con función estabilizante a base de óxido de zinc.
- una capa metálica funcional a base de plata ubicada inmediatamente en contacto con la capa de bloqueo a base de óxido de titanio.
- opcionalmente, una sobrecapa de bloqueo,
- un recubrimiento antirreflejante ubicado por encima de la capa metálica funcional a base de plata,
- opcionalmente, una capa superior de protección.

El espesor de las capas funcionales a base de plata está comprendido, por orden creciente de preferencia, de 5 a 20 nm o de 8 a 15 nm.

La capa metálica funcional a base de plata comprende al menos 95,0%, de preferencia al menos 96,5% y mejor aún al menos 98,0% en peso de plata, con respecto al peso de la capa funcional. De preferencia, la capa metálica funcional a base de plata comprende menos de 1,0% en peso de metales diferentes de la plata, con respecto al peso de la capa metálica funcional a base de plata.

40 Las capas dieléctricas de los recubrimientos antirreflejantes pueden elegirse entre los óxidos o nitruros de uno o varios elementos elegidos entre el titanio, el silicio, el aluminio, el estaño y el zinc.

Los recubrimientos antirreflejantes pueden comprender capas dieléctricas con función de barrera y/o capas dieléctricas con función estabilizante.

Se entiende por capas dieléctricas con función de barrera, una capa de un material capaz de formar una barrera para la difusión del oxígeno y del agua a alta temperatura, que provienen de la atmósfera ambiental o del sustrato transparente, hacia la capa funcional. Las capas dieléctricas con función de barrera pueden ser a base de compuestos de silicio elegidos

entre los óxidos, tal como el SiO<sub>2</sub>, los nitruros de silicio Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y los oxinitruros SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, dopados opcionalmente utilizando al menos un elemento diferente, tal como el aluminio, a base de nitruros de aluminio AIN o a base de óxido de estaño y zinc.

Se entiende por capas dieléctricas con función estabilizante, una capa de un material capaz de estabilizar la interfaz entre la capa funcional y esta capa. Las capas dieléctricas con función estabilizante de preferencia son a base de óxido cristalizado, en particular a base de óxido de zinc, opcionalmente dopado utilizando al menos un elemento diferente, tal como el aluminio. La o las capas dieléctricas con función estabilizante de preferencia son capas de óxido de zinc.

La última capa de cada recubrimiento antirreflejante ubicada por debajo de una capa funcional es una capa dieléctrica con función estabilizante. En efecto, es ventajoso tener una capa con función estabilizante, por ejemplo a base de óxido de zinc, por debajo de una capa funcional, ya que facilite la adhesión y la cristalización de la capa funcional a base de plata y aumenta su calidad y su estabilidad a alta temperatura. También es ventajoso tener una capa con función estabilizante, por ejemplo a base de óxido de zinc, por encima de una capa funcional.

La o las capas dieléctricas con función estabilizante pueden encontrarse, por lo tanto, por encima y/o por debajo de al menos una capa funcional o de cada capa funcional, bien directamente en contacto con ella o bien separada por una capa de bloqueo. De preferencia, cada capa metálica funcional se encuentra por encima de un recubrimiento antirreflejante cuya capa superior es una capa dieléctrica con función estabilizante, de preferencia a base de óxido de zinc, y/o por debajo de un recubrimiento antirreflejante cuya capa inferior es una capa dieléctrica con función estabilizante, de preferencia a base de óxido de zinc.

Esta capa dieléctrica con función estabilizante puede tener un espesor de al menos 5 nm, principalmente un espesor comprendido entre 5 y 25 nm y mejor aún de 8 a 15 nm.

20 Un modo de realización particularmente ventajoso se refiere a un acristalamiento que comprende un sustrato recubierto con un apilamiento que comprende, comenzando a partir del sustrato transparente:

- un recubrimiento antirreflejante que comprende al menos una capa dieléctrica con función de barrera y al menos una capa dieléctrica con función estabilizante,
- una capa de bloqueo,
- 25 una capa funcional,

10

15

30

35

40

45

 un recubrimiento antirreflejante que comprende al menos una capa dieléctrica con función estabilizante y una capa dieléctrica con función de barrera.

El apilamiento puede comprender una capa superior de protección depositada como última capa del apilamiento, en particular para conferir propiedades anti-rayaduras. Estas capas superiores de protección no se consideran comprendidas en un recubrimiento antirreflejante. Estas capas superiores de protección están separadas de las capas funcionales al menos por un recubrimiento antirreflejante, cuyo espesor generalmente es mayor que 20 nm. Estas capas generalmente son ultradelgadas y en particular tienen un espesor comprendido entre 2 y 5 nm.

El sustrato puede ser de cualquier material capaz de soportar las altas temperaturas del tratamiento térmico. Los sustratos transparentes según la invención de preferencia son de un material mineral rígido, tal como de vidrio, en particular vidrio sílico-sodo-cálcico. El espesor del sustrato generalmente varía entre 0,5 mm y 19 mm. El espesor del sustrato de preferencia es menor que o igual a 6 mm, incluso a 4 mm.

El acristalamiento que comprende el sustrato recubierto con el apilamiento puede haber sido sometido a un tratamiento térmico de alta temperatura. Los tratamientos térmicos se eligen entre un recocido, por ejemplo un recocido instantáneo, tal como un recocido láser o por flameado, un temple y/o un abombamiento. La temperatura de tratamiento térmico es mayor que 300 °C, de preferencia mayor que 400 °C y mejor aún mayor que 500 °C.

El sustrato recubierto con el apilamiento puede ser un vidrio abombado y/o templado. El acristalamiento puede encontrarse en forma de acristalamiento monolítico, de acristalamiento laminado, de acristalamiento asimétrico o de acristalamiento múltiple, en particular un acristalamiento doble o acristalamiento triple.

El acristalamiento según la invención puede ser un acristalamiento laminado. En este caso, el sustrato comprende al menos dos sustratos rígidos de tipo vidrio ensamblados por al menos una hoja de polímero termoplástico, con el fin de presentar una estructura de tipo vidrio/apilamiento de capas delgadas/hoja(s)/vidrio. El polímero en particular puede ser a base de butiral de polivinilo PVB, vinilacetato de etileno EVA, tereftalato de polietileno PET o poli(cloruro de vinilo) PVC. En una estructura laminada, el sustrato recubierto con el apilamiento puede estar en contacto con la hoja de polímero.

La invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación del sustrato como se ha definido anteriormente.

Según este procedimiento, el apilamiento de capas delgadas se deposita sobre el sustrato por una técnica a vacío de tipo pulverización catódica, opcionalmente apoyada por campo magnético, y la capa de bloqueo se deposita a partir de una diana de cerámica, en una atmósfera no oxidante.

#### **Ejemplos**

5 Los apilamientos de capas delgadas definidos a continuación se depositaron sobre sustratos de vidrio sodo-cálcico claro con un espesor de 2 ó 4 mm.

Para estos ejemplos, las condiciones para la deposición de las capas depositadas por pulverización (pulverización denominada "catódica con magnetrón") se resumen en la siguiente tabla 1.

Las capas de óxido de titanio depositadas como capa dieléctrica del recubrimiento antirreflejante o como capa de bloqueo pueden estar total o parcialmente oxidadas. Para esto, se utiliza una diana cerámica de TiO<sub>x</sub> subestequiométrico y la deposición se lleva a cabo bien en una atmosfera oxidante para obtener una capa de TiO<sub>2</sub> completamente oxidada, o bien en una atmosfera inerte para obtener una capa subestequiométrica.

Para ciertos ejemplos, se hacen variar los espesores de las capas modificando la potencia de deposición.

Tabla 1	Dianas empleadas	Presión de deposición (mbares)	Gas	Índice a 550 nm				
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si:Al (92:8% en peso)	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	Ar 47% - N <sub>2</sub> 53%	2,00				
ZnO	Zn:Al (98:2% en peso)	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	Ar 91% - O <sub>2</sub> 9%	2,04				
NiCr	NiCr (80:20,% at.)	8 x 10 <sup>-3</sup>	Ar al 100%	-				
Ag	Ag	8 x 10 <sup>-3</sup>	Ar al 100%	-				
TiO <sub>x</sub>	TiO <sub>x</sub>	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	Ar al 100%	2,5 a 3,5				
TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>x</sub>	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	Ar 88% - O <sub>2</sub> 12%	2,32				
SnZnO	SnZn	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	Ar 43% - O <sub>2</sub> 57%	2,09				
At. = atómico								

Las siguientes tablas listan los materiales y los espesores físicos en nanómetros (a menos que se indique de otro modo)
de cada capa o recubrimiento que conforman los apilamientos de los ejemplos comparativos y de los ejemplos según la
invención en función de sus posiciones con respecto al sustrato que soporta el apilamiento.

Acristalamiento	Capas	Cp. 1	Cp. 1'	Cp.2	Cp.3	Cp. 3'	Cp.4	Cp.5	Cp.6
Capa protectora	TiO <sub>2</sub>	2	2	2	2	2	2	2	2
Recubrimiento antirreflejante	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	50	50	50	50	50	50	50	50
AR2	ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
Capa de bloqueo OB	NiCr	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Capa funcional	Ag	11,5	11,5	10	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Capa de bloqueo UB	NiCr	-	0,5	-	-	0,5	-	-	-
Recubrimiento antirreflejante	ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
AR1	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	30	10
	TiO <sub>2</sub>	-	-	-	20	20	20	20	20
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	25	25	-	25	25	-	-	25
	SnZnO <sub>x</sub>	-	-	30	-	-	-	-	-
Sustrato (mm)	vidrio	4	4	4	4	4	4	4	4
Figura	-	4	5	6	7	8	-	-	-

Acristalamiento	Capas	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Capa protectora	TiO <sub>2</sub>	2	2	2	2	2
Recubrimiento antirreflejante AR2	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	50	50	50	50	44
	ZnO	5	5	5	5	5
Capa de bloqueo OB	NiCr	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Capa funcional	Ag	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Capa de bloqueo UB	TiO <sub>x</sub>	1,5	3	6	-	3
·	TiO <sub>2</sub>	-	-	-	2	-
Recubrimiento antirreflejante AR1	ZnO	5	5	5	5	5
	TiO <sub>2</sub>	20	20	20	20	20
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	25	25	25	25	18
	SnZnOx	-	-	-	-	-
Sustrato (mm)	Vidrio	4	4	4	4	4

Acristalamiento	Capas	Α	В	С
Capa Protectora	TiO <sub>2</sub>	2	2	2
Recubrimiento antirreflejante AR2	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	40	40	40
·	ZnO	5	5	5
Capa de bloqueo OB1	NiCr	1	1	1
Capa funcional	Ag	10	10	10
Capa de bloqueo UB	TiO <sub>x</sub>	-	4	4
	TiO <sub>2</sub>	-	-	-
Recubrimiento antirreflejante AR1	ZnO	5	-	5
-	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-	-	-
	TiO <sub>2</sub>	10	10	10
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	25	25	25
Sustrato (mm)	Vidrio	4	4	4

Los acristalamientos A, B y C se sometieron a un tratamiento térmico en un horno Naber simulando un temple con un recocido a  $620~^{\circ}$ C durante 10~minutos.

5 Los otros sustratos recubiertos con los apilamientos se sometieron a un tratamiento térmico en un horno de temple.

#### I. Observaciones microscópicas

La morfología de las capas se analizó por microscopía óptica y por microscopía electrónica de barrido. Estas pruebas demuestran los diferentes defectos generados en función de la naturaleza de las capas dieléctricas en el recubrimiento antirreflejante bajo la capa de plata.

- La presencia de defectos después del tratamiento térmico puede cuantificarse midiendo la proporción de superficie que comprende defectos en los acristalamientos tratados térmicamente. La medición consistió en determinar el porcentaje de superficie ocupada por los orificios.
- La Figura 3 es una imagen tomada con un microscopio óptico de un sustrato recubierto con un apilamiento que comprende una capa de plata que no se ha sometido a un tratamiento térmico. No se observa ningún defecto. Las demás imágenes se tomaron después de un tratamiento térmico. Las imágenes de los diferentes acristalamientos tomadas con un microscopio óptico así como el área ocupada por dichos defectos se resumen en la siguiente tabla.

Figura	Acristalamiento	Área de los defectos de tipo orificio
Figura 4	Cp. 1	0,04%
Figura 5	Cp. 1'	0,02%
Figura 6	Cp. 2	-
Figura 7	Cp. 3	8,03%
Figura 8	Cp. 3'	2,90%
Figura 9	Ej. 2	1,57%

Las Figuras 4 y 5 ilustran dos acristalamientos que no comprenden capas capaces de generar defectos de tipo domo o de tipo orificio según la invención sin sub-bloqueador de NiCr (figura 4) y con sub-bloqueador de NiCr (figura 5). Se observa en estas imágenes que existen pocos defectos de tipo orificio o domo después del tratamiento térmico.

La Figura 6 es una imagen de un acristalamiento que comprende un apilamiento que comprende una capa capaz de generar defectos de tipo domo. El acristalamiento de la figura 6 difiere del acristalamiento de la figura 4 únicamente por la presencia de una capa de óxido de estaño y zinc en lugar de la capa de nitruro de silicio en el recubrimiento antirreflejante ubicado debajo de la capa funcional a base de plata. La imagen de la figura 6 no comprende manchas de forma dendrítica características de los defectos de tipo orificio.

Las Figuras 7 y 8 son imágenes del acristalamiento que comprende un apilamiento que comprende una capa capaz de generar defectos de tipo orificio sin sub-bloqueador (figura 7) y con sub-bloqueador de NiCr (figura 8). Las manchas negras de forma dendrítica corresponden a las regiones sin plata, es decir a los defectos de tipo orificio obtenidos después del temple.

Los acristalamientos Cp. 3 y Cp. 3' ilustrados por las figuras 7 y 8 difieren de los acristalamientos Cp. 1 y Cp. 1' por la presencia de una capa de óxido de titanio de 10 nm entre la capa con función estabilizante de óxido de zinc y la capa de barrera de nitruro de silicio en el recubrimiento antirreflejante ubicado debajo de la capa funcional a base de plata. El acristalamiento comparativo Cp. 3 no comprende una subcapa de bloqueo y el acristalamiento comparativo Cp. 3' comprende una subcapa de bloqueo a base de NiCr. Estos ejemplos comparativos muestran claramente que la naturaleza de las capas dieléctricas del recubrimiento antirreflejante influye en la presencia y el tipo de defectos generados en las capas de plata.

La Figura 9 es una imagen de un acristalamiento según la invención que comprende un apilamiento que comprende una capa capaz de generar defectos de tipo orificio con un sub-bloqueador de TiO<sub>x</sub>. La solución de la invención no provoca la desaparición completa de los defectos de tipo orificio generados después de un tratamiento térmico cuando el apilamiento comprende una capa capaz de generar defectos de tipo orificio. Sin embargo, su reducción es significativa en particular con una proporción de superficie que comprende defectos inferior a 2%.

## II. Reflexión difusa y evaluación de la reducción en el número de defectos

5

10

25

30

35

La turbiedad se evaluó por medición de la reflexión difusa visible media con un espectrómetro Perkin-Elmer L900. La medición consistió en tomar la media de la parte difundida de la reflexión en la región visible, excluyendo la reflexión especular de la medición y restando la línea de base tomada con respecto a una muestra de referencia sin turbiedad. Se expresa como porcentaje con respecto a una reflexión total medida con un espejo de referencia. Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla.

Existe una correlación entre el porcentaje de la superficie ocupada por los orificios y el nivel de turbiedad.

Con el fin de poder evaluar la reducción en el número de defectos, se calculó el D defecto/referencia (Cp. 3), que corresponde a la variación en el número de defectos con respecto al acristalamiento comparativo que comprende un apilamiento sin subcapa de bloqueo (Cp. 3) tomada como referencia. También se calculó el Δ defecto/Cp. 3', correspondiente a la variación en el número de defectos con respecto al acristalamiento comparativo que comprende un apilamiento con una subcapa de bloqueo de NiCr.

Estos valores y los valores de reflexión difusa y el área en porcentaje de defectos se resumen en la siguiente tabla.

Area de los defectos	Reflexión difusa	∆Defecto /Ref. (Cp. 3)	∆Defecto/ Cp. 3'
0,04%	0,04%	-	-
0,02%	0,06%	-	-
8,03%	2,21%	-	-
2,90%	0,26%	- 65%	-
≈ 4,3%	1,66%	-	-
≈ 0,3%	0,11%	-	-
≈ 0,2%	0,03%	-	-
≈ 1,8%	0,68%	- 77%	- 38%
1,57%	0,43%	- 81%	- 46%
≈ 0,8%	0,17%	- 89%	- 72%
≈ 1,8%	0,36%	- 77%	- 38%
≈ 1,2%	0,35%	- 85%	- 59%
	defectos 0,04% 0,02% 8,03% 2,90% ≈ 4,3% ≈ 0,3% ≈ 0,2% ≈ 1,8% 1,57% ≈ 0,8% ≈ 1,8%	defectos       0,04%     0,04%       0,02%     0,06%       8,03%     2,21%       2,90%     0,26%       ≈ 4,3%     1,66%       ≈ 0,3%     0,11%       ≈ 0,2%     0,03%       ≈ 1,8%     0,68%       1,57%     0,43%       ≈ 0,8%     0,17%       ≈ 1,8%     0,36%	defectos         0,04%       0,04%       -         0,02%       0,06%       -         8,03%       2,21%       -         2,90%       0,26%       - 65%         ≈ 4,3%       1,66%       -         ≈ 0,3%       0,11%       -         ≈ 0,2%       0,03%       -         ≈ 1,8%       0,68%       - 77%         1,57%       0,43%       - 81%         ≈ 0,8%       0,17%       - 89%         ≈ 1,8%       0,36%       - 77%

Estos ejemplos confirman que los acristalamientos que comprenden apilamientos sin recubrimiento antirreflejante que comprende capas capaces de generar orificios comprenden pocos defectos después del tratamiento térmico y una baja turbiedad (Cp. 1 y Cp. 1').

- Los acristalamientos según la invención que comprenden una subcapa de bloqueo a base de óxido de titanio comprenden menos defectos después del tratamiento térmico y una baja turbiedad. Cuanto mayor sea el espesor de la subcapa de bloqueo, mayor es la mejora en estas propiedades: ausencia de defectos y reducción de la turbiedad. Estos resultados ilustran la mejora significativa en cuanto a la reducción de la turbiedad que aporta la solución de la invención.
- Estas comparaciones también demuestran que una subcapa de bloqueo gruesa de óxido de titanio hace posible reducir el número de defectos de tipo orificio después de un tratamiento térmico de forma más eficaz que una subcapa a base de una aleación de NiCr cuando el apilamiento comprende un recubrimiento antirreflejante que comprende una capa capaz de generar orificios.
  - Los acristalamientos comparativos Cp. 4, Cp. 5 y Cp. 6 comprenden apilamientos complejos que comprenden recubrimientos antirreflejantes que varían en particular en la posición dentro del recubrimiento antirreflejante de la capa capaz de generar defectos de tipo orificio. Se constata que se redujo, incluso se anuló, la capacidad para generar defectos de tipo orificio, de hecho cuando la capa capaz de generar orificios se encuentra lo suficientemente separada de la capa de plata por un espesor grande de una o varias capas menos capaces de generar defectos, tales como capas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Cp. 5 y Cp. 6).
  - La solución propuesta según la invención es particularmente más adecuada cuando la capa dieléctrica capaz de generar orificios se encuentra lo suficientemente cerca de la capa funcional a base de plata para inducir dichos defectos.

#### III. Propiedades ópticas

15

20

Las características ópticas se midieron para dobles acristalamientos de estructura: vidrio de 6 mm/espacio intercalar de 16 mm lleno con argón al 90%/vidrio de 4 mm, posicionándose el apilamiento en la cara 2 (siendo la cara 1 del acristalamiento la cara más exterior del acristalamiento, como habitualmente).

Los valores de emisividad en porcentaje (ε), calculados según la norma EN 12898, así como los valores de absorción (Abs) y de factor solar (g), medidos según la norma EN 410, antes y después del temple, se recogen en la siguiente tabla.

	Antes del temple			Des	pués del te	mple
	3	Abs	g	3	Abs	g
Ср. 3	5,6%	7,6%	63,5%	5,1%	6,8%	60,2%
Cp. 3	6,7%	9,3%	63,1%	5,1%	7,5%	62,0%
Cp. 5	5,5%	9,2%	60,9%	4,5%	6,5%	60,8%
Cp. 6	5,8%	8,5%	62,4%	4,9%	8,1%	61,3%
Ej. 1	6,1%	8,0%	63,3%	4,6%	6,7%	62,2%
Ej. 2	6,5%	8,4%	63,4%	4,6%	6,6%	62,4%
Ej. 3	6,6%	8,8%	63,3%	4,6%	6,8%	62,6%
Ej. 4	6,2%	8,5%	63,6%	4,5%	6,7%	62,5%
Ej. 5	6,2%	8,8%	64,5%	4,1%	6,9%	63,2%

La adición de una subcapa de bloqueo provoca un incremento en la emisividad antes del temple ya que esta capa, cualquiera que sea su naturaleza, interrumpe el crecimiento epitaxial de la plata.

5 La presencia de la subcapa de bloqueo gruesa según la invención induce un incremento en la emisividad antes del temple en comparación con un apilamiento que no comprende una subcapa de bloqueo, pero este incremento es menor que el obtenido con otras subcapas de bloqueo.

Después del tratamiento térmico, el acristalamiento según la invención presenta una emisividad significativamente menor que un acristalamiento sin subcapa de bloqueo y que un acristalamiento que comprende una subcapa de bloqueo a base de NiCr. La obtención de una emisividad baja indica una reducción de las pérdidas de energía por radiación y, por lo tanto, una mejora en las características térmicas del acristalamiento doble.

En efecto, el acristalamiento Cp. 3' que comprende una capa capaz de generar defectos de tipo orificio y un sub-bloqueador de NiCr presenta valores de turbiedad correctos pero no presenta las propiedades ventajosas de la invención en términos de emisividad, absorción y factor solar.

La solución de la invención hace posible, por lo tanto, reducir significativamente la turbiedad mientras que también reduce la emisividad e incrementa el factor solar.

## IV. Evaluación de la sinergia entre la capa de estabilización y la capa de bloqueo

10

25

La turbiedad se evaluó mediante medición de la reflexión difusa visible media con un espectrómetro Perkin-Elmer L900.

Acristalamiento	Turbiedad	ΔTurbiedad/Referencia
Α	0,20%	-
В	0,30%	+50%
С	0,02%	-90%

20 El ΔTurbiedad/Referencia corresponde a la variación de la turbiedad con respecto al acristalamiento comparativo A que no comprende una subcapa de bloqueo.

Estas pruebas demuestran que la presencia de la capa de estabilización es esencial para obtener bajos valores de turbiedad. Sin embargo, frente cualquier expectativa, se observó un efecto sinérgico sobre la disminución de los valores de turbiedad relacionada con la presencia conjunta, según esta secuencia, de la capa de estabilización y de la subcapa de bloqueo. En efecto, es absolutamente imprevisible que una capa gruesa de sub-bloqueo depositada entre la capa de estabilización y la capa funcional produzca una reducción de la turbiedad y *a fortiori* una disminución de 90% con respecto

# ES 2 778 461 T3

a un acristalamiento que no comprende una capa de bloqueo. Por el contrario, debería esperarse que la presencia de dicha capa impida la acción de la capa de estabilización.

Estos resultados demuestran que la presencia de una subcapa de bloqueo gruesa por encima de una capa de estabilización hace posible una reducción significativa de la turbiedad después del tratamiento térmico de tipo temple.

#### REIVINDICACIONES

1. Acristalamiento que comprende un sustrato transparente recubierto con un apilamiento de capas delgadas que comprende al menos una capa metálica funcional a base de plata y al menos dos recubrimientos antirreflejantes, comprendiendo cada recubrimiento antirreflejante al menos una capa dieléctrica, de modo que cada capa metálica funcional esté dispuesta entre dos recubrimientos antirreflejantes, caracterizado por que el apilamiento comprende:

5

30

35

- al menos un recubrimiento antirreflejante, que comprende una capa dieléctrica capaz de generar defectos de tipo orificio, elegida entre las capas a base de óxido de titanio, de óxido de niobio y de óxido de estaño, y que presenta un espesor superior a 5 nm, el recubrimiento antirreflejante está situado debajo de una capa metálica funcional a base de plata, y
- al menos una capa de bloqueo a base de óxido de titanio, que presenta un espesor mayor que 1 nm e inferior a 4,5 nm, la capa de bloqueo está situada entre el recubrimiento antirreflejante que comprende una capa dieléctrica capaz de generar defectos de tipo orificio y una capa metálica funcional a base de plata, inmediatamente en contacto con la capa metálica funcional a base de plata.
- Acristalamiento según la reivindicación 1, caracterizado por que las capas dieléctricas capaces de generar defectos de
   tipo orificio presentan un espesor comprendido entre 8 y 20 nm.
  - 3. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa dieléctrica capaz de generar defectos de tipo orificio del recubrimiento antirreflejante está separada de la capa funcional por una o varias capas y el espesor de todas las capas interpuestas entre la capa capaz de generar defectos de tipo orificio y la capa funcional es como máximo de 20 nm, de preferencia como máximo de 15 nm.
- 4. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa dieléctrica capaz de generar defectos de tipo orificio del recubrimiento antirreflejante está separada de la capa funcional por una o varias capas y el espesor de todas las capas interpuestas entre la capa capaz de generar defectos de tipo orificio y la capa funcional es al menos de 6 nm, de preferencia al menos de 7,5 nm.
- 5. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa de bloqueo a base de óxido de titanio presenta un espesor comprendido entre 2,5 y 4,5 nm.
  - 6. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa de bloqueo a base de óxido de titanio se deposita a partir de una diana cerámica de TiO<sub>x</sub> con x comprendido entre 1,5 y 2, en una atmósfera no oxidante.
  - 7. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el recubrimiento antirreflejante ubicado debajo de la capa metálica funcional a base de plata comprende al menos una capa dieléctrica con función estabilizante inmediatamente en contacto con la capa de bloqueo, en particular a base de óxido de zinc, opcionalmente dopada utilizando al menos un elemento diferente, tal como aluminio.
    - 8. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el apilamiento comprende:
      - un recubrimiento antirreflejante que comprende al menos dos capas dieléctricas, de las que una capa dieléctrica a base de óxido de titanio y una capa dieléctrica diferente que una capa a base de óxido de titanio que separa la capa dieléctrica a base de óxido de titanio de una capa funcional metálica a base de plata,
      - una capa de bloqueo a base de óxido de titanio que muestra un espesor de al menos 2 nm, de preferencia de al menos 2,5 nm,
- una capa metálica funcional a base de plata ubicada inmediatamente en contacto con la capa de bloqueo a base de óxido de titanio.
  - 9. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el apilamiento comprende:
    - un recubrimiento antirreflejante ubicado debajo de la capa metálica funcional a base de plata que comprende al menos una capa dieléctrica a base de óxido de titanio y una capa dieléctrica con función estabilizante a base de óxido de zinc que separa la capa dieléctrica a base de óxido de titanio de la capa funcional metálica a base de plata,
    - una capa de bloqueo a base de óxido de titanio que presenta un espesor de al menos 2 nm, ubicada inmediatamente

## ES 2 778 461 T3

en contacto con la capa dieléctrica con función estabilizante a base de óxido de zinc,

- una capa metálica funcional a base de plata ubicada inmediatamente en contacto con la capa de bloqueo a base de óxido de titanio,
- opcionalmente, una sobrecapa de bloqueo,
- 5 un recubrimiento antirreflejante ubicado encima de la capa metálica funcional a base de plata,
  - opcionalmente, una capa de protección superior.
  - 10. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el espesor de una capa metálica funcional está comprendido entre 5 y 20 nm.
- 11. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los recubrimientos antirreflejantes comprenden al menos una capa dieléctrica con función de barrera a base de compuestos de silicio elegidos entre los óxidos, tales como el SiO<sub>2</sub>, los nitruros de silicio Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y los oxinitruros SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, opcionalmente dopados utilizando al menos un elemento diferente, tal como el aluminio.
  - 12. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sustrato recubierto con el apilamiento se ha sometido a un tratamiento térmico a una temperatura mayor que 300 °C, de preferencia 500 °C.
- 13. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al menos el sustrato recubierto con el apilamiento es de vidrio abombado y/o temple.
  - 14. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el apilamiento de capas delgadas se deposita sobre el sustrato por una técnica a vacío de tipo pulverización catódica, opcionalmente asistida por un campo magnético.

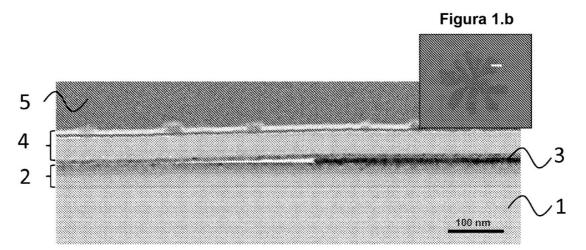


Figura 1.a

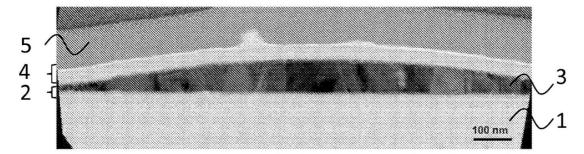


Figura 2

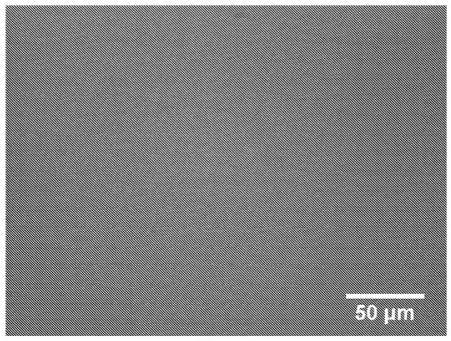


Figura 3

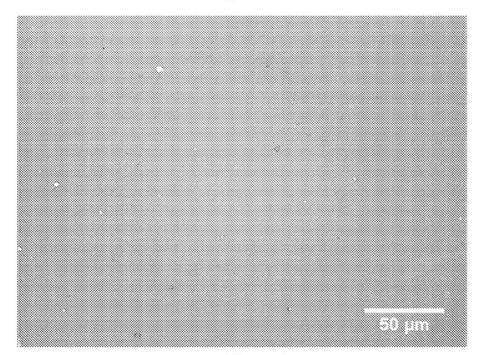


Figura 4

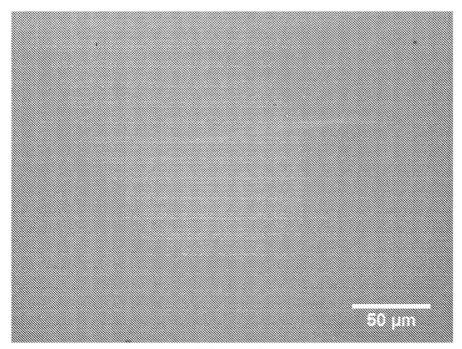


Figura 5

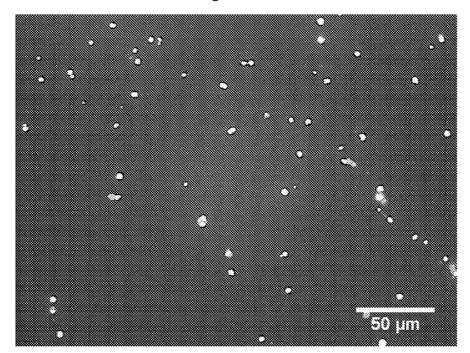


Figura 6

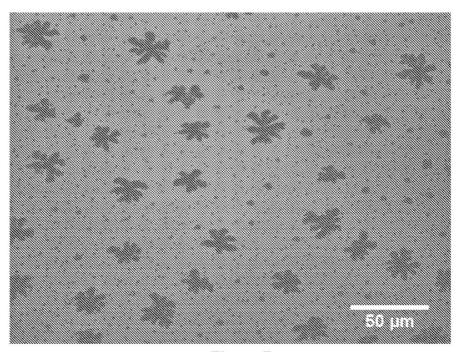


Figura 7

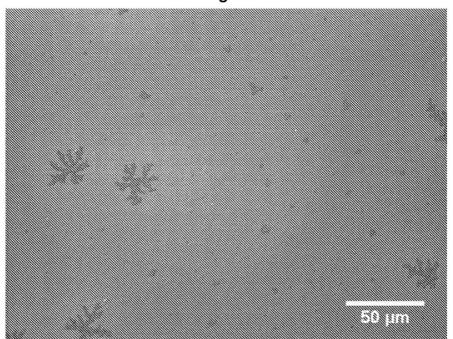


Figura 8

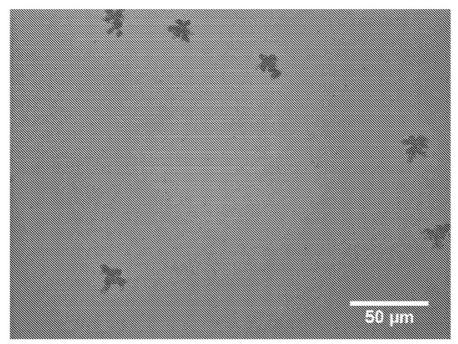


Figura 9