



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00543

(22) Data de depozit: 07/09/2022

(41) Data publicării cererii:
29/03/2024 BOPI nr. 3/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,
IF, RO

(72) Inventatori:
• VITELARU CĂTĂLIN, STR.CIREȘULUI,
NR.40, SAT FUNDENI, DOBROEȘTI, IF,
RO;

• PANA IULIAN, STR.MĂCEȘULUI, NR.18A,
ET.2, AP.6, MĂGURELE, IF, RO;
• PARAU ANCA CONSTANTINA,
STR. ISACCEI NR. 15A, BL. 15A-15B, SC. A,
AP. 9, TULCEA, TL, RO;
• DINU MIHAELA, STR. MĂRĂȘEȘTI,
NR. 19-21, ET.2, AP.18, MĂGURELE, IF, RO;
• VLADESCU ALINA, STR. MOHORULUI,
NR. 6, BL.17, SC.5, AP.67, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• KISS ADRIAN EMIL, STR.FIZICIENILOR
NR.20, BL.N1, AP.5, MĂGURELE, IF, RO

(54) **STRATURI SUBȚIRI TRANSPARENTE PE BAZĂ DE CUPRU
ÎN STRUCTURĂ MULTISTRAT CU PROPRIETĂȚI
DE REFLECTOR DE CĂLDURĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material multistrat ce conține în componența sa o succesiune de straturi transparente formate din materiale izolatoare, respectiv metalice, caracterizat printr-o bună transparență în domeniul vizibil și reflexie ridicată în domeniul infraroșu și la procedeul de obținere a unui astfel de material. Materialul conform invenției este realizat din trei straturi individuale, după cum urmează: un prim strat, izolator, de tip SiN_x depus direct pe un substrat transparent din sticlă, un al doilea strat, metalic, din cupru, și un al treilea strat, izolator, de tip SiN_x , grosimea totală a materialului fiind cuprinsă în intervalul 85...160 nanometri, materialul

astfel format având proprietăți optice stabile atât la temperatura ambiantă, cât și la variații ale temperaturii de până la 400°C. Procedeul tehnologic de obținere a unui astfel de material, conform invenției, constă în depunerea succesivă a unor straturi de nitru de siliciu utilizând pulverizarea în regim de radiofrecvență a unei ținte de siliciu în mediu reactiv ce conține argon și azot, respectiv a unui strat de cupru obținut prin pulverizare magnetron de mare putere, cu o polarizare a substratului la tensiuni de până la -100V.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 22 00 543
Data depozit 07 -09- 2022.....

STRATURI SUBȚIRI TRANSPARENTE PE BAZĂ DE CUPRU ÎN STRUCTURĂ MULTISTRAT CU PROPRIETĂȚI DE REFLECTOR DE CĂLDURĂ

DESCRIERE

Invenția se referă la un material multistrat ce conține în componența sa o succesiune de straturi transparente formate din materiale izolatoare respectiv metalice, obținute prin tehnici de pulverizare în vid, caracterizat printr-o bună transparență în domeniul vizibil și reflexie ridicată în domeniul infraroșu.

Creșterea eficienței termice a clădirilor este un subiect major de preocupare în ultimele decenii, în contextul creșterii consumului de energie și a impactului negativ asupra mediului [1]. Una dintre soluțiile abordate este de a controla fluxul de radiație ce trece prin ferestre [2], acesta fiind unul din principalele surse de transfer termic cu exteriorul. Principalele proprietăți necesare pentru astfel de aplicații sunt: o bună transparență în domeniul vizibil, reflectivitate crescută în domeniul infraroșu, stabilitate termică și mecanică în timp, aspect care să răspundă nevoilor estetice și arhitecturale.

Materialele utilizate pentru obținerea acoperirilor suprafețelor ce necesita emisivitate scăzută sunt sub forma de structuri de tip multistrat, conținând o succesiune de materiale izolatoare (I) și metalice (M) alternative, structura minimă având cel puțin un strat din fiecare, structura cea mai comună fiind de tipul I/M/I [3]. În acest tip de structură, stratul metalic joacă un rol important, și anume cel de a reflecta radiația din domeniul spectral infraroșu, având grosimi suficiente de mici pentru a nu afecta transparența totală în domeniul spectral vizibil a structurii de tip I/M/I. În acest sens sunt utilizate metale cu reflectivitate mare în domeniul infraroșu, cum ar fi: Au, Cu, Al, Ag [3], în straturi cu grosimi mici aproape de limita de coalescență, de ordinul a 5 până la 15 nm. Metalul cel mai frecvent utilizat în acest scop este argintul [4, 5, 6], acesta având o bună reflectivitate și stabilitate la oxidare. Cu toate acestea, există preocupări pentru găsirea unei alternative de materiale cu proprietăți similare, care să fie mai ieftine și să fie abundente în natură. Una dintre alternative este cuprul, care are și avantajul de a forma un strat continuu la grosimi mai mici decât argintul [7]. Acesta a fost utilizat ca material reflectător în combinație cu diverse materiale izolatoare, cum ar fi ZrO₂ [8], TiO₂ [9], ZnO [10] etc. Există de asemenea, comparații între performanțele unor astfel de straturi obținute utilizând o varietate mare de straturi protectoare,

18

cum ar fi SiO_2 , MgO , AZO , ITO , ZnO , NiO , MoO_2 , TeO_2 , Nb_2O_5 , ZnS , TiO_2 [11]. Straturile izolatoare au un rol dublu, respectiv de protecție a stratului metalic, dar și de îmbunătățire a transparenței optice mai ales în domeniul vizibil. În general sunt folosiți oxizi [4,11], combinații de oxizi și nitruri [12, 13], sau nitruri cum ar fi SiN_x [14, 15]

Variantele constructive pot fi diferite, unitatea elementară a unei astfel de structuri fiind un strat de metal și unul izolator transparent protector. În variantele mai complexe pot fi incluse două sau mai multe straturi metalice [15], precum și straturi de interfață situate între stratul metalic și cel izolator [14]. Proprietățile multistraturilor pot fi ajustate atât prin varierea grosimii straturilor individuale [9,10, 16], cât și prin tratamente termice aplicate ulterior depunerii [9,17].

Problema pe care o rezolva această invenție este realizarea unui strat cu emisivitate scăzută ce are ca element reflectator un strat subțire pe baza de cupru, a cărui stabilitate în timp și rezistență la oxidare sunt asigurate atât prin controlarea procesului de obținere cât și prin protejarea acestuia cu straturi izolatoare pe baza de nitruri. Structura multistrat cuprinde un strat continuu de cupru și două straturi de nitrură de Siliciu (SiN_x). Materialul multistrat, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- design simplu format din doar 3 straturi în structura multistrat
- stabilitate ridicată a stratului de cupru;
- absența oxigenului ca gaz reactiv în procesul de obținere

Materialele sub formă de multistraturi, conform invenției, cu transparență ridicată în domeniul vizibil și cu reflectivitate mare în domeniul infraroșu, prezintă stabilitate termică ridicată, păstrându-și proprietățile optice până la temperaturi de cel puțin 400°C în mediu de azot și, respectiv, 300°C în aer.

Materialele multistrat, conform invenției, sunt obținute prin pulverizare magnetron, după cum urmează: stratul izolator este obținut într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni de siliciu, azot și argon, menținută prin polarizarea catodului de siliciu în regim de radio-frecvență, iar stratul metalic de cupru este obținut într-o plasmă care conține atomi și ioni de argon și cupru, menținută prin polarizarea în regim pulsant de mare putere a unui catod de cupru și polarizarea în regim de radio-frecvență a substratului la tensiuni de polarizare de -100 V .

Invenția va fi prezentată în continuare în mod detaliat.

Materialul multistrat, conform invenției, este constituit, într-o unică variantă de realizare, din:

- un strat de SiN_x cvasistoichiometric ($1,1 \leq x \leq 1,6$), cu grosimea cuprinsă în intervalul 20 - 50 nm, cu un indice de refracție în intervalul 1,7-1,9, obținut prin pulverizare într-o configurație de tip magnetron a unei ținte de Si disponibilă comercial, într-o atmosferă ce conține un amestec de argon și azot;
- un strat de Cu cu grosimea cuprinsă în intervalul 20 – 40 nm, obținut prin pulverizare magnetron pulsata de mare putere din țintă de Cu, disponibilă comercial, cu polarizarea substratului în regim de radio-frecvență la tensiuni de -100V, 100 V
- un strat de SiN_x cvasistoichiometric ($1,1 \leq x \leq 1,6$), cu grosimea cuprinsă în intervalul 45 – 70 nm, indice de refracție în intervalul 1,7-1,9, obținut prin pulverizare într-o configurație de tip magnetron a unei ținte de Si disponibilă comercial, într-o atmosferă ce conține un amestec de argon și azot.

Materialul multistrat, conform invenției, are o grosime totală cuprinsă între 85 și 160 nm.

Materialul multistrat are o rugozitate medie < 5 nm, un factor de transmisie > 50 % pe întreg domeniul vizibil și > 70 % pentru radiația cu lungimea de undă $\lambda = 632,8$ nm, respectiv un factor de reflectivitate > 80 % în domeniul infraroșu (2000-14000 nm), pentru un unghi de incidență de 5° măsurat față de normala la suprafață.

Materialele ce intră în componența structurii multistrat sunt obținute în plasmă ce conțin atomi și ioni de siliciu, cupru, azot și argon la presiuni de ordinul 0,5-1 Pa, la temperaturi ale substratului pe care se face depunerea cuprinse între temperatura camerei și 100°C , cu o polarizare a substratului la tensiuni de până la -100 V.

Un exemplu de realizare a unui material multistrat cu proprietăți de emisivitate scăzută este cel constituit dintr-un strat de SiN cu o grosime de 36 nm, urmat de un strat de Cu cu o grosime de 30 nm și de un strat de SiN cu grosime de 58 nm, o transmisie maximă de 75,8% la o lungime de undă de 613 nm, reflectivitate de 86% în domeniul spectral infraroșu la o lungime de undă de 1800 nm, rugozitate medie $R_a = 4,5$ nm.

STRATURI SUBȚIRI TRANSPARENTE PE BAZĂ DE CUPRU ÎN STRUCTURĂ MULTISTRAT CU PROPRIETĂȚI DE REFLECTOR DE CĂLDURĂ

Fișă bibliografică:

- [1] Blok, K.; Afanador, A.; Van Der Hoorn, I.; Berg, T.; Edelenbosch, O.Y.; Van Vuuren, D.P. Assessment of sectoral greenhouse gas emission reduction potentials for 2030. *Energies* 2020, 13, doi:10.3390/en13040943].
- [2] S. D. Rezaeic, S.Shannigrahi, S. Ramakrishna, A review of conventional, advanced, and smart glazing technologies and materials for improving indoor environment, *Solar EnergyMaterials&SolarCells* 159 (2017) 26–51
- [3] C. Schaefer, G. Brauer, J. Szczyrbowski, Low emissivity coatings on architectural glass, *Surface and Coatings Technology* 93 (1997) 37-45.
- [4] T. Hood, S. Meyer, Low transmission heat-reflective glazing materials, Google Patents, 1992
- [5] J.C.C. Fan, C. Hill, F.J. Bachner, Newton, Transparent heat-mirror Google Patents, 1988
- [6] R. Bond, R. P. Stanek, W. Hoffman, Transparent article having protective silicon nitride film, Google Patents, 2004
- [7] J. Colin, A.Jamnig, C. Furgeaud, A. Michel, N. Pliatsikas, K. Sarakinos, G. Abadias, In Situ and Real-Time Nanoscale Monitoring of Ultra-Thin Metal Film Growth Using Optical and Electrical Diagnostic Tools, *Nanomaterials* 10 (2020) 2225; <https://doi.org/10.3390/nano10112225>
- [8] G.K. Dalapati, S. Wang, D. Chi, A multilayer coating, Google Patents, 2016
- [9] G. K. Dalapati, S. Masudy-Panah, S. T. Chua, M. Sharma, T. I. Wong, H.R. Tan, D. Chi, Color tunable lowcost transparent heat reflector using copper and titanium oxide for energy saving application, *Scientific Reports* (2016) 6:20182, DOI: 10.1038/srep20182
- [10] M. I. Ionescu, F. Bensebaa, B. L. Luan, Study of optical and electrical properties of ZnO/Cu/ZnO multilayers deposited on flexible substrate, *Thin Solid Films* 525 (2012) 162–166
- [11] D. Ebner, M. Bauch, T. Dimopoulos, High performance and low cost transparent electrodes based on ultrathin Cu layer, 8 (2017) *Optics Express* A240
- [12] J. Szczyrbowski, G. Brauer, M. Ruske, H. Schilling, A. Zmely, New low emissivity coating based on TwinMagw sputtered TiO₂ and Si₃N₄ layers, *Thin Solid Films* 351 (1999) 254±259
- [13] K.W. Hartig,, Brighton, S.L. Larson, Monroe, P.J.Lingle, Dual silver layer Low-E glass coating system and insulating glass units made therefrom, Google Patents, 1996
- [14] K.W. Hartig,, Brighton, P.J.Lingle, Lambertville, Mich, High Performance, Durable, Low-E Glass, Google Patents, 1994
- [15] P.J.Lingle, K.W. Hartig, S.L. Larson, Dual silver layer lowe glass coating system and insulating glass units made therefrom, Google Patents, 1994
- [16] K.Xu, M. Du, L. Hao, J. Mi, Y. Lin, S. Li, J. Wang, X Deng, Optical optimization and thermal stability of SiN/Ag/SiN based transparent heat reflecting coatings, *Infrared Physics & Technology* 122 (2022) 104089

14

STRATURI SUBȚIRI TRANSPARENTE PE BAZĂ DE CUPRU ÎN STRUCTURĂ MULTISTRAT CU PROPRIETĂȚI DE REFLECTOR DE CĂLDURĂ

REVENDICĂRI

1. Materiale sub formă de multistraturi subțiri utilizate pentru acoperiri optice cu emisivitate scăzută, caracterizate prin aceea că: sunt realizate din 3 straturi individuale, cuprinzând o succesiune de straturi subțiri individuale de SiN_x și Cu, cu o grosime totală cuprinsă între 85 și 160 nm, prezintă grosimi individuale cuprinse între 20 și 70 nm pentru SiN_x , respectiv 20 - 40 nm pentru Cu; au o rugozitate medie < 5 nm, cu un factor de transmisie $> 70\%$ pentru radiația cu lungimi de undă în jurul valorii $\lambda = 632,8$ nm, respectiv un factor de reflectivitate $> 80\%$ în domeniul infraroșu (2000 - 14000 nm), pentru un unghi de incidență de 5° măsurat față de normala la suprafață, stabilitate structurală și a proprietăților optice până la o temperatură de 400°C în mediu de azot și, respectiv, 300°C în aer.

2. Proces tehnologic de obținere a unei structuri multistrat, conform revendicării 1, prin depunerea succesivă a unor straturi de nitru de siliciu, utilizând pulverizarea în regim de radiofrecvență a unei ținte de siliciu în mediu reactiv ce conține Argon și Azot, respectiv a unui strat de Cu obținut prin pulverizare magnetron de mare putere, cu o polarizare a substratului la tensiuni de până la -100 V.