

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 771 480**

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/FR2014/052921**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015** **WO15071612**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2014** **E 14821709 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020** **EP 3068742**

54 Título: **Acristalamiento que comprende un sustrato recubierto con un apilamiento que comprende al menos una capa funcional a base de plata dopada con zinc**

30 Prioridad:

15.11.2013 FR 1361201

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

06.07.2020

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

ES 2 771 480 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

Acristalamiento que comprende un sustrato recubierto con un apilamiento que comprende al menos una capa funcional a base de plata dopada con zinc

Campo de la invención

- 5 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 utilización en acristalamientos llamados de "control solar" dirigidos a reducir la cantidad de energía solar entrante y/o en acristalamientos denominados de "baja emisividad" dirigidos a reducir la cantidad de energía disipada hacia el exterior de un edificio o vehículo.

10 Estas capas de plata se depositan entre los revestimientos antirreflectantes que generalmente comprenden varias capas dieléctricas que permiten ajustar las propiedades ópticas del apilamiento. Además, estas capas dieléctricas permiten proteger la capa de plata de agresiones químicas o mecánicas.

15 La solicitud de patente US 2005/185267 A1 describe un acristalamiento compuesto de un sustrato transparente recubierto de un apilamiento de capas finas que comprende al menos una capa metálica funcional a base de plata y al menos dos recubrimientos antirreflectantes, comprendiendo cada recubrimiento antirreflectante al menos una capa dieléctrica, de manera que cada capa metálica funcional esté dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes. La capa metálica funcional de este apilamiento comprende 99% de masa de plata (Ag) y 0,5% en masa de oro (Au) y 0,5% en masa de estaño (Sn).

20 La solicitud de patente DE 10 2009 051796 A1 describe un acristalamiento que comprende una capa funcional compuesta de una aleación de plata con al menos uno de los elementos siguientes; escandio (Sc), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), y zinc (Zn). Esta capa funcional está caracterizada por que comprende al menos 99,90 % en mol de plata y como máximo 0,10 % en mol de dichos elementos. Tomando como ejemplo el zinc (Zn), la composición de dicha capa funcional comprende por tanto 99,94% en masa de plata y 0,06% en masa de zinc.

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

30 Se sabe que para mejorar la calidad de las capas metálicas funcionales a base de plata se utilizan recubrimientos antirreflectantes que comprenden capas dieléctricas con función estabilizante destinadas a favorecer la humectación y nucleación de la capa de plata.

Con este mismo objetivo, también se conoce el uso de capas de bloqueo situadas entre una capa funcional y un revestimiento antirreflectante, cuya función es proteger estas capas funcionales de una posible degradación durante el depósito del recubrimiento antirreflectante superior y/o durante un tratamiento térmico. Se han propuesto numerosas posibilidades que varían en particular en la naturaleza, el número y la posición de las capas de bloqueo.

35 La invención se refiere muy particularmente a un acristalamiento que debe sufrir un tratamiento térmico de alta temperatura, tal como un recocido, un curvado y/o un templado. Las propiedades mecánicas de los acristalamientos que sufren tratamientos térmicos a menudo son insuficientes. En efecto, cuando se crean ralladuras en un acristalamiento antes del tratamiento térmico, su visibilidad incrementa considerablemente cuando el acristalamiento se somete a un tratamiento térmico de tipo templado. Este fenómeno parece en parte relacionado con la presencia de defectos en la capa funcional.

En efecto, los tratamientos térmicos a alta temperatura pueden provocar modificaciones en la capa de plata y en particular generar defectos. Algunos de estos defectos se presentan en forma de agujero o montículo.

45 Los defectos de tipo "agujero" corresponden a la aparición de zonas desprovistas de plata que muestran una forma circular o dendrítica, es decir, tienen una deshumerectación parcial de la capa de plata. La capa de plata, después del tratamiento térmico, es una capa de plata que comprende agujeros de forma circular o dendrítica que corresponden a las regiones sin plata. La capa de plata observada al microscopio aparece plana. El espesor de esta capa al nivel de las zonas con plata varía poco.

50 Los defectos de tipo "montículo" corresponden a la presencia de granos de plata "grandes" que generan variaciones del espesor en la capa de plata, es decir, zonas engrosadas y zonas adelgazadas. La variación en espesor puede ser puntual, es decir, observada únicamente al nivel de dicho grano "grande". La capa de plata entonces puede tener un espesor homogéneo excepto al nivel de los cristales "grandes". La variación de espesor puede estar más extendida como resultado de una reordenación de la capa de plata alrededor de dichos granos "grandes".

Los defectos de tipo "montículo" no corresponden a un estado intermedio de defectos de tipo "agujero".

La Figura 1.a es una imagen en sección tomada con un microscopio de transmisión de un defecto de tipo agujero. La Figura 1.b es una imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido que localiza, mediante el trazo blanco, la sección de la figura 1.a.

La Figura 2 es una imagen en sección tomada con un microscopio de transmisión de un defecto de tipo montículo.

- 5 Sobre estas figuras, se hacen el sustrato 1 de vidrio, el recubrimiento 2 antirreflectante que comprende varias capas dieléctricas situado por debajo de la capa de plata, la capa 3 de plata, el recubrimiento 4 antirreflectante situado por encima de la capa de plata y una capa 5 protectora. Estas imágenes muestran claramente la diferencia entre defectos de tipo agujero y de tipo montículo.

- 10 La presencia de defectos no sólo modifica la apariencia visual sino también las propiedades ópticas y la conductividad eléctrica del apilamiento.

La presencia de estos defectos genera puntos de corrosión. Este fenómeno es particularmente importante en los apilamientos donde se forman muchos defectos de tipo montículo después de un tratamiento térmico. Estos puntos de corrosión a menudo son visibles incluso a la luz normal.

- 15 La presencia de estos defectos también genera fenómenos de dispersión de la luz que se traducen visualmente por la aparición de un halo luminoso conocido como "neblina", generalmente visible bajo luz intensa. La neblina ("haze", en inglés) corresponde a la cantidad de la luz transmitida que se dispersa a ángulos mayores que $2,5^\circ$.

- 20 Las razones y mecanismos de la formación de estos defectos todavía son poco comprendidos. La aparición de defectos de tipo agujero o montículo parece ser fuertemente dependiente de la naturaleza de las capas dieléctricas que constituyen los recubrimientos antirreflectantes situados por encima y debajo de la capa de plata. La presencia de algunos materiales dieléctricos en el apilamiento, en particular algunos óxidos, aumenta la formación de algunos defectos (agujero o montículo).

La solicitante ha descubierto que la presencia de una capa dieléctrica a base de nitrato de silicio opcionalmente dopada con aluminio genera muchos menos defectos de tipo agujero o de tipo montículo durante un tratamiento térmico de alta temperatura.

- 25 La solicitante ha descubierto que la presencia de una capa dieléctrica a base de óxido de titanio (TiO_2), de óxido de niobio (Nb_2O_5) o de óxido de estaño (SnO_2) en recubrimientos antirreflectantes favorece la formación de defectos de tipo agujero durante un tratamiento térmico a alta temperatura.

La solicitante ha descubierto que la presencia de una capa dieléctrica a base de óxido de estaño y de zinc (SnZnO) en recubrimientos antirreflectantes favorece la formación de defectos de tipo montículo.

- 30 Ahora bien, estos materiales son materiales ópticamente interesantes. Una solución dirigida a no utilizar este tipo de material en recubrimientos antirreflectantes no es satisfactoria.

La patente China CN101830644 divulga un sustrato recubierto de un apilamiento que comprende una capa funcional a base de plata aleada con tres metales: cobre, zinc y cromo.

Las soluciones de la técnica anterior no son completamente satisfactorias.

- 35 La utilización de capas de bloqueo evita la presencia de neblina y corrosión pero de manera limitada.

La preparación de una capa funcional a base de plata aleada con tres metales es compleja y modifica las propiedades eléctricas de la capa funcional, en particular la conductividad. Cualquier adición de dopante daña significativamente la conductividad.

- 40 El objetivo de la invención es la puesta a punto de un acristalamiento que comprende un sustrato recubierto de un apilamiento que comprende al menos una capa funcional a base de plata que presenta una aptitud a ser rayada más baja después de un tratamiento térmico de tipo curvado, templado o recocido. Esta propiedad debe obtenerse sin modificar las demás propiedades esperadas para apilamientos que comprenden una capa metálica funcional a base de plata, muy particularmente sin modificar significativamente la conductividad.

- 45 Otro objetivo de la invención es proporcionar un acristalamiento que comprende un sustrato recubierto de un apilamiento que comprende un recubrimiento antirreflectante que comprende una capa dieléctrica susceptible de generar defectos de tipo montículo en la capa funcional a base de plata. El acristalamiento debe poder someterse a tratamientos térmicos a alta temperatura y mantener su calidad óptica, en particular un valor de neblina bajo, sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión en calor, a pesar de la presencia de la capa susceptible de generar defectos de tipo montículo.

- 50 La invención tiene por objeto un acristalamiento que comprende un sustrato transparente recubierto de un apilamiento de capas delgadas que comprenden al menos una capa metálica funcional y al menos dos recubrimientos antirreflectantes, comprendiendo cada recubrimiento antirreflectante al menos una capa dieléctrica, de modo que cada

capa metálica funcional esté dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes, caracterizado porque el apilamiento comprende al menos una capa metálica funcional a base de plata que comprende:

- al menos 95,0%, de preferencia al menos 96,5% y mejor al menos 98,0% en masa de plata con relación a la masa de la capa funcional, y

5 - de 0,5 a 3,5%, de preferencia de 1,0 a 2,0% en masa de zinc, con respecto a la masa de zinc y plata en la capa funcional.

La limitación según la cual la capa metálica funcional a base de plata comprende al menos 95,0%, de preferencia al menos 96,5% y mejor al menos 98,0% en masa de plata con relación a la masa de la capa funcional significa que la masa total de dopantes opcionales diferentes del zinc, o de impurezas no sobrepasa 5,0%, de preferencia 3,5% y mejor 2,0% de la masa de la capa funcional. De preferencia, la capa metálica funcional a base de plata está dopada únicamente con zinc. Esto comprende menos de 1,0% en masa de metales diferentes a la plata y zinc, con relación a la masa de la capa metálica funcional a base de plata.

10

La medida del dopado con zinc puede realizarse por ejemplo mediante análisis con microsonda Castaing (Microanalizador de Sonda Electrónica o EPMA en inglés).

15

El dopado de la capa de plata con zinc permite mejorar la aptitud al rayado antes y después del tratamiento térmico, sea cual sea la estructura del apilamiento y los defectos susceptibles de generarse.

El zinc es un elemento soluble en plata. Después del recocido, tiende a permanecer solución sólida en los granos de plata. Normalmente su presencia debería degradar la conductividad de la capa funcional y por tanto del apilamiento.

20

Ahora bien, las propiedades buscadas se obtienen después de tratamiento térmico sin disminución significativa de la conductividad cuando las proporciones en masa de zinc no exceden 3,5%. Esto puede atribuirse a las bajas proporciones de zinc utilizadas aunque también a la mejora en la resistencia de la hoja debido a la no degradación de la capa de plata.

La solución de la invención es muy particularmente adecuada cuando el apilamiento comprende al menos un recubrimiento antirreflectante que comprende una capa dieléctrica susceptible de generar defectos de tipo montículo.

25

El dopado de la capa de plata con zinc según las proporciones reivindicadas permite disminuir considerablemente la formación de defectos de tipo montículo responsable de la neblina y la aparición de corrosión después de tratamiento térmico.

Las capas dieléctricas responsables de generar defectos de tipo montículo pueden identificarse gracias a un análisis mediante microscopía óptica o microscopía electrónica de barrido. Para esto, una capa dieléctrica se deposita sobre un sustrato en contacto o próximo a una capa de plata. El conjunto se somete a un tratamiento térmico. La observación de las imágenes permite identificar si se generan defectos. En su caso, si estos defectos son de tipo agujero o tipo montículo.

30

De preferencia, el recubrimiento antirreflectante comprende una capa dieléctrica susceptible de generar defectos de tipo montículo está situado por debajo de una capa metálica funcional a base de plata.

35

Las capas dieléctricas susceptibles de generar defectos de tipo montículo se eligen entre las capas a base de óxido de estaño y de zinc de fórmula general $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$, en la que la relación másica de Sn/Zn está comprendida entre 50/50 y 85/15, de preferencia entre 55/45 y 75/25 o incluso, según otro modo ventajoso, entre 50/50 y 64/36. La capa de fórmula general $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$ de preferencia se obtiene en el apilamiento antirreflectante por pulverización catódica reactiva de una diana constituida por una aleación de estaño y zinc, en atmósfera oxidante.

40

Otro modo de realización ventajoso consiste en evitar la utilización de capas dieléctricas susceptibles de generar defectos de tipo agujero en la proximidad de la capa de plata y de preferencia en todo el apilamiento. De preferencia, el apilamiento no comprende recubrimiento antirreflectante que comprende una capa dieléctrica susceptible de generar defectos de tipo agujero entre las capas a base de óxido de titanio (TiO_2), de óxido de niobio (Nb_2O_5) o de óxido de estaño (SnO_2).

45

Ventajosamente, la capa metálica funcional a base de plata en este caso está separada al menos 10 nm, de preferencia al menos 20 nm, de cualquier capas susceptible de generar defectos de tipo agujero. La capa metálica funcional a base de plata está separada al menos 10 nm, de preferencia al menos 20 nm, de cualquier capa que comprende titanio.

50

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

Salvo que se mencione lo contrario, los espesores citados en el presente documento son espesores físicos. Se entiende por capa delgada una capa que presenta un espesor entre 0,1 nm y 100 micrómetros.

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

- 5
 - un recubrimiento antirreflectante situado por debajo de la capa metálica funcional a base de plata que comprende al menos una capa dieléctrica a base de óxido de zinc y estaño y una capa dieléctrica con función estabilizante a base de óxido de zinc,
 - una capa metálica funcional a base de plata que comprende zinc situada inmediatamente en contacto con la capa dieléctrica con función estabilizante a base de óxido de zinc,
 - opcionalmente una sobrecapa de bloqueo,
- 10
 - un recubrimiento antirreflectante situado por encima de la capa metálica funcional a base de plata,
 - opcionalmente una capa protectora superior.

El espesor de las capas funcionales a base de plata es, por orden de preferencia creciente, de 5 a 20 nm o de 8 a 15 nm. Estas capas pueden obtenerse por depósito por pulverización catódica bien a partir de dos dianas, bien a partir de una diana de plata dopada con zinc.

- 15 Según la invención, la capa metálica funcional a base de plata puede estar directamente en contacto de bloqueo. Una capa de bloqueo dispuesta bajo una capa funcional en dirección del sustrato se conoce como subcapa de bloqueo "UB". Una capa de bloqueo dispuesta sobre la capa funcional en el lado opuesto del sustrato se conoce como sobrecapa de bloqueo "OB".

- 20 De preferencia, el apilamiento comprende al menos una capa de bloqueo situada por encima e inmediatamente en contacto con la capa metálica funcional a base de plata.

- 25 Cuando una capa de bloqueo está presente en contacto con una capa funcional a base de plata dopada con zinc según la invención, se utilizará de preferencia una capa que no comprende titanio. En efecto, el titanio puede reaccionar con el zinc e inhibir su acción. El diagrama de fases de Ti-Zn indica la formación de varios compuestos intermetálicos. La característica según la cual la capa metálica funcional a base de plata está separada al menos 10 nm, de preferencia al menos 20 nm, de cualquier capa que comprende titanio también excluye la presencia de una capa de bloqueo a base de titanio en contacto con la capa metálica funcional a base de plata.

La capa de bloqueo, por ejemplo, es una capa a base de NiCr, NiCrN, NiCrOx, NiO o NbN. El espesor de cada capa de bloqueo, subcapa o sobrecapa es de al menos 0,5 nm y como máximo 2,0 nm.

- 30 Cuando estas capas de bloqueo se depositan en forma metálica, nitrurada, parcialmente oxidada u oxinitrurada, pueden sufrir una oxidación parcial o total según su espesor, por ejemplo, en el momento de la deposición de la siguiente capa.

- 35 El recubrimiento antirreflectante comprende de forma ventajosa capas dieléctricas no susceptibles de generar defectos o capas dieléctricas susceptibles de generar defectos de tipo montículo. Las capas dieléctricas de los recubrimientos antirreflectantes pueden elegirse entre óxidos o nitruros de uno o más elementos elegido(s) entre titanio, sílice, aluminio, estaño y zinc.

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

- 40 Se entiende por capas dieléctricas con función de barrera una capa de un material apto para formar barrera a la difusión de oxígeno y agua a alta temperatura, procedente 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 sílice elegidos entre óxidos tales como SiO₂, nitruros de silicio Si₃N₄ y oxinitruros SiO_xN_y dopados opcionalmente con ayuda de al menos otro elemento, tal como aluminio,
- a base de nitruros de aluminio AlN o
- a base de óxido mixto de estaño y zinc.

- 45 Se entiende por capas dieléctricas que tienen una función estabilizante una capa de un material apto para 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 con ayuda de al menos otro elemento, tal como aluminio. La o las capa(s) dieléctrica(s) con función estabilizante de preferencia son capas de óxido de zinc.

- 50 De preferencia, cada capa metálica funcional está por encima de un recubrimiento antirreflectante cuya capa superior

es una capa dieléctrica con función estabilizante, de preferencia a base de óxido de zinc, y/o debajo de un recubrimiento antirreflectante cuya capa inferior es una capa dieléctrica que tiene función estabilizante.

La última capa de cada recubrimiento antirreflectante situada 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 debajo de una capa funcional porque facilita la adhesión y la cristalización de la capa funcional a base de plata y aumenta su calidad y su estabilidad a alta temperatura. Es igualmente ventajoso tener una capa con función estabilizante, por ejemplo a base de óxido de zinc, por encima de una capa funcional.

La o las capa(s) dieléctrica(s) con función estabilizante pueden por lo tanto encontrarse por encima y/o por debajo de al menos una capa funcional o de cada capa funcional, ya sea directamente en contacto con ésta, ya sea separadas por una capa de bloqueo. De preferencia, cada capa metálica funcional está por encima de un recubrimiento antirreflectante cuya capa superior es una capa dieléctrica con función estabilizante, de preferencia a base de óxido de zinc y/o debajo de un recubrimiento antirreflectante 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, en particular un espesor entre 5 y 25 nm y mejor de 8 a 15 nm.

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

- un recubrimiento antirreflectante que comprende al menos una capa dieléctrica con función de barrera y al menos una capa dieléctrica con función estabilizante,

- una capa funcional,

- una capa de bloqueo,

- un recubrimiento antirreflectante 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-rayadura. Estas capas superiores de protección no se consideran comprendidas en un recubrimiento antirreflectante. Estas capas superiores de protección están separadas de las capas funcionales al menos por un recubrimiento antirreflectante cuyo espesor generalmente es superior a 20 nm. Estas capas generalmente son ultradelgadas y en particular tienen un espesor comprendido entre 2 y 5 nm.

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

El acristalamiento que comprende el sustrato recubierto con el apilamiento puede haber sufrido un tratamiento térmico a alta temperatura. Los tratamientos térmicos se eligen entre un recocido, por ejemplo un recocido instantáneo tal como un recocido láser o inflamación, un templado y/o un curvado. La temperatura de tratamiento térmico es superior a 300 °C, de preferencia superior a 400 °C y mejor superior a 500 °C.

El sustrato recubierto con el apilamiento puede ser un vidrio curvado o templado.

El acristalamiento puede estar en forma de un acristalamiento monolítico, de un acristalamiento laminado, de un acristalamiento asimétrico o de un 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, para presentar una estructura de vidrio/apilamiento de capas delgadas/hoja(s)/vidrio. El polímero en particular puede ser a base de polivinilbutilal PVB, acetato de etileno-vinilo EVA, tereftalato de polietileno PET o cloruro de polivinilo PVC. En una estructura laminada, el sustrato que lleva el apilamiento puede estar en contacto con la hoja de polímero.

La invención se refiere igualmente a un proceso de fabricación del sustrato como se define anteriormente. Según este proceso, el apilamiento de capas delgadas se deposita en el sustrato mediante una técnica a vacío del tipo pulverización catódica, opcionalmente asistida por campo magnético.

Ejemplos

I. Preparación de los acristalamientos: materiales y condiciones de depósito

Los apilamientos de capas delgadas definidas a continuación se depositan sobre sustratos de vidrio de sodo-cálcico

transparente de un espesor de 2 ó 4 mm.

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

- 5 El dopado de la capa de plata con zinc se realiza por co-pulverización a partir de dos dianas, una diana de Ag y una diana de zinc. Durante el depósito las dos dianas se colocan inclinadas y se prenden al mismo tiempo. El dopaje deseado se obtiene ajustando las potencias de depósito. La potencia de depósito de la diana de plata se fija y se hace variar la potencia de depósito de la diana de zinc. Se han ensayado capas de plata dopadas con zinc con proporciones de zinc comprendidas entre 0 y 3,5% en masa con relación a la masa de plata y zinc. En todos los ejemplos que siguen, la composición de las capas y en particular las proporciones de zinc en la capa de plata dopada con zinc se han medido por las técnicas clásicas de microsonda de Castaing (también llamada en inglés Electron Probe Microanalyser o EPMA). La concentración de zinc se expresa en masa de zinc con respecto a la masa de plata y de zinc.

Tabla 1

Tabla 1	Dianas empleadas	Presión de depósito	Gas(es)	Índice*
Si ₃ N ₄	Si:Al (9:8 % en peso)	2.10 ⁻³ mbar	Ar 47% - N ₂ 53%	2,00
ZnO	Zn:Al (98:2 % en peso)	2.10 ⁻³ mbar	Ar 95% - O ₂ 5%	2,04
NiCr	Ni:Cr (80:20 en % at.)	2.10 ⁻³ mbar	Ar 100%	-
Ag	Ag	2.10 ⁻³ mbar	Ar 100%	-
Ag:Zn	Ag y Zn	2.10 ⁻³ mbar	Ar 100%	-
TiO ₂	TiO _x	2.10 ⁻³ mbar	Ar 94% - N ₂ 6%	2,32
SnZnO	Sn:Zn (50:50 % en peso)	2.10 ⁻³ mbar	Ar 25% - N ₂ 75%	2,09

at.: atómico; *: a 550 nm

- 15 Las tablas a continuación listan los materiales y espesores físicos en nanómetros (a menos que se indique de otro modo) de cada capa o recubrimiento que constituye los apilamientos en función de sus posiciones frente al sustrato que lleva el apilamiento.

Tabla 2

Acristalamiento	Capas	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Apilamiento 1	Apilamiento 2
Capa Protectora	TiO ₂	2	2	2	2	2
Recubrimiento antirreflectante AR2	Si ₃ N ₄	40	40	40	40	40
	ZnO	5	5	5	5	5
Capa de bloqueo OB	NiCr	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Capa funcional	Ag	10	10	10	-	-
	Ag:Zn	-	-	-	10	10
Recubrimiento antirreflectante AR1	ZnO	5	5	5	5	5
	TiO ₂	-	-	10	-	-
	Si ₃ N ₄	25	-	25	25	-
	SnZnO _x	-	30	-	-	30
Sustrato (mm)	vidrio	4	4	4	4	4
Figuras	-	4	5	6	-	7 a 9

- 20 Los acristalamientos Emp. 1 y Emp. 2 son acristalamientos que comprenden el apilamiento descrito con una capa funcional que presenta un dopado con zinc variable.

II. Evolución de la resistencia de la hoja en función del dopado con zinc después del tratamiento térmico

- 25 Se evaluó la resistencia de la hoja de sustratos que comprende el apilamiento 1 con capas funcionales a base de plata que comprende incrementar el dopado con zinc. La resistencia de la hoja Rsq, que corresponde a la resistencia relativa en el área de superficie, se midió por inducción con un Nagy SMR-12. La resistencia de la hoja se midió antes del tratamiento térmico (BHT) y después de un templado térmico (AHT) bajo las siguientes condiciones: 10 minutos a una

temperatura de 650°C.

Los resultados de la resistencia de la hoja obtenidos para sustratos recubiertos antes y después del templado, como una función del dopado con zinc, se proporcionan en la siguiente tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Proporciones en masa de Zn				
	0	0.4	0.8	1.9	3.5
Rsq antes del templado	5,6 ± 0,2	5,9 ± 0,2	6,7 ± 0,2	8,6 ± 0,2	10 ± 0,2
Rsq después del templado	4,7 ± 0,2	4,5 ± 0,2	4,9 ± 0,2	6,6 ± 0,2	7,3 ± 0,2

5

Para proporciones de zinc comprendidas entre 0,1 y 2,0% en masa, después de tratamiento térmico, se alcanzan niveles de resistencia de la hoja equivalentes a los obtenidos con apilamientos no tratados térmicamente que comprendieron una capa a base de plata no dopada.

10 En conclusión, el dopado de la capa de plata con zinc según las proporciones reivindicadas no modificó de manera significativa la resistividad o la conductividad eléctrica del apilamiento.

III. Efecto del dopado con zinc sobre la resistencia mecánica

Se ha ensayado la resistencia al rayado de sustratos que comprenden el apilamiento 1 con capas funcionales a base de plata que comprenden incrementar un dopaje con zinc, tal como se describen anteriormente. Se han realizado ensayos Erichsen con Punta (EST) bajo las siguientes condiciones:

15 - EST: antes de haber sufrido un tratamiento térmico,

- ESTTT: después de haber sufrido un tratamiento térmico en las siguientes condiciones: 10 minutos a una temperatura de 620°C,

- TTEST: después de haber sufrido un tratamiento térmico de tipo templado bajo las siguientes condiciones: 10 minutos a una temperatura de 620°C.

20 Este ensayo consiste en registrar el valor de la fuerza necesaria, en Newton, para producir un rayado en el apilamiento durante la realización del ensayo (punta de Van Laar, bola de acero).

La tendencia observada es una mejora de la resistencia mecánica antes del tratamiento térmico, después del tratamiento térmico y después del templado cuando aumentan las proporciones de zinc.

25 También se observa una disminución de la profundidad de los rayados para apilamientos que comprenden una proporción creciente de zinc en la capa de plata.

En la siguiente tabla se recogen los resultados de la medición de la anchura de los rayados en μm según la fuerza aplicada para generar un rayado para sustratos recubiertos antes del tratamiento térmico (EST) y después del templado (TTEST) según el dopado con zinc.

Tabla 4

Profundidad de los rayados (μm)	Proporción en masa de Zn				
	0	0.4	0.8	1.9	3.5
EST 7N	67 ± 10	100 ± 10	50 ± 10	60 ± 10	42 ± 10
EST 10N	134 ± 10	138 ± 10	120 ± 10	101 ± 10	70 ± 10
TTEST 0.5N	19 ± 10	19 ± 10	10 ± 10	10 ± 10	10 ± 10
TTEST 1N	36 ± 10	39 ± 10	26 ± 10	15 ± 10	12 ± 10

30

La mejora aportada por el dopado con zinc sobre la reducción en la anchura de los rayados es significativa. Se constata en todos los casos, antes o después del tratamiento térmico, una disminución importante con un aumento de las proporciones de zinc.

IV. Mejora de la niebla en los apilamientos que comprenden capas susceptibles de generar defectos de tipo montículo

Estos ensayos se han realizado con sustratos que comprenden el apilamiento 2 con capas funcionales a base de plata que comprenden un dopado de zinc creciente

1. Observaciones microscópicas

- 5 La morfología de las capas se analizó por microscopía óptica y por microscopía electrónica de barrido. Estos ensayos pusieron en evidencia los diferentes defectos generados en función de la naturaleza de las capas dieléctricas en el recubrimiento antirreflectante bajo la capa de plata.

La Figura 3 es una imagen por SEM de un sustrato recubierto con un apilamiento que comprende una capa de plata que no ha sufrido un tratamiento térmico. No es observable ningún defecto.

- 10 La Figura 4 ilustra el acristalamiento de la Comp. 1 que no comprende capas susceptibles de generar defectos de tipo montículo o de tipo agujero según la invención. En esta imagen se constata que hay pocos defectos de tipo agujero o montículo después del tratamiento térmico.

- 15 La Figura 5 es una imagen del acristalamiento de la Comp. 2 que comprende un apilamiento con una capa susceptible de generar defectos de tipo montículo. Este acristalamiento de la figura 5 difiere del acristalamiento de la figura 4 únicamente por la presencia de una capa de óxido de zinc y de estaño en lugar de la capa de nitrato de silicio en el recubrimiento antirreflectante situado debajo de una capa funcional a base de plata. No se observan sobre esta imagen manchas de forma dendrítica características de los defectos de tipo agujero.

La Figura 6 es una imagen del acristalamiento de la Comp. 3 que comprende un apilamiento con una capa susceptible de generar defectos de tipo agujero. Las manchas negras de forma dendrítica corresponden a las zonas sin plata, es decir, a los defectos de tipo agujero después del templado.

- 20 Estos ejemplos comparativos muestran claramente que la naturaleza de las capas dieléctricas del recubrimiento antirreflectante influye en la presencia y el tipo de defectos generados en las capas de plata.

La presencia de defectos de tipo montículo después del tratamiento térmico puede cuantificarse midiendo la densidad de defectos de tipo montículo en los acristalamientos tratados térmicamente. La medición consiste en determinar el número de montículos por μm^2 .

- 25 La tabla a continuación recapitula las imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (imagen SEM) de los diferentes acristalamientos, así como la densidad de defectos de tipo montículo. Todas estas imágenes se han tomado sobre acristalamientos que han sufrido un tratamiento térmico a 600°C.

Tabla 5

	Dopado con zinc	Montículos/ μm^2
Figura 5	0 %	0,099
Figura 6	0,4 %	0,053
Figura 7	0,8 %	0,002
Figura 8	1,9%	0,003
Figura 9	3,5 %	0,003

- 30 Estas imágenes que permiten evaluar la densidad del montículo muestran claramente el efecto del dopado con zinc sobre la disminución del número de defectos de tipo montículo.

2. Evaluación de la niebla, de la densidad del montículo y de la corrosión

Las variaciones de niebla y de la densidad de montículo después de tratamiento térmico se han evaluado después del tratamiento térmico a 600°C o 650°C en un horno Naber durante 10 minutos.

- 35 La variación del nivel de niebla se ha evaluado midiendo la reflexión difusa visible media MRd con un espectrómetro Perkin-Elmer L900, eyectando de la esfera de integración la reflexión especular y se expresada en porcentaje con relación a una reflexión total en un espejo de calibración.

- 40 Se ha evaluado la densidad de los montículos después del tratamiento térmico midiendo la proporción de superficie corroída en las muestras tratadas a 600°C y a 650°C. La densidad de montículos corresponde al número de montículos observados por μm^2 .

El nivel de corrosión después de tratamiento térmico se ha evaluado midiendo la proporción de superficie corroída en las muestras recocidas a 700°C. La corrosión corresponde a la fracción de superficie corroída.

La tabla a continuación recoge los resultados obtenidos para la niebla, la densidad de montículos después de templado

a 600°C o a 650°C y la corrosión a 700°C de los sustratos recubiertos en función del dopado con zinc

Tabla 6

Ejemplo	Templado	Concentración en masa de Zn				
		0	0.4	0.8	1.9	3.5
Niebla	600°C	4,4%	3,93%	0,39%	0,46%	0,26%
	650°C	8,65%	7,81%	1,16%	1,04%	1,67%
Montículo (número por μm^2)	600°C	0,053	0,053	0,002	0,003	0,003
	650°C	0,099	0,078	0,004	0,004	0,008
Corrosión (como % de área ocupada)	700°C	18,1%	5,9%	0,2%	0,1%	2,8%

Las concentraciones en masa de zinc comprendidas entre 1,0 y 2,0% permiten una reducción real en la densidad de los montículos, en el nivel de niebla así como el nivel de corrosión después del tratamiento térmico.

5

REIVINDICACIONES

1. Acristalamiento que comprende un sustrato transparente recubierto de un apilamiento de capas delgadas que comprende al menos una capa metálica funcional y al menos dos recubrimientos antirreflectantes, comprendiendo cada recubrimiento antirreflectante al menos una capa dieléctrica, de modo que cada capa metálica funcional esté dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes, caracterizado porque el apilamiento comprende al menos una capa metálica funcional a base de plata que comprende:
 - al menos 95,0%, de preferencia al menos 96,5% y mejor al menos 98,0% en masa de plata con respecto a la masa de la capa funcional, y
 - 0,5 a 3,5%, de preferencia de 1,0 a 2,0%, en masa de zinc, con respecto al peso de zinc y plata en la capa funcional.
2. Acristalamiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa metálica funcional a base de plata comprende menos de 1,0% en masa de metales diferentes de plata y zinc con respecto a la masa de la capa metálica funcional a base de plata.
3. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el apilamiento comprende al menos un recubrimiento antirreflectante que comprende una capa dieléctrica susceptible de generar defectos de tipo montículo.
4. Acristalamiento según la reivindicación 3, caracterizado porque las capas dieléctricas susceptibles de generar defectos de tipo montículo se eligen entre capas a base de óxido de estaño y zinc.
5. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el apilamiento no comprende recubrimiento antirreflectante que comprende una capa dieléctrica susceptible de generar defectos de tipo agujero elegido de capas a base de óxido de titanio, óxido de niobio y óxido de estaño.
6. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa metálica funcional a base de plata está separada al menos 10 nm, de preferencia al menos 20 nm, de cualquier capa que comprende titanio.
7. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el apilamiento comprende al menos una capa de bloqueo ubicada situada por encima e inmediatamente en contacto con la capa metálica funcional a base de plata.
8. Acristalamiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la capa de bloqueo es una capa a base de NiCr, NiCrN, NiCrO_x, NiO o NbN.
9. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el recubrimiento antirreflectante que comprende una capa dieléctrica susceptible de generar defectos de tipo montículo está situado debajo de una capa metálica funcional a base de plata.
10. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el recubrimiento antirreflectante situado 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, dopada opcionalmente con ayuda de al menos otro elemento, tal como aluminio.
11. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el apilamiento comprende:
 - un recubrimiento antirreflectante situado debajo de la capa metálica funcional a base de plata que comprende al menos una capa dieléctrica a base de óxido de zinc y de estaño y una capa dieléctrica con función estabilizante a base de óxido de zinc,
 - una capa metálica funcional a base de plata que comprende zinc situada inmediatamente en contacto de la capa dieléctrica con función estabilizante a base de óxido de zinc,
 - opcionalmente una sobrecapa de bloqueo,
 - un recubrimiento antirreflectante situado por encima de la capa metálica funcional a base de plata,
 - opcionalmente una capa de protección superior.
12. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el espesor de una capa metálica funcional está comprendido entre 5 y 20 nm.
13. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los recubrimientos antirreflectantes comprenden al menos una capa dieléctrica con función de barrera a base de

compuestos de silicio elegidos entre óxidos tales como SiO_2 , nitruros de silicio Si_3N_4 y oxinitruros SiO_xN_y , dopados opcionalmente con ayuda de al menos un elemento diferente, como aluminio.

- 5 14. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sustrato recubierto con el apilamiento ha sufrido un tratamiento térmico a una temperatura superior a 300°C , de preferencia 500°C .
15. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque al menos el sustrato recubierto con el apilamiento es de vidrio curvado o templado.

Figura 1.b

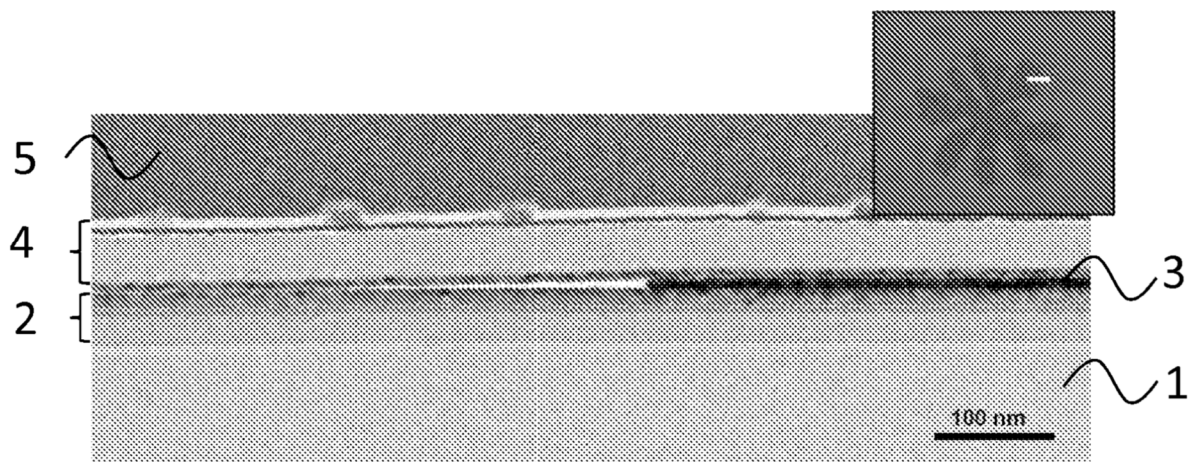


Figura 1.a

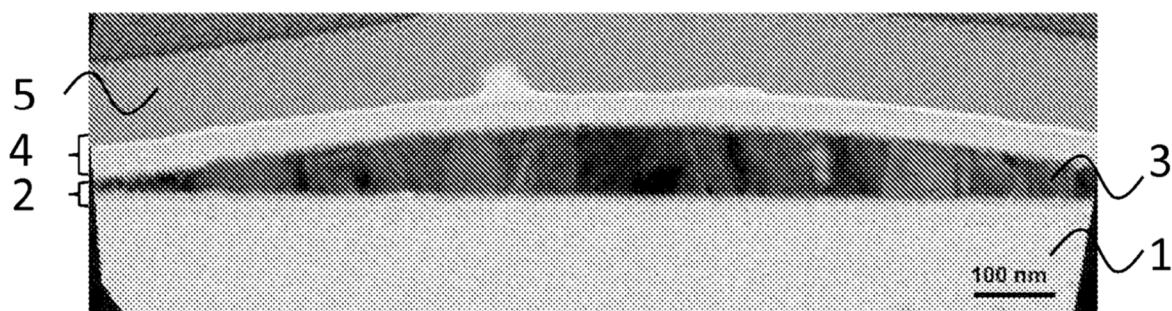


Figura 2

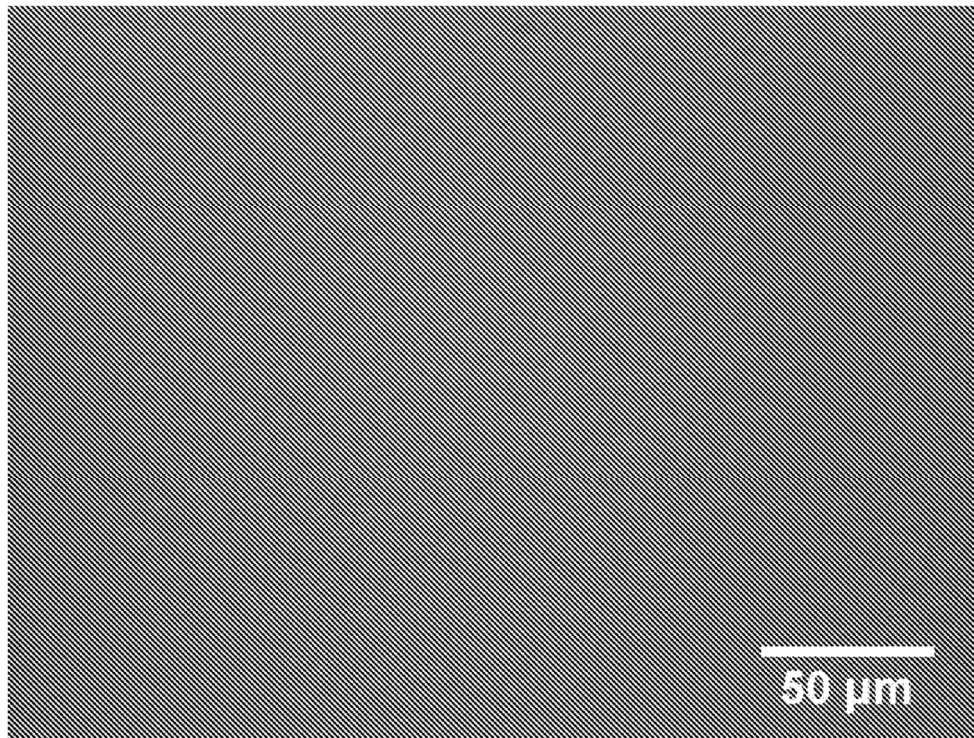


Figura 3

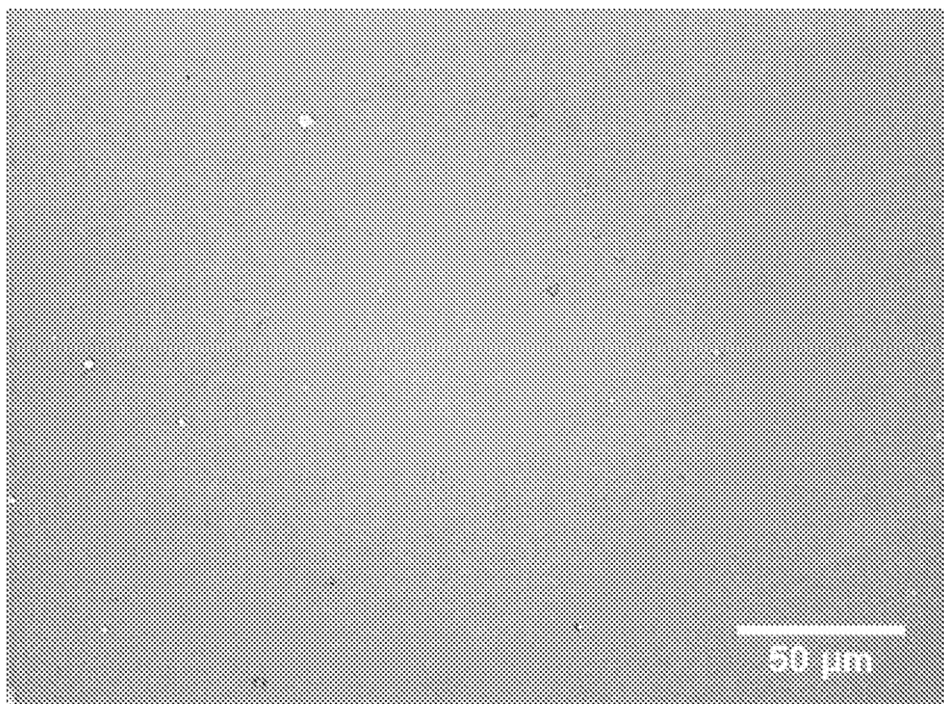


Figura 4

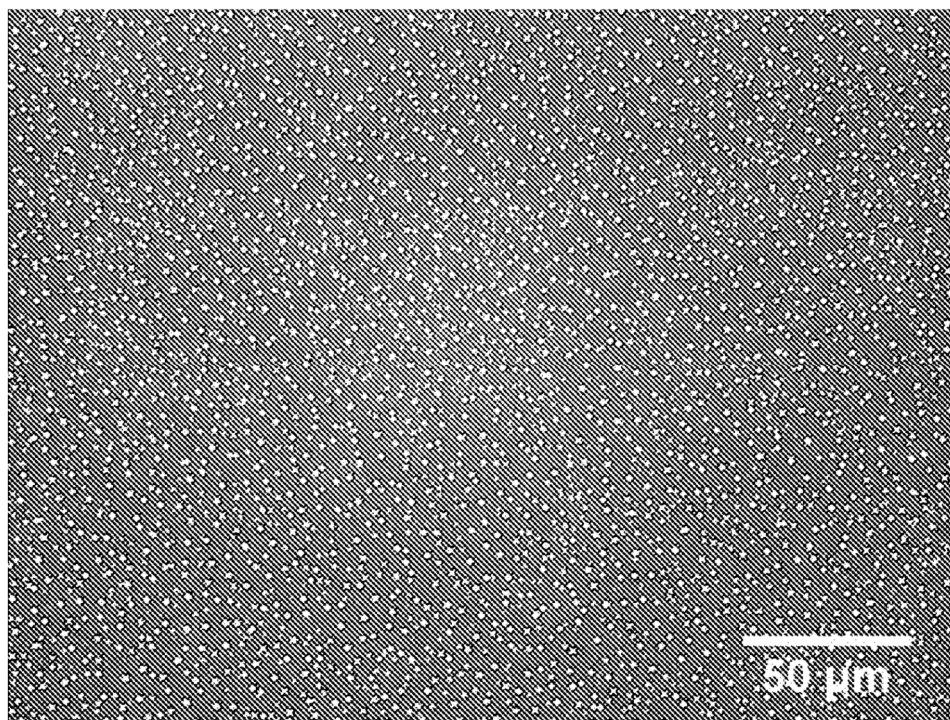


Figura 5

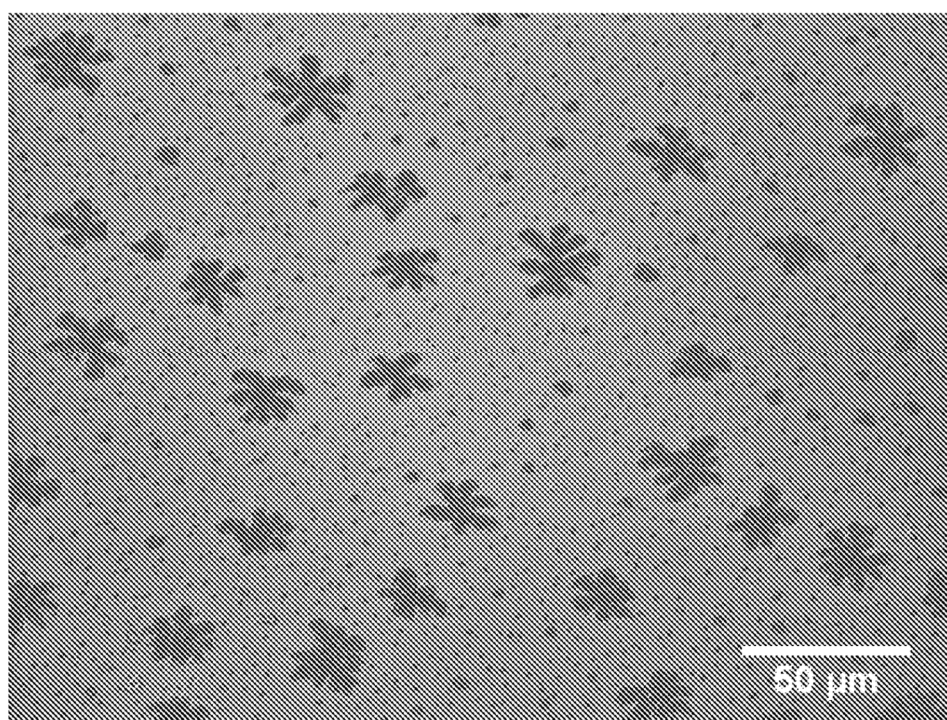


Figura 6

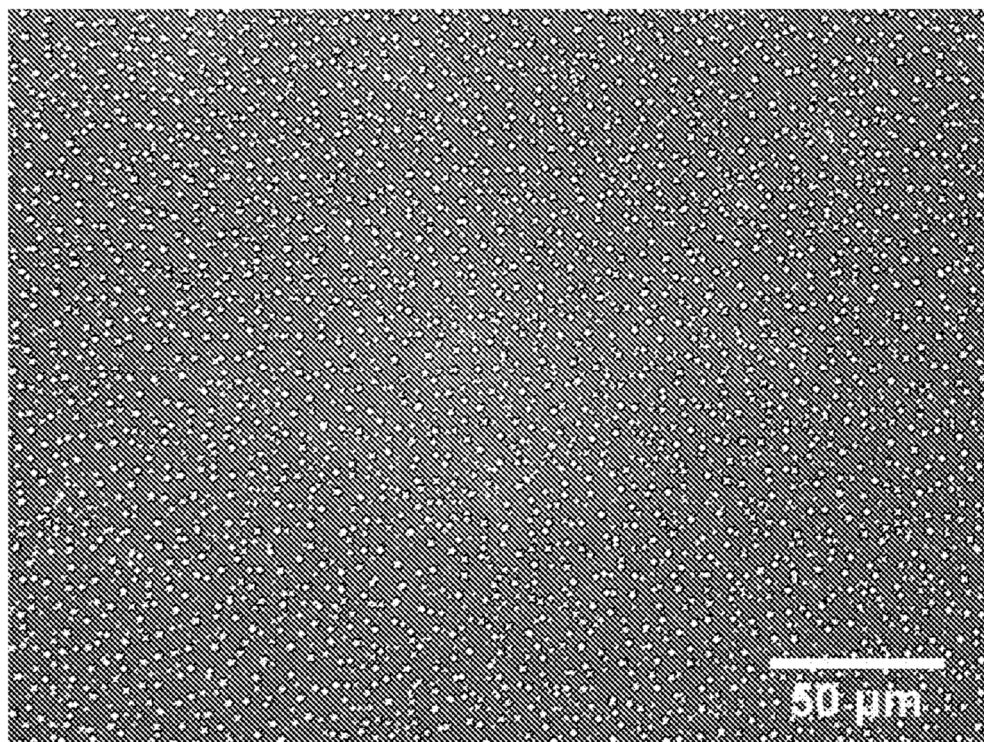


Figura 7

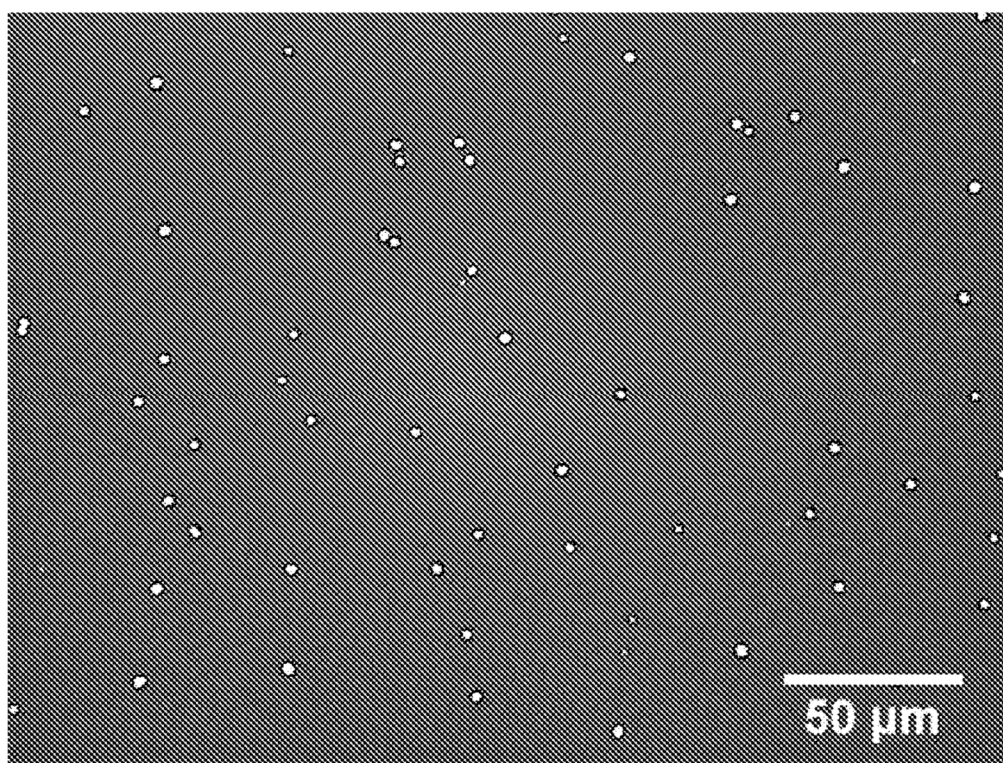


Figura 8

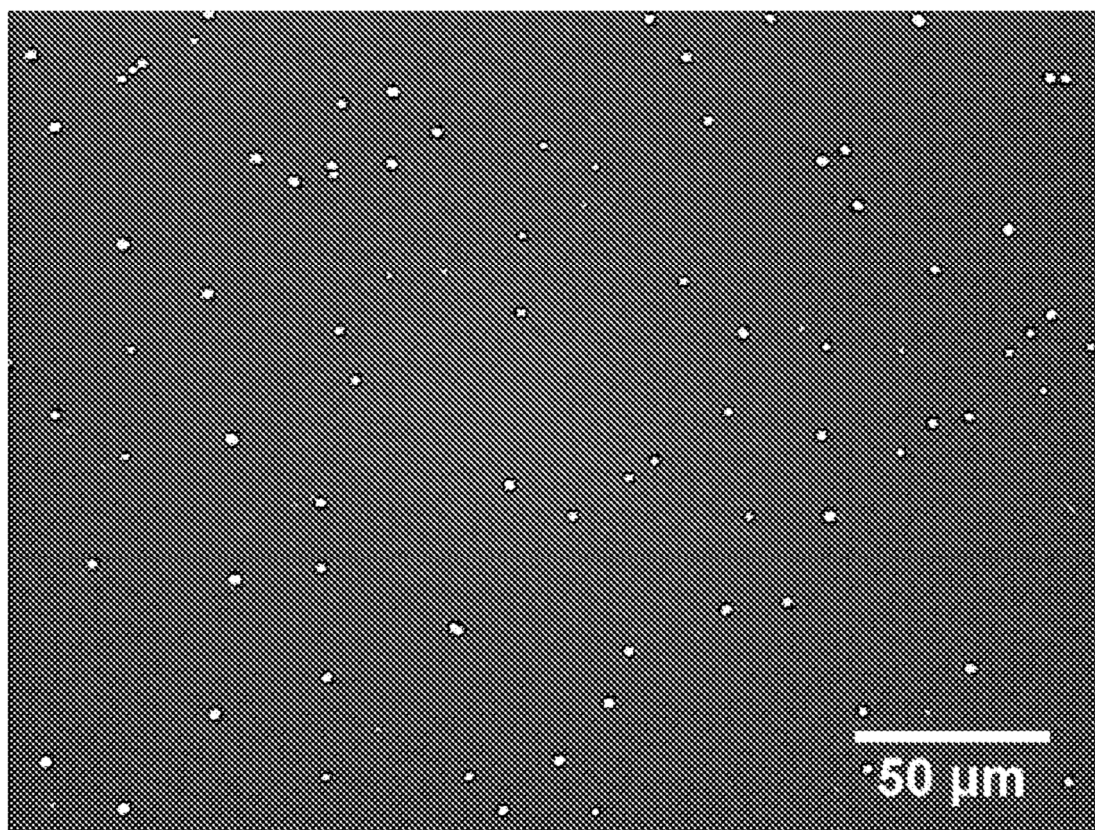


Figura 9