



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 916 829

51 Int. Cl.:

C03C 17/36 (2006.01) E06B 3/36 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(%) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 22.11.2013 PCT/FR2013/052830

(87) Fecha y número de publicación internacional: 30.05.2014 WO14080141

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 22.11.2013 E 13808097 (3)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 04.05.2022 EP 2922799

(54) Título: Sustrato equipado con una multicapa que comprende una película de metal parcial, unidad de acristalamiento y procedimiento

(30) Prioridad:

23.11.2012 FR 1261191

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **06.07.2022**

(73) Titular/es:

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (50.0%) Tour Saint-Gobain 12 place de l'Iris 92400 Courbevoie, FR y CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)

(72) Inventor/es:

ALZATE, LINA; DALMAS, DAVY; BARTHEL, ETIENNE; NICOLAS, DAVID y GEORGES, BENOIT

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

DESCRIPCIÓN

Sustrato equipado con una multicapa que comprende una película de metal parcial, unidad de acristalamiento y procedimiento

5

La invención se refiere a un sustrato transparente concretamente realizado de un material mineral rígido tal como vidrio, estando dicho sustrato recubierto con una multicapa de capas delgadas que comprende una o más capas funcionales que pueden actuar sobre la radiación solar y/o radiación infrarroja de longitud de onda larga.

10 La invención se refiere más particularmente a un sustrato, concretamente un sustrato de vidrio transparente, que tiene una multicapa de capas delgadas que comprende una alternancia de "n" capas funcionales metálicas, 15

concretamente capas funcionales basadas en plata o en una aleación metálica que contiene plata, y "(n + 1)" recubrimientos antirreflectantes, siendo n un número entero ≥ 1, de tal manera que la o cada capa funcional está dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes. Cada recubrimiento antirreflectante comprende al menos una capa antirreflectante, estando cada recubrimiento, preferiblemente, compuesto por una pluralidad de capas, de las cuales al menos una capa, o incluso cada capa, es una capa antirreflectante. La noción de capa antirreflectante es en este caso sinónimo de la de capa dieléctrica; usándose especialmente la noción de capa dieléctrica en oposición a la noción de capa funcional metálica, que debido a su naturaleza metálica no puede ser dieléctrica.

20

La invención también se refiere más especialmente al uso de dichos sustratos para fabricar acristalamientos de aislamiento térmico y/o acristalamientos de protección solar. Estas unidades de acristalamiento pueden diseñarse para equipar tanto edificios como vehículos, con un objetivo específico de reducir la carga de aire acondicionado y/o para evitar el sobrecalentamiento excesivo (unidades de acristalamiento denominadas "paneles de control solar") y/o reducir la cantidad de energía disipada hacia el exterior (unidades de acristalamiento denominadas "paneles de baja emisión"), debido a las áreas cada vez mayores de superficies acristaladas en edificios y en habitáculos para pasajeros de

25

Estos sustratos pueden integrarse en particular en dispositivos electrónicos y la multicapa puede usarse entonces 30 como electrodo para la conducción de una corriente (dispositivo de iluminación, dispositivo de visualización, panel fotovoltaico, paneles de vidrio electrocrómicos, etc.) o puede integrarse en unidades de acristalamiento con funcionalidad particular, tales como, por ejemplo, paneles de vidrio de calentamiento.

35

Un tipo de estructura multicapa conocida para proporcionar a sustratos tales propiedades está compuesta por una capa metálica funcional con propiedades reflectantes en el infrarrojo y/o para radiación solar, concretamente una capa funcional metálica basada en plata o una aleación metálica que contiene plata o completamente realizada de plata.

40

Por tanto, en este tipo de multicapa, la capa funcional está dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes dieléctricos que comprenden, cada uno, en general, varias capas que consisten cada una en un material antirreflectante del tipo nitruro, y concretamente un nitruro u óxido de silicio o de aluminio.

45

Sin embargo, algunas veces se inserta un recubrimiento bloqueante entre uno o cada recubrimiento antirreflectante y la capa funcional metálica; el recubrimiento bloqueante situado debajo de la capa funcional en dirección al sustrato la protege durante un tratamiento térmico a alta temperatura opcional, del tipo de curvado y/o templado, y el recubrimiento bloqueante situado sobre la capa funcional en el lado opuesto al sustrato protege esta capa contra cualquier degradación durante la deposición del recubrimiento antirreflectante superior y durante un tratamiento térmico a alta temperatura opcional, del tipo de curvado y/o templado.

50

Actualmente, generalmente se desea que cada capa funcional metálica sea una capa completa, dicho de otro modo, que esté compuesta a lo largo de la totalidad de su área de superficie y a lo largo de todo su grosor por el material metálico en cuestión.

55

Los expertos en la técnica consideran que, para un material dado (por ejemplo, plata), en las condiciones de deposición habituales para este material, sólo se obtiene una capa completa más allá de un determinado grosor.

La energía de adhesión entre una capa completa de plata y las capas antirreflectantes es muy baja, del orden de aproximadamente 1 J/m², y la energía de adhesión entre dos capas antirreflectantes es de cinco a nueve veces mayor que la de la plata y otra capa. Por tanto, la energía de adhesión de una multicapa que comprende al menos una capa funcional de plata o basada en plata está limitada por esta baja energía de adhesión de una capa funcional metálica completa con los otros materiales.

60

La técnica anterior conoce, a partir del documento US 2011/0236715, ejemplos con tres capas funcionales de plata y con la capa central que es una capa discontinua.

Los inventores han considerado la posibilidad de depositar multicapas de capas delgadas con una o más capas funcionales metálicas y, para la única capa funcional metálica o todas estas capas funcionales metálicas cuando hay varias de ellas, con un grosor menor que el grosor mínimo requerido para obtener una capa completa en las condiciones en cuestión. Por tanto, los inventores han observado que, por razones obvias, la resistencia por cuadrado de la multicapa era mayor que con las mismas multicapas que tienen una o más capas funcionales completas, pero que, no obstante, esta resistencia por cuadrado podía permitir ciertas aplicaciones. Sobre todo, los inventores han observado que la energía de adhesión de la multicapa era entonces mayor que la que predecían los modelos teóricos.

- Los inventores observaron entonces que podían obtenerse resistencias mecánicas muy altas, e incluso, lo que es más sorprendente, resistencias químicas muy altas, para multicapas que comprenden una única capa funcional metálica, siendo esta capa funcional metálica discontinua, y también para multicapas que comprenden varias capas funcionales metálicas siendo todas estas capas funcionales metálicas discontinuas.
- Además, los inventores han observado que las multicapas formadas de este modo eran transparentes, sin turbidez o corrosión de superficie, y con colores, tanto en transmisión como en reflexión, que podían ser similares a los obtenidos con las multicapas que tienen capa(s) funcional(es) metálica(s) completa(s).
- Por último, los inventores han observado que estas excelentes propiedades de resistencia mecánica y química se conservaban aunque el sustrato recubierto con la multicapa se sometiera a un tratamiento térmico para conformado, recubrimiento por inmersión o recocido.

25

30

50

55

60

- Por lo tanto, esta observación abre el camino al uso de este tipo de multicapa para aplicaciones para las cuales es aceptable que una capa funcional metálica, o cada capa funcional metálica, muestre una resistencia relativamente alta por cuadrado (por ejemplo, mayor de 10 Ω/cuadrado) y para las cuales la alta energía de adhesión, que tiene un efecto favorable sobre la resistencia mecánica, o incluso a veces sobre la resistencia química, es una gran ventaja.
- Entonces, en el contexto del ejemplo anterior, es posible formar una multicapa de capas delgadas que de hecho presentan una resistencia por cuadrado mayor que si las, algunas o todas las capas funcionales de la multicapa se han completado, pero que es particularmente resistente y entonces puede usarse en regiones en las que las condiciones climáticas imponen restricciones intensas.
- Por tanto, el objeto de la invención, en su sentido más amplio, es un sustrato según la reivindicación 1. Este sustrato está recubierto sobre una cara con una multicapa de capas delgadas que comprende al menos una capa funcional metálica basada en plata o realizada de plata y dos recubrimientos antirreflectantes, comprendiendo cada uno de dichos recubrimientos antirreflectantes al menos una capa antirreflectante, estando dispuesta dicha capa funcional entre los dos recubrimientos antirreflectantes; dicha (es decir, la única capa funcional metálica de la multicapa cuando la multicapa comprende una única capa funcional metálica basada en plata o realizada de plata), o cada (es decir, todas las capas funcionales metálicas de la multicapa cuando la multicapa comprende varias capas funcionales metálicas basadas en plata o realizadas de plata) capa funcional metálica es una capa discontinua que presenta un factor de ocupación de área de superficie en el intervalo de entre el 50 % y el 98 %, o entre el 53 % y el 83 %, o incluso entre el 63 % y el 83 %.
- Según la invención, la capa funcional depositada de este modo, o cada capa funcional depositada de este modo, es una capa autoestructurada que tiene una estructura en forma de islas conectadas entre sí, con zonas no cubiertas entre las islas.
 - Dado que la capa funcional metálica, cuando es la única capa funcional metálica de la multicapa, o cada capa funcional metálica cuando hay varias capas funcionales metálicas en la multicapa, no es continua, esto permite que exista un contacto directo entre las capas que rodean la o cada capa funcional metálica basada en plata o realizada de plata. Estas regiones tienen una fuerte adhesión. Cualquier posible grieta desarrollada en la superficie de contacto más débil, por lo tanto aquella entre la plata y la capa adyacente, también necesitará propagarse entre las dos capas antirreflectantes para avanzar, lo cual requiere una mayor energía. Por lo tanto, de esta manera, se mejora considerablemente la energía de adhesión global de la multicapa.
 - Es importante que la multicapa de capas delgadas no comprenda ninguna capa funcional metálica basada en plata o realizada de plata que sea continua porque la presencia de al menos una capa continua de este tipo reduce la energía de adhesión en las dos superficies de contacto de esta capa funcional metálica continua o de cada capa funcional metálica continua y, por consiguiente, disminuye las propiedades de resistencia de toda la multicapa por un fenómeno de "eslabón más débil".
 - En el sentido de la presente invención, debe entenderse que "capa discontinua" significa que, cuando se considera un cuadrado de cualquier dimensión dada en la superficie de la multicapa según la invención, entonces, dentro de este cuadrado, la capa funcional discontinua sólo está presente en del 50 % al 98 % de la superficie del cuadrado, o del 53 % al 83 % de la superficie del cuadrado, o incluso del 63 % al 83 %, respectivamente.

El cuadrado en cuestión está situado dentro de una parte principal del recubrimiento; en el contexto de la invención, la idea no es formar un borde particular o un contorno particular que posteriormente estará oculto para el uso final.

- La discontinuidad es tal que es posible medir una resistencia finita por cuadrado mediante la técnica habitual. Por lo tanto, se trata de obtener una capa funcional discontinua (o cada capa funcional discontinua) para la cual las agrupaciones de material metálico que constituyen la capa están separadas por volúmenes de ausencia total de este material pero están conectadas entre sí.
- Según la invención, este tipo de multicapa autoestructurada con capa(s) funcional(es) tiene una energía de adhesión que es mayor con respecto a las multicapas con capa(s) funcional(es) continua(s) y sus propiedades ópticas (transmisión de luz, reflexión de la luz y emisividad) se reducen mientras permanecen dentro de intervalos aceptables para determinadas aplicaciones específicas (principalmente para regiones con climas cálidos o templados) para las que un nivel de emisividad de aproximadamente el 20 % al 30 % puede ser adecuado.
- "Recubrimiento" dentro del significado de la presente invención, debe entenderse como que significa que puede haber solo una capa o varias capas de diferentes materiales dentro del recubrimiento.
 - Debe entenderse que el término "multicapa" significa un conjunto de capas delgadas depositadas unas encima de otras, sin interponer un sustrato mineral (tal como vidrio) u orgánico (tal como una lámina de material de plástico) entre estas capas.
 - Como es habitual, se debe entender que "capa basada en un material" significa que la capa está compuesta predominantemente por este material, es decir, el elemento químico del material, o posiblemente el producto del material en cuestión en su fórmula estequiométrica estable, constituye al menos el 50 %, en porcentaje atómico de la capa en cuestión.
 - Como también es habitual, debe entenderse que "capa antirreflectante" en el sentido de la presente invención significa que, desde el punto de vista de su naturaleza, el material es "no metálico", es decir, no es un metal. En el contexto de la invención, este término denota un material que presenta una relación n/k en todo el intervalo de longitudes de onda de la región visible (de 380 nm a 780 nm) que es igual o superior a 5.
 - Se recuerda que n denota el índice de refracción real del material a una longitud de onda dada y k representa la parte imaginaria del índice de refracción a una longitud de onda dada; calculándose la razón n/k a una longitud de onda dada.
- Los valores del índice de refracción indicados en el presente documento son los valores medidos de forma habitual a la longitud de onda de 550 nm.

Según la invención, dicha, o cada, capa funcional metálica discontinua tiene un grosor e:

20

25

30

45

- 40 $1,0 \le e \le 4,5$ nm, o incluso $1,0 \le e \le 4,0$ nm; o $2,0 \le e \le 4,5$ nm, o incluso $2,0 \le e \le 4,0$ nm, depositado sobre una capa basada en dióxido de titanio TiO_2 , o
 - 1,0 \leq e \leq 4,5 nm, o incluso 1,0 \leq e \leq 4,0 nm; o 2,0 \leq e \leq 4,5 nm, o incluso 2,0 \leq e \leq 4,0 nm, depositado sobre una capa basada en óxido de cinc y estaño SnZnO_x, o
 - $1,0 \le e \le 5,0$ nm, o incluso $1,0 \le e \le 4,5$ nm; o $2,0 \le e \le 5,0$ nm, o incluso $2,0 \le e \le 4,5$ nm, depositado sobre una capa basada en óxido de cinc ZnO, o
- 1,0 \leq e \leq 7,0 nm, o incluso 1,0 \leq e \leq 6,0 nm; o 2,0 \leq e \leq 7,0 nm, o incluso 2,0 \leq e \leq 6,0 nm, depositado sobre una capa basada en nitruro de silicio Si₃N₄, o
 - $1,0 \le e \le 5,0$ nm, o incluso $1,0 \le e \le 4,0$ nm; o $2,0 \le e \le 5,0$ nm, o incluso $2,0 \le e \le 4,0$ nm, depositado sobre una capa basada en níquel.
- Preferiblemente, la multicapa según la invención se deposita directamente sobre la cara del sustrato.

Para una multicapa según la invención que comprende una única capa funcional metálica discontinua:

- En una versión particular de la invención, dicho recubrimiento antirreflectante dispuesto entre la cara y dicha capa funcional metálica comprende una capa antirreflectante de índice medio realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo de entre 1,8 y 2,2, estando esta capa antirreflectante de índice medio preferiblemente basada en óxido. Esta capa antirreflectante de índice medio puede tener un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 35 nm.
- 65 Es posible además que dicho recubrimiento antirreflectante dispuesto bajo dicha capa funcional metálica comprenda una capa antirreflectante de índice alto realizada de un material que tiene un índice de refracción en el

intervalo de entre 2,3 y 2,7, estando esta capa antirreflectante de índice alto preferiblemente basada en óxido y/o teniendo esta capa antirreflectante de índice alto preferiblemente un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 25 nm.

- En otra versión particular de la invención, dicho recubrimiento antirreflectante dispuesto encima de dicha capa funcional metálica en el lado opuesto con respecto a la cara comprende una capa antirreflectante de índice medio realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo entre 1,8 y 2,2, estando dicha capa antirreflectante de índice medio preferiblemente basada en óxido. Esta capa antirreflectante de índice medio tiene, preferiblemente, un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 35 nm.

5

20

25

35

40

45

65

- Es posible además que dicho recubrimiento antirreflectante dispuesto encima de dicha capa funcional metálica comprenda una capa antirreflectante de índice alto realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo de entre 2,3 y 2,7, estando esta capa antirreflectante de índice alto preferiblemente basada en óxido y/o teniendo esta capa antirreflectante de índice alto preferiblemente un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 25 nm. Dicha multicapa puede comprender sólo dos capas funcionales metálicas discontinuas basadas en plata o realizadas de plata y tres recubrimientos antirreflectantes, estando cada capa funcional metálica dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes.
 - Dicha multicapa puede comprender sólo tres capas funcionales metálicas discontinuas basadas en plata o realizadas de plata y cuatro recubrimientos antirreflectantes, estando cada capa funcional metálica discontinua dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes.

Para una multicapa según la invención que comprende varias capas funcionales metálicas discontinuas:

- En una versión particular de la invención, dicho recubrimiento antirreflectante dispuesto entre la cara y la primera, o debajo de cada, capa funcional metálica comprende una capa antirreflectante de índice medio realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo de entre 1,8 y 2,2, estando esta capa antirreflectante de índice medio preferiblemente basada en óxido. Esta capa antirreflectante de índice medio puede tener un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 35 nm.
- 30 Es posible además que dicho recubrimiento antirreflectante dispuesto bajo la primera, o bajo cada, capa funcional metálica comprenda una capa antirreflectante de índice alto realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo de entre 2,3 y 2,7, estando esta capa antirreflectante de índice alto preferiblemente basada en óxido y/o teniendo esta capa antirreflectante de índice alto preferiblemente un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 25 nm.
 - En otra versión particular de la invención, dicho recubrimiento antirreflectante dispuesto encima de la última, o encima de cada, capa funcional metálica en el lado opuesto con respecto a la cara comprende una capa antirreflectante de índice medio realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo entre 1,8 y 2,2, estando dicha capa antirreflectante de índice medio preferiblemente basada en óxido. Esta capa antirreflectante de índice medio tiene, preferiblemente, un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 35 nm.
 - Es posible además que dicho recubrimiento antirreflectante dispuesto encima de la última, o encima de cada, capa funcional metálica comprenda una capa antirreflectante de índice alto realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo de entre 2,3 y 2,7, estando esta capa antirreflectante de índice alto preferiblemente basada en óxido y/o teniendo esta capa antirreflectante de índice alto preferiblemente un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 25 nm.
- En otra versión particular de la invención, al menos una capa funcional se deposita directamente sobre un recubrimiento inferior de barrera dispuesto entre la capa funcional y el recubrimiento antirreflectante subyacente a la capa funcional y/o al menos una capa funcional se deposita directamente bajo un recubrimiento superior de barrera dispuesto entre la capa funcional y el recubrimiento antirreflectante sobre la capa funcional y el recubrimiento inferior de barrera y/o el recubrimiento superior de barrera comprende una capa delgada basada en níquel o de titanio que tiene un grosor físico e' de tal manera que 0,2 nm ≤ e' ≤ 2,5 nm.
- La última capa del recubrimiento antirreflectante superpuesto, la más alejada del sustrato, puede basarse en óxido y, entonces se deposita preferiblemente de manera subestequiométrica; concretamente, puede basarse en dióxido de titanio (TiO_x) o basarse en un óxido mixto de cinc y estaño (Sn_zZn_yO_x).
- Por lo tanto, la pila puede comprender una capa final (o recubrimiento superior), que es una capa de protección, depositada preferiblemente de manera subestequiométrica. Esta capa se oxida, en su mayor parte, estequiométricamente, dentro de la pila tras la deposición.
 - La invención se refiere además a un acristalamiento múltiple que comprende al menos dos sustratos que se mantienen unidos por una estructura de armazón, formando dicho acristalamiento una separación entre un espacio externo y un espacio interno, en el que al menos una capa de separación de gas está dispuesta entre los dos sustratos, siendo un sustrato según la invención.

En una variante particular, la multicapa según la invención está posicionada sobre la cara 4 de la unidad de acristalamiento.

- El acristalamiento según la invención incorpora al menos el sustrato que lleva la pila según la invención, potencialmente asociado con al menos otro sustrato. Cada sustrato puede ser trasparente o coloreado. Uno de los sustratos, al menos especialmente, puede estar hecho de vidrio tintado en masa. La elección del tipo de coloración dependerá del nivel de transmisión de luz deseado y/o del aspecto colorimétrico deseado para la unidad de acristalamiento una vez fabricada.
- La unidad de acristalamiento según la invención puede tener una estructura laminada, que asocia concretamente al menos dos sustratos rígidos del tipo de vidrio mediante al menos una lámina de polímero termoplástico, para obtener una estructura de tipo vidrio/multicapa de capas delgadas/lámina(s)/vidrio/lámina de tipo vidrio. El polímero puede estar basado especialmente en polivinilbutiral PVB, etileno-acetato de vinilo EVA, poli(tereftalato de etileno) PET o poli(cloruro de vinilo) PVC.

La invención se refiere además al uso de al menos una capa funcional metálica basada en plata o realizada de plata y dos recubrimientos antirreflectantes para formar un sustrato recubierto con una multicapa de capas delgadas y concretamente un sustrato según la invención, siendo dicha (es decir, la única capa funcional metálica de la multicapa cuando la multicapa comprende una única capa funcional metálica basada en plata o realizada de plata), o cada (es decir, todas las capas funcionales metálicas de la multicapa cuando la multicapa comprende varias capas funcionales metálicas basadas en plata o realizadas de plata) capa funcional metálica una capa discontinua que presenta un factor de ocupación de área de superficie en el intervalo de entre el 50 % y el 98 %, o entre el 53 % y el 83 %, o incluso entre el 63 % y el 83 %.

La invención se refiere además al uso de al menos una capa funcional metálica basada en plata o realizada de plata y dos recubrimientos antirreflectantes para formar un sustrato recubierto con una multicapa de capas delgadas y concretamente un sustrato según la invención, siendo dicha (es decir, la única capa funcional metálica de la multicapa cuando la multicapa comprende una única capa funcional metálica basada en plata o realizada de plata), o cada (es decir, todas las capas funcionales metálicas de la multicapa cuando la multicapa comprende varias capas funcionales metálicas basadas en plata o realizadas de plata) capa funcional metálica una capa discontinua que presenta un factor de ocupación de área de superficie en el intervalo de entre el 50 % y el 98 %, o entre el 53 % y el 83 %, o incluso entre el 63 % y el 83 %.

Por tanto, de manera ventajosa, la presente invención permite formar una multicapa de capas delgadas con una única capa funcional que tiene, cuando se deposita sobre un sustrato transparente, una transmisión de luz en el visible $T_L > 50 \%$ y una reflexión de la luz en el visible R_L (en el lado de multicapa) inferior al 20 % con colores relativamente neutros en transmisión y en reflexión, mientras que al mismo tiempo muestra una emisividad inferior a la del sustrato solo

Por tanto, ventajosamente, la presente invención permite formar una multicapa de capas delgadas con 1, 2, 3, 4 o incluso más capas funcionales metálicas en donde todas las capas funcionales metálicas basadas en plata o realizadas de plata de la multicapa son discontinuas de modo que la multicapa muestra una alta resistencia mecánica y/o una alta resistencia química.

Detalles y características ventajosos de la invención resultarán evidentes a partir de los siguientes ejemplos no limitativos que se muestran usando las figuras adjuntas, que ilustran:

- en la figura 1, una multicapa con una única capa funcional según la invención, depositándose la capa funcional discontinua directamente sobre un recubrimiento inferior de barrera y directamente bajo un recubrimiento superior de barrera; y
- 50 en la figura 2, una solución de doble acristalamiento que incorpora una multicapa con una única capa funcional según la figura 1;
 - en la figura 3, imágenes de TEM binaria, de izquierda a derecha, para una capa funcional de plata que tiene un factor de ocupación de área de superficie del 53 % al 98 %;
 - en la figura 4, la energía de adhesión Ad, en J/m², medida para los cuatro casos de capa discontinua en la figura 3 y en comparación con el valor teórico, Gm, según los modelos, para estos mismos cuatro casos, en función de la fracción de superficie de plata ("fracción de superficie plata" o SSF) que es el factor de ocupación de área de superficie:
 - en la figura 5, la transmisión de luz en el visible T_L, usando triángulos negros, y la reflexión de la luz en el visible R_L, usando rectángulos negros, de una multicapa de capas delgadas del tipo Z en función del grosor e de la capa de plata;
- en la figura 6, la emisividad teórica, usando triángulos negros invertidos, y la emisividad medida, usando puntos negros, de una multicapa de capas delgadas de tipo Z en función del grosor e de la capa de plata junto con el del sustrato solo, sin multicapa;

6

40

35

15

20

45

55

- en la figura 7, la transmisión de luz en el visible T_L, usando rombos negros, de una multicapa de capas delgadas del tipo Y en función del grosor e de la capa de plata para un gradiente que va desde 1,0 hasta 8,0 nm y usando cuadrados negros para una multicapa de capas delgadas del tipo Y en función del grosor e de la capa de plata para un gradiente que va desde 0,0 hasta 2,0 nm;
- en la figura 8, la absorción de luz en el infrarrojo Abs, usando rombos negros, de una multicapa de capas delgadas del tipo Y en función del grosor e de la capa de plata para un gradiente que va desde 1,0 hasta 8,0 nm y usando cuadrados negros para una multicapa de capas delgadas del tipo Y en función del grosor e de la capa de plata para un gradiente que va desde 0,0 hasta 2,0 nm;
- en la figura 9, la reflexión de luz en el visible R_L, usando rombos negros, de una multicapa de capas delgadas del tipo Y en función del grosor e de la capa de plata para un gradiente que va desde 1,0 hasta 8,0 nm y usando cuadrados negros para una multicapa de capas delgadas del tipo Y en función del grosor e de la capa de plata para un gradiente que va desde 0,0 hasta 2,0 nm;
- en la figura 10, el espectro de absorción de una multicapa de capas delgadas del tipo Y en función de la longitud de onda lambda y en función del grosor e de la capa de plata;
- 20 en la figura 11, la resistencia por cuadrada R en ohmios por cuadrado de las multicapas en los ejemplos 1 a 4 en función del grosor de la capa de plata;
 - en la figura 12, la absorción en el infrarrojo Abs de las multicapas en los ejemplos 1 a 4 en función del grosor de la capa de plata;
 - en la figura 13, el color en la transmisión Ct en el diagrama de Lab, para las multicapas en los ejemplos 1 a 4, en función del grosor de la capa de plata; y
- en la figura 14, el color en la reflexión Cr en el diagrama de Lab, en el lado de multicapa, para las multicapas en los ejemplos 1 a 4, en función del grosor de la capa de plata
 - en la figura 15, la transmisión de luz en el visible T_L , como una línea discontinua, y la reflexión de luz en el visible R_L , como una línea continua, para el ejemplo 6, en función del grosor e de la capa de plata;
- en la figura 16, la absorción en el infrarrojo para el ejemplo 6, en función del grosor e de la capa de plata;
 - en la figura 17, la emisividad, como una línea discontinua, y la resistencia por cuadrado, como una línea continua, para el ejemplo 6, en función del grosor e de la capa de plata;
- en la figura 18, una multicapa con dos capas funcionales según la invención, depositándose cada una de las dos capas funcionales discontinuas directamente sobre un recubrimiento antirreflectante y directamente bajo un recubrimiento antirreflectante; y
- en la figura 19, una multicapa con tres capas funcionales según la invención, depositándose cada una de las tres capas funcionales discontinuas directamente sobre un recubrimiento antirreflectante y directamente bajo un recubrimiento antirreflectante.
 - En las figuras 1, 2, 18 y 19, no se respetan rigurosamente las proporciones entre los grosores de las diversas capas o de los diversos elementos con el fin de facilitar su lectura.
 - La figura 1 muestra una estructura de una multicapa 34 con una única capa funcional según la invención depositada sobre un sustrato 30 de vidrio transparente, y más precisamente sobre una cara 31 de este sustrato 30, en donde la única capa 140 funcional, basada en plata o en aleación de metal que contiene plata y preferiblemente realizada sólo de plata, está dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes, el recubrimiento 120 antirreflectante subyacente situado debajo de la capa 140 funcional en la dirección del sustrato 30 y el recubrimiento 15 antirreflectante superpuesto dispuesto encima de la capa 140 funcional en el lado opuesto con respecto al sustrato 30.
 - Estos dos recubrimientos 120, 160 antirreflectantes comprenden cada uno al menos una capa 124, 164 antirreflectante.
 - Opcionalmente, por un lado, la capa 140 funcional puede depositarse directamente sobre un recubrimiento 130 bloqueante inferior situado entre el recubrimiento 120 antirreflectante subyacente y la capa 140 funcional y, por otro lado, la capa 140 funcional puede depositarse directamente debajo de un recubrimiento 150 bloqueante superior situado entre la capa 140 funcional y el recubrimiento 160 antirreflectante superpuesto.

65

50

55

60

5

10

15

Las capas superior e inferior de barrera, aunque se depositan en forma de metal y se presentan como capas metálicas, son en la práctica capas oxidadas, ya que su función primaria es oxidarse durante la deposición de la pila para proteger la capa funcional.

5 Este recubrimiento 160 antirreflectante puede terminar con una capa 168 protectora opcional, en particular basada en óxido, concretamente subestequiométrica en oxígeno.

Cuando se usa una multicapa con una única capa funcional una unidad 100 de acristalamiento múltiple con una estructura de doble acristalamiento, como se ilustra en la figura 2, esta unidad de acristalamiento comprende dos sustratos 10, 30 que se mantienen unidos por una estructura 90 de armazón y que están separados uno de otro por una superficie 15 de contacto de separación de gas.

Por lo tanto, el acristalamiento proporciona una separación entre un espacio externo ES y un espacio interno IS.

- Debido a su alta resistencia mecánica, la multicapa según la invención puede colocarse sobre la cara 4 (en la lámina más interior del edificio cuando se considera la dirección incidente de la luz solar que entra en el edificio y en su cara orientada hacia el interior).
- La figura 2 ilustra este posicionamiento (mostrándose la dirección incidente de la luz solar que entra en el edificio mediante la flecha doble) en la cara 4 de una multicapa 14 de capas delgadas posicionadas sobre una cara 31 externa del sustrato 30 en contacto con el espacio exterior ES, estando la otra cara 29 del sustrato 30 en contacto con la superficie 15 de contacto de separación de gas.
- Sin embargo, también puede preverse, en esta estructura de doble acristalamiento, que uno de los sustratos tenga una estructura laminar; sin embargo, no hay ninguna confusión posible porque, en tal estructura, no hay ninguna capa de separación de gas.
 - Como primera etapa, los estudios realizados relacionados con una multicapa del tipo Z, que tiene la estructura: sustrato/ZnO/Ag/ZnO, teniendo cada capa de ZnO un grosor de 10 nm, después con una multicapa del tipo Y, que tiene la estructura: sustrato/ZnO/Ag/ZnO, teniendo cada capa de ZnO un grosor de 5 nm, luego se han implementado cinco series de ejemplos para someter a prueba diversos materiales para abarcar una capa discontinua y, por último, se implementó un ejemplo de una multicapa completa.

Para todas las multicapas a continuación en el presente documento, las condiciones de deposición para las capas son:

| Capa | Objetivo utilizado | Presión de deposición | Gas |
|------------------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| Si ₃ N ₄ :Al | Si:Al al 92:8 % en peso | 1,5*10 ⁻³ mbar | Ar/(Ar+N ₂) al 45 % |
| TiO _x | TiO ₂ | 1,5*10 ⁻³ mbar | Ar/(Ar + O ₂) al 90 % |
| TiO ₂ | TiO ₂ | 1,5*10 ⁻³ mbar | Ar/(Ar + O ₂) al 45 % |
| SnZnO _x | SnZn al 60:40 % en peso | 1,5*10 ⁻³ mbar | Ar/(Ar + O ₂) al 43 % |
| ZnO | ZnO | 1,5*10 ⁻³ mbar | Ar/(Ar + O ₂) al 83 % |
| NiCr | NiCr al 80:20 % en peso | 2*10 ⁻³ mbar | Ar al 100 % |
| Ag | Ag | 8*10 ⁻³ mbar | Ar al 100 % |

Por tanto, las capas depositadas pueden clasificarse en tres categorías:

- i- capas de material dieléctrico/antirreflectante, que muestran una razón n/k en todo el rango de longitud de onda visible superior a $5: Si_3N_4:AI, TiO_x, TiO_2, ZnO, SnZnO_x$
 - iii- capas funcionales metálicas de material con propiedades reflectantes en el infrarrojo y/o para la radiación solar: Ag
- 45 iii- capas inferior y superior de barrera diseñadas para proteger la capa funcional contra una modificación de su naturaleza durante la deposición de la multicapa: Ni, NiCr; su influencia sobre las propiedades ópticas y energéticas se ignora generalmente cuando su grosor es insignificante (igual o inferior a 2 nm).
 - En todos los ejemplos, la multicapa de capas delgadas se ha depositado sobre un sustrato realizado de vidrio de cal sodada transparente con un grosor de 4 mm, de la marca Planilux, distribuido por la empresa SAINT-GOBAIN.

Para estas multicapas,

- R indica: la resistencia por cuadrado de la multicapa, en ohmios por cuadrado;
- Ab indica: la absorción en el rango de infrarrojos;

55

50

10

30

35

- T_L indica: la transmisión de luz en el visible en %, medida según el iluminante D65 a 2°;
- R_L indica: la reflexión de luz en el lado de vidrio (superficie del sustrato opuesta a aquella sobre la que se deposita la multicapa) en el visible en %, medida según el iluminante D65 a 2°;
 - Ct indica: el color en transmisión a* y b* en el sistema LAB, medido según el iluminante D65 a 2°;
- Cr indica: el color en reflexión a* y b* en el sistema LAB medido según el iluminante D65 a 2°, en el lado recubierto del sustrato (cara 31).

Según la invención, una capa 140 funcional metálica es una capa discontinua que tiene un factor de ocupación de área de superficie (proporción de la superficie de la capa que está situada justo debajo de la capa funcional y que está cubierta por la capa funcional metálica) en el intervalo de entre el 50 % y el 98 %.

15

5

La figura 3 muestra, de izquierda a derecha:

- un factor de ocupación de área de superficie del 53 % obtenido con un grosor de plata de 2 nm,
- 20 un factor de ocupación de área de superficie del 63 % obtenido con un grosor de plata de 3 nm,
 - un factor de ocupación de área de superficie del 84 % obtenido con un grosor de plata de 4 nm,
 - un factor de ocupación de área de superficie del 98 % obtenido con un grosor de plata de 5 nm,

25

35

obtenido para una multicapa Z de capas delgadas que tienen la estructura: sustrato/ZnO/Ag/ZnO, teniendo cada capa de ZnO un grosor de 10 nm.

En el presente documento, cuando se hace referencia al grosor e de una capa funcional discontinua, esto no será el grosor medido en las zonas cubiertas por la capa funcional o un grosor promedio, sino el grosor que se obtendrá si la capa funcional fuera continua.

Puede obtenerse este valor considerando la velocidad de deposición de la capa (o más precisamente la velocidad de barrido del sustrato dentro de la cámara de deposición para la capa funcional metálica), la cantidad de material pulverizado por unidad de tiempo, junto con el área de superficie a la que se aplica la deposición. Este grosor es muy práctico porque permite una comparación directa con las capas funcionales continuas.

Por tanto, el grosor e es el grosor que se mediría si la capa depositada fuera continua.

- 40 En la práctica, si, en las mismas condiciones de deposición mediante pulverización por magnetrón (presión muy baja, composición objetivo, velocidad de barrido del sustrato, potencia eléctrica al cátodo) el grosor de la capa funcional es habitualmente de 10 nm, es necesario y suficiente reducir la velocidad de barrido del sustrato a la mitad para obtener la mitad del grosor de una capa funcional, es decir, 5 nm.
- En esta figura 3, las observaciones mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM, se muestran en modo binario (negro blanco). En las cuatro secciones de esta figura, la plata es blanca y el ZnO es negro.
 - Se ha observado que, para una multicapa Z de este tipo, la energía de adhesión es más o menos constante para un grosor de plata mayor de 5 nm: esta energía está en el intervalo de entre 1,0 y 1,5 J/m², lo cual es un valor bastante bajo.

La figura 4 muestra la energía de adhesión que se ha medido, G_e (curva con los puntos negros), para la multicapa Z, en los cuatro casos anteriores de una capa 140 funcional metálica discontinua: esta energía de adhesión siempre es mayor que la energía de adhesión observada para un grosor de plata mayor de 5 nm.

55

65

50

Además, esta energía de unión medida G_e es más alta que la energía de unión teórica G_m (curva con los cuadrados blancos), tal como se calcula por los modelos disponibles en la bibliografía científica.

La figura 5 muestra, usando los triángulos negros, la transmisión de luz T_L, de la multicapa del tipo Z, en función del grosor e de la capa funcional metálica de plata: esta transmisión de la luz permanece dentro de un intervalo útil de desde el 60 hasta el 80 % para un grosor de plata igual o inferior a 5 nm, es decir, para un factor de ocupación de área de superficie en el intervalo de entre el 50 % y el 98 %.

La figura 5 muestra además, usando los rectángulos negros, la reflexión de luz R_L, de la multicapa del tipo Z, en función del grosor e de la capa funcional metálica de plata: esta reflexión de luz permanece dentro de un intervalo

útil del 10 al 20 % para un grosor de plata igual o inferior a 5 nm, es decir, para un factor de ocupación de área de superficie en el intervalo de entre el 50 % y el 98 %.

La figura 6 muestra, a modo de ejemplo, la emisividad de un sustrato solo, ε_G, sin recubrimiento: esto es la línea horizontal situada a aproximadamente el 90 %.

La figura 6 muestra además que es posible medir con la multicapa del tipo Z una emisividad ε_Z (puntos negros) que es más baja que la del sustrato solo para un grosor de plata igual o inferior a 5 nm, es decir, para un factor de ocupación de área de superficie en el intervalo de entre el 50 % y el 98 %.

La tabla 1 a continuación en el presente documento resume las emisividades medidas para las multicapas del tipo Z en función del grosor de la capa de plata y del factor de ocupación de área de superficie:

| Capa de plata | Emisividad ε (%) | Factor de ocupación de área de superficie (%) | |
|---------------|------------------|--|--|
| 2 nm | 88,7 | 53 | |
| 3 nm | 49,3 | 63 | |
| 4 nm | 23,9 | 84 | |
| 5 nm | 15,7 | 98 | |

15 Tabla 1

Los cálculos teóricos muestran que, con la multicapa del tipo Z, es posible obtener una emisividad ε_Z (triángulos negros invertidos) que es más baja que la del sustrato solo para un grosor de plata igual o inferior a 5 nm, es decir, para un factor de ocupación de área de superficie en el intervalo de entre el 50 % y el 98 %, mientras que es más alta que la observada.

Por lo tanto, las figuras 5 y 6 muestran que es posible formar una multicapa del tipo Z que tiene una reflexión de luz relativamente baja, una transmisión de luz relativamente alta y una emisividad bastante alta, pero que puede ser útil para determinadas aplicaciones, aunque la energía de adhesión es muy alta, como puede verse en la figura 4.

25 Para intentar comprender mejor los fenómenos observados en las multicapas del tipo Z, se ha sometido a prueba una segunda multicapa, denominada "del tipo Y", que tiene la estructura: sustrato/ZnO/Ag/ZnO teniendo cada capa de ZnO un grosor de 5 nm y, para esta multicapa del tipo Y, se sometieron a prueba gradientes de plata, por un lado, entre 1,0 y 8,0 nm y, por otro, entre 0 y 2,0 nm.

30 Se ha observado que la absorción aumenta de manera monotónica entre 0 y 2,0 nm pasando desde el 2 % (absorción de vidrio desnudo) hasta una absorción en el intervalo de entre el 20 y el 23 %. Como anteriormente, posteriormente la absorción disminuye rápidamente entre 2 y 6 nm de plata hasta alcanzar los valores del 5-6 %. También es interesante observar que una parte del nivel de absorción está asociada con un nivel creciente de reflectividad para los pequeños grosores de Ag. Esto implica que sería posible modular ligeramente el nivel de 35 absorción ajustando los efectos de interferencia óptica.

Además, se ha observado que, entre 0 y aproximadamente 2 nm, el tinte de la multicapa del tipo Y se vuelve cada vez más azul con (haciendo referencia al sistema LAB) una disminución muy fuerte de b*. Entre aproximadamente 2 y aproximadamente 4 nm, el comportamiento se modifica drásticamente pasando al rojo con un fuerte aumento de a* y de b*. Finalmente, entre aproximadamente 4 y aproximadamente 8 nm, los colores vuelven hacia el azul/neutro. Puede proporcionarse una interpretación de este comportamiento observando la variación del espectro de absorción en función del grosor de la plata, en la figura 10:

- a grosores muy bajos de plata (1,0 y 2,5 nm), el espectro de absorción muestra un pico cuya posición 45 se desplaza hacia el rojo aumentando el grosor de Ag, que va desde 675 nm para 1 nm hasta 695 para 2.5 nm; Este pico corresponde sin duda a los plasmones superficiales de los "nanoobjetos" de Ag;
 - desde 2,5 nm hasta 4,0 nm, la posición del pico de absorción se desplaza hacia el azul pasando desde 695 nm hasta 535 nm perdiendo intensidad en gran medida; En paralelo, el nivel de absorción en el rojo/IR cercano sigue siendo alto; Este intervalo de grosor corresponde a una capa discontinua de plata con un factor de ocupación de área de superficie en el intervalo de entre el 50 % y el 83 %;
 - finalmente, desde 6,0 hasta 8,0 nm, el nivel de absorción disminuye fuertemente con una reflexión correspondientemente más alta: esto corresponde al intervalo de grosor para el cual la capa de plata es continua.

La resistencia por cuadrado de las multicapas del tipo Y se ha medido localmente. Para este tipo de multicapa, ha sido posible medir resistencias por cuadrado empezando a partir de 3,0 nm, lo que indica el inicio de la percolación de la película de Ag.

10

10

5

20

40

50

Se han implementado cinco series de ejemplos, numerados de 1 a 5, para someter a prueba diversos grosores de capa funcional en función de la naturaleza de la capa elegida para estar directamente debajo en la dirección del sustrato (denominada "capa humectante" 128) y se han medido diversos parámetros para cada serie a modo de ejemplo.

5 Para estos ejemplos, cada uno de los dos recubrimientos 120, 160 antirreflectantes comprende una capa 124, 164 antirreflectante.

La tabla 2 a continuación en el presente documento muestra los grosores geométricos o físicos (en lugar de los grosores ópticos) en nanómetros para cada una de las capas en los ejemplos 1 a 5, siendo algunos de ellos según la invención y estando otros fuera de la invención:

| Capa | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. 4 | Ej. 5 |
|------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 164 | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO |
| 104 | 20 nm |
| 140 | Ag | Ag | Ag | Ag | Ag |
| 140 | 1-12 nm |
| 128 | TiO _x | SnZnO _x | ZnO | Si ₃ N ₄ :Al | NiCr |
| 120 | 5 nm | 5 nm | 5 nm | 5 nm | 2 nm |
| 124 | Si ₃ N ₄ :Al |
| 124 | 20 nm |

Tabla 2

10

La capa 124 antirreflectante en todos los ejemplos y la capa 128 humectante en el ejemplo 4 se basan en nitruro de silicio y, más precisamente, están realizadas de Si₃N₄:Al (escrito "SiN" en las figuras 11 a 14); se depositan a partir de un objetivo metálico de silicio dopado con el 8 % en peso de aluminio.

La capa 164 antirreflectante en todos los ejemplos y la capa 128 humectante en el ejemplo 3 se basan en óxido de cinc y, más precisamente, están realizadas de ZnO (escrito "AZO" en las figuras 11 a 14); se depositan a partir de un objetivo cerámico compuesto por óxido de cinc ZnO; sin embargo, es posible usar, por ejemplo, un objetivo de metal y realizar una pulverización reactiva en presencia de oxígeno.

La tabla 3 a continuación en el presente documento resume los grosores máximos para la capa funcional de plata, estando algunos de ellos fuera de la invención, lo que permitió formar una capa funcional discontinua, en función de la naturaleza de la capa situada justo encima:

| Capa 128 | Grosor e para la capa 140 | Grosor e preferido para la | Grosor e más preferido |
|---------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| Ei. 1: TiO _x | | capa 140 | para la capa 140 1,8 ≤ e ≤ 4,5 nm |
| | 1,8 ≤ e ≤ 5,0 nm | 1,8 ≤ e < 5,0 nm | |
| Ej. 2: SnZnO _x | 1,8 ≤ e ≤ 4,5 nm | 1,8 ≤ e < 4,5 nm | $1,8 \le e \le 4,0 \text{ nm}$ |
| Ej. 3: ZnO | 1,8 ≤ e ≤ 5,0 nm | 1,8 ≤ e < 5,0 nm | 1,8 ≤ e ≤ 4,5 nm |
| Ej. 4: Si₃N₄:Al | 1,8 ≤ e ≤ 7,0 nm | 1,8 ≤ e < 7,0 nm | $1.8 \le e \le 5.0 \text{ nm}$ |
| Ej. 5: NiCr | 1,8 ≤ e ≤ 5,0 nm | 1,8 ≤ e < 5,0 nm | 1,8 ≤ e ≤ 4,0 nm |

Tabla 3

30

Se ha observado que pudieron obtenerse transmisiones de luz bastante altas T_L (superiores al 50 %) y reflexiones de luz bastante bajas R_L (iguales o inferiores al 20 %):

| Cono 100 | Cracer a para la coma 140 | Grosor e preferido para la | Grosor e más preferido | |
|---------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--|
| Capa 128 | Grosor e para la capa 140 | capa 140 | para la capa 140 | |
| Ej. 1: TiO _x | $68,4 \le T_L \le 73,1$ | $68,4 \le T_L \le 71,2$ | $68,4 \le T_{L} \le 69$ | |
| ∟j. 1. 110 _x | $13,7 \le R_L \le 18,4$ | $14,3 \le R_L \le 18,4$ | $15,5 \le R_L \le 18,4$ | |
| Ej. 2: SnZnO _x | $66,2 \le T_L \le 69,9$ | $66,2 \le T_L \le 68,7$ | $66,2 \le T_L \le 68,7$ | |
| | 14,1 ≤ R _L ≤ 17,6 | 15,0 ≤ R _L ≤17,6 | $15,6 \le R_{L} \le 17,6$ | |
| Ei. 3: ZnO | $64,1 \le T_L \le 68,1$ | $63,1 \le T_L \le 68,1$ | 63,1 ≤ T _L ≤ 68,1 | |
| EJ. 3. ZIIO | $16,2 \le R_L \le 17,7$ | $16,6 \le R_L \le 17,7$ | $16,6 \le R_L \le 17,7$ | |
| F: 4. C: N .AI | $59,4 \le T_L \le 64,1$ | $59,4 \le T_{L} \le 64,1$ | $59,4 \le T_{L} \le 64,1$ | |
| Ej. 4: Si₃N₄:Al | $13.6 \le R_L \le 20.0$ | $14.4 \le R_{L} \le 20.0$ | $15.6 \le R_L \le 20.0$ | |

35 Tabla 4

Se ha observado además que:

- la resistencia por cuadrado R de las multicapas puede adoptar valores razonables (menos de 200 Ω por cuadrado), como puede observarse en la figura 11,
- la absorción puede ser relativamente baja (inferior o igual al 25 %), como puede observarse en la figura 5 12,
 - el color en transmisión Ct puede estar en el azul-verde (a* negativo o ligeramente positivo), como puede observarse en la figura 13, y
- el color en reflexión Cr puede estar en el azul-verde (a* negativo o ligeramente positivo), como puede observarse en la figura 14.

Los colores, tanto en transmisión como en reflexión, no se han optimizado para las pruebas, pero las reglas para la optimización en función de los grosores de las capas antirreflectantes parecen ser las mismas que para las multicapas con capas funcionales metálicas completas (o continuas).

Para confirmar estas observaciones, se ha implementado una serie a modo de ejemplo, siendo algunos de ellos según la invención y estando otros fuera de la invención, basándose en el ejemplo 6 que tiene la estructura y los siguientes grosores geométricos o físicos en nanómetros (en lugar de los grosores ópticos), con referencia a la figura 1.

| Capa | Material | Ej. 6 |
|------|------------------------------------|----------|
| 164 | Si ₃ N ₄ :Al | 40 |
| 162 | ZnO:Al | 5 |
| 140 | Ag | de 1 a 8 |
| 128 | ZnO:Al | 10 |
| 124 | Si ₃ N ₄ :Al | 15 |

Tabla 5

15

- Este ejemplo 6 tiene una estructura multicapa que puede recubrirse por inmersión de baja emisión típica, basada en el ejemplo 3 que comprende una capa humectante de ZnO bajo la capa funcional, y siguiendo las enseñanzas de la solicitud de patente europea n.º EP 718 250, es decir, proporcionando una capa de barrera de nitruro de silicio a cada lado del conjunto de ZnO/Ag.
- La primera prueba realizada es la prueba de HH (alta humedad). Esto consiste en poner en una cámara climática las muestras durante la duración deseada (7 días, 14 días y 56 días) y retirarlas sin apagar la cámara para observarlas. Para los grosores de Ag de 1, 2, 3, 4 y 5 nm, aparecen pocos defectos y no cambian a lo largo del tiempo. Esto es a diferencia de 6, 7 y 8 nm, donde la corrosión comienza a aparecer después de 7 días de prueba y sólo aumenta.
- Se ha observado que cuanto más pequeños son los grosores de plata, mejor resiste la multicapa a la prueba de resistencia mecánica EST, tal como se realiza habitualmente. Para los grosores de Ag de 1 y 2 nm, la primera rayadura aparece a 7 N, en comparación con 8 nm de Ag donde su aparición se produce a partir de 0,3 N. Estos resultados concuerdan con el aumento de la energía de adhesión observado durante las primeras pruebas.
- Después del recocido a 650 °C durante 10 min (para las pruebas de ESTTT) que simula un tratamiento térmico de conformación o recubrimiento por inmersión, las observaciones siguen siendo similares. Para grosores más pequeños de Ag, las rayaduras aparecen más rápidamente. Para los grosores de Ag de 1 y 2 nm, la primera rayadura se observa a 3 N, en comparación con 8 nm de Ag, donde su aparición se observa a partir de 0,1 N.
- Para evaluar los "rendimientos" ópticos de la serie de ejemplos 6, la transmisión de luz en el visible y la reflexión de luz en el visible en función del grosor de la plata se indican en la figura 15, la absorción de luz en función del grosor de la plata se indica en la figura 16 y la resistencia por cuadrado en función del grosor de la plata en la figura 17.
- La absorción de luz aumenta entre 1 y 3 nm de plata hasta valores relativamente altos (de aproximadamente el 16 al 18 %), luego disminuye después de 3 nm hasta alcanzar valores cercanos a los valores "habituales" de multicapas de baja emisión convencionales con una capa de plata continua con un grosor de 6 a 8 nm. La disminución de la absorción después de 3 nm es concomitante con el aumento de la reflexión de luz.
- Se ha observado que, comenzando a partir de 3 nm, es posible medir resistencias por cuadrado por debajo de 100 ohmios/cuadrado. La curva de resistencia por cuadrado en función de la absorción muestra un rápido aumento de la absorción para resistencias por cuadrado en el intervalo de entre 5 y 40 ohmios/cuadrado. Esta absorción se estabiliza posteriormente alrededor del valor máximo de aproximadamente el 20 %.

Además, se ha observado que a grosores inferiores de Ag (de 1 a 4 nm), el color en transmisión se sitúa en el azul.

Las figuras 18 y 19 muestran respectivamente una estructura de una multicapa 35 con dos capas funcionales según la invención y una estructura de una multicapa 36 con tres capas funcionales según la invención, depositadas sobre un sustrato 30 de vidrio transparente, y más precisamente sobre una cara 31 de este sustrato 30.

Cada capa 140, 180, 220 funcional, basada en plata o en una aleación metálica que contiene plata y preferiblemente sólo plata, está dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes, un recubrimiento 120, 160, 200 antirreflectante subyacente situado debajo de cada capa 140, 180, 220 funcional en la dirección del sustrato 30 y un recubrimiento 160, 200, 240 antirreflectante superpuesto dispuesto encima de cada capa 140, 180, 220 funcional en el lado opuesto con respecto al sustrato 30.

Cada recubrimiento 120, 160, 200, 240 antirreflectante comprende al menos una capa 124, 164, 204, 244 antirreflectante.

Para explorar la aplicación del descubrimiento con respecto a la alta energía de adhesión de las capas funcionales metálicas basadas en plata o realizadas de plata que son discontinuas, fuera de la invención, se han implementado tres ejemplos, que tienen la siguiente estructura y los grosores geométricos o físicos en nanómetros (en lugar de los grosores ópticos), con referencia a las figuras 1, 18 y 19:

| Capa | Material | Ej. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 |
|------|------------------|-------|-------|-------|
| 244 | TiO ₂ | | | 28 |
| 220 | Ag | | | 4,5 |
| 204 | TiO ₂ | | 20 | 20 |
| 180 | Ag | | 4,5 | 4,5 |
| 164 | TiO ₂ | 11 | 56 | 55 |
| 140 | Ag | 4,5 | 4,5 | 4,5 |
| 124 | TiO ₂ | 10 | 11,7 | 20 |

20

5

10

Tabla 6

Las capas 124, 164, 204 y 244 antirreflectantes depositadas de dióxido de titanio TiO₂ tienen un índice óptico (a 550 nm) de 2,4.

Estas multicapas se han depositado sobre un sustrato de vidrio transparente con un grosor de 4 mm.

Se ha observado que estos ejemplos 7 a 9 también muestran un aumento de la energía de adhesión con respecto a la energía de adhesión teórica.

30

35

25

La siguiente tabla presenta las principales características ópticas de los ejemplos 7 a 9 y compara estas características con las de una multicapa (por ejemplo 10) para control solar mediante absorción, que comprende una única capa funcional de nitruro de NbN con un grosor de 1,5 nm, intercalada debajo en la dirección del sustrato de vidrio con un grosor de 4 mm por una capa basada en nitruro de silicio con un grosor de 10 nm, y por encima por una capa basada en nitruro de silicio con un grosor de 30 nm.

| | Ej. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 | Ej. 10 |
|---------------------|-------|-------|-------|--------|
| g | 64 | 54,8 | 49,9 | 69,1 |
| R (ohmios/cuadrado) | 40 | 20 | 13,5 | |
| T _L | 70 | 61,5 | 55,2 | 66,6 |
| Ct - a* | -3,5 | -4 | -1,6 | -0,7 |
| Ct -b* | 2,7 | 0 | -1,24 | 3 |
| R_L | 15 | 14,9 | 11,95 | 19,1 |
| Cr -a* | 2,3 | -0,3 | -12 | -1 |
| Cr -b* | -15 | -15,5 | -20 | -4 |
| S | 1,09 | 1,12 | 1,11 | 0,96 |

Tabla 7

- 40 Por lo tanto, se ha observado que es posible formar:
 - una multicapa con una única capa funcional metálica que es discontinua (por ejemplo 7),
 - una multicapa con dos capas funcionales metálicas con dos capas funcionales discontinuas (por ejemplo 8),

- una multicapa con tres capas funcionales metálicas con tres capas funcionales discontinuas (por ejemplo 9),
- que muestran una transmisión de luz promedio en el visible (entre el 50 % y el 70 %) y que está dentro del mismo intervalo que la del ejemplo 10, junto con una selectividad promedio s (de aproximadamente 1,1) y que está dentro del mismo intervalo que la del ejemplo 10.

Además, los colores obtenidos, tanto en transmisión (Ct) como en reflexión (Cr), están dentro de los intervalos deseados: azul, azul-verde.

10

La presente invención se describe en el texto anterior a modo de ejemplo. No hace falta decir que los expertos en la técnica son capaces de implementar otras variantes de la invención sin desviarse, sin embargo, del alcance de la patente tal como se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un sustrato (30) recubierto sobre una cara (31) con una multicapa de capas (34, 35, 36) delgadas que comprende al menos una capa (140, 180, 220) funcional metálica basada en plata o realizada de plata y dos recubrimientos (120, 160, 200, 240) antirreflectantes, comprendiendo cada uno de dichos recubrimientos antirreflectantes al menos una capa (124, 164, 204, 244) antirreflectante, estando dicha capa (140) funcional dispuesta entre los dos recubrimientos (120, 160) antirreflectantes, caracterizado porque la dicha, o cada, capa (140, 180, 220) funcional metálica es una capa discontinua que tiene un factor de ocupación de área de superficie en el intervalo de entre el 50 % y el 98 %, o incluso entre el 53 % y el 83 % y porque dicha, o cada, capa (140, 180, 220) funcional metálica discontinua tiene un grosor e:

15

20

40

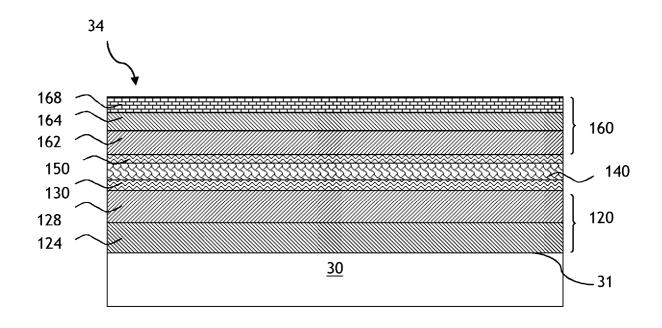
50

- 1,0 \leq e \leq 4,5 nm, o incluso 1,0 \leq e \leq 4,0 nm, depositado sobre una capa basada en dióxido de titanio TiO₂, o
- 1,0 \leq e \leq 4,5 nm, o incluso 1,0 \leq e \leq 4,0 nm, depositado sobre una capa basada en óxido de cinc y estaño SnZnO $_{x}$, o
- 1,0 \leq e \leq 5,0 nm, o incluso 1,0 \leq e \leq 4,5 nm, depositado sobre una capa basada en óxido de cinc ZnO, o
- 1,0 \leq e \leq 7,0 nm, o incluso 1,0 \leq e \leq 6,0 nm, depositado sobre una capa basada en nitruro de silicio Si $_3$ N $_4$, o
- 1,0 \leq e \leq 5,0 nm, o incluso 1,0 \leq e \leq 4,0 nm, depositado sobre una capa basada en níquel.
- 2. El sustrato (30) según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el recubrimiento (120) antirreflectante dispuesto entre la cara (31) y una primera, o la única, capa (140) funcional metálica discontinua comprende una capa (124) antirreflectante de índice medio realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo de entre 1,8 y 2,2 a 550 nm, estando esta capa (124) antirreflectante de índice medio preferiblemente basada en óxido y/o teniendo esta capa (124) antirreflectante de índice medio preferiblemente un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 35 nm.
- 30 3. El sustrato (30) según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el recubrimiento (120, 160, 200) antirreflectante dispuesto debajo de cada capa (140, 180, 220) funcional metálica discontinua comprende una capa (124, 164, 204) antirreflectante de índice medio realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo de entre 1,8 y 2,2 a 550 nm, estando dicha capa (124, 164, 204) antirreflectante de índice medio preferiblemente basada en óxido y/o teniendo esta capa (124, 164, 204) antirreflectante de índice medio preferiblemente un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 35 nm.
 - 4. El sustrato (30) según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho recubrimiento (120) antirreflectante dispuesto entre la cara (31) y una primera, o la única, capa (140) funcional metálica discontinua comprende una capa (124) antirreflectante de índice alto realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo de entre 2,3 y 2,7 a 550 nm, estando esta capa (124) antirreflectante de índice alto preferiblemente basada en óxido y/o teniendo esta capa (124) antirreflectante de índice alto preferiblemente un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 25 nm.
- 5. El sustrato (30) según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el recubrimiento (120, 160, 200) antirreflectante dispuesto debajo de cada capa (140, 180, 220) funcional metálica discontinua comprende una capa (124, 164, 204) antirreflectante de índice alto realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo de entre 2,3 y 2,7 a 550 nm, estando dicha capa (124, 164, 204) antirreflectante de índice alto preferiblemente basada en óxido y/o teniendo esta capa (124, 164, 204) antirreflectante de índice alto preferiblemente un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 25 nm.
 - 6. El sustrato (30) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el recubrimiento (160) antirreflectante dispuesto encima de una primera, o la única, capa (140) funcional metálica discontinua, en el lado opuesto con respecto a la cara (31), comprende una capa (164) antirreflectante de índice medio realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo de entre 1,8 y 2,2 a 550 nm, estando esta capa (164) antirreflectante de índice medio preferiblemente basada en óxido y/o teniendo esta capa (164) antirreflectante de índice medio preferiblemente un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 35 nm.
- 7. El sustrato (30) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el recubrimiento (160, 200, 240) antirreflectante dispuesto encima de cada capa (140, 180, 220) funcional metálica discontinua, en el lado opuesto con respecto a la cara (31), comprende una capa (164, 204, 244) antirreflectante de índice medio realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo de entre 1,8 y 2,2 a 550 nm, estando dicha capa (164, 204, 244) antirreflectante de índice medio preferiblemente basada en óxido y/o teniendo esta capa (164) antirreflectante de índice medio preferiblemente un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 35 nm.

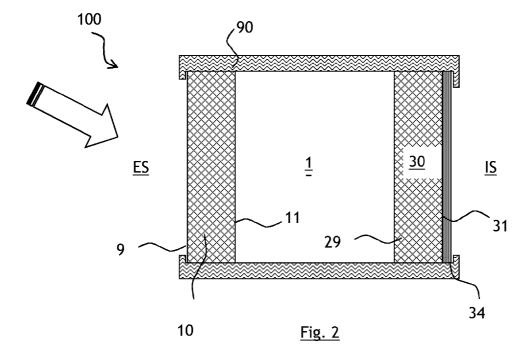
- 8. El sustrato (30) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el recubrimiento (160) antirreflectante dispuesto encima de una primera, o la única, capa (140) funcional metálica discontinua, en el lado opuesto con respecto a la cara (31), comprende una capa (164) antirreflectante de índice alto realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo de entre 2,3 y 2,7 a 550 nm, estando esta capa (164) antirreflectante de índice alto preferiblemente basada en óxido y/o teniendo esta capa (164) antirreflectante de índice alto preferiblemente un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 25 nm.
- 9. El sustrato (30) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el recubrimiento (160, 200, 240) antirreflectante dispuesto encima de cada capa (140, 180, 220) funcional metálica discontinua, en el lado opuesto con respecto a la cara (31), comprende una capa (164, 204, 244) antirreflectante de índice alto realizada de un material que tiene un índice de refracción en el intervalo de entre 2,3 y 2,7 a 550 nm, estando dicha capa (164, 204, 244) antirreflectante de índice alto preferiblemente basada en óxido y/o teniendo esta capa (164, 204, 244) antirreflectante de índice alto preferiblemente un grosor físico en el intervalo de entre 5 y 25 nm.

5

- 10. El sustrato (30) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** dicha multicapa (35) comprende dos capas (140, 180) funcionales metálicas basadas en plata o realizadas de plata y tres recubrimientos (120, 160, 200) antirreflectantes, estando cada capa funcional metálica dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes.
- 20
 11. El sustrato (30) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicha multicapa (36) comprende tres capas (140, 140, 220) funcionales metálicas basadas en plata o realizadas de plata y cuatro recubrimientos (120, 120, 160, 200, 240) antirreflectantes, estando cada capa funcional metálica dispuesta entre dos recubrimientos antirreflectantes.
- El sustrato (30) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicha capa (140) funcional está depositada directamente sobre un recubrimiento (130) inferior de barrera dispuesto entre esta capa (140, 180, 220) funcional y el recubrimiento (120) antirreflectante subyacente a esta capa funcional y/o al menos una de dichas capas (140, 180, 220) funcionales está depositada directamente debajo de un recubrimiento (150) superior de barrera dispuesto entre esta capa (140, 180, 220) funcional y el recubrimiento (160) reflectante superpuesto a esta capa funcional y porque el recubrimiento (130) inferior de barrera y/o el recubrimiento (150) superior de barrera comprende una capa delgada basada en níquel o en titanio que tiene un grosor físico e' de tal manera que 0,2 nm ≤ e' ≤ 2,5 nm.
- 35 13. El sustrato (30) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** la última capa (168) de la multicapa (34, 35, 36), que es la más alejada del sustrato (30), se basa en un óxido, preferiblemente depositado de manera subestequiométrica, y concretamente se basa en dióxido de titanio o se basa en una mezcla de óxido de cinc y titanio.
- 40 14. Un acristalamiento (100) múltiple que comprende al menos dos sustratos (10, 30) que se mantienen unidos por una estructura (90) de armazón, formando dicho acristalamiento una separación entre un espacio externo (ES) y un espacio interno (IS), en donde al menos una capa (15) de separación de gas está dispuesta entre los dos sustratos, siendo un sustrato (30) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- Un procedimiento para depositar al menos una capa (140, 180, 220) funcional metálica basada en plata o realizada de plata, y dos recubrimientos (120, 160) antirreflectantes con el fin de formar un sustrato (30) recubierto con una multicapa de capas (34, 35, 36) delgadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, siendo dicha, o cada, capa (140, 180, 220) funcional metálica una capa discontinua que tiene un factor de ocupación de área de superficie en el intervalo de entre el 50 % y el 98 %, o incluso entre el 53 % y el 83 %.



<u>Fig. 1</u>



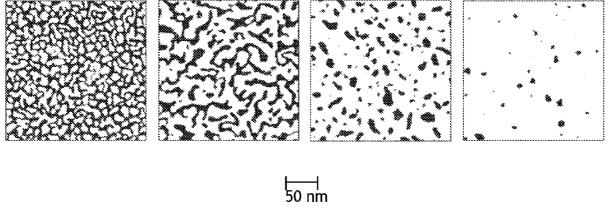


Fig. 3

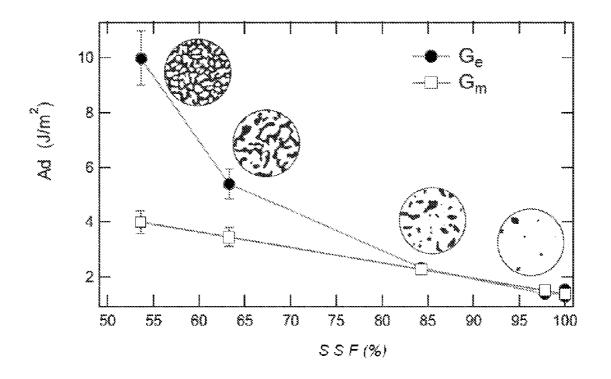


Fig. 4

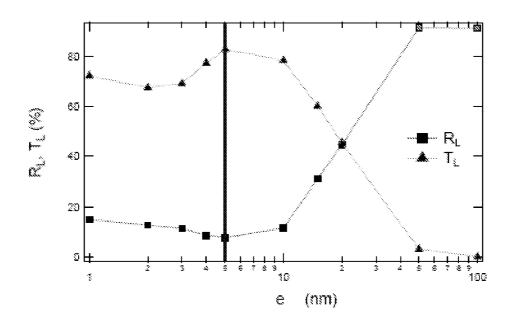
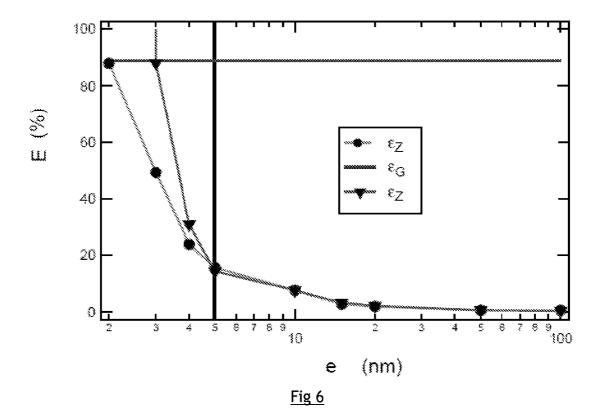
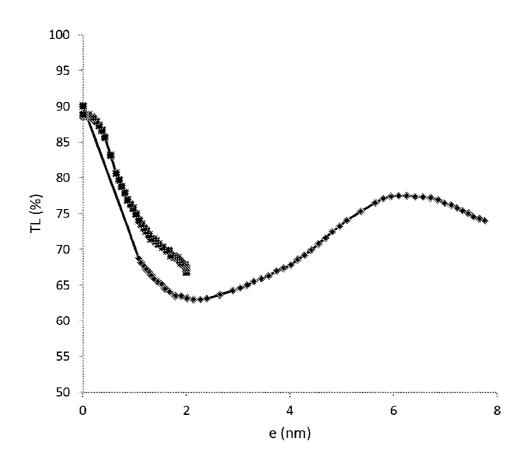
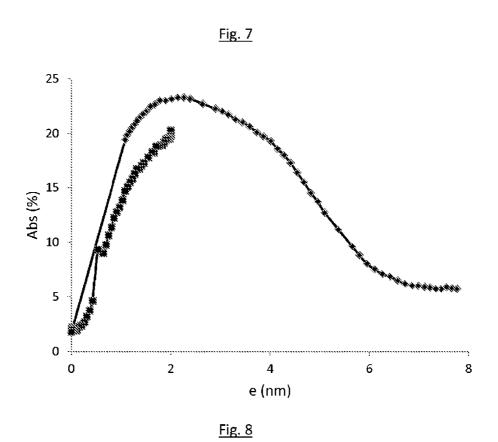
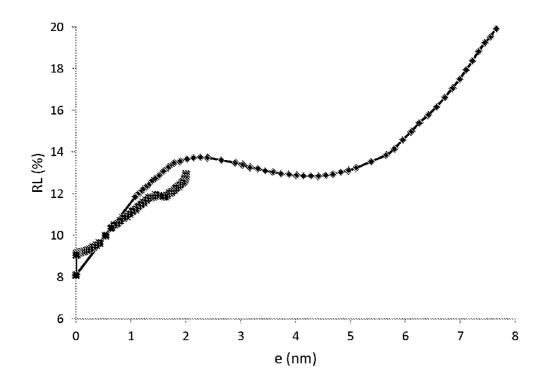


Fig. 5









<u>Fig. 9</u>

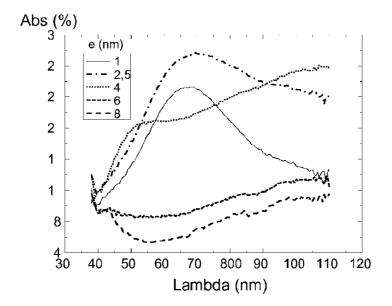


Fig. 10

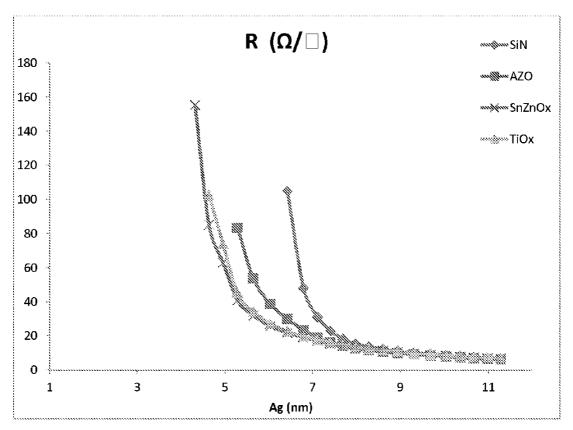


Fig. 11

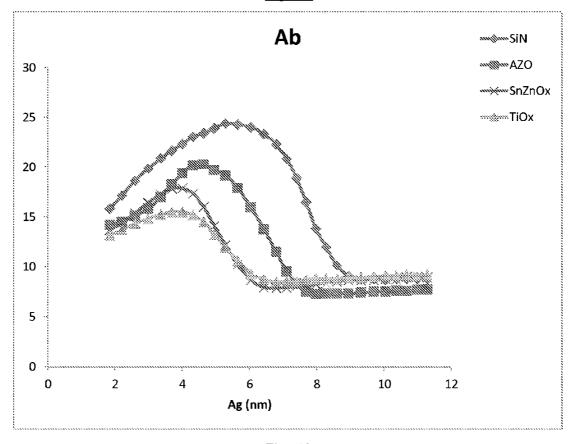
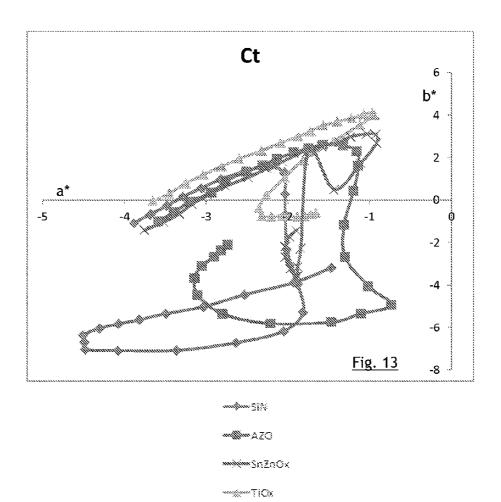
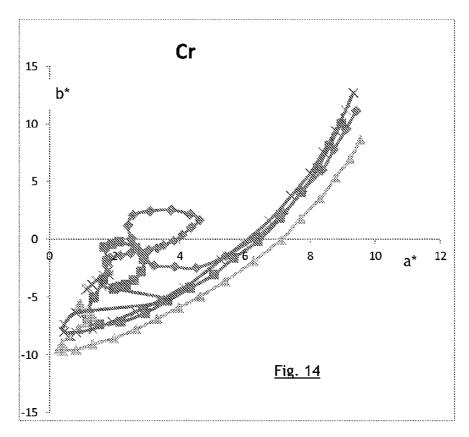


Fig. 12





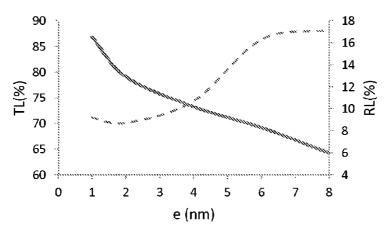


Fig. 15

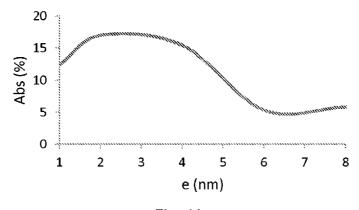
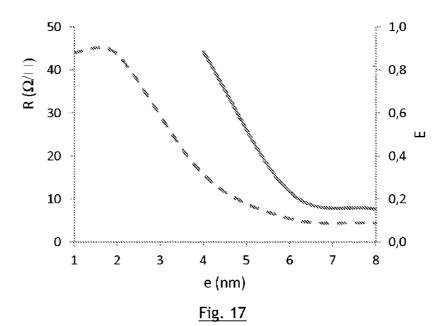


Fig. 16



24

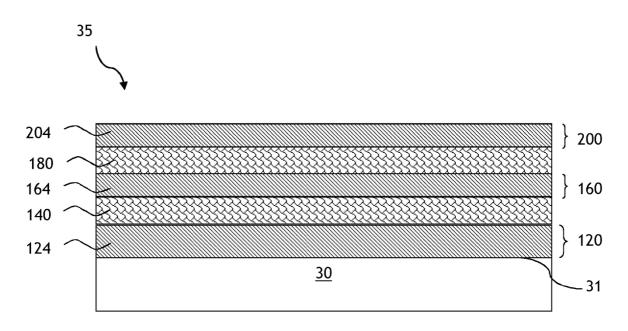


Fig. 18

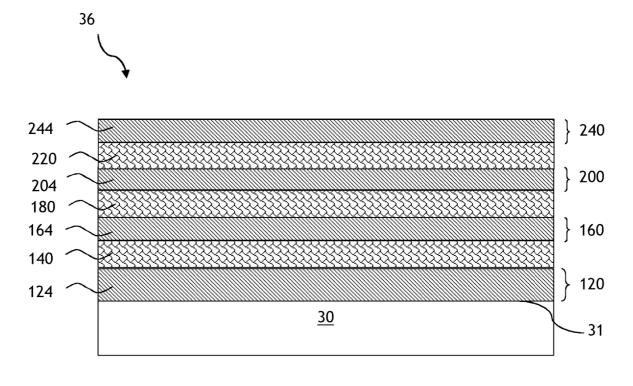


Fig. 19