



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 507**

51 Int. Cl.:  
**G02B 1/11** (2006.01)  
**G02B 5/28** (2006.01)  
**C03C 17/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00927348 .3**  
86 Fecha de presentación : **17.05.2000**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1099126**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.2001**

54 Título: **Sustrato transparente con revestimiento antirreflejos de baja emisividad o antisolar.**

30 Prioridad: **20.05.1999 FR 99 06407**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.06.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.06.2007**

73 Titular/es: **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE**  
**18, avenue d'Alsace**  
**92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es: **Anderson, Charles y**  
**Nadaud, Nicolas**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Sustrato transparente con revestimiento antirreflejos de baja emisividad o antisolar.

5 La presente invención se refiere a los sustratos transparentes a base de polímero(s) orgánico(s) o de vidrio, que están provistos de un revestimiento antirreflejos, así como su modo de fabricación. Se refiere igualmente a su utilización, en particular, como acristalamientos. Un revestimiento antirreflejos está constituido generalmente por un apilamiento de capas finas interferenciales, en general una alternancia de capas de alto y bajo índices de refracción. Depositado sobre un sustrato transparente, tal revestimiento tiene como función disminuir su reflexión luminosa, por lo tanto, de  
10 aumentar su transmisión luminosa. Un sustrato así revestido ve, por lo tanto, aumentar su ratio luz transmitida/luz reflejada, lo que mejora la visibilidad de los objetos colocados detrás de él.

Se puede entonces emplear en numerosas aplicaciones, por ejemplo para proteger un cuadro iluminado por una luz colocada detrás del observador, o para constituir o formar parte de un escaparate de tienda con el fin de distinguir mejor lo que se encuentra en el escaparate, incluso cuando el alumbrado interior es bajo con respecto al alumbrado exterior.  
15

Los resultados ópticos de un revestimiento antirreflejos se aprecian según distintos criterios. Se considera que un revestimiento antirreflejos es eficaz si puede reducir la reflexión luminosa de un sustrato de vidrio claro estándar hasta un valor dado, por ejemplo 2%, o incluso 1% y menos.  
20

La colorimetría del acristalamiento así obtenido es igualmente importante: se busca a menudo que el revestimiento no modifica sustancialmente el aspecto de color en reflexión del sustrato desnudo, y, generalmente que este aspecto sea el más neutro posible.  
25

Otros criterios secundarios se pueden igualmente tener en cuenta según la aplicación considerada, en particular, la durabilidad química y/o mecánica del revestimiento o su eventual aptitud de sufrir sin deterioro tratamientos térmicos. Otro punto importante es la viabilidad de una producción industrial de tal revestimiento, que depende de la técnica de deposición utilizada, del coste y de la naturaleza de los materiales constitutivos del apilamiento, del tiempo de ciclo necesario para la producción del revestimiento, del tamaño y de la forma del sustrato....  
30

La optimización, a nivel óptico al menos, de los espesores e índices de refracción de las capas de revestimiento antirreflejos fue objeto de numerosas publicaciones. En lo que se refiere a los revestimientos antirreflejos de cuatro capas, que ofrecen un buen compromiso entre el efecto antirreflejos deseado del producto y su coste de fabricación, se puede por ejemplo citar la patente de EE.UU. n° 3.432.225, que describe apilamientos del tipo  $(\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2)_2$ , la patente de EE.UU. n° 3.565.509 que describe apilamientos del tipo  $(\text{CeO}_2/\text{MgF}_2)_2$  o  $(\text{CeO}_2/\text{SiO}_2)_2$  o igualmente la publicación "All-oxide broadband antireflection coating..." de M. Buehler *et al* del 15 de agosto de 1998 (vol. 27-n° 16- Applied Optics) que describe apilamientos  $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)_2$ .  
35

Este último tipo de apilamiento es interesante, ya que utiliza como material constitutivo de las capas de alto índice de óxido de titanio, que tiene efectivamente un índice del orden de 2,45. Este material presenta la ventaja de poder ser depositado, de manera conocida, por una técnica de pulverización catódica reactiva asistida por campo magnético, en una atmósfera de oxígeno, a partir de dianas de titanio disponibles comercialmente de bajo coste. Su utilización no se libra sin embargo de inconvenientes: si su incorporación en un revestimiento antirreflejos permite alcanzar completamente niveles de reflexión muy bajos, en cambio no es óptimo en lo que se refiere a la "estabilidad" del aspecto en reflexión del sustrato revestido. Se entiende con esto dos cosas: ► por una parte, la estabilidad en función del ángulo de incidencia. En efecto, es preferible que las modificaciones de intensidad de reflexión y de tono en reflexión sean los menos importantes posibles cuando se pasa de un ángulo de incidencia normal del acristalamiento a un ángulo de incidencia más rasante (o más generalmente de un ángulo de incidencia dado que corresponde al ángulo de incidencia más probable con el cual el acristalamiento se va a ver con respecto a un ángulo de incidencia que se aleja), ► por otra parte, la estabilidad en función de las variaciones de los espesores de las capas, de ángulo de incidencia fijo. Es igualmente importante que el aspecto en reflexión se mantiene casi sin cambiar, aunque se debe admitir, según las herramientas de producción a disposición, una cierta tolerancia sobre los espesores y/o los índices de las capas efectivamente depositadas.  
40  
45  
50  
55

La invención tiene entonces por objeto la puesta a punto de un nuevo tipo de revestimiento antirreflejos que atenúa estos inconvenientes siendo mejores las prestaciones ópticamente, y, en particular, confiriendo al sustrato revestido una mayor "estabilidad" de su aspecto en reflexión en la aceptación del término tal como se describe más arriba. Tiene, en particular, por objeto la puesta a punto de un nuevo tipo de revestimiento antirreflejos que concilia mejor los resultados ópticos y las exigencias de viabilidad industrial y económica para este tipo de producto.  
60

La invención tiene en primer lugar por objeto un sustrato transparente que implica sobre al menos una de sus caras un revestimiento antirreflejos hecho de un apilamiento de capas finas con índices de refracción alternativamente altos y bajos, y a base de materiales dieléctricos. En este apilamiento, al menos una de las capas finas de alto índice de dicho revestimiento comprende óxido de titanio depositado por pulverización catódica que se modifica de tal modo que reduzca su índice de refracción hasta un valor de a lo sumo 2,40, en particular, hasta un valor de a lo sumo 2,38 y preferentemente hasta valores comprendidos entre 2,25 y 2,35 con una longitud de onda de 580 nm.  
65

Modificando así el óxido de titanio resultó muy ventajoso: al reducir su índice, se tuvo en cuenta que se mejoraba significativamente la “estabilidad” del aspecto en reflexión del sustrato revestido tal como se describió más arriba. Ahora bien la estabilidad frente al ángulo de incidencia se requiere cada vez más para cualquier clase de aplicación, muy especialmente, por ejemplo, cuando se trata de pantallas de visualización o de parabrisas de vehículos.

En cuanto a la estabilidad frente a las tolerancias de espesores, permite, con herramientas de producción estándar, aumentar la productividad disminuyendo la tasa de rechazo de los sustratos no conformes ópticamente al pliego de condiciones. Guardar el óxido de titanio en vez de sustituirlo por un cualquier otro material permite por otro lado conservar la ventaja de una tecnología de deposición bien conocida para este tipo de materiales. Para obtener esta modificación, la invención propone, de manera no limitativa, cuatro variantes de realización que son alternativas o acumulativas.

La primera variante consiste en modificar químicamente el óxido de titanio por incorporación de nitrógeno. Se obtiene así un oxinitruro de titanio con una tasa de nitruración que puede variar entre 1 y 20% atómico, que se puede ajustar para obtener el descenso de índice de refracción buscado. Esta nitruración se puede controlar eligiendo un modo de deposición por pulverización catódica, en particular, asistida por campo magnético, a partir de dianas de titanio en una atmósfera reactiva que contiene a la vez  $O_2$  y  $N_2$  en proporciones definidas de manera apropiada. Se puede así obtener óxido de titanio nitrurado que presenta un índice de refracción de aproximadamente 2,35 a 550 nm para un ratio  $N_2/(N_2+O_2+Ar)$  de aproximadamente 17% en volumen en la cámara de deposición, (un ratio, medido en porcentaje volumétrico,  $N_2/O_2$  en la cámara de deposición que varía entre 0,2 y 1,8 permite ajustar el índice de refracción en valores del orden de 2,31 a 2,41). Una ventaja subsidiaria de esta variante es que el  $TiO_xN_y$  tiene una velocidad de deposición por pulverización catódica reactiva sensiblemente superior a la del  $TiO_2$ . El  $TiO_xN_y$  formado casi no es absorbente, y presenta una absorción luminosa inferior al 2%, lo contrario que con  $TiN$ .

La segunda variante consiste también en una modificación química del óxido de titanio, por incorporación de al menos un metal “dopante” Me cuyo óxido tiene un índice inferior al del óxido de titanio, en particular, un índice de a lo sumo 2,3 y preferentemente comprendido entre 1,90 y 2,2. El término “dopante” no tiene aquí el significado que puede tener en el ámbito de los semiconductores. Se trata exactamente de destacar que se trata de un metal minoritario, e incluso ampliamente minoritario, con respecto al titanio, con el cual forma un óxido mixto.

Este metal dopante Me se elige preferentemente entre uno al menos de los siguientes metales: Ta, Zr, Sn, In, Zn o Al.

Ventajosamente, el porcentaje atómico del metal o de los metales dopantes Me con respecto al titanio en la capa  $\Sigma Me/Ti$  es a lo sumo de 40%, en particular, de a lo sumo 35 o 30% por ángulo comprendido entre 0,1 y 20% y preferentemente entre 2 y 10%. En realidad, la tasa de Me en el óxido de titanio se modula de tal modo que se obtenga el índice de refracción final buscado, al igual que la tasa de nitruración de la variante anterior. Si se elige también un modo de deposición por pulverización catódica, se puede por ejemplo utilizar una deposición reactiva en presencia de oxígeno a partir de la diana de titanio combinada con el o los metales dopantes Me en proporciones apropiadas (siendo estas proporciones cercanas a las que se encuentran en la capa). Otra posibilidad consiste en utilizar una diana de titanio puro cubierta parcialmente del metal “dopante” bajo forma metálica.

Se puede tener en cuenta que en esta variante, la presencia del metal dopando en el óxido de titanio puede no sólo afectar a su índice de refracción sino también le puede conferir una funcionalidad suplementaria. Así, la presencia de cerio puede conferir a la capa, y en consecuencia al revestimiento en su conjunto, propiedades de filtración de los rayos ultravioletas. Al igual que en el caso de una nitruración, dicho “dopaje” del óxido de titanio permite igualmente aumentar la velocidad de deposición de la capa cuando se elige un modo de deposición por pulverización catódica. Cuanto más el metal “dopante” presenta un rendimiento de pulverización elevado más notable es la ganancia en velocidad de deposición. Por orden de aumento creciente de velocidad de deposición, se puede citar Zr, luego Ta, luego Zn y luego Sn.

La tercera variante consiste en modificar el óxido de titanio físicamente, en su estructura, en particular, por descenso de su densidad, aumento de su porosidad. Se pueden ajustar los parámetros de deposición de la capa, en particular, por ejemplo la presión a la cual se efectúa la deposición por pulverización catódica reactiva del óxido de titanio, para obtener una capa cuya densidad solo es, por ejemplo, de 80 a 95% de su densidad teórica, la que corresponde al índice estándar del óxido de titanio, es decir de aproximadamente 2,45. Esta solución es técnicamente ventajosa, puesto que permite utilizar dianas de titanio estándar.

La cuarta variante consiste en integrar la capa de óxido de titanio en una multicapa de alto índice, asociando a la capa de óxido de titanio al menos otra capa de elevado índice pero sin embargo de a lo sumo 2,3, de tal modo que se reduzca el índice de refracción “global” o “medio” de dicha multicapa. En este caso hipotético, se puede, por lo tanto, seguir utilizando capas de  $TiO_2$  estándar con índice superior a 2,35, pero transformando la capa de alto índice en una superposición de capas de materiales diferentes. Se obtiene, por lo tanto, una multicapa de alto índice, cuyo índice global es inferior al del  $TiO_2$  estándar y que se puede calcular haciendo la relación de la suma de los espesores ópticos de todas las capas que forman parte de la multicapa con respecto a la suma de sus espesores físicos. Para alcanzar el índice de refracción “global” deseado, se tiene aquí la posibilidad a la vez de seleccionar el espesor físico de cada una de las capas, y el índice de cada una ellas, aparte la que es a base de  $TiO_2$ . Para que este multicapa de alto índice tenga un papel óptico equivalente al cumplido por la monocapa usual, se confiere a ésta preferentemente un espesor óptico global idéntico. Esto significa que se conduce a utilizar en estas multicapas capas de  $TiO_2$  más finas que los espesores

## ES 2 275 507 T3

deseados cuando se utilizan en monocapa. Es un punto ventajoso a nivel industrial, ya que el óxido de titanio tiende a tener velocidades de deposición poco elevadas por pulverización catódica.

En particular, en el caso de la segunda y de la cuarta variante, se observó por otro lado que los apilamientos eran abombables/templables, pudiendo ser sometidos a tratamientos térmicos de más de 500°C sin daños sensibles ópticamente. Esto se debería a una más baja cristalización del  $\text{TiO}_2$  así modificado bajo el efecto del calor.

La o las otras capas de la multicapa tienen preferentemente un índice de refracción comprendido entre 1,9 y 2,2. Se eligen, en particular, a base de óxido(s) metálico del tipo de óxido de tantalio  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , de circonio  $\text{ZrO}_2$ , de estaño  $\text{SnO}_2$ , de indio  $\text{In}_2\text{O}_3$ , de cinc  $\text{ZnO}$  o a base de nitruro de silicio  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o de aluminio  $\text{AlN}$ .

Se vio que la elección del uno u otro de estos materiales podía ser dictada por su naturaleza y/o por su velocidad de deposición por pulverización catódica, superior a la de  $\text{TiO}_2$ . Además, al igual que en el caso de la segunda variante, esta o estas capas suplementarias pueden conferir una funcionalidad suplementaria al apilamiento.

Siempre en el contexto de esta cuarta variante, una configuración particular se ha revelado propicia a una estabilidad del aspecto en reflexión: se trata de la configuración donde la multicapa comprende dos capas contiguas de éstas que comprende óxido de titanio, presentando estas dos capas una diferencia de índices de refracción  $\Delta i$  negativa partiendo del sustrato. Esto significa que si una de las capas es la enésima contando a partir del sustrato y que la siguiente es la (enésima+1), la diferencia de índices  $\Delta i$  igual al índice de la enésima capa menos el índice de la capa (enésima+1) es negativa, por lo tanto, más simplemente, que es la capa que tiene el índice más elevado (en este caso la de  $\text{TiO}_2$ ) que es la más distante del sustrato.

Del mismo modo, una configuración preferida, que se puede acumular a la configuración citada más arriba, consiste en que, en valores absolutos, estas dos capas contiguas presentan una diferencia de índices  $\Delta i$  comprendida entre 0,1 y 0,6, en particular, entre 0,4 y 0,5 y preferentemente superiores a 0,4. Será en efecto más fácil reducir el índice global de la multicapa que se elige un material que se debe asociar al  $\text{TiO}_2$  cuyo índice se desmarca sensiblemente del de  $\text{TiO}_2$ .

Según la invención, las capas de bajo índice del revestimiento antirreflejos tienen un índice de refracción comprendido entre 1,30 y 1,65. Ventajosamente, se puede tratar de óxido de silicio  $\text{SiO}_2$ , de óxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de oxifluoruro de aluminio  $\text{AlO}_x\text{F}_y$  o de fluoruro de aluminio  $\text{AlF}$ , de fluoruro de magnesio  $\text{MgF}_2$  o de sus mezclas, y eventualmente halogenados en lo que se refiere a los óxidos (fluorados).

Se puede así prever que al menos una de las capas de bajo índice de apilamiento antirreflejos sea a base de una mezcla de óxido de silicio y de aluminio, (eventualmente fluorado), en particular, la última capa del apilamiento: dicha capa de óxido “mixta” presenta en efecto una durabilidad, en particular, química, mejor que una capa de  $\text{SiO}_2$  pura. Se selecciona la tasa óptima de aluminio en la capa para obtener esta mejor durabilidad, no obstante, sin aumentar demasiado el índice de refracción de la capa con respecto al de la sílice pura, para no afectar a las propiedades ópticas del antirreflejos, teniendo el óxido de aluminio en efecto un índice de aproximadamente 1,60 a 1,65, superior al de  $\text{SiO}_2$  que es de aproximadamente 1,45. El porcentaje atómico preferido de Al con respecto a Si es de por ejemplo 5 a 20%, en particular, de aproximadamente 8 a 12%, en particular, de aproximadamente 10%. No se excluye que una de las capas al menos, denominada de bajo índice, en el apilamiento sea en realidad una “multicapa” de bajo índice, de manera similar a la “multicapa” de alto índice de la cuarta variante expuesta más arriba.

Según la invención, el revestimiento antirreflejos puede ser en forma de un apilamiento de tipo (capa de alto índice/capa de bajo índice) $n$ , con  $n = 2 \text{ ó } 3$ .

El caso en que  $n$  es igual a 2 corresponde así a un revestimiento antirreflejos de cuatro capas. Ventajosamente, sus espesores ópticos son (siendo las capas contadas a partir del sustrato):

- para la primera capa, de alto índice: aproximadamente  $\lambda/15$  con  $\lambda = 580 \text{ nm}$ , por lo tanto de aproximadamente 18 a 22 nm, (con por ejemplo un índice de refracción de aproximadamente 2,00).
- para la segunda capa, de bajo índice: aproximadamente  $\lambda/11$  con  $\lambda = 580 \text{ nm}$ , por lo tanto de aproximadamente 32 a 38 nm, (con por ejemplo un índice de refracción de aproximadamente 1,48).
- para la tercera capa, de alto índice: aproximadamente  $\lambda/2$  con  $\lambda = 580 \text{ nm}$ , por lo tanto de aproximadamente 105 a 125 nm, (con por ejemplo un índice de refracción de 2,45). y
- para la cuarta capa, de bajo índice: aproximadamente  $\lambda/4$  con  $\lambda = 580 \text{ nm}$ , por lo tanto de aproximadamente 80 a 90 nm, (con por ejemplo un índice de refracción de 1,48).

(Está claro que de aquí en adelante del texto, “capa” puede significar “multicapa” y que en este último caso, su espesor óptico es la suma de los espesores ópticos de capas que lo componen).

Otra posibilidad consiste en sustituir en el apilamiento descrito anteriormente una de las secuencias (capa de alto índice/capa de bajo índice) por una única capa de índice “intermedio”, índice por ejemplo comprendido entre 1,65 y

1,85, preferentemente de aproximadamente 1,75 a 1,80. Preferentemente, es la primera secuencia a contar del sustrato que se puede así sustituir, el espesor óptico de la capa de índice intermedio que puede ser de aproximadamente 80 a 120 nm.

Dicha capa de índice intermedio tiene un efecto óptico muy similar al de una secuencia de alto índice/capa de bajo índice, y presenta la ventaja de disminuir el número global de capas del apilamiento. Es ventajosamente a base de una mezcla de óxido de silicio y de estaño, de silicio y de cinc, de silicio y de titanio, o también a base de oxinitruro de silicio o de aluminio. La proporción relativa entre los distintos constituyentes de estos materiales permite ajustar el índice de refracción de la capa.

Se puede utilizar una técnica de pulverización catódica reactiva que utiliza respectivamente, una diana a base de la aleación deseada en presencia de oxígeno y eventualmente de nitrógeno en el caso de una capa de óxido mixto, una diana de silicio o de aluminio en presencia de una mezcla  $O_2/N_2$  en proporciones apropiadas en el caso de capas  $SiO_xN_y$  o  $AlO_xN_y$ . Al adaptar las condiciones de deposición, se puede en efecto hacer variar el índice de capas de  $SiO_xN_y$  en una gama que va de 1,46 a 2,1 y el índice de las capas de  $AlO_xN_y$  en una gama que va de 1,65 a 2,1.

Existen también óxidos simples compatibles con la gama de índice buscada, y que se puede depositar por pulverización catódica reactiva, tal como algunos óxidos de tierra rara ( $La_2O_3$ ) o emparentados ( $Y_2O_3$ ), pero el coste de las dianas es elevado.

En lo que se refiere a capas de alto índice, aparte de las que son a base de  $TiO_2$  modificado según la invención, que pueden formar parte del revestimiento, tienen preferentemente un índice de al menos 1,9 a 2,0 y, en particular, comprendido entre 1,9 y 2,2. Se puede tratar de los óxidos citados del tipo  $ZnO$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $SnO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $ZrO_2$ . Se puede también tratar de nitruro de silicio o de aluminio. Estos últimos materiales a base de nitruro tienen un activo suplementario: permiten formar barrera eficazmente a la migración de especies del tipo alcalinos susceptibles de emigrar del vidrio, cuando el sustrato es de tipo vidriero, y son también una barrera eficaz frente a la oxidación: utilizados en una configuración apropiada, estos materiales que forman parte integrante del revestimiento pueden también conferirle una capacidad para resistir sin deterioro a los tratamientos térmicos, en particular, del tipo de recalentado, temple, abombado cuando el sustrato portador es de vidrio. Si no, es posible depositar el revestimiento sobre el sustrato vidriero una vez que éste haya sufrido su tratamiento térmico, una vez recocido, templado y/o abombado.

A tener en cuenta mientras que la invención se aplica igualmente a los sustratos denominados plásticos a base de polímero(s) orgánico(s) tales como los sustratos rígidos a base de policarbonato tal como el polimetacrilato de metilo PMMA. Se puede también tratar de sustratos plásticos "flexibles", que se aplican a continuación, una vez funcionalizados sobre una cara por el revestimiento antirreflejos, a un sustrato rígido del tipo vidrio por ejemplo.

Por otra parte, se puede tener en cuenta que el óxido de titanio modificado de distintas maneras de acuerdo con la invención se puede también utilizar ventajosamente en revestimientos multicapas distintos que los revestimientos antirreflejos. Se pueden incorporar muy especialmente como capa de dieléctrico en apilamientos de capas de tipo de emisión baja, o antisolar, utilizando una o más capas funcionales de metal del tipo Ag o de nitruro de metal del tipo  $TiN$ ,  $ZrN$ ,  $NbN$  asociados a capas de material dieléctrico. Estos tipos de apilamiento por ejemplo se describen en las patentes europeas nº 718 250, 638 528, 638 527, 650 938 y, en lo que se refiere a los apilamientos de emisión baja, comercializados bajo la denominación "Planitherm" por Saint-Gobain Vitrage. Las capas funcionales pueden también ser de Ni, de NiCr, de acero inox o de inconel.

Preferentemente, cada una de las caras del sustrato que se debe tratar incluye un revestimiento antirreflejos según la invención, para obtener el efecto antirreflejos máximo. Se vio que los materiales implicados en el revestimiento antirreflejos son generalmente materiales dieléctricos. Es sin embargo posible que sean al menos ligeramente conductores, por ejemplo dopando de manera conocida un óxido metálico del apilamiento, lo que permite conferir eventualmente al conjunto del revestimiento una funcionalidad antiestática suplementaria (por ejemplo  $SnO_2$  dopado con flúor o antimonio,  $ZnO$  dopado con Al).

La invención tiene también por objeto los acristalamientos que incorporan los sustratos revestidos, que sean monolíticos, estratificados, o de múltiples lámina(s) de gas intercalada(s). Estos acristalamientos se pueden también utilizar tanto como acristalamientos interiores o exteriores de edificio como vidrio de protección de objeto de tipo cuadro, escaparate, muebles acristalados tal como un mostrador o una vitrina refrigerada, como acristalamientos de automóviles del tipo de parabrisas estratificado, espejos, pantallas antideslumbramiento para ordenadores, vidrio decorativo o cualquier tipo de pantallas de visualización.

El acristalamiento que incorpora el sustrato de revestimiento antirreflejos según la invención puede presentar propiedades adicionales interesantes. Así, se puede tratar de un acristalamiento con función de seguridad, como acristalamientos estratificados comercializados por Saint-Gobain Vitrage, bajo el nombre de Stadip, o de acristalamientos templados tal como los cristales templados comercializados por Saint-Gobain Vitrage bajo el nombre de Sekurit. Se puede también tratar de acristalamientos antifractura, tales como los comercializados por Saint-Gobain Vitrage bajo el nombre de Contrasonor (cristales dobles) o Phonip (acristalamientos estratificados), o también de protección frente al fuego (parallamas o corta-fuego).

El acristalamiento se puede también elegir tal que sobre el sustrato ya provisto del apilamiento antirreflejos o sobre una de las caras de los otros sustratos constitutivos del acristalamiento, se deposita una capa (o un apilamiento de capas) con función específica, por ejemplo antisolar o absorbente térmicamente, como capas de nitrato de titanio (tal como se describe en las patentes antes citadas), o también capas tales como las comercializadas bajo el nombre Cool-lite o Antelio o Cool-lite K por Saint-Gobain Vitrage, o también con función antiultravioletas, antiestática (del tipo de capa de óxido metálico dopado ligeramente conductora), de emisión baja, tal como las capas a base de plata de Planitherm (descritas por ejemplo en las patentes antes citadas), o de óxido de estaño dopado del tipo de EKO comercializadas por Saint-Gobain Vitrage. En el caso de una capa con función antiestática, es preferible que ésta esté dispuesta sobre la cara del sustrato provisto del apilamiento antirreflejos. La capa puede también estar prevista calentadora (del tipo de capa de metal con suministros de corriente adecuados), lo que puede ser interesante, en particular, para las vitrinas refrigeradas, para evitar la deposición de vaho en su superficie. Se puede también tratar de capa con propiedades antimanchas tal como una muy fina capa de  $\text{TiO}_2$  (descrita por ejemplo en las solicitudes de patentes internacionales n° WO-97/10186 y WO-97/10185) o también una capa orgánica hidrófoba con función impermeable o hidrófila con función antivaho. Como ejemplo de capa hidrófoba, se podrá referir a la capa a base silano organo-silano fluorado descrita en las patentes de EE.UU. n° 5.368.892 y 5.389 427. Estas capas se pueden depositar sobre el revestimiento antirreflejos o directamente sobre el sustrato si su otra cara no es tratada por un revestimiento antirreflejos.

Se puede también tratar de una capa de plateado con función espejo. Todas las configuraciones son posibles. Así, en el caso de un acristalamiento monolítico con función espejo, se tiene interés en depositar el revestimiento antirreflejos en la cara 1 (es decir, del lado donde se encuentra el espectador) y la capa de plateado en la cara 2 (es decir, del lado donde el espejo se cuelga en una pared), evitando así, el apilamiento antirreflejos de la invención, el desdoblamiento de la imagen reflejada.

En el caso de un doble acristalamiento, (donde se numeran convencionalmente las caras de los sustratos vidriosos comenzando por la cara más exterior), se puede así disponer el apilamiento antirreflejos usualmente en la cara 1, y las otras capas funcionales en la cara 2 para unos antiultravioletas o un antisolar, 3 para una capa de emisión baja. En un doble-acristalamiento, se puede así tener al menos un apilamiento antirreflejos sobre una de las caras de los sustratos y al menos otra capa u otro apilamiento de capas que aportan una funcionalidad suplementaria. El doble acristalamiento puede también incluir varios revestimientos antirreflejos, en particular, al menos en la cara 2 ó 3.

Para un acristalamiento monolítico, se puede prever depositar una capa con función antiestática, asociada a un segundo apilamiento antirreflejos.

Del mismo modo, el vidrio elegido para el sustrato revestido del apilamiento según la invención o para los otros sustratos que se le asocian para formar un acristalamiento, puede ser particular, por ejemplo extraclaro, del tipo del comercializado por Saint-Gobain Vitrage bajo la denominación de Diamante, o claro del tipo Planilux o teñido del tipo Parsol, dos productos comercializados por Saint-Gobain Vitrage. Este mismo puede ser filtrado frente a la radiación del tipo ultravioleta. El o los sustratos pueden haber sufrido tratamientos térmicos, un temple, un bombeado o incluso un plegado, es decir, un bombeado con un muy pequeño rayo de curvatura (aplicación para los vitrinas-mostrador de las tiendas en particular). Se pudo comprobar que el revestimiento antirreflejos depositado sobre un vidrio extraclaro confería al acristalamiento una visibilidad de transmisión extraordinaria.

El sustrato puede también haber sufrido un tratamiento superficial, en particular, un esmerilado, pudiendo el apilamiento antirreflejos ser depositado sobre la cara esmerilada o sobre la cara opuesta.

El sustrato, donde uno de los cuales con el que se asocia, puede ser también del tipo vidrio decorativo, impreso, o serigrafiado.

Un acristalamiento especialmente interesante que incorpora el sustrato con revestimiento antirreflejos según la invención es el siguiente: se trata de un acristalamiento que incluye una estructura estratificada con dos sustratos vidriosos asociados con una hoja de polímero de montaje del tipo polivinilbutiral. Está provisto al menos uno de los sustratos y preferentemente los dos, del revestimiento antirreflejos según la invención, preferentemente en la cara exterior, en particular, según la secuencia: revestimiento antirreflejos/vidrio/PVB/vidrio/revestimiento antirreflejos.

Esta configuración, en particular, con los dos sustratos bombeados y/o templados, permite la obtención de un acristalamiento de automóvil, y, en particular, de un parabrisas, muy ventajoso: en efecto, las normas imponen en los automóviles de parabrisas con alta transmisión luminosa, de al menos 75% en incidencia normal. Gracias a la incorporación de revestimientos antirreflejos en una estructura estratificada de parabrisas usual, la transmisión luminosa del acristalamiento se encuentra aumentada, lo que permite reducir ligeramente su transmisión energética al mismo tiempo siguiendo las normas en términos de transmisión luminosa. Se puede así aumentar el efecto antisolar del parabrisas, por ejemplo por absorción de los sustratos de vidrio. Concretamente, se puede así hacer pasar el valor de reflexión luminoso de un parabrisas estratificado estándar de 8 a menos de 1%, bajando al mismo tiempo su transmisión energética de 1 a 10% por ejemplo al hacerla pasar de 85 a 81%. Se pueden así utilizar vidrios más teñidos, por lo tanto más antisolares, compensando al mismo tiempo la caída en transmisión luminosa inducida gracias al revestimiento antirreflejos.

La invención tiene igualmente por objeto el procedimiento de fabricación de los sustratos vidriosos con revestimiento antirreflejos. Un procedimiento que consiste en depositar el conjunto de las capas, por una técnica al vacío, en

## ES 2 275 507 T3

particular, por pulverización catódica asistida por campo magnético. Así, se pueden depositar las capas de óxido por pulverización reactiva del metal en cuestión en presencia de oxígeno, las capas de nitruro en presencia de nitrógeno, las capas de oxinitruro en presencia de nitrógeno y de oxígeno.

- 5 Otra elección puede consistir en depositar la totalidad o parte de las capas del apilamiento, en particular, la o las primeras capas, por una técnica de pirolisis de precursores adaptados.

10 Cualquiera que sea el modo de realización elegido, la invención permite la fabricación de sustratos que, una vez funcionalizados con los apilamientos antirreflejos descritos más arriba, presentan una reflexión luminosa  $R_L$  de a lo sumo 2 e incluso de a lo sumo 1% con incidencia normal (por supuesto, modificando de manera apropiada los espesores ópticos de capas del apilamiento, se puede también elegir de minimizar la reflexión luminosa hasta un ángulo de incidencia no normal, lo que es por ejemplo interesante en el caso de una aplicación a un parabrisas que se encuentra inclinado con respecto a la vertical de aproximadamente 65°.

15 Del mismo modo, su colorimetría en reflexión es especialmente estable comparada con revestimientos antirreflejos conocidos, en particular, los que utilizan  $\text{TiO}_2$  estándar como material de alto índice. Así, aunque la minimización de la reflexión luminosa se optimiza con la incidencia normal, el valor de reflexión y el tono en reflexión se modifican poco incluso cuando el sustrato se observa con ángulos de incidencia diferentes sensiblemente a la normal.

20 Muy especialmente, las señales de  $a^*$  y  $b^*$  en el sistema de colorimetría ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) permanecen sin cambiar incluso con incidencia desfavorable, en particular, rasante. El mantenimiento de las señales de “ $a^*$  y  $b^*$ ” se traduce en que no hay “oscilación” de un tono a otro, en particular, de un tono favorable en los azules o azul-verdoso ( $a^*$  y  $b^*$  los dos negativos) hacia un tono menos favorable (donde  $a^*$  y/o  $b^*$  se vuelven positivos, correspondiente a tonos amarillos, violetas o rojos). Se limita igualmente cualquier aumento de la saturación  $C^*$ , característico teniendo en  
25 cuenta la intensidad del color ( $c^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ ).

Los revestimientos antirreflejos de la invención autorizan por otro lado tolerancias sobre los espesores de las capas que los constituyen, del orden por ejemplo de  $\pm 2\%$ , sin notable modificación de su aspecto en reflexión, con todavía una conservación de las señales de  $a^*$  y  $b^*$  (con, para dar órdenes de magnitud, diferencias en valores de  $a^*$  y  $b^*$   
30 tenidas en cuenta  $\Delta a_k$  y  $\Delta b^*$  de a lo sumo 2 en valores absolutos).

Los detalles y características ventajosas de la invención van ahora a resultar de los ejemplos siguientes no limitativos, con la ayuda de las figuras 1 a 4.

35 Las figuras 1 a 4 muy esquemáticas representan en corte un sustrato que está por encima de un apilamiento antirreflejos según la invención (las proporciones entre el espesor del sustrato y las de las capas no se respetaron para facilitar la lectura). De hecho, cada una de las caras del sustrato está provista de un apilamiento idéntico, pero un solo apilamiento ha sido representado para más claridad. La utilización de un revestimiento sobre cada una de las caras del sustrato se efectuó sobre el conjunto de los ejemplos que siguen, refiriéndose más bien a acristalamientos destinados  
40 a equipar edificios.

Se precisa que en estos ejemplos, las deposiciones sucesivas de capas finas se hacen por pulverización catódica reactiva asistida por campo magnético, pero se puede realizar por cualquier otra técnica al vacío o del tipo de pirolisis que permite un buen control de los espesores de capas obtenidas.  
45

Los sustratos sobre los cuales se depositan los revestimientos antirreflejos son sustratos de vidrio silico-sodocálcico claro del tipo Planilux de 4 mm de espesor.

### Ejemplo 1

50 Este ejemplo se ajusta a la figura 1: incluye un vidrio 1 que está por encima del apilamiento antirreflejos según la invención 6 que está compuesto por dos capas finas de alto índice 2,4 y por dos capas finas de bajo índice 3,5.

- la capa 3 de bajo índice es de  $\text{SiO}_2$
- 55 ➤ la capa 5 de bajo índice es una mezcla de óxidos de silicio y de aluminio  $\text{SiAl}_x\text{O}_y$  (de aproximadamente 10% atómico de Al con respecto a Si).
- la capa 2 de alto índice es de  $\text{SnO}_2$
- 60 ➤ la capa 4 de alto índice es un óxido de titanio modificado por nitruración parcial según la invención, material que responde a la fórmula  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ , estando la tasa de nitruración ajustada para alcanzar un índice de refracción de aproximadamente 2,35 a 580 nm o sea un ratio en % volumétrico  $\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{O}_2+\text{Ar})$  de nitrógeno de aproximadamente 15 a 20% en la cámara de deposición.
- 65

La tabla 1 siguiente recoge el índice, el espesor físico y óptico de las capas del apilamiento:

TABLA 1

Vidrio (1)	Índice	Ep. Físico (nm)	Ep. Óptico (nm)
SnO <sub>2</sub> (2)	≈ 2	19,2	38
SiO <sub>2</sub> (3)	≈ 1,45	37,2	54
TiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (4)	≈ 2,35	118,5	278
SiAl <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (5)	≈ 1,48	85	126

## Ejemplo 2

Este ejemplo retoma el apilamiento del ejemplo 1 sustituyendo a las capas 2 y 3 tal como se representa en la figura 2, por una única capa de índice intermedio 7 de oxinitruro de silicio SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, en el que se modula la tasa de nitrógeno para ajustar el índice a un valor de aproximadamente 1,78.

La tabla 2 retoma para este ejemplo de revestimiento a tres capas los datos mencionados en la tabla anterior.

TABLA 2

Vidrio (1)	Índice	Ep. Físico (nm)	Ep. Óptico (nm)
SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (7)	1,78	60	107
TiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (4)	≈ 2,35	118,5	278
SiAl <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (5)	≈ 1,48	85	126

## Ejemplo 3

Este ejemplo retoma la configuración de apilamiento a tres capas del ejemplo 2, utilizando otro tipo de capa de óxido de titanio modificado: en lugar de la capa 4 de TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, se utiliza aquí una capa 4 de óxido de titanio que contiene tantalio en una proporción en % atómica Ta/Ti en la capa de aproximadamente 10 a 15%, en particular, de 13% (se utiliza una diana de aleación Ti-Ta en proporciones apropiadas), de modo que el índice de la capa sea de aproximadamente 2,33 a 2,40, en particular, de 2,35 (los espesores ópticos son los mismos que en el ejemplo 2).

Se tiene, por lo tanto, el siguiente apilamiento:



Se comprobó que el óxido de titanio modificado con el tantalio permite alcanzar velocidades de deposición 40% superiores a las del TiO<sub>2</sub>.

## Ejemplo 4

Este ejemplo es idéntico al ejemplo 3, pero aquí el óxido de titanio no se modifica por tantalio sino por circonio: se tiene aquí una capa 4 de fórmula TiZr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, destinada a alcanzar un índice de refracción de aproximadamente 2,24 a 2,39, en particular, de 2,30, para un % atómico de Zr en la capa de aproximadamente 25 a 30%, en particular, de 27%. Se comprobó que el óxido de titanio así modificado con el circonio presenta una velocidad de deposición 20% superior a la del TiO<sub>2</sub>.

## Ejemplo 5

Este ejemplo se ilustra en la figura 3: se trata aquí de un apilamiento de cinco capas en que las capas 2, 3 y 5 son del mismo tipo que las del ejemplo 1. La diferencia con este ejemplo reside en el hecho de que la capa 4 de alto índice se sustituye aquí por una bicapa que comprende la secuencia SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>: se trata aquí de la variante según la invención donde se modifica el índice de la capa de óxido de titanio (4b) asociándolo a una capa (4a) de un material que se recoge siempre en la definición de una capa de alto índice (al menos 1,9) pero de un índice sin embargo inferior al del TiO<sub>2</sub> estándar. Se confiere a la bicapa (4a + 4b) un espesor óptico próximo al de la capa 4 del ejemplo 1.



## ES 2 275 507 T3

La tabla 3 siguiente recoge los datos que se refieren a este apilamiento.

TABLA 3

Vidrio (1)	Índice	Ep. Físico (nm)	Ep. Óptico (nm)
SnO <sub>2</sub> (2)	≈ 2	12,5	25
SiO <sub>2</sub> (3)	≈ 1,45	29,2	42
SnO <sub>2</sub> (4a)	≈ 2	29,6	59
TiO <sub>2</sub> (4b)	≈ 2,45	94,4	231
SiAl <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (5)	≈ 1,48	80,6	119

### Ejemplo 6

Este ejemplo retoma los datos del ejemplo 5 pero sustituyendo la bicapa 4a-4b por una tricapa 4c-4d-4e según la figura 4.

Esta tricapa está compuesta de la secuencia:

TiO<sub>2</sub>       /       SnO<sub>2</sub>       /       TiO<sub>2</sub>  
(4c)                      (4d)                      (4e)

Aquí, se tienen, por lo tanto, dos capas de TiO<sub>2</sub> “estándar” encuadrando una capa de SnO<sub>2</sub> de índice menor. Así también, se confiere aproximadamente a la tricapa 4c-4d-4e un espesor óptico global cercano al de la bicapa del ejemplo 5 o al de la sola monocapa del ejemplo 1, (en realidad aproximadamente un valor del orden de  $\lambda/2$  con  $\lambda = 580$  nm).

La tabla 4 siguiente recoge los datos que se refieren a este apilamiento.

TABLA 4

Vidrio (1)	Índice	Ep. Físico (nm)	Ep. Óptico (nm)
SnO <sub>2</sub> (2)	2	18,5	27
SiO <sub>2</sub> (3)	≈ 1,45	33,8	49
TiO <sub>2</sub> (4c)	≈ 2,45	33,9	83
SnO <sub>2</sub> (4d)	≈ 2,00	32,9	66
TiO <sub>2</sub> (4e)	≈ 2,45	32,9	81
SiAl <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (5)	≈ 1,48	87	129

Hay que tener en cuenta que en todos los ejemplos anteriores, se pueden sustituir a las capas 5 de SiAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> por las capas simplemente de SiO<sub>2</sub>, permitiendo la presencia de aluminio esencialmente aumentar la durabilidad de la capa y, en consecuencia, del apilamiento en su conjunto.

Del mismo modo, la sustitución de la primera secuencia de capas por una capa intermedia tal como esto se realizó en el ejemplo 3 se puede también realizar en los otros ejemplos.

Los espesores ópticos se eligieron para minimizar la reflexión de incidencia normal.

A título comparativo, se realizó también un *ejemplo comparativo 5 bis* sustituyendo la bicapa SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> por una monocapa de TiO<sub>2</sub> estándar (índice 2,45) de espesor óptico equivalente al de la bicapa (espesor óptico: 262 nm; espesor físico: 107 nm).

## ES 2 275 507 T3

Este ejemplo es, por lo tanto, de tipo:

Vidrio/SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> estándar/SiAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

5

Entonces, se midieron los valores de  $R_L$  (en %) y de  $a^*$  y  $b^*$  en el sistema de colorimetría ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de los sustratos revestidos según el ejemplo 5 y el ejemplo 5 bis a distintos ángulos de incidencia  $\alpha$  ( $\alpha = 0$  corresponde a una incidencia normal).

10 Los resultados se recogen en la tabla 5 siguiente:

TABLA 5

15

	EJEMPLO 5 BIS	EJEMPLO 5
$\alpha = 0$		
$R_L$	0,80	0,80
$a^*$	- 3,00	- 3,00
$b^*$	- 3,00	- 3,00
$\alpha = 20^\circ$		
$R_L$	1,04	1,01
$a^*$	- 4,46	- 4,23
$b^*$	- 2,01	- 1,45
$\alpha = 40^\circ$		
$R_L$	2,52	2,45
$a^*$	- 3,20	- 2,70
$b^*$	- 3,30	- 1,00
$\alpha = 60^\circ$		
$R_L$	10,75	10,95
$a^*$	+ 0,47	- 0,61
$b^*$	- 4,09	0,45
$\alpha = 70^\circ$		
$R_L$	24,54	25,04
$a^*$	+ 1, 26	- 0,23
$b^*$	- 2,76	- 0,43

20

25

30

35

40

45

50

55 Lo que se puede deducir de esta tabla es que el ejemplo 5 es más favorable a nivel colorimétrico que el ejemplo 5 bis de dos niveles:

- por una parte, incluso a ángulo de incidencia muy desfavorable ( $\alpha = 60$  o  $70^\circ$ ), el ejemplo según la invención guarda los valores  $a^*$  y  $b^*$  sin cambios y los dos negativos: se conserva un aspecto azulado. Al contrario, se ve que para el ejemplo comparativo,  $a^*$  se vuelve positivo, lo que significa que oscila hacia otro tono,
- por otra parte, hay una tendencia general, en cuanto se separa de la incidencia normal, en lo que el ejemplo según la invención, presenta, en valores absolutos, valores de  $a^*$  y de  $b^*$  que disminuye (la saturación  $c^*$  disminuye): se tiende, por lo tanto, a aproximarse a la neutralidad en reflexión cuando  $\alpha$  aumenta, lo que es favorable ya que, en paralelo, y eso parece inevitable, el valor de  $R_L$  tiende, él mismo, a aumentar: aumentando el nivel de reflexión global que se encuentra así menos penalizante, “compensado” hasta cierto punto con la ganancia en neutralidad de color.

60

65

## ES 2 275 507 T3

### Ejemplo 7

Este ejemplo retoma los datos del ejemplo 5, pero invirtiendo el orden de las capas 4a y 4b.

5 Se tiene así el apilamiento:

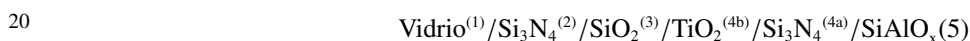


10 Guardando para cada una de las capas consideradas los espesores de las capas de la misma naturaleza del ejemplo 5.

### Ejemplo 8

15 Este ejemplo retoma los datos del ejemplo 7, sustituyendo a las dos capas 2 y 4a de  $\text{SnO}_2$  en capas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (con el mismo espesor, siendo los índices de refracción de estos dos materiales sensiblemente idénticos, alrededor de 2).

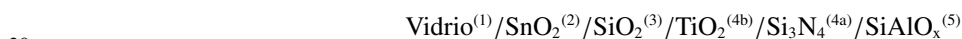
Se tiene así el apilamiento:



### Ejemplo 9

25 Este ejemplo retoma los datos del ejemplo 7, sustituyendo a la capa 4a de  $\text{SnO}_2$  por una capa de nitrato de silicio.

Se tiene así el apilamiento:



El ejemplo 7 da buenos resultados a nivel óptico: permite confirmar que, en la variante de la invención donde se asocia al  $\text{TiO}_2$  una capa de un material de índice inferior, se puede elegir de disponer el  $\text{TiO}_2$  por encima o por debajo de dicha capa.

35 Los ejemplos 8 y 9 utilizan del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : este material permite conferir una mejor durabilidad, en particular, mecánica, al conjunto del apilamiento. Para obtener esta mejora de la manera más óptima, es la capa que se encuentra justo debajo de la última capa de bajo índice que debe ser de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , como es el caso del ejemplo 9. Una segunda capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , como en el ejemplo 8, refuerza también esta mejora de la durabilidad.

40 Los ejemplos 5, 7, 8 y 9, en particular, son sustratos revestidos abombables/templables: los vidrios pueden, después de la deposición de las capas, sufrir un tratamiento térmico del orden de 500 a 550°C sin alteración óptica significativa. Una explicación de esta propiedad notable sería que asociar a la capa de  $\text{TiO}_2$  otra capa permite utilizar el  $\text{TiO}_2$  en espesores menos importantes. Capas de  $\text{TiO}_2$  más finas tendrían menos la capacidad para cristalizarse, de modificarse ópticamente bajo el efecto del calor que capas de  $\text{TiO}_2$  que superan un cierto espesor, 100 nm por ejemplo.

Esta ausencia de cristalización o de esta baja cristalización bajo el efecto del calor se observa también cuando se modifica químicamente el  $\text{TiO}_2$ , en la variante de la invención donde se incorpora en el  $\text{TiO}_2$  un “dopante” metálico.

50 En conclusión, los revestimientos antirreflejos según la invención son eficaces a nivel óptico. Están, en al menos una parte de las variantes de la invención, por otro lado extremadamente duraderos a nivel mecánico y abombables/templables. Se pueden destinar a equipar los edificios, a proteger cuadros. Pueden también equipar pantallas de todas las clases, en particular, las pantallas de ordenador. En este último caso, se tiene generalmente un vidrio de pantalla con “del lado del usuario” un revestimiento antirreflejos, y del otro lado otro revestimiento antirreflejos que es también antiestático (por ejemplo sustituyendo a toda una parte de una capa de alto índice del apilamiento por una capa conductora del tipo de óxido de indio dopado con estaño ITO). El apilamiento puede así comenzar por 10 nm de ITO: puede, por lo tanto, tener simetría de estructuras entre los dos revestimientos antirreflejos que equipan un sustrato, pudiendo los dos seguir la enseñanza de la invención o solamente uno de los dos. El revestimiento antirreflejos de la invención puede también tener otras propiedades, en particular, la de filtrar los rayos ultravioletas, por ejemplo incorporando óxido de cerio en al menos una de sus capas.

65

## REIVINDICACIONES

1. Sustrato transparente que incluye sobre al menos una de sus caras un revestimiento antirreflejos hecho de un apilamiento de capas finas, de índices de refracción alternativamente altos y bajos, a base de material dieléctrico, **caracterizado** porque al menos una de las capas finas de alto índice de dicho revestimiento antirreflejos comprende óxido de titanio depositado por pulverización catódica que se modifica químicamente por incorporación de nitrógeno de tal modo que reduzca su índice de refracción hasta un valor de a lo sumo 2,40, en particular, 2,38 y preferentemente hasta valores comprendidos entre 2,25 y 2,38 de una longitud de onda de 580 nm.
2. Sustrato según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa fina que comprende óxido de titanio forma parte de una multicapa de alto índice que asocia a ésta al menos otra capa de elevado de índice pero de a lo sumo 2,3, de tal modo que reduzca el índice de refracción “global” de dicha multicapa.
3. Sustrato según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el otro o las otras capas de alto índice de la multicapa tienen un índice comprendido entre 1,9 y 2,2, y, en particular, elegidas a base de óxido(s) metálico(s) elegidos entre el óxido de tantalio, de circonio, de estaño, de indio, de cinc o a base de nitruro de silicio  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o de nitruro de aluminio  $\text{AlN}$ .
4. Sustrato según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, **caracterizado** porque la multicapa comprende dos capas contiguas donde aquella comprende óxido de titanio, presentando estas dos capas una diferencia de índices de refracción  $\Delta i$  negativa partiendo del sustrato.
5. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado** porque la multicapa comprende dos capas contiguas donde aquella comprendiendo óxido de titanio, comprendiendo estas dos capas una diferencia de índice de refracción, en valores absolutos, comprendida entre 0,1 y 0,6, en particular, entre 0,4 y 0,5 y preferentemente superior a 0,4.
6. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque las capas de bajo índice están comprendidas entre 1,30 y 1,65 y, en particular, elegidas a base de óxido de silicio  $\text{SiO}_2$ , de óxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de oxifluoruro de aluminio  $\text{AlO}_x\text{F}_y$ , de fluoruro de aluminio  $\text{AlF}$ , de fluoruro de magnesio  $\text{MgF}_2$  o de sus mezclas, eventualmente halogenados, en particular, a base de una mezcla  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  para la última capa del revestimiento antirreflejos.
7. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el revestimiento antirreflejos está en forma de un apilamiento (capa de alto índice/capa de bajo índice) $_n$ , con  $n = 2$  ó  $3$ .
8. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque al menos una secuencia (capa de alto índice/capa de bajo índice) del revestimiento antirreflejos, en particular, la primera a partir del sustrato, es sustituida por una capa de índice de refracción intermedio, en particular, de índice comprendido entre 1,65 y 1,85.
9. Sustrato según la reivindicación 8, **caracterizado** porque la capa de índice de refracción intermedio es a base de oxinitruro y/o de oxicarburo de silicio o de una mezcla de óxido de silicio y de óxido de estaño, de cinc, de titanio y de tantalio.
10. Acristalamiento monolítico, estratificado o múltiple de lámina(s) de gas intercalada(s), **caracterizado** porque incorpora el sustrato de revestimiento antirreflejos según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
11. Acristalamiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque sobre el sustrato (1) provisto del revestimiento antirreflejos (6) o sobre al menos uno de los otros sustratos constitutivos de dicho acristalamiento, se deposita una capa (o un apilamiento de capas) con función antisolar, absorbente, anti-ultravioleta, antiestático, de emisión baja, que calienta o antimanchas y/o una capa orgánica hidrófoba con función impermeable o hidrófila con función antivaho, o también una capa de plateado con función de espejo.
12. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 ó 11, **caracteriza** porque el sustrato (1) provisto del revestimiento antirreflejos (6) o al menos uno de los otros sustratos constitutivos de dicho acristalamiento es de vidrio extraclaro, o de vidrio teñido en la masa, eventualmente templado o armado, o abombado o plegado, y eventualmente filtrando los ultravioletas.
13. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado** porque el sustrato provisto del revestimiento antirreflejos o al menos uno de los otros eventuales sustratos constitutivos de dicho acristalamiento es de material polímero transparente, en particular, en poliacrilato tal como el PMMA.
14. Aplicación de los sustratos (1) de revestimiento antirreflejos (6) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o de los acristalamientos según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 para la fabricación de acristalamientos interiores o exteriores de edificio, o de vidrios de protección de objetos del tipo cuadros, de acristalamientos de automóviles del tipo parabrisas estratificado, de espejos, cualquier tipo de pantalla de visualización tales como pantallas antideslumbramiento para ordenadores, de vidrio decorativo, de escaparate, de mobiliario vidriero del tipo mostrador de tienda o vitrina refrigerada.

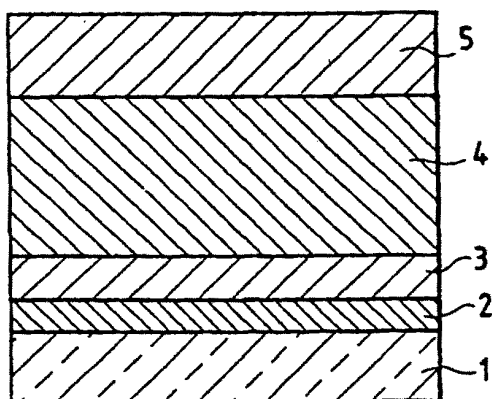


FIG.1

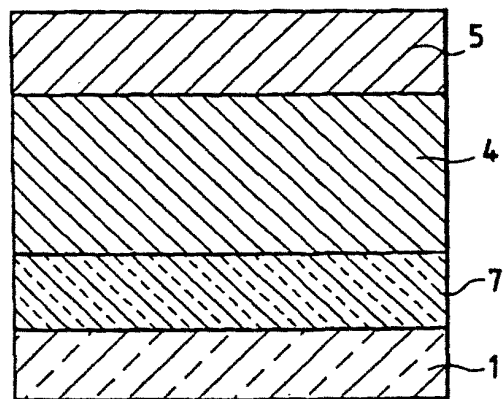


FIG.2

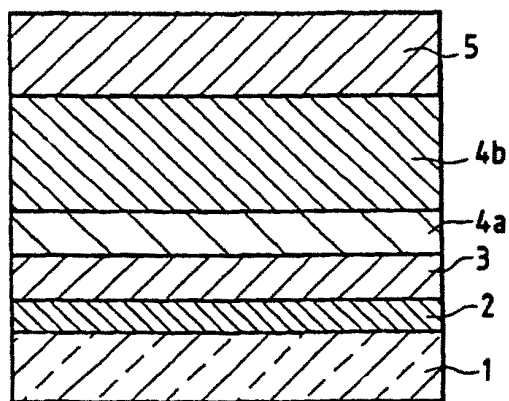


FIG.3

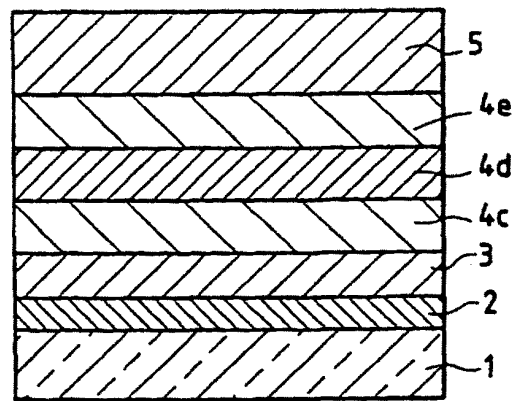


FIG.4