

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 816 200**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/22** (2006.01)

**C03C 17/23** (2006.01)

**C03C 17/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2017 PCT/US2017/040233**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.01.2018 WO18017304**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2017 E 17745897 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3487826**

54 Título: **Artículo recubierto que soporta un recubrimiento que incluye una película delgada de nitruro de alta entropía y método para preparar el mismo**

30 Prioridad:

**20.07.2016 US 201615214723**

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

**31.03.2021**

73 Titular/es:

**GUARDIAN GLASS, LLC (100.0%)  
2300 Harmon Road  
Auburn Hills MI 48326-1714, US**

72 Inventor/es:

**BLUSH, JASON**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 816 200 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Artículo recubierto que soporta un recubrimiento que incluye una película delgada de nitruro de alta entropía y método para preparar el mismo

5

**Campo de la invención**

La presente invención proporciona un artículo recubierto que comprende un sustrato y un recubrimiento de película delgada formado sobre el mismo, comprendiendo el recubrimiento al menos una capa de película delgada de alta entropía, incluyendo la capa de película delgada de alta entropía nitruro de aluminio y silicio y dos o más de: hafnio, niobio, tántalo, titanio, itrio y circonio.

10

La presente invención proporciona un método para preparar un artículo recubierto que comprende un sustrato y un recubrimiento de película delgada formado sobre el mismo, comprendiendo el método: formar el recubrimiento, directa o indirectamente, sobre el sustrato, comprendiendo el recubrimiento al menos una capa de película delgada de alta entropía, incluyendo la capa de película delgada de alta entropía nitruro de aluminio y silicio y dos o más de: hafnio, niobio, tántalo, titanio, itrio y circonio.

15

**Antecedentes y sumario**

20

Los recubrimientos de película delgada se usan para una diversidad de aplicaciones diferentes, que incluyen, por ejemplo, recubrimientos de baja emisividad (baja E) o de control solar, recubrimientos antirreflectantes (AR), recubrimientos antirrayado, etc. Dichos recubrimientos de película delgada comprenden, típicamente, una pluralidad de capas de película delgada, y cada capa de película delgada, típicamente, incluye uno, dos o tres materiales diferentes.

25

La solicitud de patente internacional WO 2012/093238 A1 describe un artículo recubierto que comprende un sustrato de vidrio y un recubrimiento de película delgada formado sobre el mismo. El recubrimiento comprende una capa de película delgada, que incluye nitruro de aluminio y silicio y circonio.

30

Las aleaciones de alta entropía se han conocido y descrito desde mediados de 1990, pero hace solo relativamente poco que estas se han convertido en el centro de las investigaciones en los campos de la ciencia y la ingeniería de los materiales. Tal como se conoce en la técnica, las aleaciones de alta entropía actuales, típicamente, incluyen cinco o más metales, estando incluidos los metales en cantidades iguales o casi iguales. Estos tipos de aleaciones de alta entropía tienen propiedades deseables, ya que estas tienden a ser termoestables y mecánicamente duraderas. De hecho, estos tipos de aleaciones de alta entropía tienen propiedades ventajosas, que incluyen su capacidad para soportar un procesamiento a alta temperatura, así como buenas relaciones de fuerza respecto a peso, resistencia a la fractura, resistencia a la tracción y resistencia a la corrosión y a la oxidación.

35

Las aleaciones de alta entropía tienden a tener mejores propiedades mecánicas en comparación con las aleaciones tradicionales. Las investigaciones actuales relacionadas con las aleaciones de alta entropía tienden a centrarse en los recubrimientos de superficies duras. Sin embargo, el inventor ha determinado que resultaría deseable usar aleaciones de alta entropía en los recubrimientos ópticos.

40

Determinadas realizaciones ilustrativas se refieren a sistemas de aleaciones que se pueden usar en los recubrimientos ópticos. Estos sistemas de aleaciones son termoestables debido a la contribución entrópica extremadamente alta a sus energías libres. Un primer sistema de materiales que se puede usar en relación con determinadas realizaciones ilustrativas incluye nitruro de aluminio y silicio (p. ej.,  $\text{SiAlN}_x$ , de cualquier estequiometría adecuada) con uno o más (y, preferiblemente, dos o más) de los elementos, tales como Hf, Y, Zr, Ti, Ta y Nb. Un segundo sistema de materiales que se puede usar en relación con determinadas realizaciones ilustrativas incluye  $\text{TiO}$ , con uno o más (y, preferiblemente, dos o más) de los elementos, tales como Fe, Co, Ni, Sn, Zn y N. En ambos sistemas de materiales ilustrativos, la presencia de cuatro o más elementos ayuda a aumentar el efecto entrópico en la estabilidad a alta temperatura. Los sistemas de materiales pueden ser materiales de alto índice que pueden servir como sustituto del óxido de titanio en las pilas de capas, en algunas aplicaciones ilustrativas.

45

50

Las películas delgadas descritas en la presente memoria se pueden usar en aplicaciones que incluyen, por ejemplo, recubrimientos de baja emisividad o de control solar, recubrimientos AR, recubrimientos antirrayado, recubrimientos resistentes al desgaste, recubrimientos resistentes a la corrosión, etc., según corresponda con la óptica del recubrimiento, la pila de capas y lo que se desee en la aplicación final. Las películas delgadas descritas en la presente memoria se pueden usar como las capas más externas en las pilas de capas, capas de barrera de difusión, capas de alto índice y/o similares.

55

60

Asimismo, se contemplan los métodos para preparar los artículos recubiertos descritos en la presente memoria.

Las características, aspectos, ventajas y realizaciones ilustrativas descritas en la presente memoria pueden combinarse para realizar otras realizaciones adicionales.

65

**Breve descripción de los dibujos**

Estas y otras características y ventajas pueden comprenderse mejor y de forma más completa haciendo referencia a la siguiente descripción detallada de realizaciones ilustrativas junto con los dibujos, en los cuales:

5 la Figura 1 es un gráfico que representa la entropía de una configuración frente a las composiciones que incluyen los materiales A y B (aumentando la cantidad del material B de izquierda a derecha);

10 la Figura 2 es un gráfico que representa la entropía de la configuración frente al número de elementos, en aleaciones equimolares;

15 las Figuras 3A-3B son gráficos que muestran un primer sistema ilustrativo donde la entropía de mezclado, la entalpía de mezclado y los parámetros de diferencia de tamaño atómico se equilibran para producir una capa de alta entropía según determinadas realizaciones ilustrativas;

las Figuras 4A-4B son gráficos que muestran un segundo sistema ilustrativo donde la entropía de mezclado, la entalpía de mezclado y los parámetros de diferencia de tamaño atómico se equilibran para producir una capa de alta entropía según determinadas realizaciones ilustrativas;

20 la Figura 5 es una vista en sección transversal de un recubrimiento antirreflectante ilustrativo que incorpora una capa de alta entropía según determinadas realizaciones ilustrativas;

25 la Figura 6 es una vista en sección transversal de un primer recubrimiento de baja emisividad ilustrativo que incorpora una capa de alta entropía según determinadas realizaciones ilustrativas; y

la Figura 7 es una vista en sección transversal de un segundo recubrimiento de baja emisividad ilustrativo que incorpora una capa de alta entropía según determinadas realizaciones ilustrativas.

**Descripción detallada de realizaciones ilustrativas de la invención**

30 Tal como se ha indicado anteriormente, se sabe que las aleaciones de alta entropía actuales tienen estabilidad a alta temperatura debido a las contribuciones entrópicas extremadamente altas. Esto está relacionado con sus composiciones equiatómicas o casi equiatómicas y el alto número de constituyentes elementales. Se sabe que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (donde  $\Delta G$  es el cambio en la energía libre de Gibbs,  $\Delta H$  es la entalpía,  $T$  es la temperatura y  $\Delta S$  es la entropía). La fase con la menor energía libre de Gibbs de formación será la fase formada en equilibrio, por lo que el aumento de la entropía aumentará la probabilidad de que una fase sea estable.

40 Esto se muestra gráficamente en las Figs. 1 y 2. Más particularmente, la Fig. 1 es un gráfico que representa la entropía de una configuración frente a las composiciones que incluyen los materiales A y B (aumentando la cantidad del material B de izquierda a derecha). Tal como se muestra en la Fig. 1, la entropía de configuración alcanza un máximo en (o al menos cerca de) la composición equiatómica. La Fig. 2 es un gráfico que representa la entropía de configuración frente al número de elementos, en aleaciones equimolares. La Fig. 2 se deriva de lo siguiente:  $\Delta S_{config} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + \dots)$ , donde  $\Delta S_{config}$  es la entropía de la configuración,  $R$  es la constante de gas ideal,  $X_A$  es la cantidad del material A,  $X_B$  es la cantidad del material B, etc.

45 La siguiente tabla proporciona entropías de configuración típicas de aleaciones equiatómicas con elementos constituyentes, en aleaciones con hasta 13 elementos constituyentes diferentes. Se observará que la siguiente tabla proporciona una “regla general” para los materiales de alta entropía.

N.º	$\Delta S_{config}$
1	0
2	0,69 R
3	1,1 R
4	1,39 R
5	1,61 R
6	1,79 R
7	1,95 R
8	2,08 R
9	2,2 R
10	2,3 R
11	2,4 R
12	2,49 R
13	2,57 R

En términos generales, los materiales de baja entropía tradicionales tienen una  $\Delta S_{\text{config}}$  de aproximadamente 1 R (o, a veces, inferior), los materiales de entropía media tienen una  $\Delta S_{\text{config}}$  de aproximadamente 1 R a aproximadamente 1,5 R y los materiales de alta entropía tienen una  $\Delta S_{\text{config}}$  mayor de aproximadamente 1,5 R. De nuevo, se observará que estos valores representan una “regla práctica” general para las aleaciones de alta entropía. A este respecto, se observará que no resulta necesario delinear con precisión las líneas entre baja y media y media y alta. Por ejemplo, algunos materiales descritos y reivindicados en la presente memoria que tienen cuatro materiales constituyentes, no obstante, se pueden considerar de alta entropía para estos fines, aunque normalmente se podría esperar que la  $\Delta S_{\text{config}}$  fuera ligeramente inferior a 1,5 R.

La entropía de configuración potencia la solubilidad conjunta de los constituyentes y conduce a fases más sencillas. Por ejemplo, resulta posible producir materiales amorfos con grandes cantidades de desorden, materiales amorfos con algún orden de intervalo corto, materiales monofásicos con altas cantidades de desorden y sistemas eutécticos nuevos con dos fases de alto desorden. El número de fases observadas en los sistemas de alta entropía es significativamente menor que el número máximo de fases que se espera de la regla de las fases. Esto se debe a que la entropía de configuración potencia la solubilidad conjunta y las difusividades son bajas, lo que, a su vez, limita cinéticamente la formación de fases.

Resulta posible, al menos en teoría, aumentar el efecto del término entrálpico mediante la adaptación de las concentraciones de los constituyentes de los materiales, al tiempo que se mantienen constantes las diferencias de tamaño atómico. De forma típica, en las aleaciones de alta entropía, cuanto mayor es la diferencia de tamaño atómico de los constituyentes, mayor es la probabilidad de que se pueda formar un material amorfo estable.

Determinadas realizaciones ilustrativas se refieren a artículos recubiertos que soportan recubrimientos que incluyen una película cosa de nitruro y/u óxido de alta entropía y/o a métodos para preparar los mismos. Por ejemplo, en determinadas realizaciones ilustrativas, se pueden proporcionar capas dieléctricas termoestables con propiedades mecánicas ventajosas. Estas capas se pueden adaptar para que la óptica y/o el rendimiento se adapten para satisfacer las necesidades de sus posibles usos (p. ej., a través del dopaje o similares). Esto puede incluir ajustes con respecto a la transmisión/reflexión, absorción, resistencia de lámina, emisividad, etc. Como resultado, las películas delgadas descritas en la presente memoria se pueden usar en aplicaciones que incluyen, por ejemplo, recubrimientos de baja emisividad o de control solar, recubrimientos AR, recubrimientos antirrayado, recubrimientos resistentes al desgaste, recubrimientos resistentes a la corrosión, etc., según corresponda con la óptica del recubrimiento, la pila de capas y lo que se desee en la aplicación final. Las películas delgadas descritas en la presente memoria se pueden usar como las capas más externas en las pilas de capas, capas de barrera de difusión, capas de alto índice y/o similares.

Se ha realizado el modelado de materiales de alta entropía para los Bulk Metallic Glasses (Vidrios metálicos a granel - BMG). Una mayor entropía aumenta la capacidad de los BMG de permanecer en un estado amorfo, que es más termoestable.

El inventor ha completado el mismo modelado general para identificar familias de materiales de óxido y/o de nitruro que muestran entropías y entalpías similares a los BMG amorfos. En el caso de los materiales de óxido y/o de nitruro, las películas delgadas de alta entropía también pueden tener índices altos de refracción, que pueden resultar útiles en determinadas aplicaciones ilustrativas. Por ejemplo, en determinadas realizaciones ilustrativas, el índice de refracción ha alcanzado 3,4 o 3,5, aunque ha resultado posible el ajuste a niveles más bajos (p. ej., 1,8-2,4, por ejemplo) en algunos casos ilustrativos. Las condiciones límite usadas para identificar las películas delgadas de óxido y/o nitruro de alta entropía incluyeron tres criterios. En primer lugar, con respecto a la entalpía de mezclado ( $\Delta H_{\text{mezclado}}$ ),  $-49 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{\text{mezclado}} < -5,5 \text{ kJ/mol}$ . En segundo lugar, con respecto a la entropía de mezclado ( $\Delta S_{\text{mezclado}}$ ),  $7 < \Delta S_{\text{mezclado}} < 16 \text{ J/(K}^*\text{mol)}$ . En tercer lugar, la diferencia de tamaño promedio es mayor de 7 Å.

La entropía de mezclado se define de la siguiente manera:

$$\Delta S_{\text{mezclado}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i$$

La entalpía de mezclado se define de la siguiente manera:

$$\Delta H_{\text{mezclado}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j$$

La diferencia de tamaño atómico se define de la siguiente manera:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i/\bar{r})^2}$$

5 En estas ecuaciones, R es la constante de gas ideal mencionada anteriormente,  $c_i$  es el porcentaje atómico del  $i$ o elemento, n es el número de elementos en la composición,  $\Omega_{ij} = 4\Delta_{\text{mezclado}}^{AB}$  (donde  $\Delta_{\text{mezclado}}^{AB}$  es la entalpía binaria de mezclado de los elementos A y B),  $r_i$  es el radio atómico del  $i$ o elemento y  $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$ .

10 Los sistemas identificados anteriormente se identificaron mediante el equilibrio de estos criterios. Las Figs. 3A-3B son gráficos relacionados con un primer ejemplo de cómo se pueden equilibrar estos criterios según determinadas realizaciones ilustrativas. El ejemplo descrito en relación con las Figs. 3A-3B se refiere a un material que comprende Ni-Zn-Co-Ti-Sn-O. El área prevista correspondiente a la región amorfa estable se identifica en cada dibujo.

15 Las Figs. 4A-4B son gráficos relacionados con un segundo ejemplo de cómo se pueden equilibrar estos criterios según determinadas realizaciones ilustrativas. El ejemplo descrito en relación con las Figs. 4A-4B se refiere a un material que comprende Y-Zr-Hf-Nb-Si-Al-N. Tal como anteriormente, el área prevista correspondiente a la región amorfa estable se identifica en cada dibujo.

20 En las Figs. 3A y 4A, se representa la entropía de mezclado frente a la diferencia de tamaño atómico. En las Figs. 3B y 4B, se representa la entalpía de mezclado frente a la diferencia de tamaño atómico.

25 Se sometieron a ensayo dos aleaciones de muestra y se halló que eran termoestables, incluso cuando se exponían a temperaturas de hasta 650 grados Celsius durante hasta 7 minutos. (En determinadas realizaciones ilustrativas, los materiales pueden ser termoestables, incluso cuando se exponen a temperaturas de hasta 650 grados Celsius durante hasta 5 minutos, más preferiblemente hasta 10 min y aún con mayor preferencia hasta 15 minutos). Se halló que ambas muestras eran amorfas antes y después del tratamiento térmico. La primera muestra fue un sistema que comprendía Al-Si-Hf-N y no es según la presente invención. Más particularmente, el primer sistema incluyó aproximadamente el 66 % de Al, el 14 % de Si, el 20 % de Hf y fue nitruro. El índice de refracción (a 550 nm) se midió a 2,31. La diferencia de tamaño atómico en la primera muestra fue de 9,4 Å, la entropía de mezclado para la primera muestra fue de 7,42 kJ/mol y la entalpía de mezclado para la primera muestra fue de -42,6 J/(K\*mol).

35 La segunda muestra fue un sistema que comprendía Y-Zr-Si-Al-N. Más particularmente, el segundo sistema incluyó aproximadamente el 65,2 % de Y, el 7,2 % de Zr, el 1,9 % de Si, el 25,1 % de Al y fue nitruro. El índice de refracción (a 550 nm) se midió a 2,34. La diferencia de tamaño atómico en la segunda muestra fue de 10,5 Å, la entropía de mezclado en la segunda muestra fue de 7,5 kJ/mol y la entalpía de mezclado en la segunda muestra fue de -30,8 J/(K\*mol).

40 Se observará que las capas que comprenden los sistemas descritos en la presente memoria se pueden aplicar mediante cualquier técnica adecuada, tal como, por ejemplo, una técnica de depósito físico de vapor, tal como pulverización catódica o similares.

45 Tal como se ha indicado anteriormente, las películas delgadas descritas en la presente memoria se pueden usar en aplicaciones que incluyen, por ejemplo, recubrimientos de baja emisividad o de control solar, recubrimientos AR, recubrimientos antirrayado, recubrimientos resistentes al desgaste, recubrimientos resistentes a la corrosión, etc. Las Figs. 5-7 ilustran, de manera esquemática, algunas de estas aplicaciones ilustrativas.

50 Más particularmente, la Fig. 5 es una vista en sección transversal de un recubrimiento antirreflectante 502 ilustrativo que incorpora una capa de alta entropía según determinadas realizaciones ilustrativas. La Fig. 5 incluye un sustrato (p. ej., un sustrato de vidrio) que soporta el recubrimiento antirreflectante 502. El recubrimiento antirreflectante 502 incluye, en orden alejándose del sustrato, una capa 504 de índice medio, una capa 506 de alta entropía y una capa 508 de índice bajo. En esta configuración ilustrativa, la capa 506 de alta entropía tiene un índice de refracción alto.

La capa 508 de índice bajo puede ser de o incluir silicio o un óxido del mismo, MgF, o sus óxidos y fluoruros aleados.

55 En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa 504 de índice medio es una capa inferior del recubrimiento AR 502 y tiene un índice de refracción (n) de aproximadamente 1,60 a 2,0, más preferiblemente de aproximadamente 1,65 a 1,9, aún más preferiblemente de aproximadamente 1,7 a 1,8 y con máxima preferencia de aproximadamente 1,7 a 1,79 (a 550 nm). A 380 nm, en determinadas realizaciones ilustrativas, el índice de refracción ideal de la capa 504 de índice medio es de aproximadamente 1,8 a 2,0. En realizaciones ilustrativas adicionales, el índice de refracción de la capa 504 de índice medio es de aproximadamente 1,65-1,8 a 780 nm.

60

En algunos casos, resulta ventajoso que el/los material/es que comprende/comprenden la capa 504 de índice medio y la capa 506 de alta entropía tengan las propiedades ópticas y mecánicas deseadas en el estado tal como se depositó/depositaron, así como tras la exposición a temperaturas típicas en los entornos de templado y/o tratamiento térmico. En el caso de la capa 506 de alta entropía, esto se puede lograr mediante el uso de las técnicas descritas en la presente memoria. En el caso de la capa 504 de índice medio, se observará que el uso de oxinitruro de silicio (p. ej., SiOxNy) puede ayudar a este respecto. Por ejemplo, el oxinitruro de silicio se puede depositar para tener un índice de refracción de aproximadamente 1,60 a 2,0, más preferiblemente de aproximadamente 1,65 a 1,9, aún más preferiblemente de aproximadamente 1,7 a 1,85 o de 1,7 a 1,8 y con máxima preferencia de aproximadamente 1,7 a 1,79 (a 550 nm) y no se degradará significativamente en cuanto a sus propiedades mecánicas u ópticas tras el templado y/o tratamiento térmico. Además, en ciertas realizaciones ilustrativas, una capa de, o que comprenda, oxinitruro de silicio (p. ej., SiOxNy) tiene, ventajosamente, una tensión residual de compresión tanto en el estado tal como se recubrió como en el estado que se trató térmicamente.

La capa 504 de índice medio tiene preferiblemente un espesor de aproximadamente 75 a 135 nm, más preferiblemente de aproximadamente 80 a 130 nm, aún más preferiblemente de aproximadamente 89 a 120 nm y con máxima preferencia de aproximadamente 94 a 115 nm.

La capa 506 de alta entropía puede ser la capa de índice alto y tal como se ha indicado anteriormente y esta puede tener un índice de refracción de al menos aproximadamente 2,0, preferiblemente de aproximadamente 2,1 a 2,7, más preferiblemente de aproximadamente 2,25 a 2,55 y con máxima preferencia de aproximadamente 2,3 a 2,5 (a 550 nm) en determinadas realizaciones ilustrativas. En determinadas realizaciones ilustrativas, el índice de refracción ideal de la capa 506 de alta entropía a 380 nm puede ser de aproximadamente 2,7 a 2,9 (y todos los subintervalos entre los mismos). En realizaciones ilustrativas adicionales, el índice de refracción ideal de la capa 506 de alta entropía a 780 nm puede ser de aproximadamente 2,2 a 2,4 (y todos los subintervalos entre los mismos). La capa 506 de alta entropía tiene preferiblemente un espesor de aproximadamente 5 a 50 nm, más preferiblemente de aproximadamente 10 a 35 nm, aún más preferiblemente de aproximadamente 12 a 22 nm y con máxima preferencia de aproximadamente 15 a 22 nm. En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa 506 de alta entropía tiene un espesor de menos de aproximadamente 25 nm. Se observará que la estabilidad térmica de la capa 506 de alta entropía puede resultar ventajosa para proporcionar una tensión de compresión neta en la pila 502 de capas, tanto antes como después del templado. Por lo tanto, el espesor de la capa 506 de alta entropía se puede aumentar más allá de estos valores.

En determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención, la capa 508 de índice bajo tiene un índice de refracción de aproximadamente 1,4 a 1,6, más preferiblemente de aproximadamente 1,45 a 1,55 y con máxima preferencia de aproximadamente 1,48 a 1,52 (a 550 nm) en determinadas realizaciones ilustrativas. En determinadas realizaciones ilustrativas, el índice de refracción ideal de la capa 508 de índice bajo a 380 nm puede ser de aproximadamente 1,48 a 1,52 (y todos los subintervalos entre los mismos). En realizaciones ilustrativas adicionales, el índice de refracción ideal de la capa 508 de índice bajo a 780 nm puede ser de aproximadamente 1,46 a 1,5 (y todos los subintervalos entre los mismos). En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa 508 de índice bajo puede tener un espesor de aproximadamente 70 a 130 nm, más preferiblemente de aproximadamente 80 a 120 nm, aún más preferiblemente de aproximadamente 89 a 109 nm y con máxima preferencia de aproximadamente 100 a 110 nm. Un material ilustrativo para su uso como capa 508 de índice bajo es el óxido de silicio (p. ej., SiOx).

El recubrimiento AR 502 se puede proporcionar sobre solo una superficie principal del sustrato 502 de vidrio, tal como se muestra en la Fig. 5. Sin embargo, este también se puede proporcionar sobre ambas superficies principales en diferentes realizaciones ilustrativas.

En general, las capas de alta entropía descritas en la presente memoria se pueden usar en relación con los recubrimientos antirreflectantes descritos en la patente US-8.693.097, con la excepción de que las capas de alta entropía descritas en la presente memoria se pueden usar en lugar del óxido de titanio y otros materiales de la capa de índice alto descrita en la presente memoria. De forma similar, las capas de alta entropía descritas en la presente memoria se pueden usar en relación con los recubrimientos antirreflectantes descritos en la patente US-9.163.150, con la excepción de que las capas de alta entropía descritas en la presente memoria se pueden usar en lugar del óxido de titanio y otros materiales de la capa de índice alto descrita en la presente memoria y/o en la capa de reducción de la tensión.

La Fig. 6 es una vista en sección transversal de un primer recubrimiento 602 de baja emisividad ilustrativo que incorpora una capa de alta entropía según determinadas realizaciones ilustrativas. La Fig. 6 muestra un sustrato 600 que soporta el recubrimiento 602 de baja E. El recubrimiento de baja E comprende, en orden alejándose del sustrato 600, una o más capas 604 dieléctricas inferiores, una primera capa 606 de alta entropía, una capa 608 reflectante infrarroja (IR), una segunda capa 610 de alta entropía y una o más capas 612 dieléctricas superiores. La una o más capas 604 dieléctricas inferiores pueden incluir una o más capas y cada una puede ser una capa de o que incluya óxido de estaño, óxido de titanio, óxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio y/o similares. Una capa que incluye silicio se puede proporcionar adyacente al sustrato en determinadas realizaciones ilustrativas. La primera y segunda capas 606 y 610 de alta entropía pueden intercalar la capa 608 reflectante infrarroja. La capa 608 reflectante IR puede ser una capa de o que incluye plata. En determinadas realizaciones ilustrativas, una o ambas de las capas 606 y 610 de alta entropía pueden estar directamente en contacto con la capa 608 reflectante infrarroja. En determinadas realizaciones ilustrativas, una de las capas 606 y 610 de alta entropía se puede reemplazar con una capa que

comprenda Ni, Cr y/o Ti o un óxido de los mismos. La primera 606 capa de alta entropía, en determinadas realizaciones ilustrativas, se puede reemplazar con una capa que comprende óxido de zinc. La una o más capas 612 dieléctricas superiores pueden incluir una o más capas y cada una puede ser una capa de o que incluya óxido de estaño, óxido de titanio, óxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio y/o similares, óxido de circonio, y/o similares.

5 Se observará que se puede proporcionar más de una capa reflectante IR en conexión con un sistema de pila de capas de baja E. Por ejemplo, la Fig. 7 es una vista en sección transversal de un segundo recubrimiento 702 de baja emisividad ilustrativo que incorpora una capa de alta entropía según determinadas realizaciones ilustrativas. La Fig. 7 muestra un sustrato 700 que soporta el recubrimiento 702 de baja emisividad. El recubrimiento 702 de baja E incluye, en orden alejándose del sustrato 700, una o más capas 704 dieléctricas inferiores, una primera capa 706 de contacto, una primera capa 708 reflectante IR, una primera capa 710 de alta entropía, una o más capas 712 dieléctricas intermedias, una segunda capa 714 de contacto, una segunda capa 716 reflectante IR, una segunda capa 718 de alta entropía y una o más capas 720 dieléctricas superiores. En general, también se pueden usar en la presente descripción los materiales identificados anteriormente. De forma similar, las diversas modificaciones descritas anteriormente (p. ej., el reemplazo de las capas de contacto con capas de alta entropía, adyacentes, etc.) pueden ser tal como se ha descrito anteriormente. La una o más capas dieléctricas inferiores e intermedias pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Las realizaciones de la Fig. 6 y la Fig. 7, de manera ventajosa, se pueden someter a tratamiento térmico (p. ej., se pueden templar térmicamente). En algunos casos, la presencia de la una o más capas de alta entropía puede ayudar a detener la migración de oxígeno y, por lo tanto, puede ayudar a proteger las capas reflectantes IR. Además, la presencia de la una o más capas de alta entropía, en algunos casos, puede ayudar a garantizar que se produzcan pocos cambios de color hasta ahora. En determinadas realizaciones ilustrativas, el valor de  $\Delta E^*$  será menor de 3 y más preferiblemente menor de 2.

Aunque se ha descrito que determinadas realizaciones ilustrativas incluyen sustratos de vidrio, se observará que se pueden usar otros tipos de sustratos transparentes en diferentes realizaciones ilustrativas. Además, aunque se han descrito determinadas aplicaciones, se observará que las técnicas descritas en la presente memoria se pueden usar en relación con una diversidad de aplicaciones de ventanas comerciales y/o residenciales, paredes de antepecho, aparatos vendedores automáticos, rótulos, dispositivos electrónicos y/o de otro tipo. Dichas aplicaciones pueden ser monolíticas, laminadas y/o implicar un insulating glass (vidrio aislante - IG), vacuum insulating glass (vidrio aislante al vacío - VIG) y/u otros tipos de unidades y/o disposiciones.

Los términos “tratamiento térmico” y “tratado térmicamente” en la presente memoria significan calentar el artículo a una temperatura suficiente para lograr el templado térmico y/o el fortalecimiento por calor del artículo que incluye vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo recubierto en un horno o fragua a una temperatura de al menos unos 550 grados Celsius, más preferiblemente de al menos unos 580 grados Celsius, más preferiblemente de al menos unos 600 grados Celsius, más preferiblemente de al menos unos 620 grados Celsius y, con máxima preferencia, de al menos unos 650 grados Celsius, durante un período suficiente para permitir el templado y/o el termoendurecido. Esto puede ser durante al menos aproximadamente dos minutos, hasta aproximadamente 10 minutos, hasta 15 minutos, etc., en determinadas realizaciones ilustrativas.

En la presente memoria, los términos “sobre”, “soportada por” y similares no deberían interpretarse en el sentido de que dos elementos están directamente adyacentes entre sí, salvo que así se indique expresamente. En otras palabras, puede decirse que una primera capa está “sobre” o “soportada por” una segunda capa, incluso si hay una o más capas entre ellas.

La presente solicitud proporciona un artículo recubierto que comprende un sustrato y un recubrimiento de película delgada formado sobre el mismo, comprendiendo el recubrimiento al menos una capa de película delgada de alta entropía e incluyendo la capa de película delgada de alta entropía SiAlN<sub>x</sub> y y dos o más de: hafnio, niobio, tántalo, titanio, itrio y circonio. Por ejemplo, la capa de película delgada de alta entropía puede comprender SiAlN<sub>x</sub>, así como hafnio, circonio e itrio.

Además de las características de cualquiera de los dos párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas, la capa de película delgada de alta entropía puede tener una  $\Delta H_{\text{mezclado}} < -5,5 \text{ kJ/mol}$ , una  $\Delta H_{\text{mezclado}} > -49 \text{ kJ/mol}$ ; una  $\Delta S_{\text{mezclado}} > 7 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ , una  $\Delta S_{\text{mezclado}} < 16 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ; y/o una diferencia de tamaño atómico promedio de  $> 7$ .

Además de las características de cualquiera de los tres párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas, la capa de película delgada de alta entropía puede tener una diferencia de tamaño atómico promedio entre 7 y 20.

Además de las características de cualquiera de los cuatro párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas, el recubrimiento de película delgada puede ser termoestable hasta una temperatura de 650 °C, p. ej., y durante un tiempo de hasta 5 minutos, más preferiblemente de hasta 10 minutos y aún con mayor preferencia de hasta 15 minutos.

Además de las características de cualquiera de los cinco párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas, el sustrato con el recubrimiento de película delgada sobre el mismo se puede templar térmicamente.

Además de las características de cualquiera de los seis párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas, el recubrimiento de película delgada puede comprender una pluralidad de capas de película delgada, p. ej., siendo la capa de película delgada de alta entropía la capa más externa en el recubrimiento de película delgada. En determinadas realizaciones ilustrativas, el recubrimiento de película delgada puede ser un recubrimiento antirrayado.

5 Además de las características de cualquiera de los siete párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas, el recubrimiento de película delgada puede ser un recubrimiento de baja emisividad que comprenda una pluralidad de capas de película delgada, p. ej., incluyendo el recubrimiento de película delgada una capa reflectante infrarroja intercalada entre la primera y la segunda capas de película delgada de alta entropía. En dichos casos, en determinadas realizaciones ilustrativas, la capa más externa del recubrimiento de película delgada puede ser una  
10 tercera capa de película delgada de alta entropía y/o el recubrimiento de película delgada se puede someter a tratamiento térmico y/o puede tener un valor de  $\Delta E^*$  de  $< 2$ . Como alternativa, además de las características de cualquiera de los siete párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas, el recubrimiento de película delgada puede ser un recubrimiento antirreflectante que comprenda una pluralidad de capas de película delgada, p.  
15 ej., siendo la capa de película delgada de alta entropía un sobrerrecubrimiento para el recubrimiento antirreflectante.

Además de las características de cualquiera de los ocho párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas, la capa de película delgada de alta entropía puede tener un índice de refracción de 1,8-2,4 (p. ej., si el recubrimiento de película delgada es un recubrimiento antirreflectante).

20 Además de las características de cualquiera de los nueve párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas, la capa de película delgada de alta entropía puede tener un espesor de 1-500 nm (p. ej., 10-300 nm).

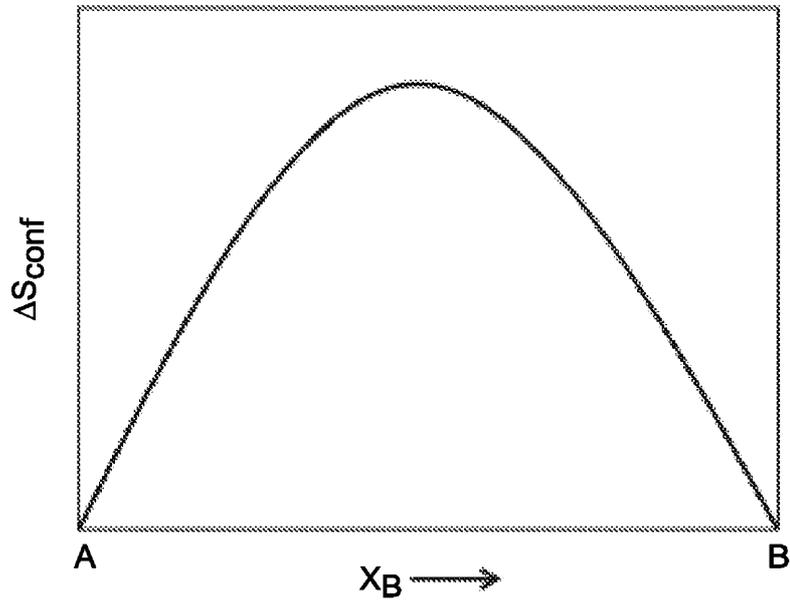
Además de las características de cualquiera de los 10 párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas, el sustrato con el recubrimiento de película delgada sobre el mismo puede permitir una transmisión visible de al menos el 80 %.

La presente invención proporciona un método para preparar un artículo recubierto que comprende un sustrato y un recubrimiento de película delgada formado sobre el mismo, comprendiendo el método: formar el recubrimiento, directa o indirectamente, sobre el sustrato (p. ej., mediante una técnica de PVD), comprendiendo el recubrimiento al menos una capa de película delgada de alta entropía que incluye SiAlN<sub>x</sub> y/o más de: hafnio, niobio, tántalo, titanio, itrio y circonio. Las características de cualquiera de los 10 párrafos anteriores se pueden usar con este método, en determinadas realizaciones ilustrativas.

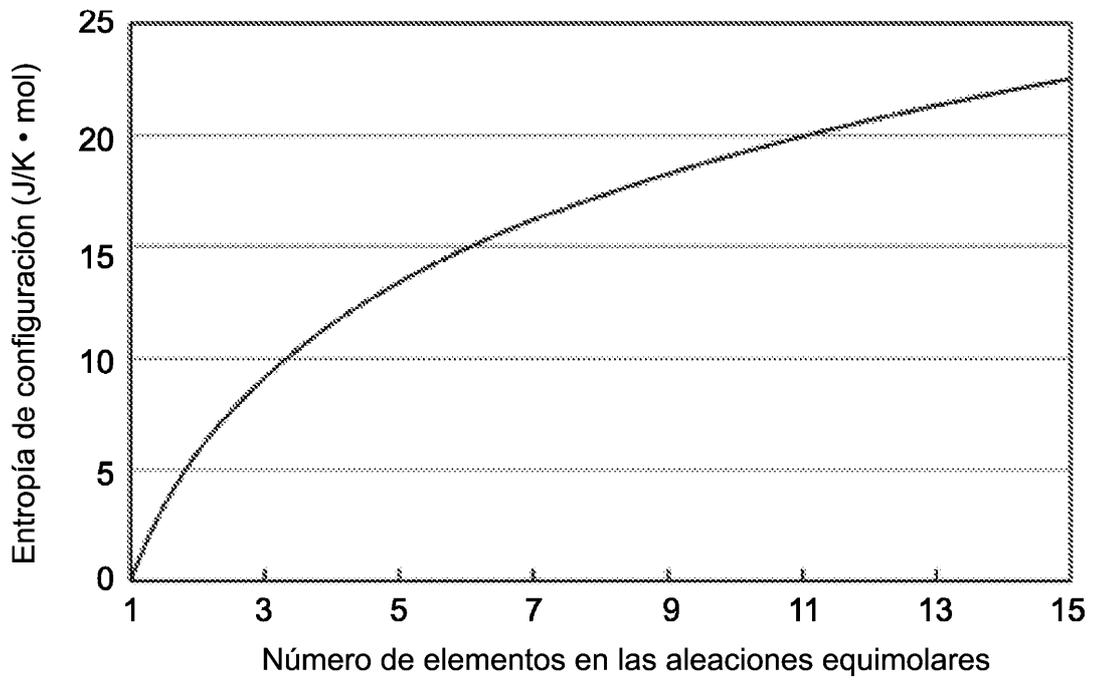
## REIVINDICACIONES

1. Un artículo recubierto que comprende un sustrato y un recubrimiento de película delgada formado sobre el mismo, comprendiendo el recubrimiento al menos una capa de película delgada de alta entropía, incluyendo la capa de película delgada de alta entropía nitruro de aluminio y silicio y dos o más de: hafnio, niobio, tántalo, titanio, itrio, y circonio.
2. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de película delgada de alta entropía comprende nitruro de aluminio y silicio así como hafnio, circonio, y/o itrio.
3. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de película delgada de alta entropía tiene una  $\Delta H_{\text{mezclado}} < -5,5 \text{ kJ/mol}$ , una  $\Delta H_{\text{mezclado}} > -49 \text{ kJ/mol}$ , y una diferencia de tamaño atómico promedio de  $> 7$ .
4. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de película delgada de alta entropía tiene una  $\Delta S_{\text{mezclado}} > 7 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ , una  $\Delta S_{\text{mezclado}} < 16 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ , y una diferencia de tamaño atómico promedio de  $> 7$ .
5. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de película delgada de alta entropía tiene una diferencia de tamaño atómico promedio entre 7 y 20.
6. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el recubrimiento de película delgada es termoestable hasta una temperatura de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  y durante un tiempo de hasta 15 minutos.
7. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato es un sustrato de vidrio y en donde el sustrato de vidrio con el recubrimiento de película delgada sobre el mismo se temple térmicamente.
8. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el recubrimiento de película delgada comprende una pluralidad de capas de película delgada, siendo la capa de película delgada de alta entropía la capa más externa en el recubrimiento de película delgada.
9. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el recubrimiento de película delgada es un recubrimiento antirrayado.
10. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el recubrimiento de película delgada es un recubrimiento de baja emisividad que comprende una pluralidad de capas de película delgada, incluyendo el recubrimiento de película delgada una capa reflectante infrarroja que comprende plata intercalada entre al menos una primera y una segunda capas de película delgada de alta entropía, preferiblemente en donde la capa más externa del recubrimiento de película delgada es una tercera capa de película delgada de alta entropía.
11. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato de vidrio con recubrimiento de película delgada sobre el mismo se temple térmicamente y tiene un valor de  $\Delta E^*$  de  $< 2$ .
12. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el recubrimiento de película delgada es un recubrimiento antirreflectante que comprende una pluralidad de capas de película delgada.
13. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, un recubrimiento antirreflectante, siendo la capa de película delgada de alta entropía un sobrerrecubrimiento para el recubrimiento antirreflectante.
14. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el recubrimiento de película delgada es un recubrimiento antirreflectante, teniendo la capa de película delgada de alta entropía un índice de refracción de 1,8-2,4.
15. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de película delgada de alta entropía tiene un espesor de 1-500 nm.
16. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de película delgada de alta entropía tiene un espesor de 10-300 nm.
17. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato con el recubrimiento de película delgada sobre el mismo tiene una transmisión visible de al menos el 70 %, más preferiblemente de al menos el 80 %.

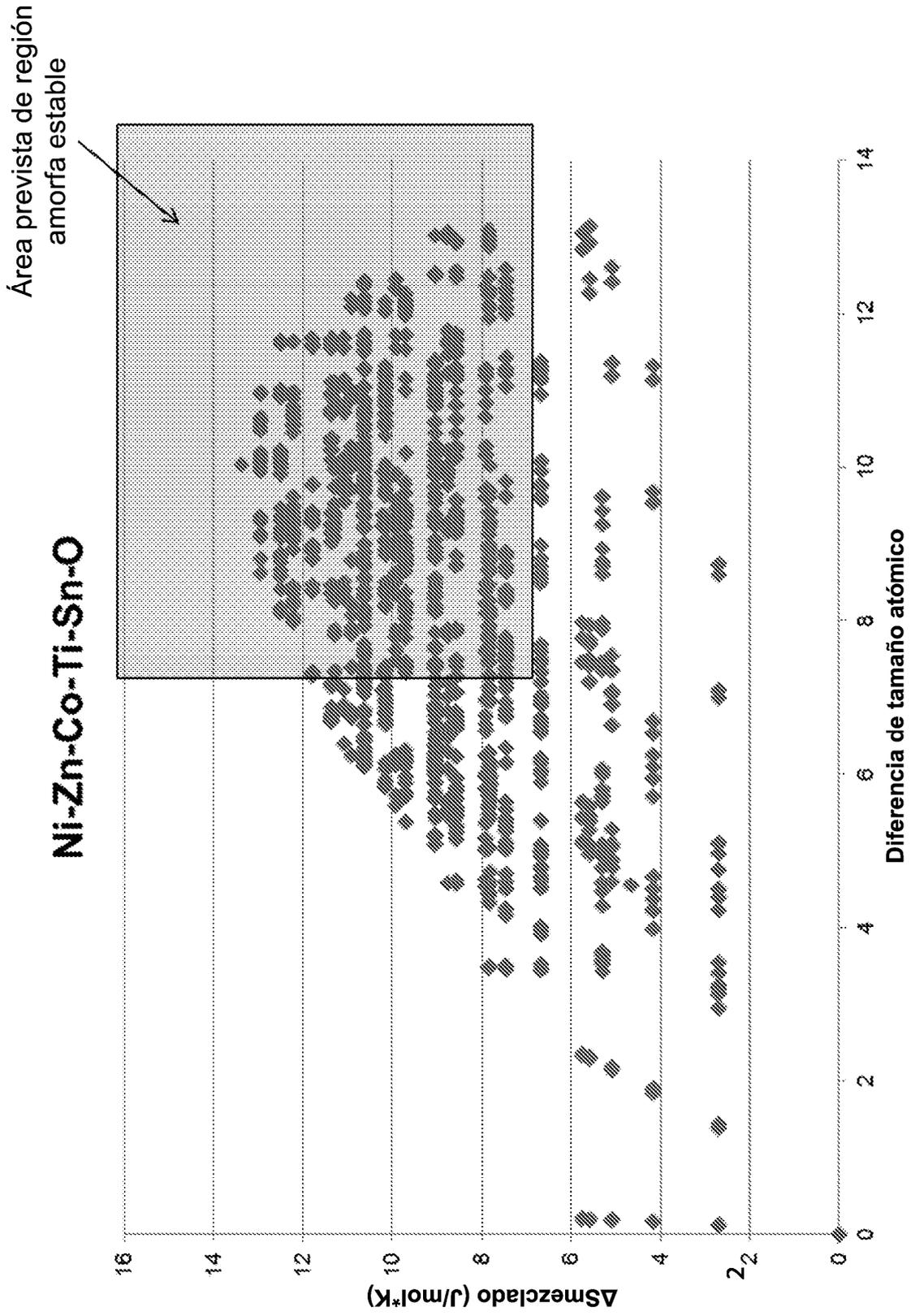
18. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de película delgada de alta entropía tiene un índice de refracción de 1,8-2,4.
- 5 19. Un método para preparar un artículo recubierto que comprende un sustrato y un recubrimiento de película delgada formado sobre el mismo, comprendiendo el método:  
formar el recubrimiento, directa o indirectamente, sobre el sustrato, comprendiendo el recubrimiento al menos una capa de película delgada de alta entropía, incluyendo la capa de película delgada de alta entropía nitruro de aluminio y silicio y dos o más de: hafnio, niobio, tántalo, titanio, itrio, y circonio.



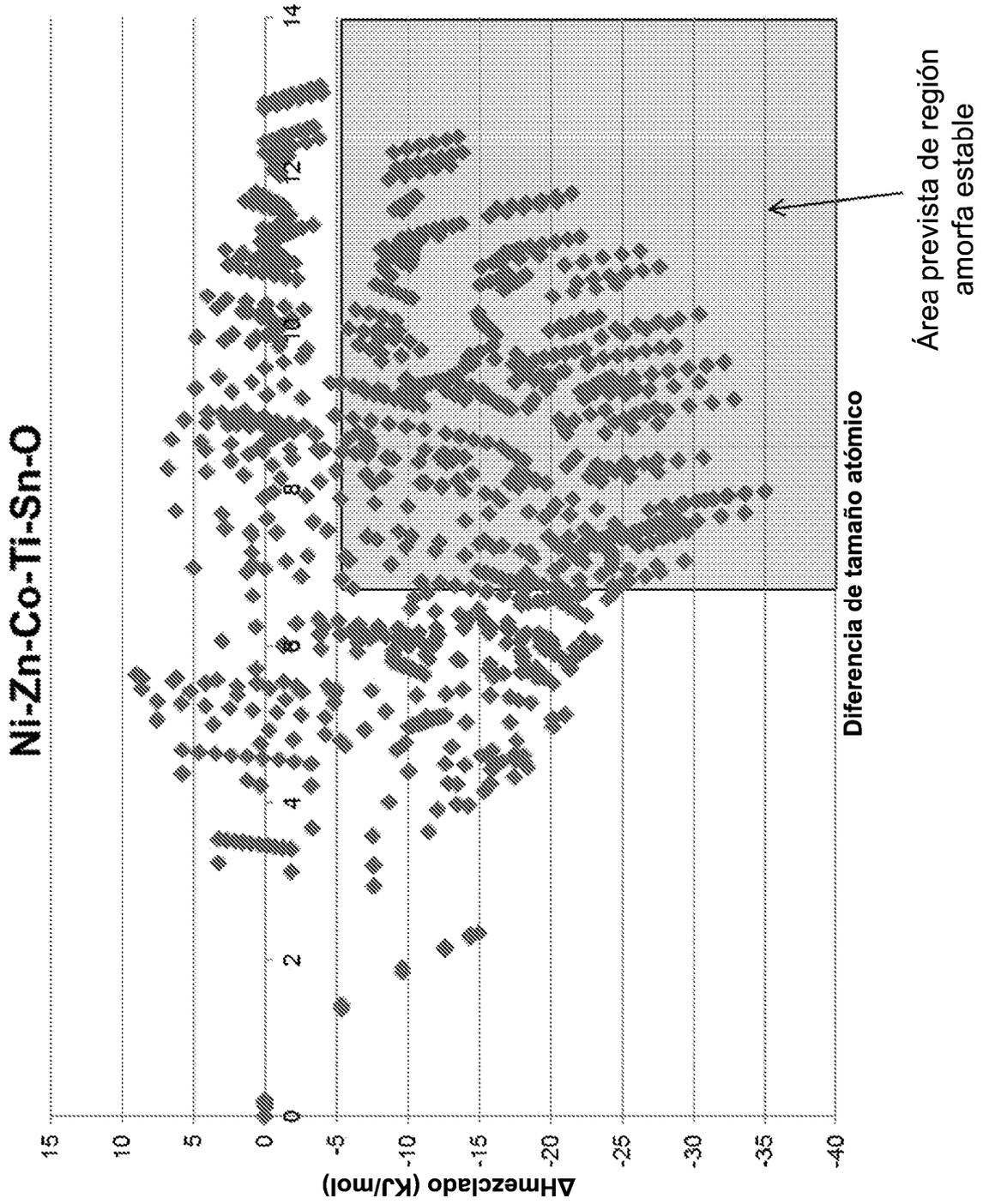
**Fig. 1**



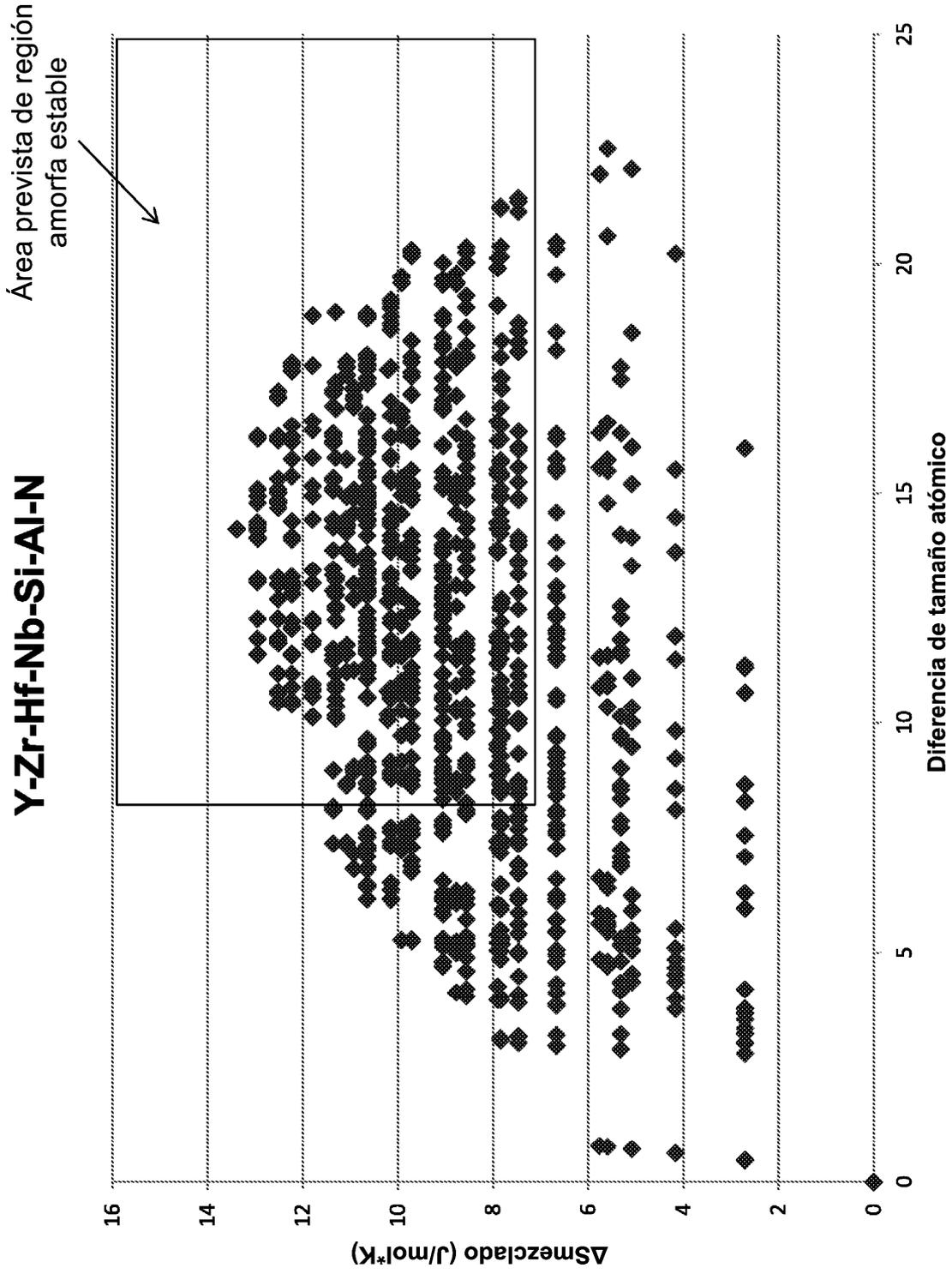
**Fig. 2**



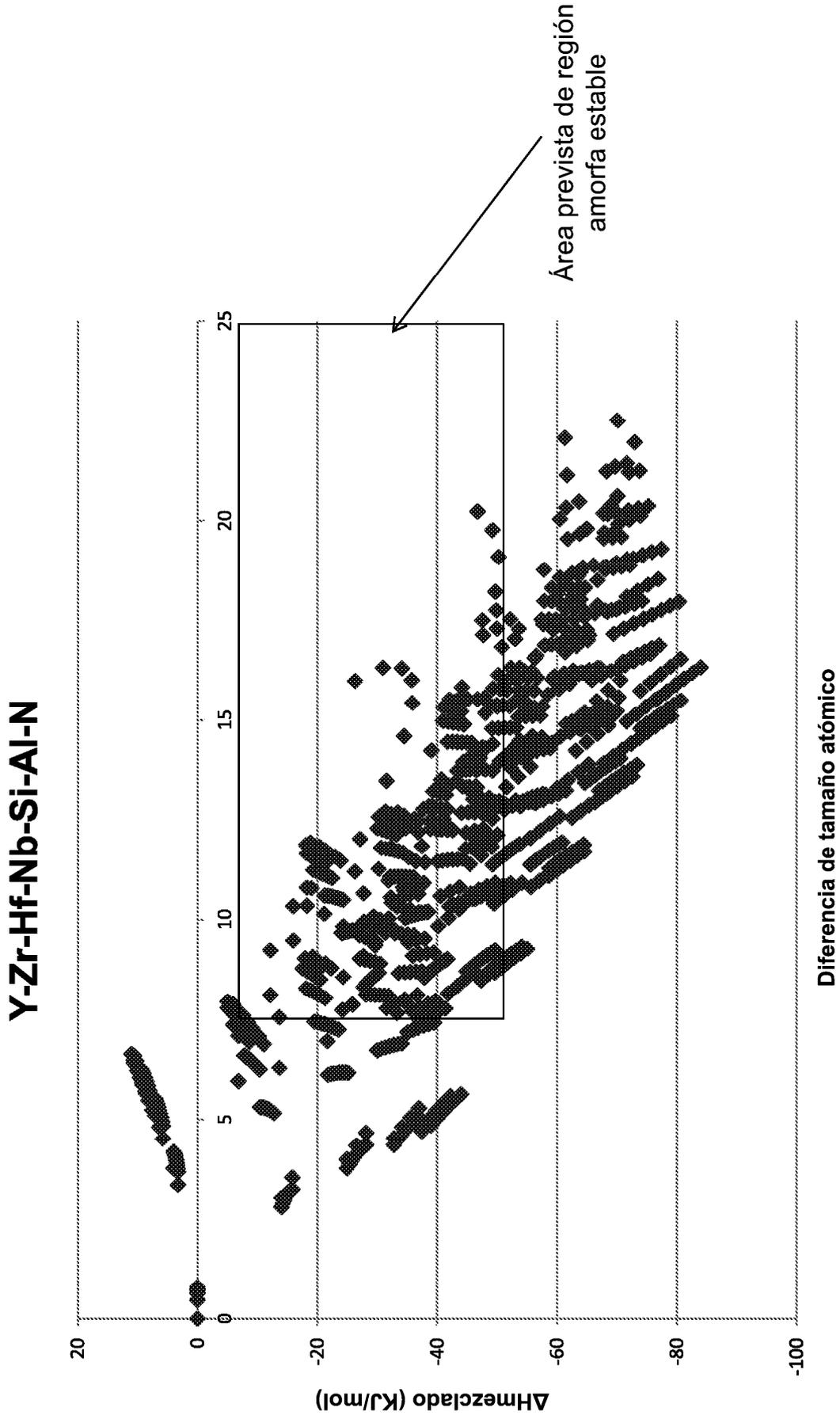
**Fig. 3A**



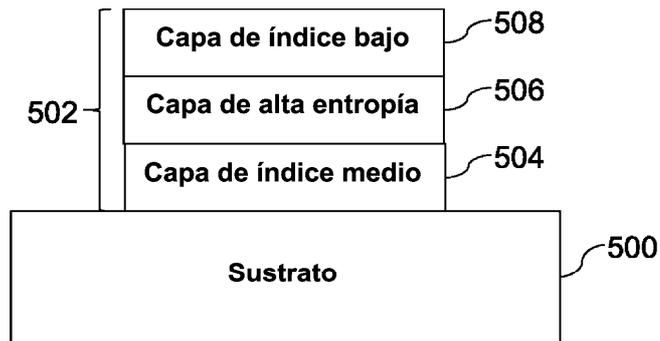
**Fig. 3B**



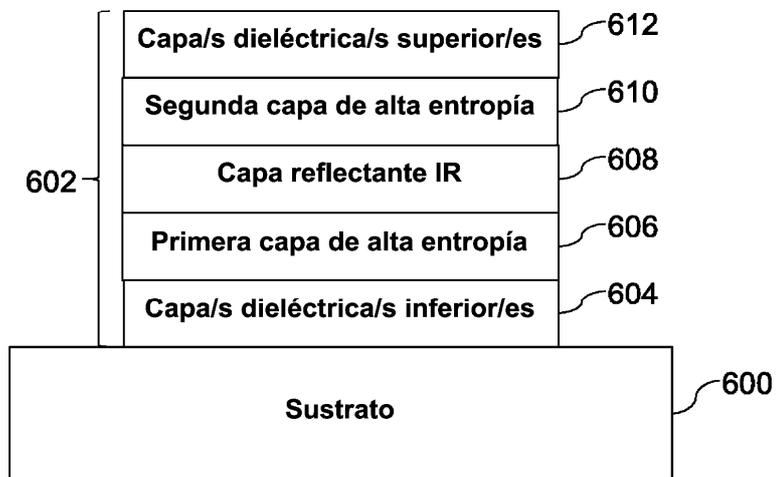
**Fig. 4A**



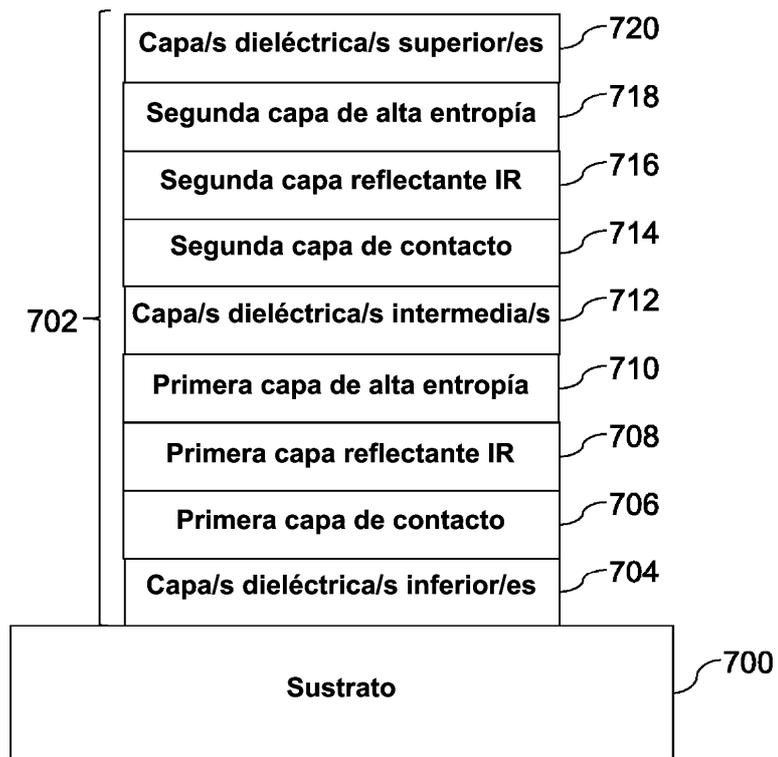
**Fig. 4B**



**Fig. 5**



**Fig. 6**



**Fig. 7**