



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 203 633**

⑤① Int. Cl.⁷: **C03C 17/36**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud: **95402926 .0**

⑧⑥ Fecha de presentación: **22.12.1995**

⑧⑦ Número de presentación de la solicitud: **0718250**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **26.06.1996**

⑤④ Título: **Sustratos de vidrio revestidos con un apilamiento de capas delgadas con propiedades de reflexión en el infrarrojo y/o en el dominio de la radiación solar.**

③⑩ Prioridad: **23.12.1994 FR 94 15566**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2004

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2004

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

⑦② Inventor/es: **Macquart, Philippe;**
Rondeau, Véronique y
Guiselin, Olivier

⑦④ Agente: **Díez de Rivera de Elzaburu, Alfonso**

ES 2 203 633 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).

ES 2 203 633 T3

DESCRIPCIÓN

Sustratos de vidrio revestidos con un apilamiento de capas delgadas con propiedades de reflexión en el infrarrojo y/o en el dominio de la radiación solar.

5

La invención se refiere a los sustratos transparentes, especialmente de vidrio, revestidos con un apilamiento de capas delgadas que comprenden, al menos una capa metálica que puede actuar sobre la radiación solar y/o sobre la radiación infrarroja de gran longitud de onda.

10

La invención se refiere igualmente a la utilización de tales sustratos para fabricar acristalamientos de aislamiento térmico y/o de protección solar, en lo que sigue designado con la expresión de acristalamientos “funcionales”. Estos acristalamientos pueden equipar tanto los edificios como los vehículos, especialmente con el fin de disminuir el esfuerzo de climatización y/o de reducir el sobrecalentamiento excesivo ocasionado por la importancia, siempre creciente, de las superficies acristaladas en habitaciones y habitáculos.

15

Un tipo de apilamiento de capas delgadas conocido por conferir a sustratos transparentes, propiedades térmicas, muy particularmente de baja emisividad, está constituido principalmente por una capa metálica, especialmente de plata, dispuesta entre dos revestimientos de material dieléctrico del tipo de óxido metálico. Se le fabrica generalmente por una sucesión de depósitos efectuados por una técnica que utiliza el vacío como la pulverización catódica, eventualmente asistida por campo magnético. También se pueden prever dos capas metálicas muy delgadas en una y otra parte de la capa de plata, la capa subyacente como capa de anclaje o de nucleación y la sobrecapa, como capa de protección o “que se sacrifica”, con el fin de evitar la oxidación de la plata, si la capa de óxido que la cubre se deposita por pulverización reactiva en presencia de oxígeno.

20

25

Si la capa de plata determina esencialmente los comportamientos térmicos, antisolares y/o de baja emisividad del acristalamiento final, las capas de material dieléctrico cumplen varios papeles, ya que, en primer lugar, actúan sobre el aspecto óptico del acristalamiento obtenido de manera interferencial. Protegen, además, la capa de plata de las agresiones químicas y/o mecánicas, y así la Patente Francesa FR-B-2.641.271 describe un apilamiento en el que la capa de plata está intercalada entre dos revestimientos de material dieléctrico, estando cada uno de estos revestimientos constituido por una pluralidad de capas de óxidos metálicos. El revestimiento subyacente a la capa de plata se compone de tres capas de óxidos superpuestas, de las cuales una capa de óxido de estaño, siendo la adyacente a la capa de plata, de óxido de zinc y teniendo, según este documento, un efecto de protección de la plata, especialmente volviéndola menos vulnerable al ataque por oxígeno. Por el contrario, el espesor de la capa de óxido de zinc es pequeño, ya que el óxido de zinc, por otro lado poco resistente, correría el riesgo, en muy alta cantidad, de fragilizar el conjunto del apilamiento. Las capas de materiales dieléctricos que encuadran la capa de plata, la protegen, así, de las agresiones e incluso pueden permitir optimizar su calidad mejorando su humectabilidad, tal como se describe en la Solicitud de Patente EP-A-0611213.

30

35

40

Actualmente se demanda, cada vez más, que estos acristalamientos funcionales de baja emisividad o antisolares presenten también características inherentes a los propios sustratos, especialmente estéticos (que se puedan abultar), mecánicas (que sean más resistentes) o de seguridad (que no hieran en caso de rotura). Esto exige hacer experimentar a los sustratos de acristalamiento, unos tratamientos térmicos conocidos en ellos mismos del tipo de curvatura, recocido, y temple. Si se efectúan sobre los sustratos, ya revestidos, del apilamiento, sin precaución o adaptación de las capas delgadas, tienden a degradar irreversiblemente la capa de plata, a deteriorar completamente sus propiedades térmicas y esto por múltiples razones: bajo el efecto del calor, la capa de plata se oxida por difusión de oxígeno de la atmósfera a través de las capas que la cubren. Puede tender, también, a oxidarse por difusión del oxígeno del vidrio a través de las capas subyacentes. En último lugar, puede tender por sobrecrecimiento a alterarse en contacto con iones alcalinos del tipo de iones Na^+ que migran del vidrio a través de las capas subyacentes. Las difusiones de oxígeno o iones alcalinos se pueden facilitar y ampliar por el deterioro o la modificación estructural de las propias capas de óxidos bajo el efecto del calor.

45

50

55

Una primera solución ha consistido en aumentar de manera muy significativa, los espesores de las dos capas finas metálicas, evocadas precedentemente, a una parte y otra de la capa de plata. Suficientemente gruesas, pueden eficazmente “hacer de pantalla” y proteger la capa de plata. Si, de este modo, se llega a conservar prácticamente sin cambios las propiedades térmicas del apilamiento, especialmente su emisividad, en cambio se modifican, con ello, las propiedades ópticas: las dos capas metálicas oxidándose ampliamente “en lugar de” la capa de plata, llevan consigo especialmente un fuerte aumento de la transmisión luminosa, TL. Así se puede obtener un acristalamiento de baja emisividad, templado después del depósito de capas que presentan un valor de TL superior a 80%, mientras que era claramente inferior a este valor antes del temple. Se podrá referirse especialmente a la Solicitud de la patente EP-A-0506507 para la descripción de tal apilamiento “apto para ser templado” con una capa de plata situada entre una capa de estaño y una capa de níquel-cromo. Pero está claro que antes de haber experimentado el temple, el acristalamiento revestido con tal apilamiento se consideraba, hasta entonces, más bien como producto “semi-acabado”, no utilizable tal cual, visto su valor de transmisión luminosa en las proximidades de 60% a 70%, poco compatible con las exigencias actuales del mercado para acristalamientos de baja emisividad altamente transparentes.

60

65

El inconveniente que se deduce de ello es que, entonces, es indispensable desarrollar y fabricar, en paralelo, dos tipos de apilamiento de capas de baja emisividad y/o antisolares, uno para acristalamientos no templados y el otro

ES 2 203 633 T3

para acristalamientos destinados a ser templados o curvados, lo que es complicado tanto en cuanto a esfuerzos de investigación y desarrollo como especialmente a gestión de existencias en producción.

Por tanto, el objeto de la invención es paliar este inconveniente, buscando poner a punto un nuevo tipo de apilamiento de baja emisividad o antisolar de capas delgadas que se comporte bien en términos de propiedades ópticas y térmicas, y que conserve estos comportamientos, se someta o no, luego, su sustrato portador a un tratamiento térmico del tipo de temple o curvatura.

Por tanto, la invención propone un nuevo sustrato transparente tal como se define en las reivindicaciones.

La invención tiene por objeto un sustrato transparente, especialmente de vidrio, provisto de un apilamiento de capas delgadas, que comprende al menos una capa a base de plata con propiedades en el infrarrojo, especialmente de baja emisividad y dos revestimientos a base de materiales dieléctricos situados, uno debajo y el otro encima de la capa con propiedades en el infrarrojo, así como una capa metálica de protección, situada inmediatamente encima y en contacto con la capa con propiedades en el infrarrojo, sustrato en el que, con el fin de prevenir la modificación de las propiedades del apilamiento, especialmente ópticas y térmicas, en caso de que el sustrato se someta a un tratamiento térmico del tipo de temple o curvatura:

- de una parte, el segundo revestimiento a base de material dieléctrico, comprende una capa-barrera a la difusión del oxígeno, elegida entre uno de los materiales siguientes: compuestos de silicio SiO_2 , SiO_xC_y , SiO_xN_y , nitruros como Si_3N_4 o AlN , carburos como SiC , TiC , CrC , TaC de un espesor de al menos 10 nm y preferentemente al menos 20 nm, y
- por otra parte, la capa con propiedades en el infrarrojo está directamente en contacto con el revestimiento dieléctrico subyacente.

Las ventajas específicas de cada uno de los materiales retenidos para la capa-barrera a la difusión del oxígeno se detallarán a continuación. Sin embargo, se les puede clasificar, desde ahora, en dos categorías: los compuestos de silicio y los nitruros son materiales muy transparentes y, por tanto, no penalizan el apilamiento de capas en cuanto a la transmisión luminosa. Por tanto se tiene la ventaja de elegir la capa-barrera entre ellos cuando se quieren acristalamientos de capa funcional del tipo de baja emisividad, altamente transparentes. Por el contrario, los carburos son materiales relativamente absorbentes, que tienden, por tanto, a disminuir la transmisión luminosa, y, así, se puede recurrir a ellos para hacer las capas-barrera más bien cuando se quieren acristalamientos de capa funcional del tipo antisolar de transmisión luminosa reducida.

La configuración de apilamiento se acuerdo con la invención prevé, por otra parte, que la capa con propiedades en el infrarrojo no se separe del revestimiento a base de material dieléctrico situado él mismo sobre el vidrio, por ninguna capa metálica. En efecto, tal capa cuando está presente es absorbente antes de cualquier tratamiento térmico. Tal tratamiento, el óxido al menos parcialmente, y su transmisión aumenta, ocasionando una diferencia sensible en las características ópticas del apilamiento antes y después del tratamiento térmico.

Este es un resultado técnico muy ventajoso, pero también muy inesperado. En efecto, hasta entonces cuando se buscaba poner a punto un apilamiento de capas de baja emisividad que fuera “apto para ser templado” o “apto para ser curvado”, se consideraba como indispensable la presencia de capas metálicas relativamente gruesas en contacto directo con cada una de las superficies de la capa funcional, capas que la protegen al oxidarse “en su lugar”.

Por otro lado, se ha comprobado que la presencia de la capa metálica de protección y de la capa-barrera a la difusión del oxígeno, de acuerdo con la invención, las dos por encima de la capa con propiedades en el infrarrojo, era suficiente para garantizar “la aptitud para ser templado” o la “aptitud para ser curvado” del apilamiento sin modificación de sus propiedades, y que gracias a ellas, la capa funcional no se deteriorará a altas temperaturas, aunque esté en contacto directo con capas de óxido metálico sobre, al menos una de sus caras.

Por el contrario, se hubiera podido creer que un contacto directo con un óxido provoca la oxidación de la capa funcional a altas temperaturas, por difusión de los oxígenos constitutivos del óxido en esta capa.

De este modo se pueden concebir apilamientos “aptos para ser templados” en el sentido de la invención, del tipo:

Óxido(s) / plata / M / óxido(s) / capa barrera,

siendo la capa M una capa muy fina de metal que se puede revelar necesaria tal como se explicita más abajo, simplemente como capa de protección usual cuando el depósito de la capa siguiente se realiza por pulverización reactiva y siendo opcional la capa de óxido(s) encima de la capa M.

A partir de este esquema, todas las variantes que se refieran al tipo y número de capas bajo la capa funcional o entre la capa-barrera y la capa funcional, preferentemente de plata, son posibles sin ninguna duda.

Se hace referencia, ahora, a la elección de la naturaleza de la capa-barrera.

ES 2 203 633 T3

El nitruro de silicio y el nitruro de aluminio se ha comprobado que son compuestos particularmente ventajosos de diversas maneras: en primer lugar, en relación con el objeto de la invención, cumplen dos condiciones importantes: son aptos para bloquear la difusión del oxígeno incluso a altas temperaturas. Previstos en cantidad suficiente encima de la capa funcional, sirven de barrera asegurándole su integridad, incluso si el sustrato se curva o temple después del depósito. Después, ellos mismos son muy inertes frente a un ataque oxidante, lo que significa que no experimentan ninguna modificación química (del tipo oxidación) o estructural notable en el momento del temple o de la curvatura. Por tanto, casi no ocasionan ninguna modificación óptica del apilamiento en caso de temple o de curvatura, especialmente en lo referente al nivel de transmisión luminosa.

Además, su utilización en un apilamiento del tipo de baja emisividad, no aporta ninguna complicación notable en su fabricación. No es necesario reajustar de manera muy notable los espesores de cada una de las capas “habituales” de tal apilamiento, especialmente porque presentan un índice de refracción próximo al de la mayor parte de los óxidos metálicos utilizados hasta entonces como revestimientos dieléctricos, tales como el óxido de zinc, de estaño, de tántalo o de niobio. Pueden sustituir a este tipo de óxido metálico o estar asociados a ciertos tipos de óxidos tal como se especifica más abajo. (El nitruro de silicio Si_3N_4 tiene, en efecto, un índice de refracción de aproximadamente 2,1 y el nitruro de aluminio, un índice de aproximadamente 2).

El nitruro de silicio preferido es el más denso y el más puro posible. Si se prefiere depositar el conjunto de las capas por una técnica a vacío del tipo de pulverización catódica, ventajosamente se puede elegir depositar el nitruro de silicio por pulverización reactiva a partir de un blanco de silicio en presencia de N_2 . En este caso, para hacer el blanco más conductor, se puede considerar necesario añadirle un dopante tal como boro. Por tanto, las capas de nitruro de silicio de acuerdo con la invención pueden contener boro, pero preferentemente en una proporción de no más de 2% atómico con respecto al silicio. En el resto del presente texto, la expresión “nitruro de silicio” se refiere, pues, tanto al Si_3N_4 puro como a Si_3N_4 que contenga impurezas del tipo dopante. El depósito de la capa de Si_3N_4 , se puede efectuar también por una técnica del tipo de plasma de CVD (CVD significa “Chemical Vapor Deposition”, que es una pirólisis en fase gaseosa), tal como se describe en la Patente de EE.UU. 5.288.527.

Ventajosamente, se regulan igualmente las condiciones de depósito, de manera que el nitruro de silicio presente una densidad cercana a la densidad teórica, y especialmente al menos 80% de la densidad teórica. Una gran densidad garantiza un “efecto barrera” óptimo frente al oxígeno, incluso si se utilizan capas de nitruro de silicio de espesor relativamente pequeño. Ocurre lo mismo si se elige más bien nitruro de aluminio, obtenido con preferencia igualmente por una técnica a vacío del tipo de pulverización catódica reactiva a partir de un blanco de aluminio en presencia de N_2 .

Elegir el óxido de silicio, más particularmente para constituir la capa del primer revestimiento dieléctrico en contacto con el vidrio, es una variante completamente ventajosa. En efecto, se trata de un material que como el nitruro de silicio, constituye una barrera eficaz a la difusión del oxígeno e incluso de los compuestos alcalinos. Pero además, presenta un índice de refracción de aproximadamente 1,45 muy próximo al del sustrato portador del apilamiento, cuando este último es de vidrio. Por tanto, si se dispone la capa de óxido de silicio directamente sobre el vidrio, lo que constituye la configuración preferida, esta capa “no interviene” apenas en el aspecto óptico que el apilamiento de las capas va a conferir, en su conjunto, a este sustrato. Por tanto, solamente se le puede conferir el espesor suficiente, a lo más 10 nm, para garantizar su eficacia como capa-barrera, y cubrirla de capas de material dieléctrico a base de óxidos metálicos conocidos y de espesores conocidos, que cumplirán el papel óptico deseado, bajo reserva de que estos óxidos puedan soportar altas temperaturas sin modificación estructural suficientemente notable para deteriorar el aspecto óptico del apilamiento, punto que se tratará a continuación.

Cuando se elige una capa a base de óxido de silicio más bien que a base de nitruro de silicio o de aluminio, en el primer revestimiento a base de material dieléctrico, se puede obtener tal capa por pulverización catódica a partir de un blanco de silicio dopado, pero esta vez en presencia de oxígeno. El dopante puede ser de aluminio, especialmente en una proporción de no más de 2% atómico con respecto al silicio. Como precedentemente para el nitruro, la expresión “a base de óxido de silicio” se refiere, en el marco de la invención, al óxido que comprende igualmente impurezas del tipo “dopantes”, boro o aluminio.

Se la puede depositar también por pulverización a vacío en radiofrecuencia. La capa de SiO_2 se puede depositar, también, por otras técnicas que la pulverización catódica, especialmente por plasma de CVD a partir de un precursor de silicio apropiado o por pirólisis en fase gaseosa a presión ambiente. Si se trata de la primera capa del apilamiento, entonces se puede elegir depositarla sobre la cinta de vidrio flotante directamente, en continuo, especialmente con ayuda de precursores del tipo tetraetilortosilicato (TEOS). Por la misma técnica, se puede depositar igualmente sobre la capa de SiO_2 , otras capas como, por ejemplo, TiO_2 . Tales métodos se describen, por ejemplo, en la Patente EP-B-0230188.

Las capas-barreras a base de SiO_xC_y o SiO_xN_y son muy eficaces y presentan la ventaja de poder presentar índices de refracción modulables en función de su contenido de carbono o de nitrógeno. Se pueden emplear las mismas técnicas de depósito que para las capas de SiO_2 : pulverización catódica reactiva, depósito por plasma de CVD o por pirólisis a presión ambiente (en especial, directamente sobre la cinta de vidrio flotante ante del corte, en continuo, con ayuda de la combinación de precursores del tipo SiH_4 y etileno en el caso de una capa de SiO_xC_y , tal como se describe en la Patente EP-0518755).

ES 2 203 633 T3

Las capas-barreras a base de carburo, tal como se sugiere precedentemente, tienen la particularidad de ser relativamente absorbentes y, por tanto, son para reservar para la fabricación de acristalamientos en los que no es imperativo tener una alta transmisión luminosa. Se les puede depositar por pulverización reactiva, especialmente en presencia de C_2H_2 ó CH_4 , ó no reactiva a partir de blancos de carburo. Se puede elegir, también, un depósito por plasma de CVD.

5 La capa metálica funcional es ventajosamente, de plata. Su espesor se puede elegir de 7 a 13 nm, y preferentemente de 9 a 12 nm cuando se desean acristalamientos de baja emisividad y alta transmisión luminosa (preferentemente al menos una TL de 70 a 80%), particularmente en países más bien fríos. Cuando se desean acristalamientos con funciones antisolares, reflectores, destinados más bien a equipar edificios en países calientes, la capa de plata se puede
10 elegir más gruesa, por ejemplo hasta 20 a 25 nm (lo que tiene, evidentemente, por consecuencia tener acristalamientos de transmisiones luminosas claramente más bajas, y claramente inferiores a 60%).

La capa de protección prevista sobre la capa funcional se elige ventajosamente de naturaleza metálica, preferentemente entre niobio, Nb, tántalo, Ta, titanio, Ti, cromo, Cr o níquel, Ni, o una aleación a partir de, al menos dos
15 de estos metales, tal como una aleación de niobio y tántalo, Nb/Ta, de niobio y cromo, Nb/Cr, o de tántalo y cromo, Ta/Cr, o una aleación de níquel-cromo. La capa conserva su función habitual de capa "que se sacrifica" para proteger la capa funcional en caso de depósito de la capa siguiente por pulverización reactiva. Si esta pulverización se realiza en presencia de O_2 , con el fin de depositar un óxido, la capa superficial es efectivamente necesaria, preferentemente con un espesor de al menos 2 nm, del orden de 0,5 a 1,5 nm. En el apilamiento final, está parcialmente, e incluso esencialmente oxidada. Si esta pulverización se hace en presencia de N_2 , a fin de depositar un nitruro, esta capa de protección
20 no es necesaria en absoluto. Sin embargo, es preferible: en efecto se ha comprobado que la capa funcional, especialmente de plata, subyacente podía igualmente correr el peligro de deteriorarse por contacto con nitrógeno reactivo. Sin embargo, teniendo en cuenta que la reactividad del nitrógeno es menor que la del oxígeno, puede ser extremadamente delgada, claramente con un espesor inferior o igual a 1 nm. En el apilamiento final, puede estar parcialmente e incluso
25 esencialmente nitrurada.

Se puede atribuir, también, a esta capa de protección, una función suplementaria: la "regulación" del valor de transmisión luminosa, cuando se desea fabricar acristalamientos antisolares con transmisión luminosa reducida precedentemente. En efecto, modular el espesor de esta capa de protección hasta espesores, por ejemplo de 8 a 10 nm,
30 permite ajustar muy precisamente la transmisión luminosa, por ejemplo entre 50 y 60%.

El segundo revestimiento de material dieléctrico del apilamiento, encima de la capa funcional, tiene preferentemente un espesor geométrico total comprendido entre 30 y 60 nm, y preferentemente entre 35 y 45 nm.

35 Una primera variante consiste en que no está constituida más que por la capa-barrera, preferentemente elegida a base de nitruro de silicio o de aluminio, lo que es lo más simple en lo referente a la instalación del depósito, pero no obligatoriamente el óptimo en cuanto a velocidad del depósito del apilamiento.

Una segunda variante consiste en constituirla de la capa-barrera en tanto que última capa del apilamiento, preferentemente de nitruro de silicio o de aluminio, capa-barrera que se le asocia, al menos otra capa de material dieléctrico no susceptible de modificación estructural importante, preferentemente de orden cristalográfico, a alta temperatura, del tipo de óxido metálico, preferentemente de óxido de zinc, ZnO. En esta configuración, el nitruro de silicio en capa "exterior" juega plenamente su papel de barrera. La capa o capas de óxido subyacentes tienen, entonces, un efecto benéfico sobre la transmisión luminosa, cuando se busca obtener una transmisión muy elevada.
45

Los óxidos metálicos del tipo ZnO son estables e inertes a alta temperatura y no deterioran la capa funcional, lo que tiende a probar que efectivamente sus átomos de oxígeno no difunden hasta la capa funcional, en caso de curvatura, temple o recocido.

50 El revestimiento subyacente denominado "de humectación" es, en el contexto de la invención, una capa que se halla en contacto directo con la capa funcional y que está destinado a facilitar su humectación, aumentar su anclaje con las capas inferiores y/o aumentar su durabilidad, o sus propiedades ópticas y térmicas.

Es a base de óxido metálico no susceptible de modificación estructural, especialmente en el plano cristalográfico, a alta temperatura que corre el peligro de penalizar el apilamiento. De acuerdo con la invención, se trata de una capa a base de óxido de zinc, ZnO.
55

Según se sugiere precedentemente, el óxido de zinc no se modifica sensiblemente en el plano estructural bajo el efecto del calor, sobre todo si está protegido del contacto del oxígeno y de compuestos alcalinos y, además, posee propiedades de humectación muy interesantes frente a capas funcionales de baja emisividad del tipo de plata. En óxido, esta capa no tiende a penalizar el apilamiento en términos de transmisión luminosa, por tanto se le puede conferir un espesor más importante que en el caso precedente, preferiblemente un espesor comprendido entre 5 y 40 nm, y preferiblemente entre 15 y 30 nm. Con tales espesores, puede contribuir, además de su función de humectación, a ajustar el aspecto óptico del apilamiento en asociación con el primer revestimiento de material dieléctrico.
65

ES 2 203 633 T3

Se termina la descripción general del apilamiento del primer revestimiento a base de material dieléctrico, describiendo el compuesto situado sobre el sustrato, debajo de la capa de óxido metálico no susceptible de modificaciones estructurales.

5 Una primera variante consiste a constituirlo de una capa-barrera de índice de refracción de aproximadamente 2, y particularmente de AlN o Si₃N₄.

Una segunda variante consiste en preferir una capa de un material de índice de refracción inferior a 2, como SiO₂, SoO_xC_y, SiO_xN_y. Un modo de realización ventajoso es una capa de SiO₂, ya que tiene un índice muy similar al propio sustrato de vidrio.

Una tercera variante consiste en utilizar otra capa del tipo óxido metálico estable, es decir, que no se modifica estructuralmente a alta temperatura.

15 Se ajusta el espesor del primer revestimiento situado bajo la capa metálica funcional, sea cual sea la variante elegida, a fin de que el espesor óptico total de las capas de dieléctrico, bajo la capa funcional, dé al apilamiento características ópticas, especialmente colorimétricas, satisfactorias. El espesor geométrico total del revestimiento se puede, así, elegir especialmente entre 15 y 50 nm. Si la capa-barrera de este primer revestimiento es de SiO₂, este espesor puede ser claramente más importante, teniendo el SiO₂ un índice próximo al del vidrio.

20 A título de ilustración, los apilamientos de capas que responden a criterios de la invención pueden, por tanto, ser del tipo:

25 Vidrio/Si₃N₄ o AlN/ZnO/Ag/Nb/Si₃N₄, o

Vidrio/Si₃N₄/ZnO/Ag/Nb/ZnO/Si₃N₄, o

30 Vidrio/SiO₂ o SiO_xC_y/ZnO/Ag/Nb/ZnO/Si₃N₄ o AlN, o finalmente

35 Vidrio/SnO₂/ZnO/Ag/Nb/SiO₃N₄

Naturalmente, la invención se aplica igualmente, con ventaja, a apilamientos que comprenden no una sola capa metálica funcional del tipo de plata, sino varias. Entonces, es preciso prever el número y espesor de capas-barreras suficientes para preservar el conjunto de estas capas de la oxidación en caso de tratamiento térmico, y especialmente al menos una capa de nitruro de silicio o de aluminio sobre la última capa funcional. Y para obtener una débil variación de las propiedades ópticas y especialmente de la transmisión luminosa, es esencial que no haya capa metálica bajo las capas metálicas funcionales.

45 Al menos en el caso de los apilamientos que comprenden una sola capa metálica funcional, se obtienen buenos comportamientos ópticos y térmicos. La invención permite, así, la obtención de acristalamientos de baja emisividad altamente transparentes, con especialmente sustratos portadores del apilamiento que, una vez instalados en doble acristalamiento, presentan a la vez una fuerte TL de al menos 74 a 80%, y una baja emisividad de no más de 0,06 e incluso de aproximadamente 0,05. Pero lo que es muy importante, es que estas propiedades se mantienen casi intactas (o incluso mejoradas) si se someten los sustratos portadores de los apilamientos, después del depósito, a tratamientos térmicos del tipo de curvatura, recocido o temple que pueden calentarlos hasta aproximadamente 620°C y más: las variaciones de transmisión luminosa del acristalamiento, debidas a tales tratamientos son como mucho del 2% y las variaciones de emisividad son a lo más 0,01, con además muy pocas modificaciones colorimétricas, especialmente en reflexión.

55 De todo esto se deriva una serie de ventajas: una sola configuración de apilamiento de capas (de baja emisividad o antisolar) para cada tipo de acristalamiento, basta para fabricar acristalamientos tanto templados como no templados, lo que facilita la gestión de las existencias y permite mucho más fácilmente responder muy rápidamente a la demanda de acristalamientos funcionales, templados, o no templados, según demanda.

60 También se pueden ensamblar indiferentemente, sobre la fachada de un edificio, por ejemplo, acristalamientos templados y no templados: el ojo no podrá detectar disparidades del aspecto óptico global de la fachada. También llega a ser posible vender los acristalamientos revestidos no templados, dejando a la discreción del comprador el cuidado de templarlos o no, pudiendo garantizarle una constancia en sus propiedades ópticas y térmicas.

65 Los acristalamientos, sean templados, recocidos o curvados o no lo sean, pueden por tanto, gracias a la invención, presentar comportamientos totalmente equivalentes.

ES 2 203 633 T3

Los detalles y características ventajosos de la invención van a deducirse de los ejemplos siguientes no limitativos, con ayuda de la Figura 1.

5 Se precisa que, en todos los ejemplos, los sucesivos depósitos de capas delgadas se realizan por una técnica de pulverización catódica asistida por campo magnético, pero también podrían realizarse por cualquier otra técnica que permita un buen dominio de los espesores de capa obtenidos.

10 Los sustratos sobre los que están depositados los apilamientos de capas delgadas son sustratos de vidrio sílico-sodocálcico transparente del tipo Planilux, disponibles de SAINT-GOBAIN VITRAGE.

10 En la Figura 1, el sustrato de vidrio 1 tiene superpuesto un apilamiento de acuerdo con la invención: sucesivamente un revestimiento 8, eventualmente compuesto de una capa-barrera 2 a la difusión del oxígeno y de los iones Na^+ , y de una capa 3 de humectación, más una capa 4, de baja emisividad, de plata, una capa 5 de protección también denominada “que se sacrifica”, luego, finalmente de nuevo, un segundo revestimiento a base de un material dieléctrico 15 9 que comporta preferentemente una capa-barrera 7 al oxígeno. Esta figura es muy esquemática y, para más claridad, no respeta las proporciones en cuanto a los espesores de los diversos materiales representados.

20 Los ejemplos 1 a 4 se realizan de acuerdo a la invención. El ejemplo 5 es un ejemplo comparativo explicitado más abajo.

Ejemplo 1

25 Este ejemplo preconiza la utilización de dos capas-barreras 2, 6, las dos a base de Si_3N_4 para “encuadrar” y “proteger” la capa 4 de plata en caso de tratamiento térmico.

Es un apilamiento del tipo:



30

que utiliza una capa 3 de humectación de óxido.

35 La instalación de depósito comprende, al menos una cámara de pulverización provista de cátodos equipados de blancos de materiales apropiados sobre las cuales el sustrato 1 pasa sucesivamente. Las condiciones de depósito para cada una de las capas preconizadas para este ejemplo son:

- la capa 4 de plata se deposita con ayuda de un blanco de plata bajo una presión de 0,8 Pa en atmósfera de argón,
- 40 • las capas 2 y 7 a base de nitruro de silicio se depositan con ayuda de un blanco de silicio dopado con 1% de boro por pulverización reactiva en atmósfera de nitrógeno, bajo una presión de 0,15 Pa,
- la capa 3 de humectación, que es de ZnO, se deposita con ayuda de un blanco de zinc por pulverización reactiva en atmósfera de argón/oxígeno, aproximadamente el 40% en volumen del cual es oxígeno, bajo una presión de 0,8 Pa,
- 45 • la capa 5 de protección de Nb se deposita con ayuda de un blanco de Nb por pulverización en atmósfera inerte de argón bajo una presión de 0,8 Pa.

50 Las densidades de potencia y las velocidades de paso del sustrato se ajustan de manera conocida para obtener los espesores de capas deseados.

La Tabla 1 de más abajo presenta la naturaleza de las capas y sus espesores en nanómetros, del apilamiento del ejemplo 1, utilizando sustratos de 3 mm de espesor.

55

60

65

ES 2 203 633 T3

TABLA 1

Ejemplo 1	
Si ₃ N ₄ (2)	20
ZnO (3)	20
Ag (4)	10
Nb (5)	1
Si ₃ N ₄ (7)	40

El sustrato del ejemplo 1, una vez revestido con su apilamiento de capas, se somete a continuación a un tratamiento térmico, que consiste en un calentamiento a aproximadamente 620°C, seguido de enfriamiento.

La Tabla 2 de más abajo presenta, antes y después del tratamiento térmico, el valor de transmisión luminosa TL en porcentaje, el valor de reflexión luminosa RL igualmente en porcentaje, los valores de a*(R) y b*(R) en reflexión en el sistema de colorimetría (L, a*, b*) sin unidad. Todas las mediciones se hacen en referencia al iluminante D₆₅. Se presenta igualmente el valor de emisividad ε, adimensional.

TABLA 2

Ejemplo 1 (sustrato monolítico)		
	Antes de tratamiento térmico	Después tratamiento térmico
TL	85,2	83,8
RL	4,3	4,1
a* (R)	4,3	6,8
b* (R)	-10,6	-10,9
ε	0,05	0,06

Un segundo ejemplo 1 bis se ha llevado a cabo con exactamente los mismos apilamientos que en el ejemplo 1 precedente. La única diferencia reside en el hecho de que esta vez se ha depositado sobre un sustrato de la misma naturaleza pero con un espesor de 4 mm, sustrato instalado luego en acristalamiento doble con otro sustrato de vidrio transparente de 4 mm con una lámina de argón intercalar de 16 mm.

La Tabla 3 siguiente retoma las características TL, RL, a*(R), b*(R) y ε de los acristalamientos dobles, por un lado cuando el sustrato 1 revestido no ha experimentado calentamiento, (columna “sin tratamiento térmico”), y por otro lado cuando el sustrato revestido, antes de montaje, ha experimentado dicho tratamiento térmico (calentamiento a 620°C y luego enfriamiento).

ES 2 203 633 T3

TABLA 3

Ejemplo 1 bis (acristalamiento doble)		
	Sin tratamiento térmico	Después de tratamiento térmico
TL	77	76
RL	12	11
a* (R)	1,2	2,3
b* (R)	-4,9	-4,8
ε	0,053	0,062

20 Ejemplo 2

En este ejemplo 2 se utiliza el apilamiento siguiente:

Vidrio/Si₃N₄/ZnO/Ag/Nb/ZnO/Si₃N₄

No se diferencia, por tanto, del ejemplo 1 más que en se añade una capa de ZnO “intercalar” 6 entre la capa de ZnO 3 denominada de humectación, bajo la capa 4 de plata (se hace referencia a las condiciones de depósito descritas precedentemente). El sustrato 1 de vidrio transparente tiene 4 mm de espesor. Los espesores, en nanómetros, de cada una de las capas se especifican en la Tabla 4 de más abajo.

TABLA 4

Ejemplo 2	
Si ₃ N ₄ (2)	20
ZnO (3)	10
Ag (4)	10
Nb (5)	1,5
ZnO (6)	5
Si ₃ N ₄ (7)	35

Dos sustratos, absolutamente idénticos, revestidos de tal apilamiento se instalan cada uno de ellos en doble acristalamiento cada uno con un sustrato de vidrio transparente de 4 mm por una lámina de argón intercalar de 16 mm de espesor, uno habiendo experimentado previamente un calentamiento a 620°C, y luego un enfriamiento, pero no el otro.

La Tabla 5 de más abajo presenta los valores de TL, a* (R), b* (R) y ε de los dos acristalamientos dobles.

ES 2 203 633 T3

TABLA 5

Ejemplo 2 (acristalamiento doble)		
	Sin tratamiento térmico	Después de tratamiento térmico
TL	79	80
a* (R)	1,46	3,39
b* (R)	-3,94	-2,2
ε	0,05	0,046

Ejemplo 3

En este Ejemplo se utiliza, esta vez, una primera capa-barrera 2 de SiO₂, con el apilamiento siguiente:



La capa de SiO₂ se deposita a partir de un blanco de silicio dopado a aluminio por pulverización reactiva dopada al aluminio en presencia de una mezcla de argón/O₂.

Las otras capas están depositadas como precedentemente. Los espesores en nanómetros de las capas del apilamiento se presentan en la tabla 6 a continuación.

TABLA 6

Ejemplo 3	
SiO ₂ (2)	40
ZnO (3)	40
Ag (4)	10
Nb (5)	1,5
ZnO (6)	5
Si ₃ N ₄ (7)	35

A continuación se hacen las mismas operaciones de montaje en doble acristalamiento, con y sin tratamiento térmico del sustrato revestido. En este caso, el calentamiento simplemente se lleva hasta 630°C.

La Tabla 7 de más abajo presenta los valores de TL, a* (R), b* (R) y ε en los dos casos.

ES 2 203 633 T3

TABLA 7

Ejemplo 3 (Doble acristalamiento)		
	Sin tratamiento térmico	Después de tratamiento térmico
TL	76	77
a* (R)	-0,82	0,24
b* (R)	-2,49	-2,12
ϵ	0,059	0,045

Ejemplo 4

En este ejemplo 4 se utiliza el apilamiento siguiente:



Además de la capa-barrera superficial de Si_3N_4 , este apilamiento se presenta como un apilamiento tradicional, usa materiales muy utilizados en las capas de baja emisividad realizadas en pulverización catódica, en particular SnO_2 que es el más habitual de los materiales dieléctricos.

De manera inesperada, a diferencia de la técnica anterior en que para obtener un buen comportamiento contra la corrosión y especialmente en el caso de un tratamiento térmico, hacía falta tener dos capas-barreras del tipo de Si_3N_4 (véase por ejemplo la Solicitud de Patente Europea EP-A-0567735) o bien, al menos dos capas de metal “que se sacrifica” de una parte y otra de la capa funcional (véase por ejemplo el documento EP-A-0229921), en este caso ni lo uno ni lo otro son útiles para garantizar la estabilidad del apilamiento a la temperatura.

La tabla 8 presenta, en efecto, los resultados.

TABLA 8

Ejemplo 4 (Doble acristalamiento)		
	Sin tratamiento térmico	Después de tratamiento térmico
TL	74	74
a* (R)	+0,5	+0,8
b* (R)	-5,9	-5,6
ϵ	0,06	0,05

Estos resultados obtenidos con un producto muy fácil de realizar (espesores de las capas en nm:

SnO_2 (2)	10
ZnO (3)	30
Ag (4)	10
Nb (5)	1,5
Si_3N_4 (7)	40,

son muy sorprendentes, sobre todo cuando se los compara con los del apilamiento-testigo del ejemplo 5.

ES 2 203 633 T3

Ejemplo comparativo 5

En este ejemplo comparativo se utiliza un apilamiento de capa de plata del tipo disponible de SAINT-GOBAIN VITRAGE con la denominación de PLANITHERM. Se emplea, como en el ejemplo 4 para su subcapa, capas de óxido de estaño como revestimiento dieléctrico, con, siempre como 4, de cada lado de la capa de plata, una capa de un espesor significativo de aleación de níquel-cromo. El sustrato de 1 a 4 mm de espesor. La capa de plata se deposita como precedentemente. De manera conocida, el óxido de estaño SnO₂ se deposita por pulverización reactiva a partir de un blanco de estaño en atmósfera de N₂/O₂. Las capas de NiCr se depositan por pulverización en atmósfera inerte a partir de un blanco de aleación de Ni/Cr.

El apilamiento está resumido en la Tabla 9 de más abajo, estando los espesores expresados siempre en nanómetros.

TABLA 9

Vidrio	Ejemplo comparativo
SnO ₂	35
NiCr	3
Ag	9-10
NiCr	6
SnO ₂	35

La Tabla 10 de más abajo indica los mismos datos que la Tabla 9 precedente, para el sustrato revestido de este apilamiento montado de la misma manera en doble acristalamiento después de haber experimentado un tratamiento térmico a 630°C y luego enfriamiento, o sin tratamiento térmico.

TABLA 10

Ejemplos comparativos (doble acristalamiento)		
	Sin tratamiento técnico	Después de tratamiento técnico
TL	61	73
RL	11	11
a* (R)	4,1	-0,26
b* (R)	-1,6	-1,73
ϵ	0,08	0,08

Diferentes observaciones se pueden hacer a la vista de estos resultados.

De las Tablas 2, 3, 5, 7 y 8 se deduce que los apilamientos de acuerdo con la invención llegan a soportar calentamientos del orden de 620, 630 ó 640°C sin modificación notable de la transmisión luminosa TL (apenas 2% de variación) ni de emisividad (a lo más 0,01 de variación). El tratamiento térmico tampoco afecta de manera significativa el aspecto colorimétrico en reflexión “lado capas” de los sustratos. Se puede señalar a este propósito que 640°C es una temperatura particularmente elevada, los temple de los acristalamientos se efectúan usualmente alrededor de 615-620°C. Así se garantiza un “margen de seguridad”, lo que es importante en el plano industrial en caso de ligeros desarreglos en el calentamiento suministrado por los hornos de temple estándar para acristalamientos.

Por los ejemplos 1 a 4 de acuerdo con la invención, se comprueba que se puede modular el nivel de comportamientos, especialmente de la emisividad, que se investiga, se temple o no el acristalamiento, revelándose importante la elección de la constitución del primer revestimiento de material dieléctrico y de la capa de humectación, para optimizar dichos comportamientos.

ES 2 203 633 T3

Así, el sustrato de acuerdo con el ejemplo 1 que utiliza una capa de humectación a base de óxido llega a tener una emisividad de 0,053, una vez instalado en doble acristalamiento, antes del temple (Tabla 5).

5 El ejemplo 2 que recurre a dos capas de ZnO, presenta muy buenos comportamientos de emisividad, pero también un valor de TL que alcanza el listón de los 80% en doble acristalamiento después del tratamiento térmico, lo cual es excelente (véase Tabla 7).

10 Los ejemplos de la invención tienen esto de común, que sus emisividades evolucionan muy ligeramente en caso de tratamiento térmico, pero “en el buen sentido”, es decir, en el sentido de disminución; esto prueba que las capas de plata no han experimentado deterioro de su calidad, al contrario, lo que a la vez es muy ventajoso y sorprendente.

15 Tal como se sugiere precedentemente, la calorimetría de los ejemplos de acuerdo con la invención es muy satisfactoria, haya o no tratamiento térmico, con un color en reflexión muy neutro, apoyado por valores de a^* y b^* muy bajos, particularmente en lo que concierne al ejemplo 3 (véase Tabla 8).

Una característica, igualmente, bastante sorprendente que tienen en común los ejemplos 2 y 3 de la invención es que sus transmisiones luminosas varían muy ligeramente en caso de tratamiento térmico, pero eso también “en el buen sentido”, es decir, en el sentido de que aumenta, aunque en los dos se utilicen capas de humectación de óxido.

20 Finalmente, el ejemplo comparativo 5 presenta los límites de una solución que consiste en hacer “apto para ser templado” un apilamiento de baja emisividad protegiendo la capa de plata mediante capas metálicas susceptibles de oxidación: si los comportamientos térmicos se pueden conservar así, no es lo mismo en lo que concierne al aspecto óptico: más de 10 puntos de diferencia entre la TL sin y con tratamiento térmico (véase Tabla 10), lo que verosímilmente se debe a la oxidación de las capas de Ni/Cr a una y otra parte de la capa de plata, así como a una variación importante del valor de a^* (R).

30 Por otra parte, se ha comprobado que era importante, si se elige depositar capas “intercalares” de óxidos entre las capas-barreras 2, 7 y la capa de plata 4, que éstas se elijan de manera que un tratamiento térmico no pueda afectar su estructura, y muy particularmente su estado cristalográfico. Así, los ejemplos 1 a 4 de la invención recurren al ZnO por debajo y eventualmente por encima de la capa de plata, y los inventores han verificado que estaba, tal como se había depositado, al menos parcialmente cristalizado y que conservaba esencialmente este estado de cristalización después de calentado a 620 ó 640°C.

35 Sería también recomendable seleccionar óxidos depositados en estado amorfo y que presentan la particularidad de mantenerlo si se calientan a continuación. Por el contrario, los inventores han llevado a cabo un ensayo similar al ejemplo 1, sustituyendo la capa 3 de ZnO con una capa 3' de SnO₂ depositada como en el ejemplo comparativo 5. Comprobaron que las propiedades de la capa de plata, encima de esta capa de SnO₂ estaba significativamente deteriorada después de tratamiento térmico, curiosamente, lo que sería debido en realidad a una modificación estructural notable, en el plano cristalográfico, de este SnO₂ bajo un calor fuerte. Los resultados del ejemplo 4 en el que el mismo SnO₂ no se halla separado de la plata más que por una capa de ZnO, son tanto más sorprendentes.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Sustrato transparente (1), particularmente de vidrio, provisto con un apilamiento de capas delgadas que comprende, al menos una capa metálica (4) a base de plata con propiedades en el infrarrojo, particularmente con baja emisividad y dos revestimientos a base de un material dieléctrico, situados uno por debajo (8) y otro por encima (9) de la capa con propiedades en el infrarrojo, así como una capa metálica de protección opcional (5), situada inmediatamente por encima y en contacto con la capa con propiedades en el infrarrojo, **caracterizado** porque, con el fin de prevenir la modificación de las propiedades del apilamiento, particularmente ópticas y térmicas, en caso de que el sustrato esté sometido a un tratamiento térmico del tipo de temple o curvatura,

- 10 • por una parte, el segundo revestimiento (9) a base de material dieléctrico, comprende una capa-barrera (7) a la difusión del oxígeno, elegida entre uno de los materiales siguientes: compuestos de silicio SiO_2 , SiO_xC_y , SiO_xN_y , nitruros como Si_3N_4 o AlN , carburos como SiC , CrC , o TaC ,
- 15 • y por otra parte, el primer revestimiento a base de material dieléctrico (8) comprende al menos una capa-barrera (2) a la difusión de los iones alcalinos y oxígeno elegida entre uno de los materiales siguientes: compuestos de silicio, de los cuales SiO_xN_y , SiO_xC_y , nitruros como Si_3N_4 o AlN , carburos tales como CrC , SiC , TiC , o TaC ,
- 20 • y el primer revestimiento a base de material dieléctrico (8) comprende igualmente, justo por debajo de la capa metálica (4) con propiedades en el infrarrojo, una capa de humectación (3) a base de óxido de zinc en contacto directo con ésta última.

25 2. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa-barrera (7) a la difusión de oxígeno del segundo revestimiento a base de material dieléctrico (9) tiene un espesor de, al menos 10 nm y preferiblemente de, al menos 20 nm.

30 3. Sustrato (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque la capa-barrera (7) a la difusión del oxígeno es a base de un compuesto de silicio o de nitruro cuando la pila de capas está destinada a proporcionar a dicho sustrato, propiedades de alta transmisión luminosa y de baja emisividad.

4. Sustrato (1) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la capa-barrera (7) a la difusión del oxígeno es a base de carburo, cuando la pila de capas está destinada a proporcionar a dicho sustrato propiedades antisolares con transmisión luminosa reducida.

35 5. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la capa-barrera (2) del primer revestimiento a base de material dieléctrico (8) tiene un espesor de, al menos 10 ó 15 nm, y preferiblemente de, al menos 20 nm.

40 6. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la capa (4) con propiedades en el infrarrojo tiene un espesor comprendido entre 7 y 13 nm, particularmente entre 9 y 12 nm, para conferirle propiedades de baja emisividad, o hasta 20 a 25 nm, para conferirle más bien propiedades antisolares.

45 7. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el apilamiento de capas delgadas comprende varias capas metálicas con propiedades en el infrarrojo.

8. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque al menos una capa-barrera del tipo Si_3N_4 o AlN está situada por encima de la última de las capas con propiedades en el infrarrojo.

50 9. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la capa superior (5) de protección es a base de un metal elegido entre niobio, Nb, tántalo, Ta, titanio, Ti, cromo, Cr, o níquel, Ni, o de una aleación a partir de, al menos dos de estos materiales, particularmente de una aleación de niobio y de tántalo (Ni/Ta), de niobio y cromo (Nb/Cr) o de tántalo y cromo (Ta/Cr) o de níquel y cromo (Ni/Cr).

55 10. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** porque el espesor de la capa superior (5) de protección no es superior a 2 nm, y particularmente está comprendido entre 0,5 y 1,5 nm, o tiene un espesor de hasta 8 a 10 nm.

60 11. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el segundo revestimiento (9) a base de material dieléctrico tiene un espesor geométrico total comprendido entre 30 y 60 nm, y particularmente entre 35 y 45 nm.

65 12. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa subyacente (3) de humectación a base de ZnO tiene un espesor geométrico comprendido entre 5 y 40 nm, y particularmente entre 15 y 30 nm.

13. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el revestimiento (9) a base de material dieléctrico, situado encima de la capa (4) con propiedades en el infrarrojo, comprende la capa-barrera

ES 2 203 633 T3

(7), particularmente a base de nitruro de silicio o de nitruro de aluminio, asociada a, al menos otra capa de material dieléctrico (6) no susceptible de modificación estructural a alta temperatura, del tipo de óxido metálico.

14. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado** porque dicha otra capa (6) no susceptible de modificación estructural a alta temperatura, es a base de óxido de zinc, al menos parcialmente cristalizado.

15. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el apilamiento es el siguiente:

vidrio (1)/Si₃N₄ o AlN (2)/ZnO (3)/Ag (4)/Nb (5)/Si₃N₄(7), o

vidrio (1)/SiO₂ o SiO_xC_y (2)/ZnO (3)/Ag (4)/Nb (5)/ZnO (6)/Si₃N₄ o AlN (7).

16. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque las dos capas (2, 7) barreras a la difusión del oxígeno son a base de Si₃N₄.

17. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque presenta una emisividad de no más de 0,07, y particularmente de no más de 0,06, y una vez instalado en doble acristalamiento, una transmisión luminosa TL de, al menos 75 a 80%.

18. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque presenta una variación de transmisión luminosa ΔTL de no más de 2% y una variación de emisividad $\Delta \epsilon$; de no más de 0,01 después de un tratamiento térmico del tipo de curvatura o temple, particularmente hasta 640°C

19. Acristalamiento múltiple de baja emisividad o antisolar, y particularmente de acristalamiento doble, **caracterizado** porque incorpora, al menos un sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.

20. Acristalamiento estratificado, **caracterizado** porque incorpora al menos un sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 y porque es antisolar o calefactor previendo la traída de corriente para la(s) capa(s) (4) metálica(s).

21. Procedimiento de fabricación del sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque se deposita al menos la capa-barrera (6) a base de nitruro, compuesto de silicio o carburos y la capa metálica (4) mediante técnicas de depósito por pulverización catódica particularmente asistida por campo magnético.

22. Procedimiento de fabricación del sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque se deposita al menos una de las capas-barreras a base de Si₃N₄, SiO₂, SiOC, SiON o carburos por una técnica de plasma de CVD.

23. Procedimiento de fabricación del sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque se deposita la capa-barrera (2) del primer revestimiento, cuando es de SiO₂, SiOC, o SiON, por pirólisis a presión ambiente, particularmente en continuo sobre la cinta de vidrio flotante antes de cortar.

24. Uso de un sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que el sustrato está curvado, recocido o templado.

25. Conjunto de acristalamientos, **caracterizado** porque una parte de los acristalamientos comprende sustratos, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, templados, curvados o recocidos.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

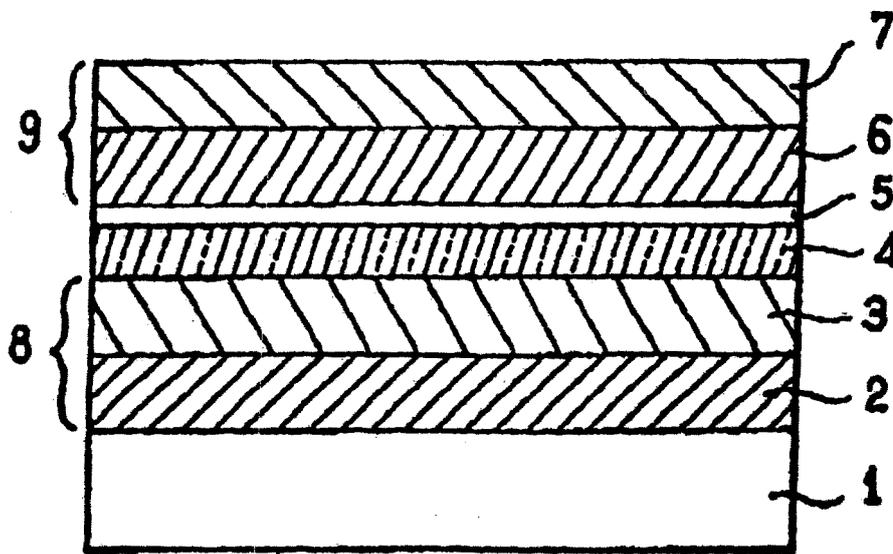


FIG.1