



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 316 065**

51 Int. Cl.:  
**C03C 17/34** (2006.01)  
**C03C 17/36** (2006.01)  
**B32B 17/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06733653 .7**  
96 Fecha de presentación : **10.01.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1841706**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.10.2007**

54 Título: **Artículo recubierto con una capa o capas de oxinitruro de silicio de zirconio tratable térmicamente y procedimientos de preparación del mismo.**

30 Prioridad: **19.01.2005 US 37453**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2009**

73 Titular/es: **Centre Luxembourgeois de Recherches pour le Verre et la Ceramique S.A. (C.R.V.C.)  
Zone Industrielle Wolser  
3452 Dudelange, LU  
Guardian Industries Corp.**

72 Inventor/es: **Disteldorf, Bernd;  
Dietrich, Anton y  
Chonlamaitri, Ratchkaneekorn**

74 Agente: **Miazzetto, Fabrizio**

ES 2 316 065 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 con una capa o capas de oxinitruro de silicio de zirconio tratable térmicamente y procedimientos de preparación del mismo.

Esta solicitud se refiere al documento US nº 11/004.225, presentado el 6 de diciembre de 2004, cuya descripción se incorpora en este documento como referencia.

Esta invención se refiere a artículos recubiertos que opcionalmente pueden tratarse térmicamente. En ciertos modos de realización a título de ejemplo, se proporciona al menos una capa de o que incluye oxinitruro de silicio de zirconio. Dichos artículos recubiertos se pueden usar en el contexto de ventanas monolíticas, unidad de ventanas de vidrio aislante (IG), ventanas laminadas, y/u otras aplicaciones adecuadas.

**Antecedentes y sumario de la invención**

Se conocen recubrimientos de control solar que tienen un apilamiento de capas de vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, donde la capa metálica de NiCr es la única capa de reflexión infrarroja (IR) en el recubrimiento. En ciertos ejemplos, la capa de NiCr puede estar nitrurada. Por ejemplo, véase la Patente US nº 5.688.585. Desafortunadamente, mientras dichas apilamientos de capas con capas de reflexión de IR de NiCr proporcionan un control solar eficaz y son unos buenos recubrimientos globales, en ocasiones tienen carencias en términos de: (a) resistencia a corrosión por ácidos (por ejemplo, ebullición en HCl); (b) rendimiento mecánico tal como resistencia al rayado; y/o (c) estabilidad de color bajo el tratamiento térmico para su templado, curvatura con calor o similares (es decir, valor(es) de  $\Delta E^*$  demasiado alto(s)). Por ejemplo, un artículo recubierto tratable con calor conocido que tiene un apilamiento de capas de vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tiene un valor de  $\Delta E^*$  de reflexión del lado de vidrio bastante alto por encima de 5,0 después del tratamiento térmico (HT) a 625 grados C durante aproximadamente diez minutos. Este alto valor de  $\Delta E^*$  de reflexión del lado de vidrio significa que el artículo recubierto cuando se somete a HT no se ajustará aproximadamente a su equivalente no sometido a HT con respecto al color de reflexión del lado de vidrio después de dicho HT.

Un desarrollo reciente por parte de uno de los inventores actuales, expuesto en el documento US 2004/0214013 (por la presente incorporado en este documento como referencia), es el uso de un apilamiento de capas de vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NbZrO<sub>x</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, donde el NbZrO<sub>x</sub> se usa como capa de reflexión de IR en el recubrimiento. Este apilamiento de capas es ventajoso con respecto al apilamiento de capas de vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mencionado anteriormente porque los artículos recubiertos con la capa de NbZrO<sub>x</sub> de reflexión de IR realizan una estabilidad de color mejorada bajo el tratamiento térmico (por ejemplo, valores más bajos de  $\Delta E^*$ ) y/o durabilidad mejorada.

Aunque los artículos recubiertos que tienen un apilamiento de capas de vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NbZrO<sub>x</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> representan mejoras en la técnica, sería deseable si pudieran conseguirse valores de  $\Delta E^*$  aún más bajos en ciertos casos a título de ejemplo.

Además, los recubrimientos de control solar tales como los mencionados anteriormente, en ocasiones no bloquean cantidades significativas de radiación ultravioleta (UV). En otras palabras, dichos recubrimientos proporcionan típicamente sólo una protección UV moderada o insignificante, ya que los materiales usados en los apilamientos de capas son transparentes para longitudes de onda cortas (por ejemplo, inferiores a 400 nm). De este modo, incluso cuando dichos recubrimientos se proporcionan en ventanas tales como ventanas IG o similares, cantidades considerables de radiación UV pasan a través de la ventana y hacia el edificio u otro espacio interior. La penetración de radiación UV tiende a dañar los muebles y otros elementos que están dentro de los edificios o similares.

Materiales tales como óxido de vanadio y óxido de cerio absorben cantidades significativas de radiación UV. No obstante, aunque dichos materiales se caracterizan por un comienzo de absorción muy brusco para radiación UV, el comienzo de absorción de radiación ocurre en una parte significativa dentro de la parte visible del espectro conduciendo de esta manera a una distorsión de colores significativa cuando se mira a través de dicho recubrimiento (por ejemplo, un cambio a amarillo). Por consiguiente, las características de observación tienden a degradarse cuando se usan capas de dichos materiales.

El documento EP 0 501 632 A1 describe un vidrio absorbente de calor, que se proporciona con una película protectora que tiene una resistencia a desgaste y resistencia química mejorada comparada con una película protectora de dióxido de silicio. La película protectora está hecha de oxinitruro de silicio representado por la fórmula SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

En vista de lo anterior, se apreciará que existe una necesidad en la técnica de un artículo recubierto que incluya un recubrimiento de control solar capaz de bloquear alguna radiación UV de una manera eficaz. Ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención se refieren a un artículo recubierto que permite propiedades de absorción de UV significativas a conseguir.

El objeto anterior se resuelve mediante un artículo recubierto de acuerdo con la reivindicación 1, un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19 y un artículo de acuerdo con la reivindicación 24.

En los modos de realización de esta invención, se ha encontrado sorprendentemente que proporcionar una capa que consiste esencialmente en, o que comprende, oxinitruro de silicio de zirconio (por ejemplo, ZrSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) mejora

inesperadamente el bloqueo (de reflexión y/o absorción) de la radiación UV de una manera que no degrada significativamente otras propiedades ópticas de un artículo recubierto tal como transmisión visible y/o color. Además, como una ventaja añadida inesperada, se ha descubierto sorprendentemente que proporcionar una(s) capa de oxinitruro de silicio de zirconio (por ejemplo,  $ZrSiO_xN_y$ ) mejora inesperadamente (disminuye) los valores de  $\Delta E^*$  bajo el tratamiento térmico, permitiendo así a un artículo recubierto cuando se trata térmicamente (HT), ajustarse más estrechamente a su equivalente no sometido a HT con respecto al color de reflexión del lado de vidrio después de dicho HT.

En ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, una capa de oxinitruro de silicio de zirconio puede ajustarse de manera que se consiga una cantidad deseada de bloqueo de y/o absorción UV. Se ha descubierto que el oxinitruro de silicio de zirconio tiene constantes ópticas ( $n$  y  $k$ ) que permiten el ajuste del comienzo de absorción variando el contenido de oxígeno de la capa, por ejemplo. Además, se ha descubierto que el oxinitruro de silicio de zirconio tiene un índice de refracción ( $n$ ) en un intervalo que es muy adaptable a los recubrimientos de control solar, de manera que dicha(s) capa(s) puede(n) usarse en recubrimientos de control solar sin cambiar significativamente la apariencia visible del artículo recubierto o ciertos datos de rendimiento. Así, en ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, el borde de absorción de la curva definida por una capa de oxinitruro de silicio de zirconio se puede ajustar cambiando el contenido de oxígeno de la misma, lo que puede realizarse por ejemplo ajustando la cantidad de oxígeno introducida en la(s) cámara(s) de pulverización catódica durante la deposición por pulverización catódica reactiva de la capa. En particular, por ejemplo, a medida que aumenta el contenido de oxígeno de la capa, el borde de absorción de la curva definido por la capa de oxinitruro de silicio de zirconio se mueve hacia longitudes de onda menores lejos de ciertas longitudes de onda visibles. Así, en ciertos modos de realización a título de ejemplo, se puede realizar un equilibrio o ajuste para conseguir un equilibrio deseado entre la transmisión visible y la absorción UV.

En ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto para uso en una ventana y que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato, el recubrimiento comprendiendo: una capa de reflexión infrarroja (IR); y una capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio situada sobre al menos la capa de reflexión IR. En ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, la capa de reflexión IR comprende uno o más de: (a) un óxido de niobio y zirconio; (b) un nitruro de niobio y zirconio; (c) un nitruro de níquel y cromo; (d) níquel y cromo sustancialmente metálicos; y (e) niobio.

En otros modos de realización a título de ejemplo, se proporciona un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, el recubrimiento comprende: una primera capa dieléctrica; una capa de reflexión infrarroja (IR) situada sobre el sustrato por encima de al menos la primera capa dieléctrica; y una capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio situada sobre el sustrato por encima de al menos la capa de reflexión IR y la primera capa dieléctrica.

### En los dibujos

La Figura 1 representa una vista parcial en corte transversal de un modo de realización de un artículo recubierto monolítico (tratado térmicamente o no tratado térmicamente) de acuerdo con un modo de realización a título de ejemplo de esta invención.

La Figura 2 representa una vista parcial en corte transversal de un modo de realización de un artículo recubierto monolítico (tratado térmicamente o no tratado térmicamente) de acuerdo con otro modo de realización a título de ejemplo de esta invención.

La Figura 3 representa un gráfico que ilustra los valores  $n$  y  $k$  para capas diversas de acuerdo con diferentes modos de realización a título de ejemplo de esta invención donde  $n$  y  $k$  se muestran de forma que varían con el contenido de oxígeno de la capa.

### Descripción detallada de ciertos modos de realización a título de ejemplo de la invención

Ciertos modos de realización de esta invención proporcionan artículos recubiertos que pueden usarse en ventanas tales como ventanas monolíticas (por ejemplo, ventanas de vehículos, residenciales, y/o arquitectónicas), unidades de ventana IG, y/u otras aplicaciones adecuadas. Ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención proporcionan un sistema de capa que se caracteriza por al menos uno de: (a) buena resistencia a la corrosión por ácidos, y soluciones alcalinas tales como NaOH; (b) buen rendimiento térmico tal como para bloquear cantidades significativas de radiación IR y/o UV; (c) buen rendimiento mecánico tal como resistencia al rayado; y/o (d) buena estabilidad de color bajo el tratamiento térmico (por ejemplo, valor(es) bajo(s) de  $\Delta E^*$ ). Con respecto a la estabilidad de color bajo el tratamiento térmico (HT), eso significa un valor bajo de  $\Delta E^*$ ; donde  $\Delta$  es indicativo de un cambio a\*, b\* y L\* en vista de un HT tal como templado térmico, curvatura por calor, o reforzamiento térmico, monolíticamente y/o en el contexto de entornos de doble acristalamiento tales como unidades IG o laminados.

La Figura 1 representa una vista escueta lateral en corte transversal de un artículo recubierto de acuerdo con un modo de realización a título de ejemplo de esta invención. El artículo recubierto de la Figura 1 incluye al menos un sustrato 1 (por ejemplo, un sustrato de vidrio transparente verde, bronce, gris, azul, o verde-azul de aproximadamente 1,0 a 12,0 mm de espesor), primera capa dieléctrica 2 opcional (por ejemplo, de o que incluye nitruro de silicio (por ejemplo,  $Si_3N_4$ ), óxido de estaño, o algunos otros dieléctricos adecuados tales como óxido y/o nitruro metálico),

## ES 2 316 065 T3

capa de reflexión infrarroja (IR) 3 de o que incluye niobio de zirconio (NbZr) y/o un óxido de niobio de zirconio ( $\text{NbZrO}_x$ ), y segunda capa dieléctrica 4 (por ejemplo, de o que incluye nitruro de silicio (por ejemplo,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), óxido de estaño, o algunos otros dieléctricos adecuados tales como óxido y/o nitruro metálico). En ciertos modos de realización alternativos, la capa dieléctrica inferior 2 se puede omitir de manera que la capa de reflexión IR 3 puede situarse en contacto con el sustrato de vidrio. También, es posible nitrurar la capa de  $\text{NbZrO}_x$  de reflexión de IR 3 en un cierto grado en ciertos modos de realización alternativos de esta invención. Una envoltura protectora 5 de o que incluye un material tal como oxinitruro de silicio de zirconio se proporciona por encima de al menos las capas 2-4 en ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención.

En ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, el recubrimiento puede opcionalmente no incluir ninguna capa metálica de bloqueo o reflexión IR de Ag o Au. En ciertos modos de realización a título de ejemplo, la(s) capa(s) de reflexión de IR 3 que incluye(n) NbZr y/o  $\text{NbZrO}_x$  puede(n) ser la única capa de reflexión de IR en el recubrimiento, aunque muchas de dichas capas pueden proporcionarse en ciertos ejemplos. En ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, la capa de reflexión de IR 3 de NbZr y/o  $\text{NbZrO}_x$  refleja por lo menos alguna radiación IR. En ciertos modos de realización a título de ejemplo, es posible que la capa de NbZr y/o  $\text{NbZrO}_x$  3 incluya otros materiales tales como dopantes.

El recubrimiento ilustrado en la Figura 1 incluye al menos las capas 2-5. Se observa que los términos “óxido” y “nitruro” tal como se usan en el presente documento incluyen diversas estequiometrias. Por ejemplo, el término nitruro de silicio incluye la estequiometría  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , así como nitruro de silicio no estequiométrico. El nitruro de silicio, por supuesto, puede doparse con Al, Zr y/o otros metales adecuados. Las capas 2-5 pueden depositarse sobre el sustrato 1 por pulverización catódica con magnetrón, cualquier otro tipo de pulverización catódica, o por cualquier otra técnica adecuada en diferentes modos de realización de esta invención.

En ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, se ha descubierto sorprendentemente que proporcionar una capa 5 que consiste esencialmente en, o que comprende oxinitruro de silicio de zirconio (por ejemplo,  $\text{ZrSiO}_x\text{N}_y$ ) como una(s) capa(s) dieléctrica(s) de dicho recubrimiento mejora inesperadamente el bloqueo (de reflexión y/o absorción) de la radiación UV de manera que no degrada significativamente otras propiedades ópticas de un artículo recubierto tal como transmisión visible y/o color. Una o más de dichas capas de oxinitruro de silicio de zirconio pueden proporcionarse en un recubrimiento dado en diferentes modos de realización de esta invención. Además, dicha(s) capa(s) de oxinitruro de silicio de zirconio puede(n) proporcionarse en cualquier tipo de recubrimiento de control solar en diferentes modos de realización de esta invención, y los recubrimientos específicos descritos en el presente documento son por objetivos de ejemplo solamente a menos que se mencionen en las reivindicaciones.

En ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, una capa de oxinitruro de silicio de zirconio 5 se puede ajustar de manera que se consiga la cantidad deseada de bloqueo y/o absorción UV. Se ha descubierto que el oxinitruro de silicio de zirconio 5 tiene constantes ópticas ( $n$  y  $k$ ) que permiten el ajuste del comienzo de absorción variando el contenido de oxígeno de la capa, por ejemplo. Además se ha descubierto que el oxinitruro de silicio de zirconio tiene un índice de refracción ( $n$ ) en un intervalo que es muy adaptable a los recubrimientos de control solares, de modo que dicha(s) capa(s) puede(n) usarse en recubrimientos de control solar sin cambiar significativamente la apariencia visible del artículo recubierto o de ciertos datos de rendimiento. Así, en ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, el borde de absorción de la curva definida por una capa de oxinitruro de silicio de zirconio se puede ajustar cambiando el contenido de oxígeno de la misma, que puede realizarse por ejemplo, ajustando la cantidad de oxígeno introducido en la(s) cámara(s) de pulverización catódica durante la deposición reactiva por pulverización catódica de la capa 5. En particular, por ejemplo, a medida que aumenta el contenido de oxígeno de la capa, el borde de absorción de la curva definida por la capa de oxinitruro de silicio de zirconio se mueve hacia longitudes de onda menores lejos de ciertas longitudes de onda visibles. Así, en ciertos modos de realización a título de ejemplo, puede realizarse un equilibrio o ajuste de forma que se consiga el equilibrio deseado entre la transmisión visible y la absorción UV.

En ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, el oxinitruro de silicio de zirconio puede usarse por ejemplo encima de una capa de o que comprende nitruro de silicio como se muestra en la Figura 1. El uso de una capa de oxinitruro de silicio de zirconio 5 a este respecto se ha descubierto sorprendentemente que mejora la estabilidad química y la estabilidad térmica (es decir, valores más bajos de  $\Delta E^*$ ), y se ha descubierto también que el oxinitruro de silicio de zirconio es estable durante el procedimiento de pulverización catódica.

La Figura 3 es un gráfico que representa constantes ópticas, en particular el índice refractivo ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ), a diferentes longitudes de onda para capas de acuerdo con un modo de realización a título de ejemplo diferente de esta invención, determinando los datos mediante elipsometría. En la Figura 3 se representan cuatro capas diferentes, con respecto a  $n$  y  $k$ . En particular, la Figura 3 representa las cuatro capas siguientes: (a) oxinitruro de silicio de zirconio con flujo de gas de oxígeno de 0 sccm en la cámara de deposición por pulverización catódica; (b) oxinitruro de silicio de zirconio con flujo de gas de oxígeno de 3 sccm en la cámara de deposición por pulverización catódica; (c) oxinitruro de silicio de zirconio con flujo de gas de oxígeno de 8 sccm en la cámara de deposición por pulverización catódica; y (d) oxinitruro de silicio de zirconio con flujo de gas de oxígeno de 10 sccm en la cámara de deposición por pulverización catódica. El espesor de cada una de las cuatro capas era de 205 Å, 196 Å, 180 Å, y 185 Å, respectivamente. Se puede observar que el contenido de oxígeno de la capa 5 aumentaba progresivamente desde la primera capa hasta la cuarta capa. Cada capa se depositó usando un blanco de por pulverización catódica que incluye aproximadamente el 93% de Zr y aproximadamente el 7% de Si. Al depositar cada una de las cuatro capas, se usaron

## ES 2 316 065 T3

40 sccm de gas Ar y 55 sccm de gas N<sub>2</sub> para que fluyeran en la cámara de pulverización catódica, y se usó una potencia de 2,5 kW y de aproximadamente 458-489 V.

5 Como puede observarse en la Figura 3, una capa 5 de oxinitruro de silicio de zirconio puede ajustarse de manera que se consiga una cantidad deseada de bloqueo y/o absorción UV ajustando la cantidad de oxígeno en la capa. En particular, n y k de la capa 5 se pueden ajustar adaptando la cantidad de oxígeno usado en el procedimiento de pulverización catódica y así en la capa. La Figura 3 ilustra que a medida que aumenta el contenido de oxígeno de la capa 5, el borde de absorción de la curva definido por la capa de oxinitruro de silicio de zirconio se mueve hacia longitudes de onda menores (longitudes de onda UV) y lejos de ciertas longitudes de onda visibles. Por ejemplo, en la Figura 3 se puede ver que el pico del índice de refracción (n), o el borde guía más cercano a la longitud de onda visible central, se desplaza hacia la izquierda (hacia longitudes de onda menores, lejos de la zona visible) a medida que aumenta el contenido de oxígeno. Además, también se puede ver que el borde guía de la curva del coeficiente de extinción (k) más cercano al centro visible se desplaza también hacia la izquierda (hacia longitudes de onda menores, lejos de la zona visible) a medida que aumenta el contenido de oxígeno.

15 En ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, el contenido de oxígeno de la(s) capa(s) de oxinitruro de silicio de zirconio 5 se ajusta de manera que la capa 5 que incluye oxinitruro de silicio de zirconio tiene un índice de refracción (n) (a una longitud de onda de 550 nm) de aproximadamente 1,6 a 2,8, más preferiblemente de aproximadamente 1,7 a 2,5, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 1,8 a 2,4. Además, el contenido de oxígeno de la(s) capa(s) de oxinitruro de silicio de zirconio 5 se ajusta de manera que la capa que incluye oxinitruro de silicio de zirconio tiene un coeficiente de extinción (k) (a una longitud de onda de 550 nm) no mayor de aproximadamente 2,3, más preferiblemente no mayor de aproximadamente 2,0, incluso más preferiblemente no mayor de aproximadamente 1,8. El ajuste del contenido de oxígeno del oxinitruro de silicio de zirconio de dicha manera se ha descubierto que permite conseguir una buena absorción UV en combinación de no afectar de manera adversa significativamente a las características visibles del artículo recubierto. Además, el ajuste del contenido de oxígeno de dicha manera provoca que el oxinitruro de silicio de zirconio tenga un índice de refracción cercano al de ciertas capas usadas frecuentemente en recubrimientos de control solar tales como óxidos de Ti, Sn, Zn y/o similares. Como ejemplo, el borde de absorción de una capa de oxinitruro de silicio de zirconio puede moverse sobre un amplio intervalo de longitud de onda y puede posicionarse por encima, por debajo, o sustancialmente en un borde de referencia de ZnO simplemente a través de cambiar el nivel de oxidación de la capa, permitiendo así ajustarse sustancialmente al ZnO desde una perspectiva óptica en ciertos casos a título de ejemplo. Así, dicho oxinitruro de silicio de zirconio puede reemplazar parte de todas tales capas en recubrimientos de control solar en ciertas situaciones sin afectar de forma adversa significativamente a las características visibles del artículo recubierto. La protección UV alcanzable depende en gran medida de la posición del borde de absorción y del espesor de capa requerido por las propiedades ópticas del recubrimiento global.

Además, en la formación de la(s) capa(s) de oxinitruro de silicio de zirconio 5 de acuerdo con ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención (por ejemplo, por pulverización catódica reactiva), la proporción de gas nitrógeno/oxígeno (por ejemplo, N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) en la cámara de pulverización catódica no es mayor de aproximadamente 25, más preferiblemente no mayor de aproximadamente 18, más preferiblemente no mayor de aproximadamente 10. En ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, la proporción de gas nitrógeno/oxígeno (por ejemplo, N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) usada en la cámara de pulverización catódica para formar una capa 5 de o que incluye oxinitruro de silicio de zirconio es de aproximadamente 1 a 25, más preferiblemente de aproximadamente 2 a 18, y en ocasiones de aproximadamente 2 a 10. Además, de acuerdo con ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, una capa de oxinitruro de silicio de zirconio (por ejemplo, 5) se caracteriza por una proporción de nitrógeno a oxígeno (porcentaje atómico) dentro de la misma de aproximadamente 1 a 25, más preferiblemente de aproximadamente 2 a 18 y en ocasiones de aproximadamente 2 a 10. Por supuesto, otros gases tales como Ar pueden usarse además en la cámara de pulverización catódica junto con oxígeno y nitrógeno cuando la pulverización catódica deposita una capa de oxinitruro de silicio de zirconio. En ciertos modos de realización a título de ejemplo, la cantidad de gas Ar usado en la pulverización catódica es mayor que la cantidad de oxígeno pero menor que la cantidad de nitrógeno usado para formar la capa de oxinitruro de silicio de zirconio. Por ejemplo, en ciertos modos de realización a título de ejemplo, la proporción de gas usado en la pulverización catódica deposita una capa 5 de oxinitruro de silicio de zirconio es de 40 ml de Ar, 55 ml de N<sub>2</sub> y 10 ml de O<sub>2</sub>.

55 Además, en ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, el pico de la curva del índice de refracción (por ejemplo, véase Figura 3) para una capa de oxinitruro de silicio de zirconio 5 es de una longitud de onda menor de 400 nm, más preferiblemente menor de aproximadamente 375 nm, y en ocasiones menor de aproximadamente 350 nm, e incluso en ocasiones menor de aproximadamente 300 nm.

60 En adición de las propiedades ópticas ventajosas mencionadas anteriormente, las capas de oxinitruro de silicio de zirconio de acuerdo con los diferentes modos de realización de esta invención dan una buena durabilidad mecánica y química. Así, dichas capas pueden ser adecuadas para usarse en capas base o envolturas en el control solar, por ejemplo.

65 En ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, la proporción Zr/Si (porcentaje atómico) en una capa a título de ejemplo de oxinitruro de silicio de zirconio 5 puede ser de aproximadamente 2,0 a 50,0, más preferiblemente de aproximadamente 5,0 a 20,0, incluso más preferiblemente de aproximadamente 8,0 a 18,0, y más preferiblemente de aproximadamente 10,0 a 15,0 (por ejemplo, aproximadamente 13 en ciertos casos a título

## ES 2 316 065 T3

de ejemplo). Así, en ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, hay más Zr que Si en una capa de o que incluye oxinitruro de silicio de zirconio en términos de porcentaje atómico. Además, en ciertos modos de realización a título de ejemplo, una capa a título de ejemplo de oxinitruro de silicio de zirconio puede ser de aproximadamente 20 a 400 Å de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 40 a 300 Å de espesor, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 50 a 250 Å de espesor.

Como se explicó anteriormente, la(s) capa(s) de oxinitruro de silicio de zirconio de acuerdo con las diferentes modos de realización a título de ejemplo de esta invención puede(n) usarse en localizaciones diversos en recubrimientos de control solar. Los recubrimientos descritos a continuación se proporcionan por objetivos de ejemplo.

Cambiando a otras capas del modo de realización de la Figura 1, se ha descubierto que el uso de Zr y Nb en la capa de reflexión IR permite al artículo recubierto resultante dar una excelente durabilidad química y mecánica, y además un buen rendimiento térmico. Por ejemplo, el uso de NbZr y/o NbZrO<sub>x</sub> en la(s) capa(s) de reflexión IR 3 permite que el(los) artículo(s) recubierto(s) resultante tenga: (a) una resistencia a la corrosión mejorada para soluciones alcalinas tales como NaOH (comparado con apilamientos de capas de vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NbN<sub>x</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>); (b) un excelente rendimiento térmico comparable al de Nb y NbN<sub>x</sub>; (c) un buen rendimiento mecánico tal como resistencia al rayado; y/o (d) una buena estabilidad de color bajo el tratamiento térmico (por ejemplo, valor(es) más bajo(s) de ΔE\* que los artículos recubiertos con apilamientos de capas de vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Se ha descubierto sorprendentemente que en ciertos casos a título de ejemplo, el uso de NbZr en vez de Nb permite valor(es) más bajo(s) ΔE\*.

Además, en ciertos modos de realización a título de ejemplo de NbZrO<sub>x</sub>, se ha descubierto inesperadamente que oxidar (por ejemplo, oxidación parcial) la capa 3 es particularmente beneficioso con respecto a valor(es) más bajo(s) de ΔE\*. Por ejemplo, en ciertos modos de realización a título de ejemplo, el oxígeno gaseoso (O<sub>2</sub>) que fluye cuando se deposita por pulverización catódica un(os) blanco(s) de NbZr puede ser de aproximadamente 0,5 a 6 sccm/kW, más preferiblemente de aproximadamente 1 a 4 sccm/kW, y más preferiblemente aún de aproximadamente 2 a 3 sccm/kW (donde kW es una unidad de energía usada en la pulverización catódica). Se ha descubierto que estos flujos de oxígeno llevan a valor(es) de ΔE\* significativamente mejorado(s). Por ejemplo, el(los) valor(es) de ΔE\* puede(n) disminuirse incluso más debido a la oxidación de la capa que incluye NbZr para formar una capa que comprende NbZrO<sub>x</sub>, comparado con las capas no oxidadas de NbZr y NbZrN<sub>x</sub>.

Haciendo referencia aún al modo de realización de la Figura 1, en ciertos modos de realización a título de ejemplo, la proporción de Zr:Nb (% atómico) en la capa 3 puede ser de aproximadamente 0,001 a 1,0, más preferiblemente de aproximadamente 0,001 a 0,60, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,004 a 0,50, y todavía más preferiblemente de 0,05 a 0,2 (por ejemplo, 0,11). En ciertos modos de realización a título de ejemplo, con respecto al contenido de metal, la capa de reflexión IR puede incluir de aproximadamente el 0,1 al 60% de Zr, más preferiblemente de aproximadamente el 0,1 al 40% de Zr, incluso más preferiblemente de aproximadamente el 0,1 al 20% de Zr, todavía más preferiblemente de aproximadamente el 0,1 al 15% de Zr, más preferiblemente de aproximadamente el 0,4 al 15% de Zr, y lo más preferiblemente de aproximadamente el 3 al 12% de Zr (% atómico).

En modos de realización en los que la capa de reflexión IR 3 es de o incluye NbZrO<sub>x</sub> (por ejemplo, un óxido de NbZr) (por ejemplo, véase el modo de realización de la Figura 1), se puede representar la proporción atómica en la capa de oxígeno con respecto a la combinación total de Nb y Zr, en ciertos modos de realización a título de ejemplo, por (Nb+Zr)<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, donde la proporción y/x (es decir, la proporción de oxígeno respecto a Nb+Zr) es desde 0,00001 a 1,0, incluso más preferiblemente desde 0,03 a 0,20, y todavía más preferiblemente de 0,05 a 0,15. Esta proporción es aplicable antes y/o después del tratamiento térmico. Así, se puede ver que en ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, la capa que incluye NbZr está parcialmente oxidada, y dicha oxidación da como resultado ventajas considerables sobre las versiones no oxidadas.

Mientras la Figura 1 ilustra que la capa de reflexión IR 3 de NbZr y/o NbZrO<sub>x</sub> está en contacto directo con las capas dieléctricas 2 y 4, y en la que la capa 3 es la única capa de reflexión IR en el recubrimiento, la presente invención no se limita a esto. Puede(n) proporcionarse otra(s) capa(s) entre las capas 2 y 3 (y/o entre las capas 3 y 4) en ciertos otros modos de realización de esta invención. Además, otra(s) capa(s) (no mostrada(s)) puede(n) proporcionarse entre el sustrato 1 y la capa 2 en ciertos modos de realización de esta invención; y/o otra(s) capa(s) (no mostrada(s)) puede(n) proporcionarse sobre el sustrato 1 por encima de la capa 4 en ciertos modos de realización de esta invención. Así, mientras que el recubrimiento o capas del mismo esté/estén “sobre” o “soportadas por” el sustrato 1 (directamente o indirectamente), puede(n) proporcionarse otra(s) capa(s) entre las mismas. Así, por ejemplo, el sistema de capas y las capas del mismo mostradas en la Figura 1 se consideran “sobre” el sustrato 1 incluso cuando otra(s) capa(s) (no mostrada(s)) se proporciona(n) entre las mismas (por ejemplo, los términos “sobre” y “soportado por” como se usan en el presente documento no se limitan al contacto directo). Además, se puede proporcionar más de una capa de reflexión de IR NbZr y/o NbZrO<sub>x</sub> en modos de realización alternativos de esta invención.

En ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, la capa de anti-reflexión dieléctrica 2 puede tener un índice de refracción “n” de 1,7 a 2,7, más preferiblemente de 1,9 a 2,5 en ciertos modos de realización, mientras que la capa 4 puede tener un índice de refracción “n” de aproximadamente 1,4 a 2,5, más preferiblemente de 1,9 a 2,3. Mientras tanto, la capa 3 cuando comprende un óxido de NbZr puede tener un índice “n” de aproximadamente 2,0 a 3,2, más preferiblemente de 2,2 a 3,0, y aún más preferiblemente de 2,4 a 2,9; y puede tener un coeficiente de extinción “k” de 2,5 a 4,5, más preferiblemente de 3,0 a 4,0, y aún más preferiblemente de 3,3 a 3,8. En modos de

## ES 2 316 065 T3

realización de esta invención en los que las capas 2 y/o 4 comprenden nitruro de silicio (por ejemplo, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), blancos de pulverización catódica que incluyen Si empleado para formar estas capas que pueden o no pueden mezclarse con hasta un 1-40% en peso de aluminio, zirconio y/o acero inoxidable (por ejemplo, SS n° 316), apareciendo aproximadamente esta cantidad entonces en las capas así formadas. Incluso con esta(s) cantidad(es) de aluminio y/o acero inoxidable, dichas capas 2 y 4 se consideran todavía capas dieléctricas en este documento.

La Figura 2 representa una vista en sección transversal de otro modo de realización a título de ejemplo de esta invención. El modo de realización de la Figura 2 es la misma que el modo de realización de la Figura 1, salvo que la capa de reflexión IR 3' en el modo de realización de la Figura 2 es de un material diferente tal como NiCr, NiCrN<sub>x</sub> o similares. Por objetivos de ejemplo y sin limitación, otros materiales a título de ejemplo que pueden usarse para la capa 3' en la realización de la Figura 2 incluyen Nb, NbN<sub>x</sub>, NbZrN<sub>x</sub>, NbCr, NbCrN<sub>x</sub> Ni, o cualquier otro material de reflexión IR adecuado.

Mientras la Figura 1 ilustra un artículo recubierto de acuerdo con un modo de realización a título de ejemplo de esta invención en forma monolítica, los artículos recubiertos de acuerdo con otros modos de realización de esta invención pueden comprender unidades de ventana IG (vidrio aislante). En modos de realización IG, el recubrimiento de la Figura 1 y/o la Figura 2 puede proporcionarse en la pared interior del sustrato exterior de la unidad IG, y/o en la pared interior del sustrato interior, o en cualquier otra localización adecuada en otros modos de realización de esta invención.

Volviendo a la Figura 1, pueden usarse diversos espesores coherentes con esta invención. De acuerdo con ciertos ejemplos de modos de realización no limitativos de esta invención, los materiales y espesores a título de ejemplo para las capas 2-5 respectivas sobre el sustrato de vidrio 1 son las siguientes:

TABLA 1

*Espesores de ejemplo no limitativos*

| Capa  | Intervalo de Ejemplo (Å) | Preferido (Å) | El mejor (Å) |
|---|--------------------------|---------------|--------------|
| nitruro de silicio (capa 2):                | 0–1.500 Å                | 20–1.300 Å    | 50–1.200 Å   |
| NbZr o NbZrO <sub>x</sub> (capa 3 o 3'):    | 30–700 Å                 | 100–500 Å     | 120–350 Å    |
| nitruro de silicio (capa 4):                | 10–900 Å                 | 100–800 Å     | 150–500 Å    |
| ZrSiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (capa 5): | 50–800 Å                 | 100–300 Å     | 150–250 Å    |

En ciertos modos de realización a título de ejemplo, la estabilidad de color con HT puede dar como resultado un ajuste sustancial entre las versiones del recubrimiento o del sistema de capas tratadas térmicamente y las no tratadas térmicamente. En otras palabras, en aplicaciones monolíticas y/o IG, en ciertos modos de realización de esta invención, dos sustratos de vidrio que tienen el mismo sistema de recubrimiento sobre los mismos (uno con HT después de la deposición y el otro sin HT) aparecen a simple vista tener sustancialmente el mismo aspecto.

El(Los) valor(es) de ΔE\* es significativo para determinar si hay ajuste o ajuste sustancial de color bajo HT, en el contexto de ciertos modos de realización de esta invención (es decir, el término ΔE\* es importante para determinar la estabilidad de color bajo HT). En este documento se describe el color como referencia a los valores convencionales a\*, b\*. Por ejemplo, el término Δa\* es indicativo de cuánto cambia el valor de color a\* debido al HT. El término ΔE\* (y ΔE) se entiende bien en la técnica. La definición del término ΔE\* puede encontrarse, por ejemplo, en el documento WO 02/090281 y/o en la Patente US n° 6.475.626, cuyas descripciones se incorporan por la presente en este documento como referencia. En particular, ΔE\* corresponde a la escala CIE LAB L\*, a\*, b\* y se representa como:

$$\Delta E^* = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2} \quad (1)$$

$$\Delta L^* = L^*_{*1} - L^*_{*0} \quad (2)$$

$$\Delta a^* = a^*_{*1} - a^*_{*0} \quad (3)$$

$$\Delta b^* = b^*_{*1} - b^*_{*0} \quad (4)$$

## ES 2 316 065 T3

donde el subíndice “0” representa el recubrimiento (o artículo recubierto) antes del tratamiento térmico y el subíndice “1” representa el recubrimiento (o artículo recubierto) después del tratamiento térmico; y los números empleados (por ejemplo, a\*, b\*, L\*) son los calculados mediante la técnica de coordenadas mencionada anteriormente (CIE LAB 1976) L\*, a\*, b\*. De una manera similar, se puede calcular el valor  $\Delta E$  usando la ecuación (1) reemplazando a\*, b\*, L\* con los valores de Hunter Lab  $a_h, b_h, L_h$ . También dentro del alcance de esta invención y de la cuantificación de  $\Delta E^*$  están los números equivalentes si se convierten en aquellos calculados mediante cualquier otra técnica que emplea el mismo concepto de  $\Delta E^*$  como se definió anteriormente.

Antes del tratamiento térmico (HT) tal como el templado térmico, en ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, los artículos recubiertos tienen características de color como se muestra a continuación en la Tabla 2 (monolítico y/o unidad IG). Hay que notar que el subíndice “G” representa el color de reflexión del lado de vidrio, el subíndice “T” representa el color de transmisión, y el subíndice “F” representa el color del lado de la película. Como se sabe en la técnica, el lado de vidrio (G) significa color de reflexión cuando se observa desde el lado de vidrio (en oposición al lado de la capa/película) del artículo recubierto. El lado de la película (F) significa color de reflexión cuando se observa desde el lado del artículo recubierto sobre el que se proporciona el recubrimiento 5. La Tabla 3 mostrada a continuación ilustra ciertas características de artículos recubiertos de acuerdo con ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención después de un HT tal como templado térmico (monolítico y/o unidad IG) - las características a continuación en la Tabla 2 (no HT) también son aplicables a los artículos recubiertos por HT en este documento, excepto por las adiciones expuestas en la Tabla 3.

TABLA 2

*Características de color/ópticas (sin HT)*

|                                 | General    | Preferido  | El más preferido |
|---------------------------------|------------|------------|------------------|
| $T_{vis}$ (TY):                 | 6–80%      | 8–50%      | 10–30%           |
| $L^*_T$                         | 29–92      | 34–76      | 37–62            |
| $a^*_T$                         | -16 a +10  | -6 a +5    | -3 a +3          |
| $b^*_T$                         | -20 a +20  | -15 a +10  | -10 a +10        |
| $R_{GY}$ (lado de vidrio):      | 6–50%      | 10–40%     | 10–35%           |
| $L^*_G$                         | 29–76      | 37–70      | 37–65            |
| $a^*_G$                         | -20a +10   | -12 a +6   | -5 a +3          |
| $b^*_G$                         | -30 a +20  | -25 a +10  | -20 a +10        |
| $R_{FY}$ (lado de la película): | 6–50%      | 6–40%      | 6–37%            |
| $L^*_F$                         | 29–76      | 29–70      | 29–68            |
| $a^*_F$                         | -20 a +20  | -10 a +10  | -5 a +5          |
| $b^*_F$                         | -40 a +40  | -30 a +30  | -20 a +30        |
| $E_h$ (emisividad)              | $\leq 0,5$ | $\leq 0,4$ | $\leq 0,38$      |
| $R_s$ ( $\Omega/sq$ ):          | <250       | <100       | <60              |

# ES 2 316 065 T3

TABLA 3

*Características de color/ópticas (después de HT; en adición a la Tabla 2)*

|                   | General    | Preferido  | El más preferido |
|-------------------|------------|------------|------------------|
| 5 $\Delta E^*_G$  | $\leq 3,0$ | $\leq 1,5$ | $\leq 1,0$       |
| $\Delta E^*_T$    | $\leq 5,0$ | $\leq 3,0$ | $\leq 2,5$       |
| 10 $\Delta a^*_G$ | $\leq 2,5$ | $\leq 1,0$ | $\leq 0,6$       |
| $\Delta b^*_G$    | $\leq 4,0$ | $\leq 1,5$ | $\leq 0,6$       |
| 15 $\Delta L^*_G$ | $\leq 4,0$ | $\leq 2,0$ | $\leq 1,5$       |

Como se ha explicado en este documento, oxidar la capa de reflexión IR que incluye NbZr para formar una capa que comprende NbZrO<sub>x</sub> es ventajoso porque permite conseguir inesperadamente un valor  $\Delta E^*$  incluso menor.

En ciertos modos de realización a título de ejemplo de esta invención, debido al tratamiento térmico el artículo recubierto puede tener un valor  $\Delta E^*$  del lado de vidrio de reflexión no mayor que 4,0, más preferiblemente no mayor que 3,0, más preferiblemente no mayor que 2,5, todavía más preferiblemente no mayor que 2,0, aún más preferiblemente no mayor que 1,5, incluso más preferiblemente no mayor que 1,0, y en ocasiones no mayor que 0,8.

Por objetivos de ejemplo solamente, se exponen a continuación una pluralidad de ejemplos que representan diferentes modos de realización a título de ejemplo de esta invención.

## Ejemplos

Numerosos ejemplos de artículos recubiertos que tienen una estructura de vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NbZrO<sub>x</sub> (o NbZr)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, donde el NbZrO<sub>x</sub> (o NbZr) se usa como capa de reflexión IR, se exponen en la Patente US 2004/0214013 (que se incorpora en este documento como referencia). Todos los ejemplos en la Patente US 2004/0214013, no obstante, se incorporan en este documento como referencia. Estos ejemplos no se repetirán en este documento por objetivos de simplicidad.

Los dos ejemplos a continuación se proporcionan para ilustrar la mejora inesperada en los valores de  $\Delta E^*$  que se consigue sorprendentemente cuando se usa una capa de oxinitruro de silicio de zirconio como capa de envoltura o similar por encima de una capa de reflexión IR.

Se preparó una primera muestra, que incluía un recubrimiento sobre un sustrato de vidrio, para tener un apilamiento de vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NbZrO<sub>x</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZrO<sub>x</sub>. Se preparó una segunda muestra para tener un apilamiento de vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NbZrO<sub>x</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZrSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Las tres capas inferiores de ambas muestras eran lo mismo con respecto al material y así sucesivamente, y sólo difería la capa superior. Las dos muestras se trataron térmicamente (HT) después a aproximadamente 625 grados C durante aproximadamente 10 minutos. Los valores de reflexión L\*, a\* y b\* del lado de vidrio se midieron tanto antes como después del tratamiento térmico. Sorprendentemente, la segunda muestra con la capa de ZrSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> tenía un valor de  $\Delta E^*$  de 0,6, mientras que la primera muestra sin la capa de ZrSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> tenía un valor de  $\Delta E^*$  de 1,6. Así, puede observarse que el uso de ZrSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> en lugar de ZrO<sub>x</sub> como capa superior 5 del recubrimiento provocaba inesperadamente que el valor de  $\Delta E^*$  cayera de 1,6 a 0,6. Esto es, por supuesto, altamente ventajoso porque da como resultado un artículo recubierto tratado térmicamente que se ajusta más fielmente a su equivalente no tratado térmicamente con respecto al color de reflexión del lado de vidrio.

Adicionalmente, para ambas muestras, se realizaron un ensayo de ebullición en HCl, un ensayo de ebullición en NaOH, y un ensayo de salpicadura concreto; y no hubo signos de daño.

Ciertos términos se usan frecuentemente en la técnica de recubrimiento de vidrio, particularmente cuando se definen las propiedades y las características de tratamiento del vidrio recubierto. Dichos términos se usan en este documento de acuerdo con su significado bien conocido. Por ejemplo, véase la Patente US 2004/0214013, que se incorpora en este documento como referencia. Por ejemplo, los términos "tratamiento térmico" y "tratar con calor" como se usan en este documento significan calentar el artículo a una temperatura suficiente para permitir el templado térmico, curvatura, y/o reforzamiento térmico del artículo que incluye el vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo recubierto a una temperatura de al menos aproximadamente 580 ó 600 grados C durante un periodo de tiempo suficiente para permitir el templado y/o reforzamiento térmico. En algunos ejemplos, el HT puede ser de al menos aproximadamente 4 ó 5 minutos.

Una vez dadas la descripción anterior, muchas otras características, modificaciones y mejoras resultarán evidentes para el experto en la técnica. Se considera, por lo tanto, que dichas otras características, modificaciones y mejoras son parte de esta invención, cuya alcance se determinará mediante las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

5 1. Un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio (1), el recubrimiento comprendiendo:

una primera capa dieléctrica (2);

10 una capa de reflexión infrarroja (IR) (3; 3') situada sobre el sustrato (1) por encima de al menos la primera capa dieléctrica (2); y una capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio (5)  $ZrSiO_xN_y$  situada sobre el sustrato por encima de al menos la capa de reflexión IR (3; 3') y la primera capa dieléctrica (2), en el que una proporción de nitrógeno/oxígeno y/x en el oxinitruro de silicio de zirconio (5) es de aproximadamente 1 a 25 y en el que la capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio (5) tiene un espesor en el intervalo de aproximadamente 20 a 400 Å.

15 2. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa de reflexión IR (3, 3') comprende uno o más de (a) un óxido de zirconio de niobio; (b) un nitruro de zirconio de niobio; (c) un nitruro de cromo de níquel; (d) cromo de níquel sustancialmente metálico; y (e) niobio.

20 3. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa de reflexión IR (3; 3') está en contacto directo con la primera capa dieléctrica (2), y en el que la primera capa dieléctrica está en contacto directo con el sustrato de vidrio (1).

25 4. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio (5) es la capa superior del recubrimiento.

5. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio (5) consiste esencialmente en oxinitruro de silicio de zirconio.

30 6. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto tiene una resistencia laminar ( $R_s$ ) no mayor de aproximadamente 100 ohmios/cuadrado y una transmisión visible de al menos aproximadamente el 10%.

35 7. El artículo recubierto de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una capa que comprende nitruro de silicio (4) situada sobre el sustrato (1) entre la capa de reflexión IR (3; 3') y la capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio (5).

8. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el recubrimiento comprende sólo una capa de reflexión IR (3; 3'), y la única capa de reflexión IR no incluye plata u oro.

40 9. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto tiene una transmisión visible de 8-50%.

10. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que una proporción Zr/Si en la capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio (5) es de aproximadamente 2,0 a 50,0.

45 11. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que una proporción Zr/Si en la capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio (5) es de aproximadamente 5,0 a 20,0.

50 12. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que una proporción Zr/Si en la capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio (5) es de aproximadamente 10,0 a 15,0.

55 13. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el contenido de oxígeno de la capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio (5) se proporciona en una cantidad tal que la(s) capa(s) que comprende(n) oxinitruro de silicio de zirconio a una longitud de onda de 550 nm tiene(n) un índice de refracción (n) de aproximadamente 1,6 a 2,8, y un coeficiente de extinción (k) no mayor que aproximadamente 2,3.

60 14. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el contenido de oxígeno de la capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio (5) se proporciona en una cantidad de manera que la(s) capa(s) que comprende(n) oxinitruro de silicio de zirconio a una longitud de onda de 550 nm tiene(n) un índice de refracción (n) de aproximadamente 1,8 a 2,4, y un coeficiente de extinción (k) no mayor que aproximadamente 1,8.

15. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que una proporción de nitrógeno/oxígeno en el oxinitruro de silicio de zirconio (5) es de aproximadamente 2 a 10.

65 16. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto se trata térmicamente, y en el que el artículo recubierto tiene un valor de  $\Delta E^*$  (reflexión del lado de vidrio) no mayor de 3,0 debido al tratamiento térmico.

## ES 2 316 065 T3

17. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto se trata térmicamente, y en el que el artículo recubierto tiene un valor de  $\Delta E^*$  (reflexión del lado de vidrio) no mayor de 1,5 debido al tratamiento térmico.

5 18. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto se trata térmicamente, y en el que el artículo recubierto tiene un valor de  $\Delta E^*$  (reflexión del lado de vidrio) no mayor de 0,8 debido al tratamiento térmico.

10 19. Un procedimiento de preparación del artículo recubierto, de la reivindicación 1, en el que una proporción de gas nitrógeno/oxígeno y/x en una cámara de pulverización catódica usada en la formación de la capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio es de aproximadamente 1 a 25.

20. Un procedimiento de preparación del artículo recubierto, de la reivindicación 1, en el que una proporción de gas nitrógeno/oxígeno y/x en una cámara de pulverización catódica usada en la formación de la capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio es de aproximadamente 2 a 10.

15 21. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa de reflexión IR comprende un óxido de zirconio de niobio, y comprende del 0,05 al 10% de oxígeno.

20 22. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa de reflexión IR comprende un óxido de zirconio de niobio, y en el que la capa que comprende el óxido de zirconio de niobio comprende  $(\text{Nb}+\text{Zr})_x\text{O}_y$ , donde la proporción y/x (es decir, la proporción oxígeno a Nb+Zr) es de 0,03 a 0,20.

23. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto es una ventana.

25 24. Un artículo recubierto para usar en una ventana y que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato (1), el recubrimiento comprendiendo:

una capa de reflexión infrarroja (IR) (3; 3'); y

30 una capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio (5)  $\text{ZrSiO}_x\text{N}_y$  situada sobre el sustrato (1) por encima de al menos la capa de reflexión IR (3; 3') en el que una proporción de nitrógeno/oxígeno y/x en el oxinitruro de silicio de zirconio (5) es de aproximadamente 1 a 25 y en el que la capa que comprende oxinitruro de silicio de zirconio (5) tiene un espesor en el intervalo de aproximadamente 20 a 400 Å.

35 25. El artículo recubierto de la reivindicación 24, en el que la capa de reflexión IR (3, 3') comprende uno o más de: (a) un óxido de zirconio de niobio; (b) un nitruro de zirconio de niobio; (c) un nitruro de cromo de níquel; (d) cromo de níquel sustancialmente metálico; y (e) niobio.

40

45

50

55

60

65

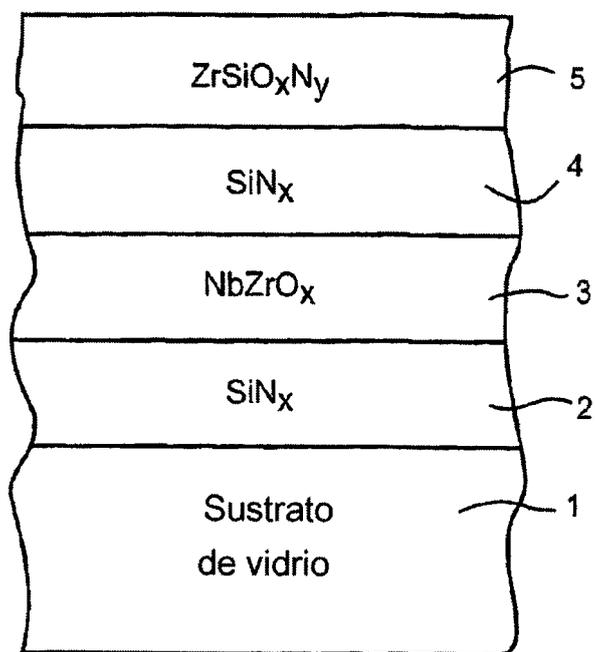


Fig. 1

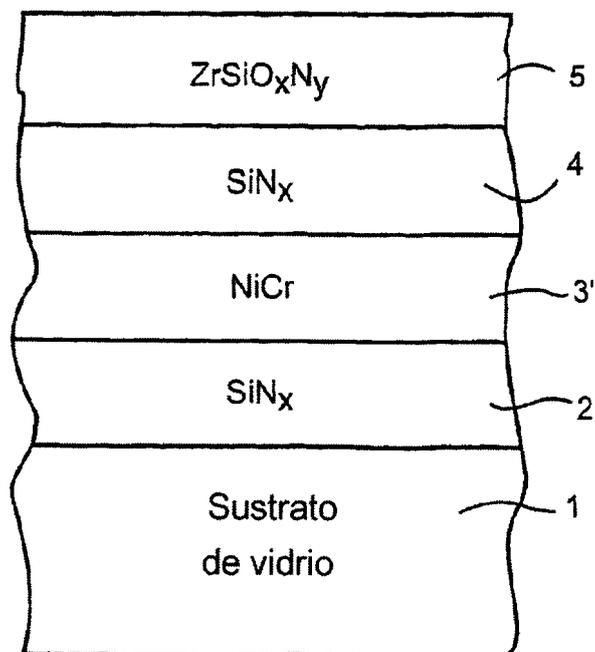


Fig. 2

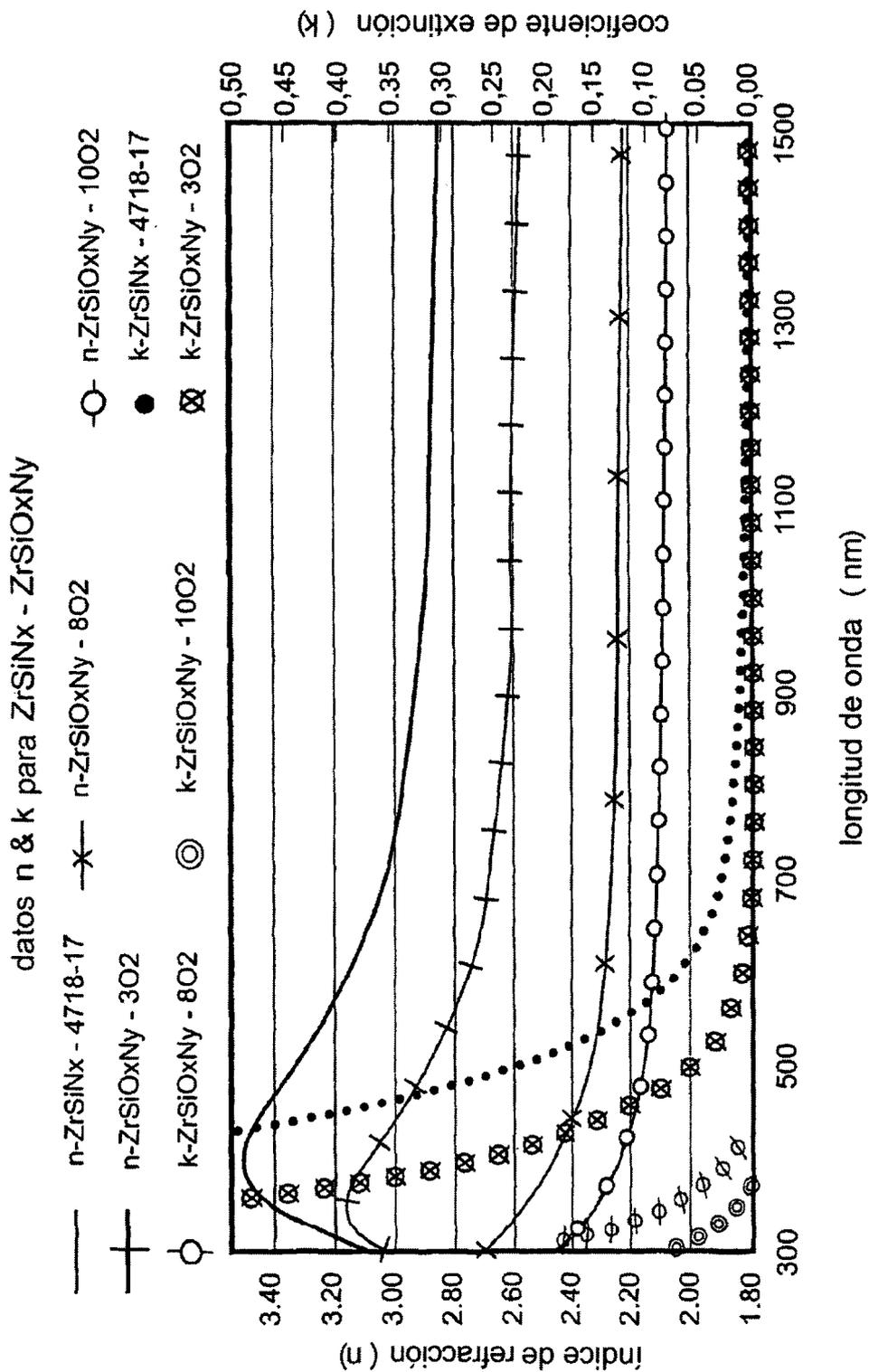


Fig. 3