



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 534**

51 Int. Cl.:
C23C 14/08 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
C04B 35/45 (2006.01)
C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06717827 .7**
96 Fecha de presentación : **10.01.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1851354**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.11.2007**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un recubrimiento de baja E utilizando una diana de cerámica que incluye cinc, y diana utilizada en el mismo.**

30 Prioridad: **19.01.2005 US 37452**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.08.2011

73 Titular/es: **GUARDIAN INDUSTRIES Corp.**
2300 Harmon Road
Auburn Hills, Michigan 48326-1714, US

72 Inventor/es: **Lu, Yiwei y**
Seder, Thomas, A.

74 Agente: **Fàbrega Sabaté, Xavier**

ES 2 363 534 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

Procedimiento de fabricación de un recubrimiento de baja e utilizando una diana de cerámica que incluye cinc, y diana utilizada en el mismo

5

Determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención se refieren a un procedimiento para fabricar un artículo recubierto que incluye un recubrimiento de baja E (de baja emisividad) soportado por un sustrato de vidrio. En determinadas formas de realización de ejemplo, se proporciona por lo menos una capa que comprende óxido de cinc adyacente a y en contacto con una capa que refleja los infrarrojos (IR). Una diana de cerámica que incluye cinc se utiliza en la deposición por pulverización catódica de la capa que comprende óxido de cinc. En determinadas formas de realización de ejemplo, la diana de cerámica que incluye cinc puede ser subestequiométrica y/o dopada con un no metal como el flúor (F).

10

ANTECEDENTES Y RESUMEN DE LA INVENCION

15

Artículos recubiertos que incluyen recubrimientos de baja E son conocidos en la técnica. Por ejemplo, véanse U.S. 2004/0180214, 2004/0005467, 2003/0150711 y 2004/0121165. Los recubrimientos de baja E incluyen por lo general una o más capas que reflejan los IR de un material como la plata o similares. Es conocido depositar por pulverización catódica una capa de plata que refleja los IR sobre y en contacto con una capa de contacto de óxido de cinc (p. ej., véanse 2003/0150711 y 2004/0121165).

20

Las capas que reflejan los IR como las capas de plata son depositadas por lo general por pulverización catódica a partir de una diana de plata en una atmósfera de gas argón (Ar). Esta atmósfera de argón se utiliza para depositar una capa que refleja los IR de manera que se reduzca cualquier posible oxidación de la misma. La oxidación de la capa de plata que refleja los IR se ve a menudo como no deseable en que a veces puede conducir a fallos y/o cambios no deseables de las características de la capa que refleja los IR. En un esfuerzo por reducir la oxidación de las capas de plata que reflejan los IR, a menudo se depositan capas de contacto metálicas como NiCr, Ti o similares inmediatamente sobre las capas de plata que reflejan los IR; esto puede ayudar a reducir la oxidación de la capa de plata cuando se deposita por pulverización catódica una nueva capa de óxido metálico adicional sobre la capa de contacto metálica de NiCr, Ti o similares. Sin embargo, el uso de capas de contacto metálicas no es siempre deseable, en que tienden a conducir a una disminución de la transmisión del artículo recubierto y/o a cambios significativos en la apariencia tras un tratamiento térmico como el templado térmico.

25

30

También es conocido en la técnica el uso de óxido de cinc como una capa de contacto justo adyacente a la plata. La forma tradicional de deposición por pulverización catódica de óxido de cinc en la fabricación de artículos recubiertos es pulverizar catódicamente una diana metálica (o aleación metálica) basada en Zn en una atmósfera saturada con gas oxígeno. Sin embargo, las grandes cantidades de gas oxígeno utilizadas en la pulverización catódica tradicional de dianas metálicas que incluyen Zn pueden tener un impacto negativo en la plata que está adyacente al óxido de cinc. En concreto, debido a la utilización de grandes cantidades de gas oxígeno en la pulverización catódica de cinc adyacente a la plata, el gas oxígeno puede tender a tener fugas de la cámara de pulverización catódica de cinc al compartimiento o cámara de pulverización catódica de plata adyacente lo que conduce a una oxidación no deseable de la capa de plata que refleja los IR. Otro posible problema es que una superficie de la capa de plata puede estar expuesta a gas oxígeno ya que el recubrimiento entra y comienza a pasar por la cámara de pulverización catódica de cinc. La existencia de oxígeno tiende a degradar las capas de plata que reflejan los IR formando AgO que tiene una alta absorción en el espectro visible y una baja reflectancia en el espectro IR. Este fenómeno no deseable es especialmente perjudicial para los recubrimientos de baja E con una capa de plata delgada como de un espesor inferior a 150 Å.

35

40

45

Para abordar el problema anteriormente mencionado, es conocido el uso de una diana de cerámica (o cátodo de cerámica) para depositar por pulverización catódica una capa de contacto de óxido de cinc por encima de y en contacto con una capa de plata que refleja los IR. Por ejemplo, puede doparse una diana de ZnO (que es una diana de cerámica) con un material como Al, y pulverizarse catódicamente para formar una capa basada en óxido de cinc de este tipo en una capa que refleja los IR. El Al se proporciona en la diana para hacer la diana suficientemente conductora para una pulverización catódica eficiente. Las dianas de cerámica de ZnO son deseables en que para formar una capa de óxido de cinc que una estequiometría concreta, se necesita menos gas oxígeno en la atmósfera de pulverización catódica alrededor de la diana de cerámica porque el oxígeno ya está presente en la propia diana, lo que reduce la probabilidad de que la capa de plata que refleja los IR adyacente sea dañada por el gas oxígeno utilizado en la pulverización catódica de una capa de contacto de óxido de cinc. Sin embargo, a veces no es deseable dopar las dianas de cerámica con un metal como el Al, puesto que el Al tiende a terminar en la capa depositada en cantidades significativas que pueden no desearse en determinadas situaciones. Lamentablemente, si una diana de ZnO estequiométrica (es decir, ZnO_x, donde x = 1) no se dopa de esta manera, su conductividad es menor de la necesaria para una pulverización catódica eficiente.

50

55

60

En vista de lo anterior, se pondrá de manifiesto que existe una necesidad en la técnica de una técnica mejorada para la formación de capas que incluyan óxido de cinc, especialmente las adyacentes a y en contacto con las capas que reflejan los IR como la plata. La invención proporciona un procedimiento según la reivindicación 1, y una diana de pulverización catódica según la reivindicación 16.

Se ha descubierto que el uso de una diana de cerámica de óxido de cinc subestequiométrica resulta ventajoso en este sentido. Según determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, se utiliza una diana de cerámica subestequiométrica que comprende ZnO_x (p. ej., donde $0,25 \leq x \leq 0,99$, más preferentemente $0,50 \leq x \leq 0,97$, y aún más preferentemente $0,70 \leq x \leq 0,96$) en la deposición por pulverización catódica de una capa de contacto que incluye óxido de cinc que se sitúa, o se situará, adyacente a y en contacto con una capa de plata que refleja los IR o similares (subestequiométrica significa que "x" es menor que 1,0 en el caso del ZnO_x).

Según determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, la naturaleza subestequiométrica de la diana de cerámica que incluye ZnO_x hace que la diana de cerámica sea más conductora, lo que reduce o elimina la necesidad de dopante(s) metálico(s) en la diana. En concreto, sin dopaje metálico, una diana de cerámica que incluye ZnO_x subestequiométrica es capaz de producir mejores rendimientos de pulverización catódica y mayores velocidades de pulverización catódica en comparación con una diana de cerámica de ZnO estequiométrica. Esto resulta muy ventajoso como entenderán los expertos en la materia. En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, no se necesitan dopantes para una diana de cerámica que incluye ZnO_x subestequiométrica.

En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, una diana de cerámica que incluye ZnO_x subestequiométrica puede doparse con un no metal como F y/o B. F y/o B cuando se utilizan como dopantes aumentan la conductividad eléctrica de la diana, que puede ser necesario en determinadas situaciones donde x es cercano a 1,0 incluso mientras la diana sigue siendo ligeramente subestequiométrica. En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, la diana puede doparse para que incluya desde aproximadamente un 0,5 hasta un 5,0% de F y/o B, más preferentemente desde aproximadamente un 0,5 hasta un 3% de F y/o B (% atómico). En determinadas formas de realización alternativas de esta invención, una diana de cerámica de ZnO estequiométrica puede doparse con desde aproximadamente un 0,5 hasta un 5,0% de F y/o B, más preferentemente desde aproximadamente un 0,5 hasta un 3% de F y/o B.

Tales dianas de cerámica de pulverización catódica de subóxido de cinc pueden utilizarse para depositar por pulverización catódica capas de ZnO en entornos escasos de oxígeno (es decir, se necesita una baja cantidad de gas oxígeno en el compartimento o cámara de pulverización catódica donde se encuentra(n) la(s) diana(s)) utilizando pulverización catódica por CA o CC. En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, no más de aproximadamente el 40%, más preferentemente no más de aproximadamente el 30%, y lo más preferentemente no más de aproximadamente el 20% del gas total en la cámara de pulverización catódica que incluye la diana de cerámica es oxígeno; el resto del gas en la cámara de pulverización catódica puede ser argón o similares. Debido al bajo porcentaje de gas O_2 , puede reducirse y/o evitarse la degradación de las propiedades de la plata cuando el óxido de cinc se forma adyacente a y en contacto con una capa basada en plata.

En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el procedimiento: depositar una capa que refleja los infrarrojos (IR) sobre el sustrato; pulverizar catódicamente una diana de cerámica que comprende óxido de cinc para formar una primera capa que comprende óxido de cinc sobre el sustrato, donde la capa que comprende óxido de cinc está directamente en contacto con la capa que refleja los IR y se sitúa por encima o por debajo de la capa que refleja los IR; y en la que el óxido de cinc de la diana de cerámica es subestequiométrico.

En otras formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el procedimiento: depositar una capa que refleja los infrarrojos (IR) sobre el sustrato; pulverizar catódicamente una diana que comprende óxido de cinc para formar una primera capa que comprende óxido de cinc sobre el sustrato, donde la capa que comprende óxido de cinc está directamente en contacto con la capa que refleja los IR y se sitúa por encima o por debajo de la capa que refleja los IR; y en el que el óxido de cinc de la diana se dopa con desde aproximadamente un 0,5 hasta un 5,0% de flúor. En tales formas de realización que incluyen flúor, la diana de cerámica puede ser subestequiométrica o no.

Según otra forma de realización de ejemplo más de esta invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el procedimiento: depositar una capa que refleja los infrarrojos (IR) sobre el sustrato; pulverizar catódicamente una diana que comprende cinc para formar una primera capa que comprende óxido de cinc sobre el sustrato, donde la capa que comprende óxido de cinc está directamente en contacto con la capa que refleja los IR y se sitúa por encima o por debajo de la capa que refleja los IR; y en el que la diana que comprende cinc se dopa con boro. En

tales formas de realización que incluyen boro, la diana puede ser estequiométrica o no, y la diana puede ser de cerámica o no.

5 En otra forma de realización de ejemplo más de esta invención, se proporciona una diana de pulverización catódica que comprende un material a ser pulverizado catódicamente a partir de la diana, comprendiendo el material uno o más de: (a) óxido de cinc subestequiométrico; (b) subóxido de cinc, dopado con boro; y (c) subóxido de cinc dopado con desde aproximadamente un 0,5 hasta un 5,0% de flúor.

10 En otra forma de realización de ejemplo más de esta invención, se proporciona un artículo recubierto que comprende un recubrimiento multicapa soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento: por lo menos una capa que refleja los IR que comprende plata; una capa que comprende óxido de cinc situada por encima o por debajo de la capa que refleja los IR, en la que la capa que comprende óxido de cinc está directamente en contacto con la capa que refleja los IR; y en el que la capa que comprende óxido de cinc se dopa con uno o más de: 15 (a) desde aproximadamente un 0,5 hasta un 5,0% de flúor, (b) desde aproximadamente un 0,5 hasta un 10,0% de boro. Otra capa similar que comprende óxido de cinc dopada con F y/o B puede situarse al otro lado de la capa que refleja los IR, y/o adyacente a y en contacto con otra capa que refleja los IR.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

20 La FIGURA 1 es un diagrama esquemático que ilustra una diana de cerámica que incluye óxido de cinc que se está utilizando en la deposición por pulverización catódica de una capa que incluye óxido de cinc según una forma de realización de ejemplo de esta invención.

25 La FIGURA 2 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de ejemplo según una forma de realización de ejemplo de esta invención.

30 La FIGURA 3 es un diagrama esquemático que ilustra una diana de cerámica que incluye óxido de cinc que se está utilizando en la deposición por pulverización catódica de una capa que incluye óxido de cinc según una forma de realización de ejemplo de esta invención, donde la diana se dopa con boro (esta diana puede ser de cerámica o no).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE FORMAS DE REALIZACIÓN DE EJEMPLO DE LA INVENCION

35 En relación a continuación más concretamente a los dibujos adjuntos en los que números de referencia iguales indican partes iguales a lo largo de las varias vistas.

40 Los artículos recubiertos en este documento pueden utilizarse en aplicaciones como ventanas monolíticas, unidades de ventana IG, ventanas de vehículo, y/o cualquier otra aplicación adecuada que incluya sustratos únicos o múltiples como sustratos de vidrio. Los artículos recubiertos según diferentes formas de realización de esta invención pueden tratarse térmicamente o no (p. ej., templarse térmicamente). Los artículos recubiertos según determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención pueden incluir recubrimientos de baja E de plata simple (baja emisividad), o de manera alternativa recubrimientos de baja E de plata doble o plata triple.

45 Las capas que reflejan los infrarrojos (IR) que incluyen plata se utilizan comúnmente en recubrimientos de baja E. Según determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, una(s) capa(s) de contacto que comprende(n) ZnO se sitúa(n) justo por encima y/o por debajo de una capa que refleja los IR que incluye plata para que esté en contacto con la capa que refleja los IR. El ZnO puede doparse con un no metal como F y/o B en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención. Determinadas capas basadas en óxido de cinc tienen por lo general una distancia de red cristalina similar a la plata de orientación (111). Debido a esta similitud en la distancia de red cristalina, una capa de contacto basada en óxido de cinc por encima (como capa protectora) y/o 50 por debajo (como una capa de semilla) de una capa que refleja los IR basada en plata resulta ventajoso en que ayuda a la formación de la cristalinidad de la plata deseada. Esto mejora la densidad de empaquetado de la plata que resulta en una baja absorción en el espectro visible y una alta reflexión en el espectro IR que son características deseables en muchos recubrimientos de baja E.

55 La Fig. 1 es un diagrama esquemático que ilustra una capa que incluye óxido de cinc (7, 11, 15 ó 21, véanse capas posibles en la Fig. 2) siendo depositada por pulverización catódica utilizando una diana de cerámica que incluye óxido de cinc 2. El sustrato de vidrio 1 avanza (p. ej., a través de un transportador) en dirección D bajo la diana de cerámica 2, y el material (p. ej., ZnO) pulverizado catódicamente a partir de la diana 2 y cae o de lo contrario es dirigido hacia el sustrato 1 para formar la capa que incluye óxido de cinc sobre el mismo como se muestra en la Fig. 60 1. La capa que incluye óxido de cinc puede formarse para que esté en contacto con el sustrato 1, o de manera alternativa puede formarse sobre el sustrato 1 con otra(s) capa(s) entre el sustrato 1 y la capa que incluye óxido de cinc como se muestra en la Fig. 1. Aunque la Fig. 1 ilustra el uso de una diana 2 que comprende óxido de cinc dopado con flúor para formar una capa de óxido de cinc (una o más de 7, 11, 15 y 21), la forma de realización de la

Fig. 3 ilustra que la diana 2 puede doparse con boro en lugar de flúor en determinadas formas de realización de esta invención.

Se ha descubierto que el uso de una diana de cerámica de óxido de cinc subestequiométrica 2 resulta ventajoso. Según determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, por lo menos una diana de cerámica subestequiométrica 2 que comprende ZnO_x (p. ej., donde $0,25 \leq x \leq 0,99$, más preferentemente $0,50 \leq x \leq 0,97$, y aún más preferentemente $0,70 \leq x \leq 0,96$) se utiliza en la deposición por pulverización catódica de una(s) capa(s) de contacto que incluye(n) óxido de cinc (7, 11, 15 ó 21) que va(n) a estar en contacto con una capa de plata que refleja los IR, oro, o similares (subestequiométrica significa que "x" es inferior a 1,0 en el caso del ZnO_x). Según determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, la naturaleza subestequiométrica de la diana de cerámica que incluye ZnO_x 2 hace que la diana de cerámica 2 sea más conductora, lo que reduce o eliminan la necesidad de dopante(s) metálicos(s) en la diana 2. En concreto, sin dopaje metálico, una diana de cerámica que incluye ZnO_x subestequiométrica 2 es capaz de lograr unos rendimientos de pulverización catódica mejorados y unas velocidades de pulverización catódica mayores en comparación con una diana de cerámica de ZnO estequiométrica. Esto resulta muy ventajoso como entenderán los expertos en la materia. En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, no se necesitan dopantes para la diana de cerámica que incluye ZnO estequiométrica 2.

Sin embargo, en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, un diana de cerámica que incluye ZnO subestequiométrica 2 se dopa con un no metal como F y/o B. F y/o B cuando se utilizan como dopantes aumentan la conductividad eléctrica de la diana 2, que puede ser necesario en determinadas situaciones donde x es cercano a 1,0 incluso aunque la diana siga siendo ligeramente subestequiométrica. En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, la diana 2 puede doparse para que incluya desde aproximadamente un 0,5 hasta un 5,0% de F y/o B, más preferentemente desde aproximadamente un 0,5 hasta un 3% F y/o B (% atómico). En determinadas formas de realización alternativas de esta invención, un diana de cerámica de ZnO estequiométrica 2 puede doparse con desde aproximadamente un 0,5 hasta un 5,0% de F y/o B, más preferentemente desde aproximadamente un 0,5 hasta un 3% de F y/o B. En determinadas formas de realización de ejemplo, la diana 2 puede doparse con desde aproximadamente un 0,5 hasta un 10,0% de boro. El aumento de la conductividad causado por el dopaje de la diana 2 con F y/o B también puede conducir a un aumento de la reflexión de los IR de la capa resultante en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención. Si no se proporciona suficiente F y/o B, la diana puede sufrir con respecto a la conductividad en determinadas situaciones, y si se proporciona demasiado F y/o B en la diana el crecimiento de la película y la funcionalidad se volverían no deseable puesto que demasiado F y/o B terminaría en que la película depositada por pulverización catódica y la plata adyacente tendrían unas propiedades no deseables. Hay que reseñar que las cantidades de flúor y/o boro en el material de pulverización catódica de la diana tienden a terminar también en la capa que incluye óxido de cinc resultante en el sustrato en cantidades iguales. La conductividad de la diana o cátodo surge principalmente de los dopantes (p. ej., B y/o F), y/o la ausencia de oxígeno. Sin embargo, si la concentración de dopante es demasiado alta, los excesivos dopantes en la película pueden actuar como defectos y reducir la conductividad. Así que, se desea una concentración de dopante optimizada en la diana en determinadas situaciones no limitativas de ejemplo.

Tal(es) diana(s) de cerámica de pulverización catódica con óxido/subóxido de cinc 2 puede(n) utilizarse para depositar por pulverización catódica las capas de ZnO (7, 11, 15 y/o 21) en entornos escasos de oxígeno (es decir, se necesita una baja cantidad de gas oxígeno en el compartimento o la cámara de pulverización catódica donde se encuentra(n) la(s) diana(s)) utilizando la pulverización catódica CA o CC. En la forma de realización de la Fig. 1, se introducen gas oxígeno y argón en la cámara de pulverización catódica C que aloja la diana 2 a través de unas fuentes de gas respectivas 4 y 4'. En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, no más de aproximadamente un 40%, más preferentemente no más de aproximadamente un 30%, y lo más preferentemente no más de aproximadamente un 20% del gas total (p. ej., argón más oxígeno) en la cámara de pulverización catódica C que incluye la diana de cerámica 2 es oxígeno. Además del gas oxígeno en la cámara C, el resto del gas en la cámara de pulverización catódica puede ser un gas inerte como argón o similares. Debido al bajo porcentaje de gas O_2 , puede reducirse y/o evitarse la degradación de las propiedades de la plata en la(s) capa(s) que refleja(n) los IR cuando el óxido de cinc se forma adyacente a y en contacto con una capa que refleja los IR basada en plata.

En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, la diana de ZnO_x :(A) (donde A es un dopante no metálico opcional como F y/o B) 2 puede ser fabricada por sinterización, prensado isostático en caliente, o rociado térmico utilizando ZnO , Zn o un polvo mixto de ambos. Una diana de este tipo puede estar constituida por ZnO_x , opcionalmente con la adición de B o F como dopante. La conductividad de la diana de cerámica 2 es controlada por (i) la densidad de la diana, (ii) la cantidad de dopante (A), y (iii) la cantidad de oxidación del cinc (es decir, el valor x en ZnO_x). La relación ZnO /polvo de Zn, el tiempo de permanencia, y/o la cantidad de agente(s) de oxidación y/o reducción utilizado(s) durante la fabricación de la diana 2 determinan el valor x. Como ejemplo, puede fabricarse de tal modo una diana de cerámica 2 con una resistividad inferior a $20 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ adecuada para la pulverización catódica por magnetrón. Puede utilizarse una diana de cerámica de este tipo (estequiométrica dopada con F y/o B, o subestequiométrica dopada opcionalmente con F y/o B) para la deposición por pulverización catódica de películas conductoras transparentes o dieléctricas que incluyen óxido de cinc en entornos escasos de oxígeno en

la fabricación de recubrimientos de baja E o similares. Como se analiza en este documento, la capacidad de depositar películas delgadas que incluyen óxido de cinc en entornos escasos de oxígeno es deseable en los recubrimientos de baja E basados en plata que tienen óxido de cinc adyacente a y en contacto con la(s) capa(s) de plata.

La Fig. 2 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto según una forma de realización no limitativa de ejemplo de esta invención. El recubrimiento de la Fig. 2 se proporciona únicamente a efectos de ejemplo y no pretende ser limitativo. Las dianas de cerámica analizadas en este documento pueden utilizarse en el contexto de otros recubrimientos no ilustrados según diferentes formas de realización de esta invención.

En relación a la Fig. 2, el artículo recubierto de ejemplo incluye un sustrato 1 (p. ej., un sustrato de vidrio transparente, verde, bronce, o azul verdoso de aproximadamente 1,0 a 10,0 mm de espesor, más preferentemente de aproximadamente 1,0 mm a 7,0 mm de espesor) y un recubrimiento (o sistema de capas) 30 proporcionado en el sustrato 1 directa o indirectamente. El recubrimiento (o sistema de capas) 30 incluye: capa de óxido de titanio dieléctrica 3 que puede ser TiO_x (p. ej., donde x es de 1,5 a 2,0), primera capa de contacto inferior 7 (que está en contacto con la capa que refleja los IR 9), primera capa conductora y preferentemente metálica que refleja los infrarrojos (IR) 9, primera capa de contacto superior 11 (que está en contacto con la capa 9), capa dieléctrica 13 (que puede depositarse en una o múltiples etapas en diferentes formas de realización de esta invención), segunda capa de contacto inferior 15 (que está en contacto con la capa que refleja los IR 19), segunda capa conductora y preferentemente metálica que refleja los IR 19, segunda capa de contacto superior 21 (que está en contacto con la capa 19), capa dieléctrica 23, y finalmente capa protectora dieléctrica 25. Cada una de las capas de "contacto" 7, 11, 15 y 21 está en contacto con por lo menos una capa que refleja los IR (p. ej., capa basada en Ag, Au o similares). Las capas anteriormente mencionadas 3-25 constituyen el recubrimiento de baja E de ejemplo que se proporciona en un sustrato de vidrio o plástico 1.

En los casos monolíticos, el artículo recubierto incluye sólo un sustrato de vidrio 1 como se ilustra en la Fig. 2. Sin embargo, los artículos recubiertos monolíticos en este documento pueden utilizarse en dispositivos como las unidades de ventana IG, o similares. Al igual que para las unidades de ventana IG, una unidad de ventana IG puede incluir dos o más sustratos de vidrio o plástico separados. Una unidad de ventana IG de ejemplo se ilustra y describe, por ejemplo, en la patente U.S. n° 6.632.491, cuya divulgación se incorpora de esta manera en la presente por referencia. Una unidad de ventana IG de ejemplo puede incluir, por ejemplo, el sustrato de vidrio recubierto 1 mostrado en la Fig. 2 acoplado a otro sustrato de vidrio (no mostrado) 2 a través de un(os) separador(es), sellante(s) o similares definiéndose un espacio entre ellos. Este espacio entre los sustratos en las formas de realización de la unidad IG puede rellenarse con un gas como el argón (Ar) en determinados casos. El espacio puede estar a una presión inferior a la atmosférica o no en diferentes formas de realización de esta invención.

La capa dieléctrica 3 puede ser de o incluir óxido de titanio en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención. Esta capa se proporciona con fines antirreflectantes, y preferentemente tiene un índice de refracción (n) desde aproximadamente 2,0 hasta 2,6, más preferentemente desde aproximadamente 2,2 hasta 2,5. La capa 3 puede proporcionarse en contacto directo con el sustrato de vidrio 1 en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, o de manera alternativa puede(n) proporcionarse otra(s) capa(s) entre el sustrato 1 y la capa 3 en determinados casos.

Las capas que reflejan los infrarrojos (IR) 9 y 19 preferentemente son sustancial o totalmente metálicas y/o conductoras, y pueden comprender o consistir esencialmente en plata (Ag), oro, o cualquier otro material que refleja los IR adecuado. Las capas que reflejan los IR 9 y 19 ayudan a permitir que el recubrimiento tenga unas características de control solar buenas y/o de baja E. Las capas que reflejan los IR 9 y/o 19 pueden, sin embargo, oxidarse ligeramente en determinadas formas de realización de esta invención.

Una, dos, tres o cuatro de las capas de contacto 7, 11, 15 y 21 pueden consistir esencialmente en o comprender óxido de cinc (p. ej., ZnO_x donde x es aproximadamente 1) según determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención. El óxido de cinc de la(s) capa(s) 7, 11, 15 y/o 21 puede contener también otros materiales como F y/o B para fines de mejora de la conductividad como se explica en la presente. En determinadas formas de realización de ejemplo, una o más de las capas 7, 11, 15 y 21 se dopan con desde aproximadamente un 0,05% hasta un 10% de F y/o B, más preferentemente desde aproximadamente un 0,5 hasta un 5,0% de F y/o B, y lo más preferentemente desde aproximadamente un 0,5 hasta un 3% de F y/o B (% atómico). Una, dos, tres o cuatro de las capas de contacto 7, 11, 15 y 21 pueden depositarse por pulverización catódica utilizando por lo menos una diana de cerámica que incluye óxido de cinc 2 como se ha analizado anteriormente.

La capa dieléctrica 13 puede ser de o incluir óxido de estaño en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención. Sin embargo, como con las demás capas en este documento, pueden utilizarse otros materiales en diferentes casos. La capa dieléctrica opcional 23 puede ser de o incluir óxido de estaño en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención. La capa dieléctrica 25, que puede ser un recubrimiento superior que incluya una o más capas en determinados casos de ejemplo, puede ser de o incluir nitruro de silicio (p. ej., Si_3N_4) o

cualquier otro material adecuado en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención. Opcionalmente, se pueden proporcionar otras capas por encima de la capa 25. Por ejemplo, una capa de recubrimiento superior de o que incluye óxido de circonio (no mostrada) puede formarse directamente sobre la capa de nitruro de silicio 25 en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención. La capa de nitruro de silicio 25 puede doparse con Al o similares en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención.

También puede(n) proporcionarse otra(s) capa(s) por debajo o por encima del recubrimiento ilustrado. De esta manera, aunque el sistema de capas o recubrimiento está "sobre" o es "soportado por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), puede(n) proporcionarse otra(s) capa(s) entre ellas. De esta manera, por ejemplo, el recubrimiento de la Fig. 2 puede considerarse "sobre" y "soportado por" el sustrato 1 aunque se proporcione(n) otra(s) capa(s) entre la capa 3 y el sustrato 1. Además, pueden eliminarse determinadas capas del recubrimiento ilustrado en determinadas formas de realización, mientras que pueden añadirse otras entre las diversas capas o la(s) diversa(s) capa(s) pueden dividirse con otra(s) capa(s) añadidas entre las secciones divididas en otras formas de realización de esta invención sin apartarse del espíritu global de determinadas formas de realización de esta invención. De esta manera, el uso de la palabra "sobre" en este documento no se limita a estar en contacto directo con.

Mientras pueden utilizarse diversos espesores y materiales en las capas en las diferentes formas de realización de esta invención, espesores y materiales de ejemplo para las respectivas capas en el sustrato de vidrio 1 en la forma de realización de la Fig. 2 son como sigue, del sustrato de vidrio hacia fuera (los espesores de plata son aproximaciones basadas en datos de deposición):

Materiales/espesores de ejemplo; Forma de realización de Fig. 1

Capa	Intervalo Preferente (Å)	Más Preferente (Å)	Ejemplo (Å)
Vidrio (1-10 mm de espesor)			
TiO _x (capa 3)	10-450 Å	50-250 Å	90 Å
ZnO _x (capa 7)	10-300 Å	40-150 Å	90 Å
Ag (capa 9)	50-250 Å	60-120 Å	95 Å
ZnO _x (capa 11)	10-300 Å	40-150 Å	90 Å
SnO ₂ (capa 13)	0-1,000 Å	350-850 Å	580 Å
ZnO _x (capa 15)	10-300 Å	40-150 Å	90 Å
Ag (capa 19)	80-250 Å	120-240 Å	125 Å
ZnO _x (capa 21)	10-300 Å	40-150 Å	90 Å
SnO ₂ (capa 23)	0-750 Å	100-300 Å	90 Å
Si ₃ N ₄ (capa 25)	0-750 Å	100-320 Å	180 Å

Los artículos recubiertos que incluyen recubrimientos de baja E soportados por sustratos de vidrio según determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención tienen una transmisión visible de por lo menos un 40%, más preferentemente por lo menos un 60%, y algunas veces por lo menos un 70% según determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención. Además, los recubrimientos de baja E según determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención pueden tener una resistencia laminar (R_s) no superior a aproximadamente 6 ohmios/cuadrado, más preferentemente no superior a 5 ohmios/cuadrado, y lo más preferentemente no superior a aproximadamente 4 ohmios/cuadrado según determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto que incluye un recubrimiento de baja E soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el procedimiento:
- 10 depositar una capa que refleja los infrarrojos (IR) sobre el sustrato;
pulverizar catódicamente una diana de cerámica que comprende óxido de cinc para formar una primera capa que comprende óxido de cinc sobre el sustrato, donde la capa que comprende óxido de cinc está directamente en contacto con la capa que refleja los IR y se sitúa por encima o por debajo de la capa que refleja los IR en el recubrimiento de baja E; y en el que el óxido de cinc de la diana de cerámica es subestequiométrico.
- 15
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de cinc de la diana de cerámica se **caracteriza por** ZnO_x , donde $0,25 \leq x \leq 0,99$.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de cinc de la diana de cerámica se **caracteriza por** ZnO_x , donde $0,50 \leq x \leq 0,97$.
- 20
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de cinc de la diana de cerámica se **caracteriza por** ZnO_x , donde $0,70 \leq x \leq 0,96$.
- 25
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la primera capa que comprende óxido de cinc se sitúa por encima de la capa que refleja los IR, y en el que una segunda capa que comprende óxido de cinc se deposita por pulverización catódica para que se sitúe por debajo de y directamente en contacto con la capa que refleja los IR, en el que la segunda capa que comprende óxido de cinc se forma por pulverización catódica de una diana de cerámica que comprende óxido de cinc que es subestequiométrico.
- 30
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la capa que refleja los IR comprende plata.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la diana de cerámica que comprende óxido de cinc se dopa con desde aproximadamente un 0,5 hasta un 5,0% en átomos de flúor y/o boro.
- 35
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la diana de cerámica que comprende óxido de cinc se dopa con desde aproximadamente un 0,5 hasta un 3% en átomos de flúor y/o boro.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la diana de cerámica que comprende óxido de cinc se dopa con desde aproximadamente un 0,5 hasta un 5,0% en átomos de flúor.
- 40
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la diana de cerámica que comprende óxido de cinc se dopa con desde aproximadamente un 0,5 hasta un 10,0% en átomos de boro.
- 45
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto tiene una resistencia laminar (R_s) no superior a aproximadamente 6 ohmios/cuadrado, y una transmisión visible de por lo menos aproximadamente un 40%
- 50
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de cinc de la diana se dopa con un no metal.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el artículo recubierto tiene una resistencia laminar (R_s) no superior a aproximadamente 6 ohmios/cuadrado, y una transmisión visible de por lo menos aproximadamente un 40%.
- 55
14. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la diana que comprende cinc se dopa con boro.
15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que la diana que comprende cinc se dopa con desde aproximadamente un 0,5 hasta un 10,0% en átomos de boro.
- 60
16. Una diana de pulverización catódica, para su uso en el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-15, que comprende:
un material a ser pulverizado catódicamente a partir de la diana, comprendiendo el material óxido de cinc subestequiométrico **caracterizado porque** el óxido de cinc dopado con un no metal.
- 65
17. La diana de pulverización catódica de la reivindicación 16, dopada con boro o con desde aproximadamente un 0,5 hasta un 5,0% en átomos de flúor.

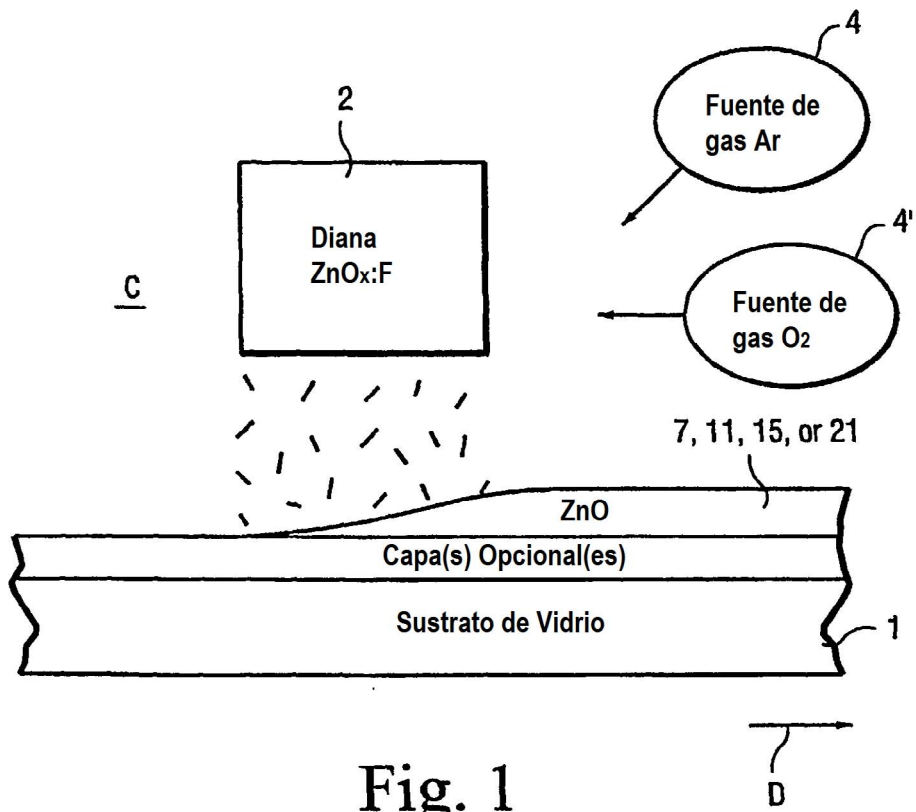


Fig. 1

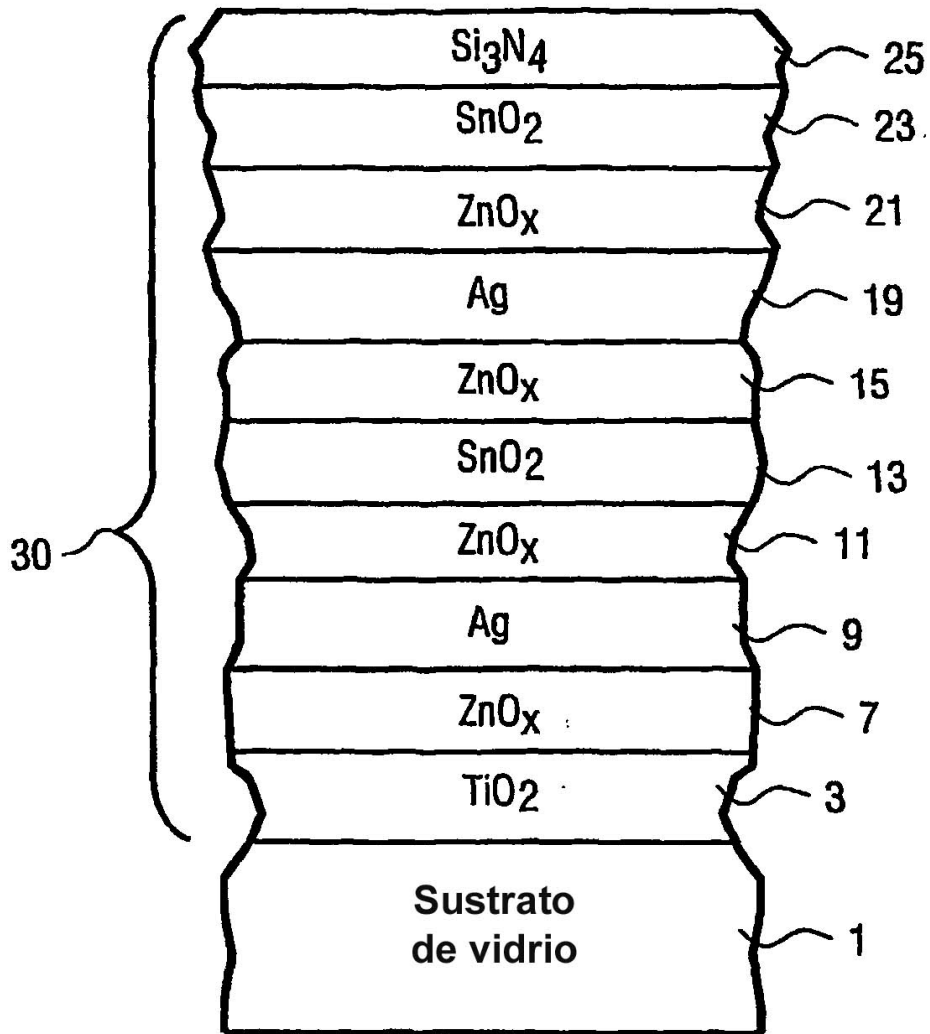


Fig. 2

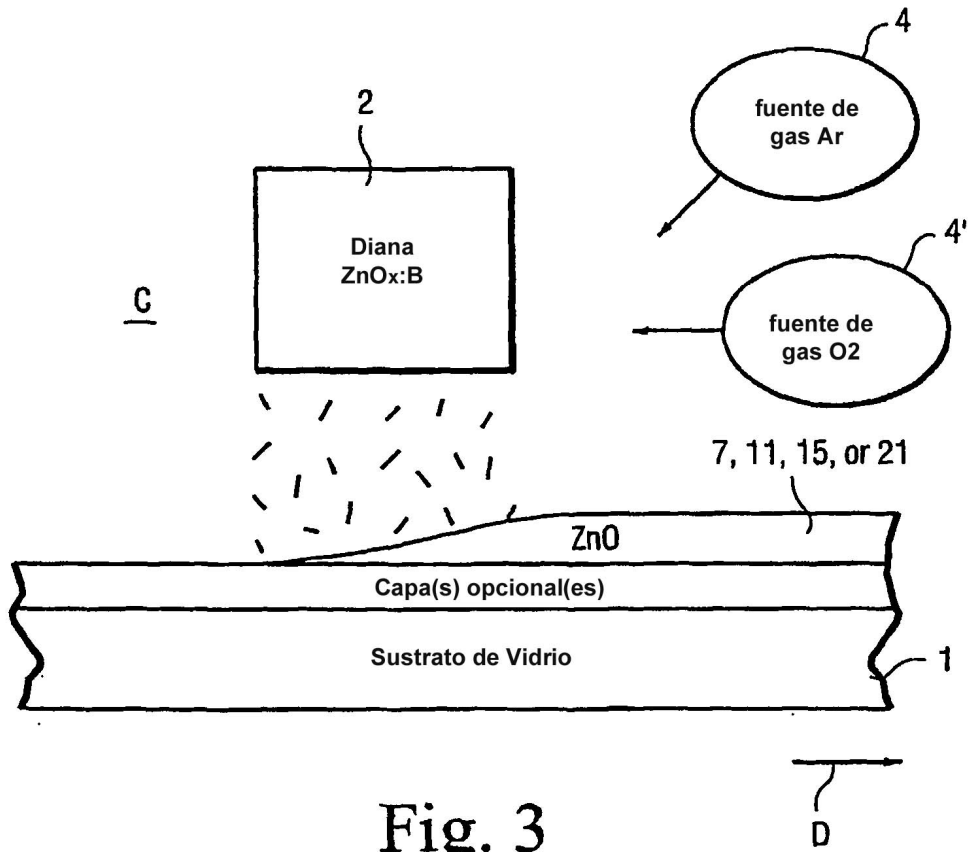


Fig. 3