

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 068**

51 Int. Cl.:  
**C23C 14/34** (2006.01)  
**C23C 14/06** (2006.01)  
**C03C 17/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05848176 .3**  
96 Fecha de presentación: **08.11.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1819842**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.08.2007**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UN ARTÍCULO DE VIDRIO RECUBIERTO RESISTENTE AL RAYADO QUE INCLUYE CAPA(S) DE CARBURO RESISTENTE A AGENTE(S) DE GRABADO A BASE DE FLUORURO.**

30 Prioridad:  
**17.11.2004 US 989721**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.02.2012**

73 Titular/es:  
**GUARDIAN INDUSTRIES CORP.  
2300 HARMON ROAD  
AUBURN HILLS, MI 48326-1714, US**

72 Inventor/es:  
**MURPHY, Nestor, P.;**  
**PETRMICHL, Rudolph, Hugo y**  
**VEERASAMY, Vijayen, S.**

74 Agente: **Fàbrega Sabaté, Xavier**

ES 2 375 068 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 artículo de vidrio recubierto resistente al rayado que incluye capa(s) de carburo resistente a agente(s) de grabado a base de fluoruro

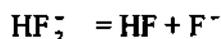
- 5 Esta invención se refiere a un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio. El recubrimiento incluye una capa anti-grabado que es resistente a agente(s) de grabado a base de fluoruro y también puede incluir otra(s) capa(s) como una capa resistente al rayado que comprende carbono tipo diamante (DLC). Los artículos recubiertos de acuerdo con diferentes formas de realización de esta invención pueden usarse como ventanas o en cualquier otra aplicación adecuada.

**Antecedentes de la invención**

- 10 Desafortunadamente, los vándalos recurren cada vez más a agentes de grabado de vidrio como herramienta elegida para hacer grafitis. Por ejemplo, son muy comunes los grafitis en las ventanas de vidrio de los vagones del metro. Los vándalos han venido haciendo tales grafitis en las ventanas de los vagones de metro, edificios, trenes, autobuses y otras ventanas de vidrio usando agentes de grabado de vidrio que son capaces de grabar el vidrio en lugares donde se han aplicado dichos agentes de grabado. El documento US 5268217 A se refiere al fin de desarrollar sustratos de vidrio para ventanas de vehículos con resistencia mejorada al ácido fluorhídrico proporcionando un recubrimiento, por ejemplo por pulverización catódica.

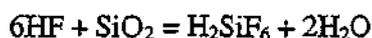
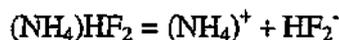
- 15 Armor-etch es un ejemplo de pasta a base de una sal de bifluoruro (por ejemplo, bifluoruro de amonio o bifluoruro de sodio) que se usa para patrones de grabado en superficies de vidrio y se ha usado para hacer grafitis. El mecanismo de ataque del ion fluoruro sobre el SiO<sub>2</sub> del vidrio se resume más adelante con fines exclusivamente de ejemplo y comprensión.

Aunque el fluoruro de hidrógeno (HF) no disocia bien, la pasta de fluoruro de hidrógeno activa reacciona con el silicato (lo que forma la matriz para el vidrio) en presencia de agua como en las ecuaciones siguientes:



- 25 Un tipo alternativo de material de grabado para vidrio, que también es un agente de grabado a base de bifluoruro, se denomina a veces "B&B etching crème" fabricada por B&B Etching Products. Las sales de bifluoruro de amonio ((NH<sub>4</sub>)HF<sub>2</sub>) y bifluoruro de sodio (NaHF<sub>2</sub>) son muy solubles en agua. Por ejemplo, una solución de 2,8 g/100 g de fluoruro de amonio produciría una solución de 1,7 g/100 g de ácido fluorhídrico (HF) a pH 1, con un 85 % de los átomos de flúor en forma de HF. A concentraciones mayores o pH mayor está presente una cantidad significativa del ion HF<sub>2</sub><sup>-</sup>. Los fluoruros acidificados pueden producir cantidades sustanciales de HF en solución.

- 30 El bifluoruro de amonio activo reacciona con silicato en presencia de agua como se presenta en las ecuaciones siguientes:



- 35 Se establece un equilibrio entre los reactivos y los productos. Así, a medida que se consume el fluoruro de hidrógeno al reaccionar con el SiO<sub>2</sub> del vidrio, se produce más fluoruro de hidrógeno para mantener el equilibrio. La tasa de grabado del SiO<sub>2</sub> (es decir, la tasa de grabado del vidrio) está relacionada linealmente con las concentraciones de

HF y  $\text{BF}_2^-$  y no está relacionada con la concentración de F a ningún pH.

Los recubrimientos convencionales usados para resistencia a fluoruro para proteger el vidrio de tales grabados son películas a base de polímeros. Desafortunadamente, estos recubrimientos son susceptibles de dañarse y no son resistentes al rayado, haciendo su uso no deseable en entornos como vagones de metro, autobuses y vehículos.

5 Además, en algunos casos puede levantarse la película y aplicarse el agente de grabado bajo la película.

Se conocen artículos de vidrio recubiertos resistentes al rayado que utilizan una capa(s) que comprende carbono tipo diamante (DLC) sobre la superficie de vidrio. Véanse, por ejemplo, las patentes de U.S. n<sup>os</sup> 6.261.693, 6.303.226, 6.280.834, 6.284.377, 6.447.891, 6.461.731, 6.395.333, 6.335.086 y 6.592.992, cuyas divulgaciones se incorporan de este modo en el presente documento por referencia. Aunque el carbono es resistente al ataque del ion fluoruro (y  $\text{HF}_2^-$ ), cuando estas capas se forman con técnicas de deposición mediante haz de iones a grosores muy pequeños dan lugar a micropartículas sobre el sustrato. Cuando tales capas son de naturaleza muy delgada, estas micropartículas pueden dar lugar a poros que son las vías para que el HF ataque al vidrio subyacente. Por tanto, los artículos recubiertos resistentes al rayado que utilizan sólo una capa que comprende DLC sobre el vidrio, son a veces susceptibles a los ataques de agentes de grabado a base de fluoruro descritos anteriormente.

10

15 En vista de lo anterior, puede verse que existe una necesidad en la técnica de un artículo recubierto resistente al rayado que también sea resistente a ataques por agente(s) de grabado a base de fluoruro. La invención proporciona un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones independientes 1 ó 18.

#### Breve resumen de ejemplos de la invención

Se proporciona un artículo recubierto resistente al rayados que también es resistente a ataques por al menos algunos agentes de grabado a base de fluoruro durante al menos un periodo de tiempo. En determinadas formas de realización de ejemplo se proporciona una capa(s) anti-grabado sobre el sustrato de vidrio con el fin de proteger el sustrato de vidrio de ataques por agente(s) de grabado a base de fluoruro. En determinadas formas de realización de ejemplo, la capa(s) anti-grabado es sustancialmente transparentes a la luz visible.

20

En determinadas formas de realización de ejemplo, la capa anti-grabado puede proporcionarse sobre el sustrato de vidrio, junto con una capa resistente al rayado sobre ella que es de, o incluye, carbono tipo diamante (DLC).

25

En determinadas formas de realización de ejemplo puede proporcionarse una capa(s) inferior bajo la capa(s) anti-grabado.

En determinadas formas de realización de ejemplo, la capa(s) anti-grabado puede comprender o consistir esencialmente en oxycarburo de circonio, oxycarburo de circonio hidrogenado, oxycarburo de estaño u oxycarburo de estaño hidrogenado. En determinadas formas de realización de ejemplo, la capa(s) inferior opcional puede comprender o consistir esencialmente en óxido de silicio, nitruro de silicio y/o similares.

30

En determinadas formas de realización de ejemplo, se proporciona un procedimiento para fabricar un artículo recubierto, comprendiendo el procedimiento proporcionar un sustrato de vidrio y pulverizar catódicamente una diana que comprende circonio en una atmósfera que comprende oxígeno y carbono para formar una capa que comprende oxycarburo de circonio.

35

En otras realizaciones de ejemplo de esta invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto, comprendiendo el procedimiento: proporcionar un sustrato y pulverizar catódicamente una diana que comprende circonio y/o estaño en una atmósfera que comprende oxígeno y carbono para formar una capa que comprende oxycarburo de circonio y/u oxycarburo de estaño.

Esta invención proporciona acceso a un artículo recubierto que comprende un sustrato de vidrio, una capa anti-grabado que comprende oxycarburo de circonio y/u oxycarburo de estaño soportada por el sustrato de vidrio, en el que la capa anti-grabado es resistente al menos a algunos agentes de grabado a base de fluoruro; y opcionalmente una capa que comprende carbono tipo diamante (DLC) dispuesta sobre el sustrato de vidrio encima al menos de la capa anti-grabado.

40

#### 45 Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con una forma de realización de ejemplo de esta invención.

La FIGURA 2 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otra forma de realización de ejemplo de esta invención.

La FIGURA 3 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otra forma de realización de ejemplo de esta invención.

5 La FIGURA 4 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otra forma de realización de ejemplo de esta invención.

La FIGURA 5 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otra forma de realización de ejemplo de esta invención.

10 La FIGURA 6 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otra forma de realización de ejemplo de esta invención.

La FIGURA 7 es un diagrama esquemático que ilustra un procedimiento de ejemplo de la deposición y/o formación de una capa anti-grabado de acuerdo con una forma de realización de ejemplo de esta invención.

**Descripción detallada de forma de realización de ejemplo de la invención**

15 A continuación se hace referencia más particularmente a las figuras, en las que los números de referencia similares se refieren a partes/capas similares en varias vistas.

Los artículos recubiertos de acuerdo con determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención pueden usarse como ventanas de vagones de metro, ventanas de autobuses, ventanas de trenes u otros tipos de ventanas de vehículos en diferentes aplicaciones. Los artículos recubiertos tales como ventanas obtenidos de acuerdo con determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención pueden tener una transmisión visible de al menos aproximadamente el 15 %, más preferentemente de al menos aproximadamente el 50 %, más preferentemente de al menos aproximadamente el 60 % e incluso más preferentemente de al menos aproximadamente el 70 %. En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, cualquiera de los artículos recubiertos analizados en el presente documento pueden o no ser tratados térmicamente (por ejemplo, por templado térmico).

20 Se proporciona un artículo resistente al rayado que también es resistente a ataques por agente(s) de grabado a base de fluoruro. En determinadas formas de realización de ejemplo se proporciona una capa(s) anti-grabado sobre el sustrato de vidrio con el fin de proteger el sustrato de vidrio de ataques por agente(s) de grabado a base de fluoruro. En determinadas formas de realización de ejemplo, la capa anti-grabado es sustancialmente transparente a la luz visible (es decir, si la capa anti-grabado se deposita sola transmitiría hasta aproximadamente el 60 % de la luz visible, más preferentemente al menos aproximadamente el 70 % e incluso más preferentemente al menos aproximadamente el 80 % de la luz visible).

25 En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, los recubrimientos de una o varias capas de acuerdo con formas de realización de ejemplo de esta invención son capaces de resistir el ataque de HF sobre el vidrio durante veinticuatro horas aproximadamente sin signos visibles o efectos adversos significativos. En formas de realización de ejemplo de esta invención, tales recubrimientos tienen una estructura densa, se caracterizan por una baja densidad de poros y/o se caracterizan porque son sustancialmente químicamente inertes (por ejemplo, forman fluoruros insolubles).

30 En determinadas formas de realización de ejemplo, el grosor de la capa anti-grabado (véase cualquiera de las capas 2 ó 2' del presente documento) no debe exceder de 0,9  $\mu\text{m}$  (ó 9.000 Å). En determinadas formas de realización de ejemplo, el grosor de la capa anti-grabado (2 ó 2') puede ser desde aproximadamente 0,005 hasta 0,9  $\mu\text{m}$  (50 hasta 9.000 Å), más preferentemente desde 0,01-0,5  $\mu\text{m}$  (100-5.000 Å). En algunos casos preferidos, la capa anti-grabado (2 ó 2') tiene preferentemente al menos 0,25  $\mu\text{m}$  (2.500 Å) de grosor y todavía más preferentemente desde aproximadamente 0,3-0,5  $\mu\text{m}$  (3.000 hasta 5.000 Å) de grosor. Aunque la capa anti-grabado puede ser más delgada que esto en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, si es más delgada que esto, entonces la resistencia al grabado puede resentirse de forma no deseada. Además, cuándo es más gruesa que este intervalo las propiedades ópticas tales como la transmisión visible o similares pueden resentirse. Señalamos, no obstante, que es posible que la capa anti-grabado sea más gruesa (por ejemplo, desde 0,9 hasta 2  $\mu\text{m}$  (9.000 hasta 20.000 Å) en algunos casos.

La Fig. 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con una forma de realización de ejemplo de esta invención. El artículo recubierto incluye un sustrato de vidrio 1 (por ejemplo, vidrio de sílice cal

sodada o vidrio de borosilicato que pueden estar o no pulidos) que soporta una capa anti-grabado 2 y una capa resistente al rayado 3 que son de, o incluyen, DLC o similares.

La capa 3 que es de, o incluye, DLC puede ser cualquiera de las capas que incluyen DLC descritas en una o más de las patentes de U.S. n<sup>os</sup> 6.261.693, 6.303.226, 6.280.834, 6.284.377, 6.447.891, 6.461.731, 6.395.333, 6.335.086 y/o 6.592.992 y pueden depositarse/formarse de cualquiera de las formas descritas en cualquiera de estas patentes, cuyas divulgaciones se incorporan en su totalidad de este modo en el presente documento por referencia. Por ejemplo, y sin limitación, la capa 3 que incluye DLC puede tener desde aproximadamente 0,005 hasta 0,1  $\mu\text{m}$  (5 hasta 1.000 Angstrom ( $\text{\AA}$ )) de grosor en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, más preferentemente desde 0,001-0,03  $\mu\text{m}$  (10-300  $\text{\AA}$ ) de grosor. En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, la capa 3 que incluye DLC puede tener una dureza media de al menos aproximadamente 10 GPa, más preferentemente al menos aproximadamente 20 GPa y lo más preferentemente desde aproximadamente 20-90 GPa. Tal dureza hace a la capa(s) 3 resistente al rayado, algunos disolventes y/o similares. En determinadas formas de realización de ejemplo, la capa 3 puede ser de o incluir un tipo especial de DLC conocido como carbono amorfo altamente tetraédrico (t-aC) y puede estar hidrogenado (t-aC:H) en determinadas formas de realización (por ejemplo, desde un 5 hasta un 39 % de hidrógeno, más preferentemente desde un 5 hasta un 25 % de hidrógeno y lo más preferentemente desde 5 hasta un 20 % de hidrógeno). Este tipo de DLC incluye más enlaces carbono - carbono (C - - C)  $\text{sp}^3$  que enlaces carbono - carbono (C - - C)  $\text{sp}^2$ . En determinadas formas de realización de ejemplo, al menos aproximadamente un 50 % de los enlaces carbono - carbono de la capa 3 pueden ser enlaces carbono - carbono (C - - C)  $\text{sp}^3$ , más preferentemente al menos aproximadamente un 60 % de los enlaces carbono - carbono de la capa 3 pueden ser enlaces carbono - carbono (C - - C)  $\text{sp}^3$  y lo más preferentemente al menos aproximadamente un 70 % de los enlaces carbono - carbono de la capa 3 pueden ser enlaces carbono - carbono (C - - C)  $\text{sp}^3$ . En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, la capa 3 que incluye DLC puede tener una densidad de al menos 2,4  $\text{gm/cm}^3$ , más preferentemente de al menos aproximadamente 2,7  $\text{gm/cm}^3$ . Los ejemplos de fuentes de haz de iones lineal que pueden usarse para depositar la capa 3 que incluye DLC sobre el sustrato 1 mediante un haz de iones incluye cualquiera de los de cualquiera de las patentes de U.S. n<sup>os</sup> 6.359.388, 6.261.693, 6.002.208, 6.335.086, 6.303.226 ó 6.303.225 (todas incorporadas en el presente documento por referencia). Cuando se usa una fuente de haz de iones para depositar la capa(s) 3, pueden usarse gas(es) de materia prima hidrocarbonada (por ejemplo,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), HMDSO o cualquier otro gas adecuado en la fuente de haz de iones con el fin de hacer que la fuente emita un haz de iones hacia el sustrato 1 para formar la capa(s) 3 que incluye DLC. Se señala que la dureza y/o la densidad de la capa(s) 3 puede ajustarse variando la energía de iones del aparato de depósito. El uso de la capa 3 que incluye DLC permite que el artículo recubierto (por ejemplo, una ventana monolítica o una unidad IG) sea más resistente al rayado que si no se proporcionara el recubrimiento.

En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, el sustrato de vidrio 1 puede molerse por haz de iones antes de que se deposite sobre él la capa anti-grabado 2 (o capa 4). Se ha encontrado que la molienda por haz de iones del sustrato de vidrio elimina algunos defectos de la superficie del vidrio, dando como resultado de este modo un producto final más duradero. Por ejemplo y sin limitación, cualquiera de las técnicas de ejemplo de molienda por haz de iones descritas en la patente de U.S. n<sup>o</sup> 6.368.664 puede usarse para moler por haz de iones el sustrato de vidrio 1 en este aspecto, incorporándose en el presente documento la divulgación del '664 por referencia. En la forma de realización de la Fig. 1, por ejemplo, después de moler por haz de iones el sustrato de vidrio (por ejemplo, para eliminar al menos 0,2 nm (2  $\text{\AA}$ ) de vidrio del sustrato, más preferentemente al menos 0,5 nm (5  $\text{\AA}$ ) y si es posible al menos aproximadamente 1 nm (10  $\text{\AA}$ )), puede depositarse la capa anti-grabado 2 usando pulverización magnetrónica o IBAD en diferentes formas de realización de esta invención. Después, puede depositarse por haz de iones la capa 3 que incluye DLC sobre la capa anti-grabado 2. Pueden producirse configuraciones apiladas por deposición en línea de un paso en un sistema configurado adecuadamente, o de cualquier otra forma adecuada.

La capa(s) anti-grabado 2 se proporciona para permitir que el artículo recubierto sea resistente a ataques por agente(s) de grabado a base de fluoruro tales como los analizados anteriormente. La capa anti-grabado 2 puede depositarse por pulverización catódica, deposición por haz de iones o deposición asistida mediante haz de iones (IBAD) en distintas formas de realización de esta invención. La capa anti-grabado 2 evita (o reduce) sustancialmente que agentes de grabado a base de fluoruro tales como los analizados anteriormente alcancen el sustrato de vidrio 1 durante al menos un periodo de tiempo (por ejemplo, durante al menos una hora, más preferentemente durante al menos doce horas y lo más preferentemente durante al menos veinticuatro horas), haciendo de este modo al artículo recubierto más resistente a ataques por agentes de grabado a base de fluoruro tales como los analizados anteriormente. Además, dado que determinadas formas de realización de esta invención se usan en el contexto de las aplicaciones de ventanas, la capa anti-grabado 2 es sustancialmente transparente a la luz visible.

Se ha encontrado que la inclusión de carbono en una capa 2 o recubrimiento inorgánico mejora significativamente la resistencia del artículo de vidrio recubierto a la corrosión por grabado con fluoruro. En determinadas formas de realización de ejemplo, se usa al menos gas reactivo que incluye carbono (por ejemplo, acetileno ( $C_2H_2$ ) y/o  $CO_2$ ) durante el proceso de deposición de la capa anti-grabado 2 con el fin de proporcionar carbono en la capa resultante, mejorando de este modo la resistencia a la corrosión de la capa y del artículo recubierto. Como se muestra en la Fig. 1, la capa anti-grabado 2 puede comprender o consistir esencialmente en oxicarburo de circonio (por ejemplo, ZrOC), carburo de circonio (ZrC), oxicarburo de circonio hidrogenado (por ejemplo, ZrOC:H) y/o carburo de circonio hidrogenado (por ejemplo, ZrC:H). Estos materiales son ventajosos en cuanto que el carburo de circonio es muy resistente al rayado, mejorando de este modo la durabilidad mecánica del artículo recubierto además de ser resistente al grabado. A este respecto, el carburo de circonio (incluso si también incluye oxígeno) tiende a ser un material muy duro y duradero. En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, la capa 2 que incluye carburo de circonio puede formarse (por ejemplo, por pulverización catódica o IBAD) de modo que tenga una dureza media de al menos aproximadamente 20 GPa, más preferentemente de al menos aproximadamente 25 GPa, aún más preferentemente de al menos aproximadamente 27 GPa y lo más preferentemente de la menos aproximadamente 29 GPa.

Además, otra ventaja asociada con estos materiales es que el carburo de circonio (esté o no hidrogenado y/u oxigenado) es bastante resistente a la oxidación en entornos donde está expuesto a rayos UV y/o agua (esto es una mejora con respecto al DLC solo en determinadas formas de realización de ejemplo no limitantes de esta invención).

Sorprendentemente, se ha encontrado que cuando el Zr (o Sn, como se analiza más adelante) se deposita por pulverización catódica de forma reactiva o se deposita de otro modo usando un gas que incluye carbono tal como  $C_2H_2$  más  $O_2$  o  $CO_2$  (opcionalmente además de gas Ar, por ejemplo), el recubrimiento y el artículo recubierto resultantes poseen una resistencia significativamente mejorada al grabado a base de fluoruro en comparación con una situación en la que el Zr (o Sn) se deposita de forma reactiva usando sólo gas  $O_2$  (además de Ar). Se cree que la resistencia sorprendentemente mejorada que resulta de la inclusión de carbono en el gas y, por tanto, en la capa, se debe a las características inertes del carbono. Aunque estos sorprendentes resultado están asociados con el Zr, el Zr puede reemplazarse con cualquiera de los materiales siguientes en cualquiera de las capas 2 del presente documento: Sn, Ti, Hf, V, Nb o Ta (se espera que estos sorprendentes resultado también sean aplicables a estos materiales).

Como se mencionó anteriormente, el ZrC o ZrOC pueden estar hidrogenados en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención. En formas de realización hidrogenadas (por ejemplo, Zr:H o ZrOC:H), el contenido en hidrógeno de la capa puede ser desde aproximadamente 1-40 %, más preferentemente desde aproximadamente 5-35 % e incluso más preferentemente desde aproximadamente 5-25 %.

Como se explicó anteriormente, cuando se proporciona la capa de DLC, normalmente se deposita mediante una técnica de haz de iones sobre la capa anti-grabado 2 que incluye Zr. En tales casos, debido a la alta energía que puede usarse para depositar mediante haz de iones la capa 3 que incluye DLC, el DLC puede estar aleado con el Zr en la interfase entre las capas 2 y 3. Así, puede proporcionarse una capa delgada que comprende una aleación de Zr y DLC entre las capas 2 y 3 en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención.

La Fig. 2 ilustra otra forma de realización de ejemplo de esta invención en la que se dispone una capa inferior 4 (por ejemplo, nitruro de silicio, óxido de silicio {por ejemplo,  $SiO_2$  o cualquier otra estequiometría adecuada} u oxinitruro de silicio) entre el sustrato de vidrio y la capa anti-grabado 2 analizada anteriormente. Naturalmente, puede usarse cualquiera de las capas anti-grabado 2 anteriormente mencionadas como capa 2 en esta forma de realización. En determinados casos de ejemplo, se ha encontrado que la capa inferior 4 (que es preferentemente dieléctrica) mejora adicionalmente la resistencia al grabado del artículo recubierto eliminando o reduciendo los defectos químicos o de otro tipo de la superficie de vidrio. En concreto, se cree que la capa inferior 4 de óxido de silicio, por ejemplo, elimina o reduce los defectos químicos de la superficie sobre la que se dispone directamente la capa anti-grabado. Tales defectos pueden conducir a defectos de crecimiento en la capa anti-grabado 2 que pueden ser puntos débiles más susceptibles al ataque del agente de grabado. Por tanto, la eliminación o reducción de tales defectos mediante el uso de óxido de silicio o similar es ventajosa en cuanto que la resistencia al grabado puede mejorar de forma sorprendente. El óxido de silicio o similar de la capa inferior 4 puede formarse de cualquier forma adecuada, tal como pulverización magnetronica, pirólisis de llama (combustión-CVD), etc. Un ejemplo de ventaja de la combustión-CVD es que es un procedimiento a presión atmosférica y no requiere equipos caros asociados normalmente a procedimientos a bajas presiones tales como la pulverización catódica.

En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, cualquiera de las capas inferiores 4

anteriormente mencionadas puede tener un grosor desde aproximadamente 0,003 hasta 0,08  $\mu\text{m}$  (30 hasta 800  $\text{\AA}$ ), más preferentemente desde aproximadamente 50 hasta 500  $\text{\AA}$  y lo más preferentemente desde aproximadamente 0,01 hasta 0,04  $\mu\text{m}$  (100 hasta 400  $\text{\AA}$ ).

La Fig. 3 ilustra otra forma de realización de ejemplo de esta invención donde la capa anti-grabado 2 se dispone sola sobre el sustrato de vidrio. No se necesita ninguna capa protectora sobre la capa anti-grabado 2 en esta forma de realización. De nuevo, puede usarse cualquiera de las capas anti-grabado 2 anteriormente mencionadas como capa 2 en esta forma de realización de la Fig. 3. En otras palabras, la capa anti-grabado de las formas de realización de las Fig. 2-3 puede estar hecha de o incluir cualquiera de los materiales enumerados anteriormente respecto a la capa 2 en la forma de realización de la Fig. 1.

Se ha encontrado que la temperatura de deposición para la capa anti-grabado 2 puede jugar, en ciertos casos, un papel en la resistencia al grabado. En determinados casos de ejemplo, la deposición por pulverización catódica de la capa anti-grabado 2 a temperaturas elevadas da como resultado una resistencia al grabado inesperadamente mejorada. En determinadas formas de realización de ejemplo, la capa anti-grabado 2 (ó 2') se deposita por pulverización catódica sobre un sustrato de vidrio (con o sin capa(s) inferior (4) entre ellas) a una temperatura de al menos 100 grados C, más preferentemente de al menos 200 grados C, aún más preferentemente de al menos 300 grados C, incluso más preferentemente de al menos 400 grados C y a veces de al menos 450 grados C. Se cree que las temperaturas más altas incrementan la energía proporcionada durante el procedimiento de formación de la capa e incrementan la densidad de la capa, mejorando de este modo las características anti-grabado. Sin embargo, en otros casos de ejemplo, no se usan temperaturas elevadas y la deposición puede tener lugar a temperatura ambiente o similar.

Como alternativa al uso de temperaturas elevadas en la formación de la capa anti-grabado, la capa anti-grabado 2 puede formarse usando IBAD en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención. De nuevo, la ventaja de usar IBAD es que el haz de iones usado durante la formación de la capa por IBAD añade energía al procedimiento de formación de la capa y hace que se forme una capa más densa. De nuevo, se cree que esto mejora las características anti-grabado de la capa 2. En un procedimiento de IBAD, el(los) haz(haces) de iones y el material de una diana de pulverización catódica inciden simultáneamente sobre el sustrato con el fin de formar la capa que se está depositando. La Fig. 7 ilustra un ejemplo del uso de IBAD para formar/depositar una capa anti-grabado 2. Como se muestra, en esta forma de realización de IBAD se usan una fuente(s) de haz de iones (26) y un dispositivo de pulverización catódica que incluye una diana de pulverización catódica (50). Un haz de iones B de la fuente de haz de iones 26 se cruza con el material M pulverizado catódicamente desde la diana(s) de pulverización catódica 50 cerca de la superficie donde se está creciendo al menos parte de la capa anti-grabado 2 (ó 2'), de forma que al menos parte de la capa anti-grabado 2 se crece/forma por una combinación simultánea del haz de iones y la pulverización catódica. El sustrato 1 preferiblemente se mueve en la dirección D durante el procedimiento de formación de la capa.

En una forma de realización de pulverización catódica pura donde la capa anti-grabado 2 (ó 2') se forma sólo por pulverización catódica, sin fuente de haz de iones, o alternativamente en la forma de realización de IBAD de la Fig. 7 puede introducirse gas que incluye carbono, tal como un gas que comprenda  $\text{C}_2\text{H}_2$  y/o  $\text{CO}_2$  en una cámara de pulverización catódica cerca de la diana de pulverización catódica 50 (por ejemplo, de Zr, Sn o similar), de forma que se forme una capa 2 que comprenda  $\text{ZrCH:H}$  y/o  $\text{ZrC}$  sobre (directa o indirectamente) el sustrato 1. Se apreciará que cuando se desee hidrogenar la capa, el gas deberá incluir hidrógeno y puede comprender, por ejemplo, un gas hidrocarbonado (por ejemplo,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Además del gas que incluye carbono, también puede(n) introducirse gas(es) tal(es) como Ar y/o  $\text{O}_2$  en la cámara de pulverización catódica cerca de la diana 50. Cuando también se introduce gas  $\text{O}_2$  además del  $\text{C}_2\text{H}_2$  y/o gas  $\text{CO}_2$  cerca de la diana 50, entonces se forma una capa 2 que comprende  $\text{ZrOC:H}$  y/o  $\text{ZrOC}$  sobre (directamente o indirectamente) el sustrato 1. Un ejemplo de introducción de gas es 90 sccm de gas Ar y 20 sccm de gas  $\text{C}_2\text{H}_2$  introducidos en la zona de pulverización catódica cerca de la diana 50. La zona de pulverización catódica está normalmente a una presión menor que la presión atmosférica (por ejemplo, a 2 a 3 mTorr). Además, cuando se usa la fuente de haz de iones 26 en el procedimiento de formación de la capa 2, entonces puede introducirse un gas tal como Ar y/o  $\text{C}_2\text{H}_2$  en la fuente de iones 26. En tales situaciones, la fuente de iones 26 puede emitir iones tales como iones de Ar, iones de C y/o iones de H en el haz B hacia la zona de formación de la capa sobre el sustrato.

Como se explica anteriormente, aunque se usa el Zr como metal en las formas de realización de las Fig. 1-3, esta invención no se limita a eso a no ser que se reivindique expresamente. A este respecto, las Fig. 4-6 hacen énfasis en que el Zr de cualquiera de las formas de realización descritas en el presente documento, o que se muestran en las Fig. 1-3, puede reemplazarse con Sn en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención.

Se señala que cualquiera de los materiales anteriormente mencionados para las capas anti-grabado 2 (ó 2') también pueden nitrurarse en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención. En particular, también puede usarse gas nitrógeno en el procedimiento de deposición por pulverización catódica, por ejemplo, para nitrurar al menos parcialmente la capa anti-grabado en determinadas formas de realización alternativas de esta invención. Por ejemplo, y sin limitación, la capa anti-grabado 2 puede comprender o consistir esencialmente en oxinitruro de carburo de circonio (por ejemplo, ZrCON), nitruro de carburo de circonio (ZrCN), oxinitruro de carburo de circonio hidrogenado (por ejemplo, ZrCON:H) y/o nitruro de carburo de circonio hidrogenado (por ejemplo, ZrCN:H).

**Ejemplos**

Los siguientes ejemplos se proporcionan sólo a modo de ejemplo y no se pretende que sean limitantes, a no ser que se reivindique expresamente; los Ejemplos 1 y 5 son ejemplos comparativos.

En los Ejemplos 1 y 2 se formó una capa que incluye Zr usando una diana de pulverización catódica de Zr sobre un sustrato de vidrio. La capa del Ejemplo 1 era de ZrO y no tenía carbono, mientras que la capa del Ejemplo 2 era de ZrOC:H y, por tanto, sí incluía carbono. Comparando los Ejemplos 1 y 2, puede observarse que la provisión de carbono en la capa mejora significativamente la resistencia a la corrosión de la capa. Las capas de los Ejemplos 1 y 2 se depositaron sobre el sustrato de vidrio 1 usando los siguientes parámetros del procedimiento de pulverización catódica. Los parámetros Ar, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, y N<sub>2</sub> ilustran cuánto flujo de gas se usó en el procedimiento de pulverización catódica en la atmósfera de la cámara de pulverización catódica para cada uno de estos gases, en unidades de sccm. En cada uno de los Ejemplos 1-2, se usó una potencia de 8 kW, se llevaron a cabo 9 pases por la diana, la velocidad de la línea fue de aproximadamente 15,4 pulgadas por minuto. La capa depositada en el Ejemplo 1 acabó teniendo aproximadamente 102 nm de grosor, mientras que la capa del Ejemplo 2 acabó teniendo aproximadamente 265 nm de grosor.

Ejemplos 1-2 (Parámetros de procedimiento de pulverización catódica - Diana de Zr)

	Ar	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Ej.	200	75	0	0	0
Ej. 2	200	0	50	50	0

Así, se apreciará que, dados los gases usados en la pulverización catódica de las capas que incluyen Zr de los Ejemplos 1 y 2, la capa del Ejemplo 1 era de ZrO y no tenía carbono, mientras que la capa del Ejemplo 2 era de ZrOC:H, ya que se usaron gases de dióxido de carbono y acetileno y, por tanto, sí incluía carbono. El artículo recubierto del Ejemplo 1 tenía una transmisión visible de aproximadamente el 75 %, mientras que el artículo recubierto del Ejemplo 2 tenía una transmisión visible de aproximadamente el 66 %.

Los Ejemplos 1-2 se expusieron después a un agente de grabado de fluoruro durante la misma cantidad de tiempo con el fin de comparar la resistencia a la corrosión de las dos capas. Sorprendentemente, se observó que después de aproximadamente 3 minutos de exposición al agente de grabado, se había eliminado aproximadamente el 100 % de la capa del Ejemplo 1, mientras que se había eliminado aproximadamente el 0 % de la capa del Ejemplo 2. Además después de aproximadamente 10 minutos de exposición al agente de grabado, sólo se había eliminado aproximadamente el 5 % de la capa del Ejemplo 2 debido al agente de grabado, la mayor parte a través de los poros. Por tanto, puede observarse comparando los Ejemplos 1 y 2, que la provisión de carbono en la capa mejora significativamente la resistencia a la corrosión de la capa. En particular, la capa del Ejemplo 2 con carbono era mucho más resistente a la corrosión de lo que lo era la capa del Ejemplo 1 sin carbono.

Los Ejemplos 3 y 4 son ejemplos adicionales de determinadas formas de realización de esta invención, donde las capas anti-grabado 2 que contienen Zr se depositaron sobre un sustrato de vidrio 1 por pulverización catódica usando dianas de pulverización catódica de Zr. En cada uno de los Ejemplos 3-4, se usó una potencia de 8 kW, se llevaron a cabo 9 pases por la diana, la velocidad de la línea fue de aproximadamente 15,4 pulgadas por minuto. La capa depositada en el Ejemplo 3 acabó teniendo aproximadamente 285 nm de grosor, mientras que la capa del Ejemplo 4 acabó teniendo aproximadamente 172 nm de grosor.

Ejemplos 3-4 (Parámetros de procedimiento de pulverización catódica - Diana de Zr)

	Ar	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Ej. 3	200	10	0	50	50
Ej. 4	200	25	0	50	50

Así, se apreciará que, dados los gases usados en la pulverización catódica de las capas que incluyen Zr de los Ejemplos 3 y 4, cada una de las capas anti-grabado 2 de los Ejemplos 3 y 4 era de oxinitruro de carburo de circonio hidrogenado (por ejemplo, ZrCON: H). El artículo recubierto del Ejemplo 3 tenía una transmisión visible de aproximadamente el 21 %, mientras que el artículo recubierto del Ejemplo 4 tenía una transmisión visible de aproximadamente el 57 %. Los Ejemplos 3-4 se expusieron después a un agente de grabado de fluoruro durante la misma cantidad de tiempo con el fin de comparar la resistencia a la corrosión de las dos capas. Sorprendentemente, se observó que después de aproximadamente 3 minutos de exposición al agente de grabado, se había eliminado aproximadamente el 0 % de la capa del Ejemplo 3 y aproximadamente el 0 % de la capa del Ejemplo 4. Además después de aproximadamente 10 minutos de exposición al agente de grabado, sólo se había eliminado aproximadamente el 5 % de la capa del Ejemplo 4 y el 0 % de la capa del Ejemplo 3 debido al agente de grabado.

En los Ejemplos 5 y 6 se formó una capa que incluye Sn usando una diana de pulverización catódica de Sn sobre un sustrato de vidrio. La capa del Ejemplo 5 era de SnO (probablemente una versión del SnO conocida como SnO<sub>2</sub>) y no tenía carbono, mientras que la capa del Ejemplo 6 era de SnOC y, por tanto, sí incluía carbono y no incluía hidrógeno. Comparando los Ejemplos 5 y 6, puede observarse que la provisión de carbono en la capa mejora significativamente la resistencia a la corrosión de la capa. Las capas de los Ejemplos 5 y 6 se depositaron sobre el sustrato de vidrio 1 usando los siguientes parámetros del procedimiento de pulverización catódica. Los parámetros Ar, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, y N<sub>2</sub> ilustran cuánto flujo de gas se usó en el procedimiento de pulverización catódica en la atmósfera de la cámara de pulverización catódica en la que se encontraba la diana para cada uno de estos gases, en unidades de sccm. En el Ejemplo 5 se usó una potencia de 20 kW y en el Ejemplo 6 se usó una potencia de 5 kW. En cada uno de los Ejemplos 5-6, se llevó a cabo un paso por la diana y la velocidad de la línea fue de aproximadamente 15,4 pulgadas por minuto. La capa depositada en el Ejemplo 5 acabó teniendo aproximadamente 79 nm de grosor, mientras que la capa del Ejemplo 6 acabó teniendo aproximadamente 45 nm de grosor.

Ejemplos 5-6 (Parámetros del procedimiento de pulverización catódica - Diana de Sn)

	Ar	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Ej. 5	250	550	0	0	0
Ej. 6	250	0	460	0	0

Así, se apreciará que, dados los gases usados en la pulverización catódica de las capas que incluyen Sn de los Ejemplos 5 y 6, la capa del Ejemplo 5 era de SnO y no tenía carbono, mientras que la capa del Ejemplo 6 era de SnOC, ya que se usó dióxido de carbono y, por tanto, sí incluía carbono. El artículo recubierto del Ejemplo 5 tenía una transmisión visible de aproximadamente el 74%, mientras que el artículo recubierto del Ejemplo 6 tenía una transmisión visible de aproximadamente el 70%.

Los Ejemplos 5-6 se expusieron después a un agente de grabado de fluoruro durante la misma cantidad de tiempo con el fin de comparar la resistencia a la corrosión de las dos capas. Sorprendentemente, se observó que después de aproximadamente 3 minutos de exposición al agente de grabado, se había eliminado aproximadamente el 15 % de la capa del Ejemplo 5, mientras que sólo se había eliminado aproximadamente el 10 % de la capa del Ejemplo 6. Por tanto, puede observarse comparando los Ejemplos 5 y 6, que la provisión de carbono en la capa mejora la resistencia a la corrosión de la capa. En particular, la capa del Ejemplo 6 con carbono era más resistente a la corrosión de lo que lo era la capa del Ejemplo 5 sin carbono.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto para ser usado como ventana de vehículo, comprendiendo el procedimiento:
  - proporcionar un sustrato de vidrio; y
  - 5 pulverizar catódicamente una diana que comprende circonio en una atmósfera que comprende oxígeno y carbono, con el fin de formar una capa que comprende oxicarbonuro de circonio para fabricar un recubrimiento resistente al rayado y/o agentes de grabado para la ventana de vehículo, y proporcionar la capa que comprende oxicarbonuro de circonio sobre al menos el sustrato de vidrio como una ventana de vehículo.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha pulverización catódica de la diana que comprende circonio se lleva a cabo en una atmósfera que comprende oxígeno, carbono e hidrógeno, con el fin de formar una
 10 capa que comprende oxicarbonuro de circonio hidrogenado.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que contenido de hidrógeno de la capa que comprende oxicarbonuro de circonio hidrogenado es desde aproximadamente 1-40%.
4. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que contenido de hidrógeno de la capa que comprende oxicarbonuro
 15 de circonio hidrogenado es desde aproximadamente 5-35%.
5. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que contenido de hidrógeno de la capa que comprende oxicarbonuro de circonio hidrogenado es desde aproximadamente 5-25 %.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha atmósfera comprende además nitrógeno, de forma que la capa comprende oxinitruro de carburo de circonio.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además introducir un gas inerte y un gas hidrocarbonado
 20 en la atmósfera durante dicha pulverización catódica.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el gas inerte comprende argón y el gas hidrocarbonado comprende acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>).
9. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además introducir un gas inerte y gas CO<sub>2</sub> en la
 25 atmósfera durante dicha pulverización catódica.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que no se introduce nada o sustancialmente nada de gas oxígeno puro (O<sub>2</sub>) en la atmósfera durante dicha pulverización catódica.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se introducen un gas inerte y un gas que comprende carbono
 30 en la atmósfera durante dicha pulverización catódica, y en el que se introduce más del gas inerte que del gas que comprende carbono en la atmósfera durante dicha pulverización catódica.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto es una ventana.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto tiene una transmisión visible de al menos
 aproximadamente el 50 %.
14. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además depositar por haz de iones una capa que
 35 comprende carbono tipo diamante (DLC) sobre el sustrato de vidrio por encima de la capa que comprende oxicarbonuro de circonio.
15. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además pulverizar catódicamente una capa que
 comprende óxido de silicio y/o nitruro de silicio sobre el sustrato de vidrio, de forma que la capa que comprende
 40 óxido de silicio y/o nitruro de silicio está situada entre el sustrato de vidrio y la capa que comprende oxicarbonuro de circonio.
16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto está formado de una manera que es resistente a la corrosión por agentes de grabado que incluyen fluoruro.
17. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende oxicarbonuro de circonio tiene al menos
 0,25 µm (2500 Å) de grosor.

18. Un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto, comprendiendo el procedimiento:
- proporcionar un sustrato de vidrio; y
- 5 pulverizar catódicamente una diana que comprende estaño en una atmósfera que comprende oxígeno y carbono, con el fin de formar una capa que comprende oxicarbonuro de estaño para fabricar un recubrimiento resistente al rayado y/o agentes de grabado para una ventana de vehículo, y proporcionar la capa que comprende oxicarbonuro de estaño sobre al menos el sustrato de vidrio como una ventana de vehículo.
19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que dicha pulverización catódica de la diana que comprende estaño se lleva a cabo en una atmósfera que comprende oxígeno, carbono e hidrógeno, con el fin de formar una capa que comprende oxicarbonuro de estaño hidrogenado.
- 10 20. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que contenido de hidrógeno de la capa que comprende oxicarbonuro de estaño hidrogenado es desde aproximadamente 1-40 %.
21. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que dicha atmósfera comprende además nitrógeno, de forma que la capa comprende oxinitruro de carburo de estaño.
- 15 22. El procedimiento de la reivindicación 18, que comprende además introducir un gas inerte y un gas hidrocarbonado en la atmósfera durante dicha pulverización catódica.
23. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que el gas inerte comprende argón y el gas hidrocarbonado comprende acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>).
24. El procedimiento de la reivindicación 18, que comprende además introducir un gas inerte y gas CO<sub>2</sub> en la atmósfera durante dicha pulverización catódica.
- 20 25. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que no se introduce nada o sustancialmente nada de gas oxígeno puro (O<sub>2</sub>) en la atmósfera durante dicha pulverización catódica.
26. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que se introducen un gas inerte y un gas que comprende carbono en la atmósfera durante dicha pulverización catódica, y en el que se introduce más del gas inerte que del gas que comprende carbono en la atmósfera durante dicha pulverización catódica.
- 25 27. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el artículo recubierto es una ventana.
28. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el artículo recubierto tiene una transmisión visible de al menos aproximadamente el 50 %.
29. El procedimiento de la reivindicación 18, que comprende además depositar por haz de iones una capa que comprende carbono tipo diamante (DLC) sobre el sustrato de vidrio por encima de la capa que comprende oxicarbonuro de estaño.
- 30 30. El procedimiento de la reivindicación 18, que comprende además pulverizar catódicamente al menos una capa dieléctrica sobre el sustrato de vidrio, de forma que la capa dieléctrica está situada entre el sustrato de vidrio y la capa que comprende oxicarbonuro de estaño.
- 35 31. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el artículo recubierto está formado de una manera que es resistente a la corrosión por agentes de grabado que incluyen fluoruro.
32. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que la capa que comprende oxicarbonuro de estaño tiene al menos 0,25 µm (2500 Å) de grosor.
33. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que la capa comprende oxicarbonuro de circonio.
- 40 34. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha pulverización catódica se lleva a cabo cuando el sustrato de vidrio está en una atmósfera cercana a la diana con una temperatura de al menos aproximadamente 100 grados C.
35. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la capa se forma por deposición asistida mediante haz de iones (IBAD) donde tanto el material de la diana como un haz/haces de iones de al menos una fuente de iones inciden simultáneamente en una zona en la que se va a formar y/o se está formando la capa.

36. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que la capa se forma por deposición asistida mediante haz de iones (IBAD) donde tanto el material del anticátodo como un haz/haces de iones de al menos una fuente de iones inciden simultáneamente en una zona en la que se va a formar y/o se está formando la capa.

Fig. 1

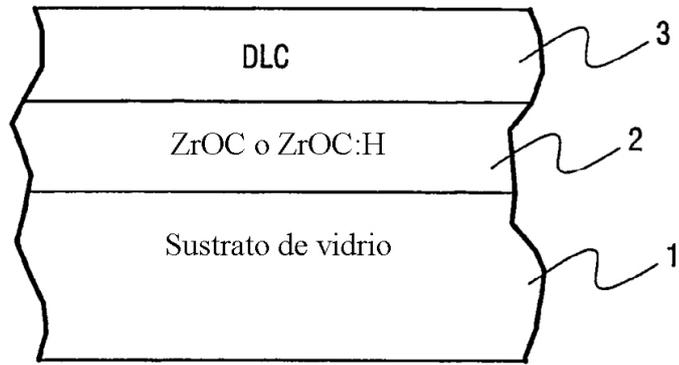


Fig. 2

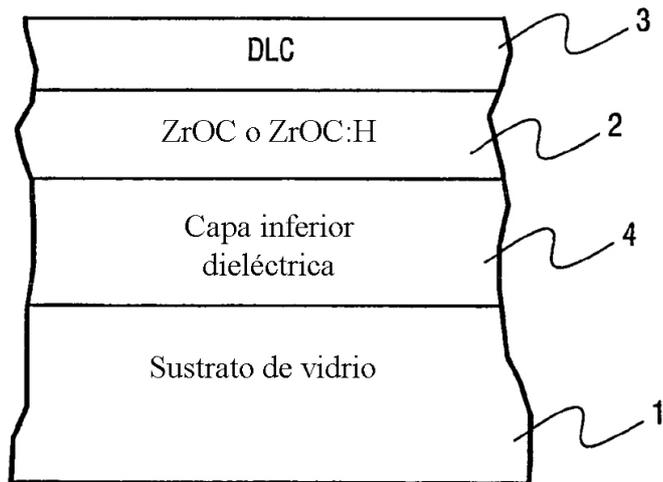


Fig. 3

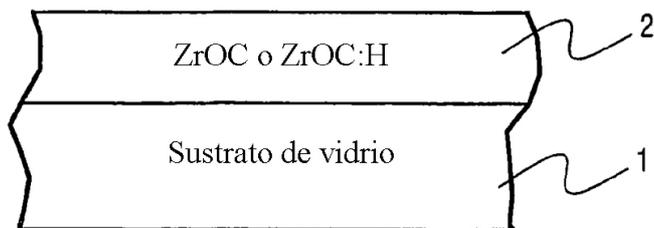


Fig. 4

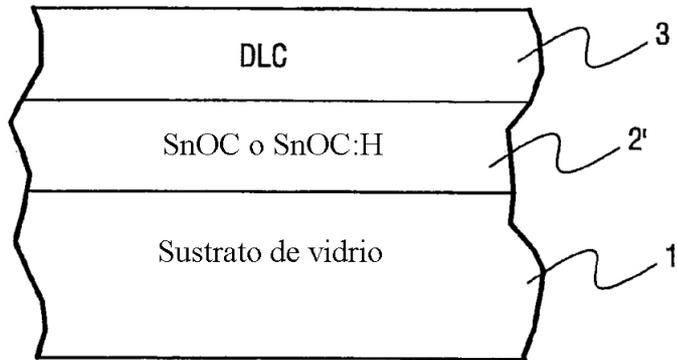


Fig. 5

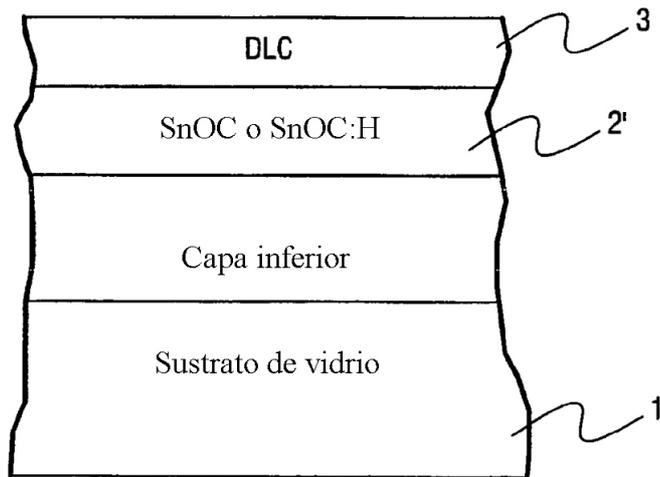
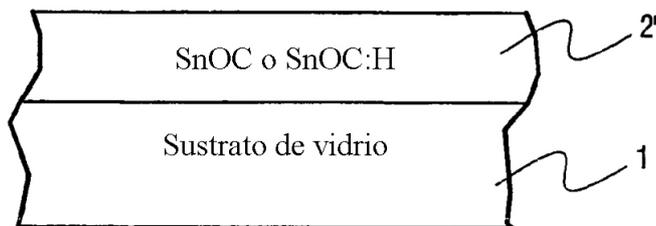


Fig. 6



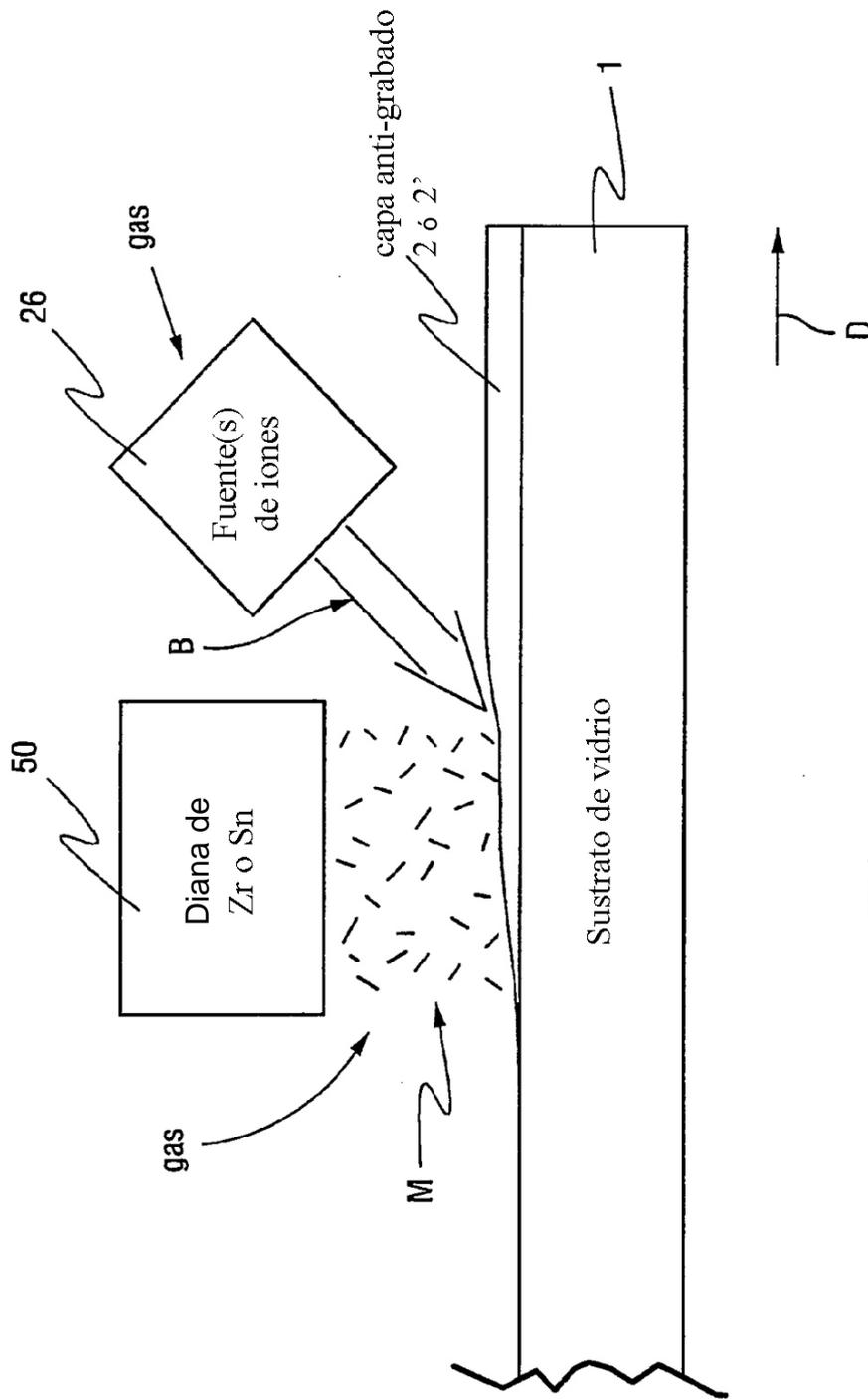


Fig. 7