

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 977**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)

**C23C 14/56** (2006.01)

**C23C 14/08** (2006.01)

**C23C 14/18** (2006.01)

**C23C 14/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05738839 .9**

96 Fecha de presentación: **26.04.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1753703**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.02.2007**

54 Título: **Procedimiento de hacer un artículo recubierto con capa oxidada gradualmente cerca de una(s) capa(s) reflectora(s) de IR**

30 Prioridad:  
**18.05.2004 US 847672**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.07.2012**

73 Titular/es:  
**GUARDIAN INDUSTRIES CORP.  
2300 HARMON ROAD  
AUBURN HILLS, MICHIGAN 48326-1714, US y  
CENTRE LUXEMBOURGEOIS DE RECHERCHES  
POUR LE VERRE ET LA CÉRAMIQUE S.A.  
(C.R.V.C.)**

72 Inventor/es:  
**MULLER, Jens-Peter y  
VEERASAMY, Vijayen S.**

74 Agente/Representante:  
**Fàbrega Sabaté, Xavier**

**ES 2 384 977 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 hacer un artículo recubierto con capa oxidada gradualmente cerca de una(s) capa(s) reflectora(s) de IR

- 5 Esta invención se refiere a un procedimiento de hacer un artículo recubierto que incluye una capa reflectora de IR, que incluye una capa de oxidación gradual. La capa gradual se gradúa de forma tal que se vuelve menos oxidada más cerca de una capa reflectora de infrarrojos (IR). Los artículos recubiertos según ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención pueden usarse en el contexto de parabrisas de vehículos, unidades de ventana de cristal aislante (IG), otros tipos de ventanas o en cualquier otra aplicación adecuada.

## ANTECEDENTES

- 10 Los artículos recubiertos son conocidos en la técnica para su uso en aplicaciones de ventanas tales como unidades de ventana de cristal aislante (IG), ventanas de vehículo y/o similares. Es conocido que en ciertos casos es a veces deseable tratar con calor (por ejemplo, templar térmicamente, doblar mediante calor y/o fortalecer mediante calor) tales artículos recubiertos con el objetivo de templar, doblar o similares en ciertos casos a título de ejemplo. Ejemplos no limitantes de recubrimientos de baja emisividad (baja-E) se ilustran y/o describen en los documentos de patentes U.S. n<sup>os</sup> 6.723.211; 6.576.349; 6.447.891; 6.461.731; 3.682.528; 5.514.476; 5.425.861 y 2003/0150711.

- 15 En ciertas situaciones, los diseñadores de artículos recubiertos con recubrimientos de baja E luchan por alcanzar una combinación de transmisión visible, color sustancialmente neutral, baja emisividad (o emitancia) y baja resistencia laminar ( $R_s$ ). Alta transmisión visible, por ejemplo, puede permitir a artículos recubiertos ser más deseables en aplicaciones tales como parabrisas de vehículos o similares, mientras que características de baja emisividad (baja-E) y baja resistencia laminar permiten tales artículos recubiertos bloquear cantidades significativas de radiación IR de forma que reduzcan, por ejemplo, el calentamiento indeseable de vehículos o interiores de edificios.

- 20 El uso de capa(s) de oxidación gradual en recubrimientos de baja E es conocido. Por ejemplo, véanse las patentes U.S. de propiedad compartida n<sup>os</sup> 6.576.349 y 6.723.211. La patente '349, por ejemplo, explica que una(s) capa(s) de contacto se gradúa en oxidación de forma tal que se vuelve menos oxidada cerca de una capa reflectora de IR de un material tal como plata. La patente '349 explica, por ejemplo, que la gradualidad de la oxidación de capa(s) de contacto es ventajosa ya que permite alcanzar alta transmisión visible en combinación con tratabilidad opcional mediante calor.

- 25 Sin embargo, la gradualidad de oxidación de una(s) capa(s) de contacto de  $\text{NiCrO}_x$  se forma típicamente mediante pulverización catódica. Por ejemplo, se puede introducir más gas oxígeno a través de un lado de una diana de pulverización catódica NiCr comparado con otro lado de la diana, resultando con ello en gradualidad de oxidación de la capa de  $\text{NiCrO}_x$  que se está depositando por pulverización catódica. Mientras que esto funciona típicamente bastante bien, hay ciertos inconvenientes. Primero, al pulverizar catódicamente una diana NiCr en una atmósfera que incluye oxígeno tiende a causar que cantidades significativas de óxido de cromo se formen en la capa resultante; el níquel no se convierte tan fácilmente en óxido de níquel (es decir, bastante Ni puede permanecer en forma metálica en la capa resultante). Esto puede ser a veces indeseable ya que el Ni metálico tiende a reducir la transmisión visible del artículo recubierto resultante. Segundo, el uso de grandes cantidades de oxígeno en una zona de pulverización catódica de un recubridor de pulverización catódica causa a veces que ocurra un descamado indeseable de la diana.

- 30 En JP 101 94 755 se sugiere un procedimiento para obtener un molde de alta dureza y bueno en liberación de vidrio, en el que una capa de nitruro de cromo se somete a una etapa de implementación ión-oxígeno.

El documento US 2003/0194616 A1 se refiere a un proceso dual de deposición de haz de iones para depositar una única capa o múltiples capas de diferentes metales sobre un sustrato de cuarzo o cristal para manufacturar espejos de fotomáscara opacos. Los metales sugeridos se aplican mediante un proceso de deposición de haz de iones.

- 35 US 2003/0198816 A1 se refiere a artículos recubiertos tratables térmicamente que comprenden capas de plata reflectoras de IR y capas de contacto que comprenden Ni o una aleación de Ni. Las capas de contacto pueden ser graduadas en oxidación, lo que se alcanza mediante una introducción asimétrica de gas oxígeno durante un proceso de deposición por pulverización catódica. Se sugiere una tecnología similar en US 2003/0104221 A1.

- 40 En vista de lo anterior, será aparente para aquellos expertos en la técnica que existe una necesidad de una técnica para formar una capa de oxidación gradual en un recubrimiento de una forma más eficiente. En ciertas instancias de ejemplo, existe una necesidad de una técnica para formar una capa de oxidación gradual en un recubrimiento de una forma que resultará en: (a) más oxidación de Ni si se usa una diana NiCr o similar en la pulverización catódica, (b)

se requiere menos oxígeno en una(s) zona(s) o entrante(s) dado(s) de un recubridor de pulverización catódica; y/o (c) reducción o eliminación del problema del efecto de escamado.

#### BREVE RESUMEN DE LAS REALIZACIONES DE EJEMPLO DE LA INVENCION

Los problemas anteriores se resuelven mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

5 En realizaciones de esta invención, se utiliza tratamiento con haz de iones para controlar y/o modificar la estequiometría de una(s) capa(s) en un recubrimiento (es decir, modificación y/o control de estequiometría). La(s) capa(s) a modificar se deposita(n) en un sustrato tal como un sustrato de cristal, y otra(s) capa(s) pueden o no ubicarse entre el sustrato de cristal y la(s) capa(s) para ser modificadas mediante un tratamiento de iones. El  
10 tratamiento de iones utiliza por lo menos iones de oxígeno. Cuando los iones de oxígeno se utilizan para tratar con un haz de iones una capa de metal originalmente depositada o una capa levemente oxidada, puede resultar una capa gradualmente oxidada.

15 En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, una capa gradualmente oxidada en un recubrimiento de control solar se puede formar de la siguiente forma. Primero, se deposita por pulverización catódica una capa sobre un sustrato (o directamente sobre el sustrato o alternativamente sobre el sustrato sobre otra(s) capa(s)). Entonces, la capa depositada por pulverización catódica se somete a un tratamiento con haz de iones, en el que el haz de iones incluye por lo menos iones de oxígeno. El tratamiento con haz de iones que incluye oxígeno introduce iones de oxígeno en la capa depositada por pulverización catódica. El haz de iones se dirige a la capa de tal forma que crea un efecto de oxidación gradual en la capa tal que la capa que sigue el tratamiento de haz de iones está más metálicamente cerca a una capa reflectora de infrarrojos (IR) que a una ubicación más allá de la capa reflectora de  
20 IR. La capa de oxidación gradual tiene transmisión visible mejorada (mayor) y debido a su naturaleza más metálica más cercana a la capa reflectora de IR es capaz de proteger mejor la capa reflectora de IR durante tratamiento potencial mediante calor tal como templado térmico o fortalecimiento mediante calor.

25 En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, se proporciona un procedimiento de hacer un artículo recubierto, el procedimiento comprendiendo: proporcionar un sustrato de cristal; pulverizar catódicamente una capa que comprende plata sobre el sustrato de cristal; pulverizar catódicamente una capa que comprende NiCr sobre el sustrato encima de la capa que comprende plata, de forma que la capa que comprende NiCr contacta la capa que comprende plata; tratar con haz de iones al menos una capa superior de la capa que comprende NiCr con al menos iones de oxígeno de forma que después de dicho tratamiento con haz de iones la capa que comprende NiCr está más oxidada en una ubicación más lejos de la capa que comprende plata que en una ubicación más cercana a la  
30 capa que comprende plata; y después de dicho tratamiento con haz de iones, pulverizar catódicamente al menos una capa dieléctrica sobre la capa que comprende NiCr.

35 En otras realizaciones de ejemplo de esta invención, se proporciona un procedimiento de hacer un artículo recubierto, el procedimiento comprendiendo: proporcionar un sustrato de cristal; pulverizar catódicamente una capa reflectora de IR sobre el sustrato de cristal; pulverizar catódicamente una capa que comprende Ni y/o Cr sobre el sustrato de cristal encima de la capa reflectora de IR; y tratar con haz de iones al menos una superficie superior de la capa que comprende Ni y/o Cr con al menos oxígeno de forma que después de dicho tratamiento con haz de iones la capa que comprende Ni y/o Cr está más oxidada en una ubicación más lejos de la capa reflectora de IR que en una ubicación más cercana a la capa reflectora de IR.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

40 La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra ciertas etapas llevadas a cabo al hacer un artículo recubierto según una realización a título de ejemplo de la presente invención.

La Figura 2 es una vista en sección de corte de un artículo recubierto según una realización a título de ejemplo de la presente invención.

45 La Figura 3 es una vista en sección de corte de un artículo recubierto según una realización a título de ejemplo de la presente invención, en una etapa intermedia de producción, siendo tratado por haz de iones con al menos iones de oxígeno para formar una para de oxidación gradual.

La Figura 4 es una vista en sección de corte de una parte de un artículo recubierto según una realización a título de ejemplo de la presente invención, después de un tratamiento con haz de iones, que ilustra una capa de oxidación gradual formada mediante al menos el tratamiento con haz de iones.

50 La Figura 5(a) es un grafo que muestra la gradualidad de oxidación de una capa de NiCrO<sub>x</sub> según un ejemplo de la invención presente, después de un tratamiento con haz de iones con iones de oxígeno.

5 La Figura 5(b) es un grafo que muestra las cantidades relativas de Cr oxidado como una función de profundidad que compara (a) una capa tratada con haz de iones originalmente depositada por pulverización catódica como NiCr y después tratada con haz de iones, contra (b) un par de capas de NiCrO<sub>x</sub> depositadas por pulverización catódica cada una depositada por pulverización catódica en una atmósfera que incluye oxígeno sin tratamiento con haz de iones.

La Figura 6 es una vista en sección de corte de una fuente de iones a título de ejemplo que puede usarse para tratar capas mediante haz de iones según realizaciones de ejemplo de la presente invención.

La Figura 7 es una vista en perspectiva de la fuente de iones de la Figura 6.

10 Las Figuras 8(a) y 8(b) son vistas en sección de corte de capas con diferente oxidación gradual según diferentes realizaciones de ejemplo de esta invención.

La Figura 9 es un grafo que ilustra la cantidad de Ni oxidado mediante tratamiento con haz de iones comparado con simplemente pulverizar catódicamente en una atmósfera que incluye oxígeno.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE EJEMPLOS DE LA INVENCION

15 Los artículos recubiertos de este documento pueden usarse en aplicaciones tales como parabrisas, ventanas monolíticas, unidades de ventana IG y/o cualquier otra aplicación adecuada que incluye unos únicos o múltiples sustratos de cristal. En aplicaciones de parabrisas de vehículos, por ejemplo, un par de sustratos de cristal puede laminarse junto con una capa basada en polímero de un material tal como PVB, y el recubrimiento se proporciona sobre la superficie interior de uno de los sustratos de cristal adyacentes a la capa basada en polímero. En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, el recubrimiento incluye una pila doble de plata, aunque esta invención  
20 no está tan limitada en todos los casos (por ejemplo, se pueden usar pilas simples de plata según ciertas realizaciones de la presente invención).

En esta invención, se usa tratamiento con haz de iones para controlar y/o modificar la estequiometría de capa(s) en un recubrimiento (es decir, modificación y/o control de estequiometría). La(s) capa(s) a modificar se deposita(n) sobre un sustrato de cristal, y otra(s) capa(s) puede(n) o no ubicarse entre el sustrato de cristal y la(s) capa(s) a  
25 modificar mediante el tratamiento con haz de iones. El tratamiento con haz de iones utiliza al menos iones de oxígeno. Cuando se utilizan iones de oxígeno para tratar con haz de iones una capa de metal originalmente depositada o capa levemente oxidada, puede resultar una capa de oxidación gradual.

En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, una capa de oxidación gradual en un recubrimiento de control solar puede ser formada de la siguiente manera. Primero, se deposita por pulverización catódica una capa  
30 sobre un sustrato (o directamente sobre el sustrato o alternativamente sobre los sustratos sobre otra(s) capa(s)). Esta capa puede ser originalmente depositada por pulverización catódica en ciertas realizaciones de ejemplo como de o incluyendo NiCr o NiCrO<sub>x</sub>, aunque la invención no está tan limitada. Entonces, la capa depositada por pulverización catódica se somete a un tratamiento con haz de iones, en el que el haz de iones incluye al menos iones de oxígeno en ciertas realizaciones de ejemplo. El haz de iones puede ser un haz de iones focalizado, un haz  
35 de iones colimado o un haz de iones difuso en diferentes realizaciones de esta invención. El tratamiento con haz de iones que incluye oxígeno introduce iones de oxígeno en la capa depositada por pulverización catódica, con lo que crea un efecto de oxidación gradual en la capa al que la capa después del tratamiento con haz de iones es más metálica más cerca de una capa reflectora de infrarrojos (IR) que en una ubicación más allá de la capa reflectora de IR. La parte de la capa más cercana a la capa reflectora de IR puede ser completamente metálica en ciertos casos  
40 de ejemplo o puede ser alternativamente relativamente menos oxidada comparada con otras partes de la capa en otras realizaciones de ejemplo de la presente invención.

La capa de oxidación gradual tiene transmisión visible mejorada (mayor) (comparado con una capa puramente metálica) y debido a su naturaleza más metálica más cercana a la capara reflectora de IR es capaz de proteger mejor la capa reflectora de IR durante tratamiento opcional mediante calor tal como, templado térmico, doblado  
45 mediante calor y/o fortalecimiento mediante calor. Además, se ha encontrado sorprendentemente que el plasma de haz de iones (que incluye al menos oxígeno) es capaz de oxidar una mayor cantidad de átomos de Ni comparado con simplemente pulverizar catódicamente en una atmósfera que incluye oxígeno. En particular, simplemente pulverizar catódicamente una(s) diana(s) de NiCr en una atmósfera que incluye oxígeno tiende a oxidar átomos de Cr más que átomos de Ni. El uso del tratamiento con haz de iones en este documento tiende a permitir que se oxide  
50 más Ni en la capa final. De nuevo, esto ayuda a mejorar las características de transmisión del recubrimiento, sin sacrificar la tratabilidad mediante calor en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. Además, otra inesperada ventaja de ciertas realizaciones de la presente invención es que se ha encontrado inesperadamente que una parte más metálica de la capa de oxidación gradual se pega mejor a la capa reflectora de IR (por ejemplo, capa de Ag), mientras que una parte más oxidada se pega mejor a la(s) capa(s) dieléctrica(s) que lo cubren. Por lo tanto,

la radiación de plasma del haz de iones de este documento mejora la adhesión y por lo tanto la durabilidad del artículo recubierto como una ventaja adicional. Otra ventaja más asociada con ciertas realizaciones de esta invención es que crear  $\text{NiCrO}_x$  a partir de una(s) diana(s) metálica(s) de NiCr en una atmósfera que incluye oxígeno puede resultar en más partículas que originalmente pulverizar catódicamente NiCr en una atmósfera sustancialmente inerte para proporcionar una capa sustancialmente metálica de NiCr y entonces tratar con haz de iones la capa sustancialmente metálica para oxidarla.

Este tipo de oxidación gradual de una capa puede llevarse a cabo sobre una o más capas de un recubrimiento dado en diferentes realizaciones de la presente invención.

Los artículos recubiertos según diferentes realizaciones de la presente invención pueden ser o no tratados mediante calor (HT) en diferentes casos. Los términos "tratamiento de calor" y "tratar mediante calor" tal y como se usan en este documento significan calentar el artículo hasta una temperatura suficiente para alcanzar templado térmico, doblado mediante calor y/o fortalecimiento mediante calor del artículo que incluye cristal. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo recubierto en un horno o en una caldera a una temperatura de al menos 580 grados C, más preferiblemente al menos aproximadamente 600 grados C por un periodo suficiente para permitir templado, doblado y/o fortalecimiento mediante calor. En ciertos casos, el HT puede ser durante al menos 4 ó 5 minutos.

La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra ciertos pasos llevados a cabo según una realización de ejemplo de esta invención. Inicialmente, se proporciona un sustrato de cristal. Una o más capas subyacentes se depositan (por ejemplo, depositadas por pulverización catódica) sobre el sustrato de cristal (S1). Por ejemplo, en realizaciones en las que se proporcionan una pluralidad de capas subyacentes, se puede depositar una primera capa dieléctrica sobre el sustrato y después de ella se puede depositar una capa reflectora de IR de un material tal como Ag, Au o similares sobre el sustrato sobre al menos la primera capa dieléctrica. Entonces, una capa tal como una capa de contacto de o que incluye NiCr se deposita por pulverización catódica sobre el sustrato de cristal sobre la(s) capa(s) subyacente(s) (S2). Mientras que esta capa depositada por pulverización catódica se debe transformar finalmente en un tipo de capa de oxidación gradual, originalmente se deposita por pulverización catódica normalmente de una forma en la que no está significativamente gradualmente oxidada (aunque puede estar gradualmente oxidada hasta cierto punto tal como se deposita por pulverización catódica en otras realizaciones de ejemplo). Esta capa puede originalmente depositarse por pulverización catódica como una capa de o que incluye NiCr, Ni,  $\text{NiCrO}_x$  o cualquier otro material adecuado.

Aún en referencia a la figura 1, una vez que la etapa S2 ha sido completada, la capa depositada por pulverización catódica en la etapa S2 es entonces tratada con un haz de iones que incluye al menos iones de oxígeno (S3). Este tratamiento con haz de iones introduce al menos iones de oxígeno en la capa depositada en la etapa S2. Se utiliza una energía de ión de la fuente de iones, la cual causará que la gran mayoría de los iones de oxígeno se introduzcan solo a través de parte de la capa originalmente depositada por pulverización catódica en la etapa S2. Ya que la gran mayoría de los iones de oxígeno se introducen solo a través de parte de la capa, la capa se vuelve gradualmente oxidada ya que la parte de la capa más alejada de la fuente de iones está mucho menos oxidada (si lo está) que aquellas partes más cercanas a la fuente de iones. Después de que la capa ha sido tratada con haz de iones y por lo tanto gradualmente oxidada, capas adicionales que lo cubren se depositan por pulverización catódica sobre la capa de oxidación gradual (S4). Por ejemplo, una o más capas dieléctricas pueden ser depositadas por pulverización catódica sobre la capa gradual en la etapa S4 en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención.

La Figura 2 es una vista en sección de corte de un artículo recubierto según una realización no limitante de ejemplo de esta invención. El artículo recubierto incluye sustrato 1 (por ejemplo, sustrato de cristal claro, verde, bronce o azul-verde de entre aproximadamente 1,0 a 10,0 mm de ancho, más preferiblemente de entre aproximadamente 1,0 mm a 3,5 mm de ancho) y un recubrimiento (o sistema de capas) 2 proporcionado sobre el sustrato 1 directa o indirectamente. El recubrimiento (o sistema de capas) 2 incluye, en esta realización de ejemplo: capa 3 de nitruro de silicio dieléctrico que puede ser de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , del tipo rico en silicio para reducción de turbidez, o de cualquier otro tipo adecuado de estequiometría de nitruro de silicio en diferentes realizaciones de esta invención, primera capa de contacto inferior 7 (que contacta con la capa reflectora de IR 9), primera capa reflectora de infrarrojos (IR) 9 conductiva y preferiblemente metálica o sustancialmente metálica, primera capa de contacto superior 11' (que contacta la capa 9), capa dieléctrica 13 (que puede depositarse en una o múltiples etapas en diferentes realizaciones de la presente invención), otra capa de nitruro de silicio 14, segunda capa de contacto inferior 17 (que contacta la capa reflectora de IR 19), segunda capa reflectora de IR 19 conductiva y preferiblemente metálica, segunda capa de contacto superior 21' (que contacta la capa 19), capa dieléctrica 23 y finalmente la capa dieléctrica protectora 25. Las capas de "contacto" 7, 11, 17 y 21 contactan cada una al menos una capa reflectora de IR (por ejemplo, capa basada en Ag). Las capas mencionadas con anterioridad 3-25 crean un recubrimiento de baja E 2 (es decir, baja emisividad) que se proporciona sobre el sustrato 1 de cristal o plástico.

En casos monolíticos, el artículo recubierto incluye solo un sustrato de cristal 1 como se ilustra en la Figura 2. Sin embargo, los artículos recubiertos monolíticos de este documento pueden usarse en dispositivos tales como

parabrisas de vehículos monolíticos, unidades de venta IG y similares. Una ventana de vehículo monolítica tal como un parabrisas incluye primer y segundo sustratos de cristal laminados el uno al otro a través de una capa intermedia basada en polímero (por ejemplo, véase US 6.686.050). Uno de estos sustratos del laminado puede soportar el recubrimiento 2 sobre una superficie interior del mismo en ciertas realizaciones de ejemplo. Como para las unidades de ventana IG, una unidad de ventana IG puede incluir dos sustratos 1 separados el uno del otro. Una ventana IG de ejemplo se ilustra y describe, por ejemplo en la patente US n° 6.632.491.

Una unidad de ventana IG de ejemplo puede incluir, por ejemplo, el sustrato de cristal recubierto 1 mostrado en la Figura 2 acoplado a otro sustrato de cristal a través de espaciador(es), sellador(es) o similares con un hueco definido entre ellos. Este hueco entre los sustratos en realizaciones de unidades IG puede rellenarse en ciertos casos con un gas tal como Argón (Ar). Una unidad IG de ejemplo puede comprender un par de sustratos de cristal claro espaciados el uno del otro cada uno sobre 4 mm de ancho, uno de los cuales está recubierto con un recubrimiento de este documento en ciertos casos de ejemplo, en donde el hueco entre los sustratos puede ser de entre 5 a 30 mm, más preferiblemente entre 10 y 20 mm, y más preferiblemente sobre 16 mm. En ciertos casos de ejemplo, el recubrimiento 2 puede proporcionarse sobre la superficie interior de ambos sustratos orientados hacia el hueco.

En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, una o ambas capas de contacto superior 11' y/o 21' está gradualmente oxidada. Por lo tanto, al menos una de las capas que incluyen NiCr 11' y/o 21' ha sido tratada con haz de iones con al menos iones de oxígeno para oxidar gradualmente la misma en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención.

Detalles de ejemplo relativos a las capas 3, 7, 9, 13, 14, 17, 19, 23 y 25 del recubrimiento de la Figura 2 se analizan en la patente US US2004229074. Por ejemplo, las capas dieléctricas 3 y 14 pueden ser de o incluir nitruro de silicio en ciertas realizaciones de la presente invención. Las capas de nitruro de silicio 3 y 14 pueden, entre otras cosas, mejorar la tratabilidad mediante calor de los artículos recubiertos, por ejemplo, tal como templado térmico o similares. Las capas de nitruro de silicio 3 y/o 14 pueden ser del tipo estequiométrico ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), o alternativamente del tipo rico en silicio en diferentes realizaciones de la presente invención. Cualquiera y/o todas las capas de nitruro de silicio analizadas en este documento pueden ser dopadas con otros materiales tales como acero inoxidable o aluminio en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. Por ejemplo, cualquiera y/o todas las capas de nitruro de silicio analizadas en este documento pueden incluir opcionalmente entre aproximadamente 0-15% de aluminio, más preferiblemente entre 1 y 10% de aluminio, más preferiblemente entre 1 y 4% de aluminio, en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. El nitruro de silicio puede depositarse mediante pulverización catódica de una diana de Si o SiAl en ciertas realizaciones de la presente invención.

Las capas reflectoras de infrarrojos (IR) 9 y 19 son preferiblemente sustancialmente o completamente metálicas y/o conductoras y pueden comprender o consistir esencialmente de plata (Ag), oro o cualquier otro material adecuado reflector de IR. Las capas reflectoras de IR 9 y 19 ayudan a permitir que el recubrimiento tenga baja E y/o buenas características de control solar. Las capas reflectoras de IR pueden, sin embargo, estar ligeramente oxidadas en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. La capa dieléctrica 13 puede ser de o incluir óxido de estaño en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. Sin embargo, como con otras capas de este documento, se pueden usar otros materiales en otros casos. Las capas inferiores de contacto 7 y/o 17 en ciertas realizaciones de la presente invención son de o incluyen óxido de cinc (por ejemplo ZnO). La(s) capa(s) de óxido de cinc 7, 17 pueden contener otros materiales también tales como Al (por ejemplo para formar  $\text{ZnAlO}_x$ ). Por ejemplo, en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, una o más capas de óxido de cinc 7, 17 pueden ser dopadas con entre aproximadamente 1 a 10% Al, más preferiblemente entre aproximadamente 1 a 5% y más preferiblemente aproximadamente 2 a 4% Al. El uso de óxido de cinc 7, 17 debajo de la plata 9, 19 permite alcanzar una excelente calidad de la plata.

La capa dieléctrica 23 puede ser de o incluir óxido de estaño en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. Sin embargo, la capa 23 es opcional y no necesita proporcionarse en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. La capa dieléctrica 25, que puede ser un recubrimiento superior que incluye una o más capas en ciertos casos de ejemplo, puede ser de o incluir nitruro de silicio (por ejemplo,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) o cualquier otro material adecuado en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. Opcionalmente, se pueden proporcionar otras capas sobre la capa 25. Opcionalmente, una capa 25 que incluye nitruro de silicio puede ubicarse directamente sobre una capa 21' de demasiada oxidación gradual. La capa 25 se proporciona con fines de durabilidad y para proteger las capas subyacentes durante tratamiento mediante calor y/o uso ambiental. En ciertas realizaciones de ejemplo, la capa 25 puede tener un índice de refracción (n) de entre aproximadamente 1,9 y 2,2, más preferiblemente de entre 1,95 y 2,05.

Se pueden proporcionar otra(s) capa(s) debajo de o encima del recubrimiento ilustrado. Por lo tanto, mientras que el sistema de capas o recubrimiento está "sobre" o "soportado por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), se pueden proporcionar otra(s) capa(s) entre ellos. Por lo tanto, por ejemplo, el recubrimiento de la Figura 2 puede considerarse

“sobre” y “soportado por” el sustrato 1 incluso si se proporciona(n) otra(s) capa(s) entre la capa 3 y el sustrato 1. Además, ciertas capas del recubrimiento ilustrado pueden ser eliminadas en ciertas realizaciones, mientras que se pueden añadir otras entre las diferentes capas o la(s) diferente(s) capa(s) puede(n) dividirse con otra(s) capa(s) añadidas entre las secciones divididas en otras realizaciones de la presente invención sin alejarse del espíritu global de ciertas realizaciones de la presente invención.

Mientras que pueden usarse varios grosores y materiales en capas en diferentes realizaciones de la presente invención, materiales y grosores de ejemplo para las capas respectivas sobre el sustrato de cristal 1 en la realización de la Figura 2 son como sigue, desde el sustrato de cristal 1 hacia fuera:

Materiales/grosores de ejemplo; realización de la Figura 2

Capa	Intervalo preferido (Å)	Más preferido (Å)	Ejemplo (Å)
Cristal (1 – 10 mm de ancho)	Å = 0,1 nm		
Si <sub>x</sub> Ny (capa 3)	40 – 450 Å	190 – 250 Å	210
ZnO <sub>x</sub> (capa 7)	10 – 300 Å	40 – 150 Å	100
Ag (capa 9)	50 – 250 Å	80 – 120 Å	98
NiCrO <sub>x</sub> (capa 11')(gradual)	10 – 100 Å	30 – 45 Å	35
SnO <sub>2</sub> (capa 13)	0 – 1000 Å	350 – 630 Å	570
Si <sub>x</sub> Ny (capa 14)	50 – 450 Å	90 – 150 Å	120
ZnO <sub>x</sub> (capa 17)	10 – 300 Å	40 – 150 Å	95
Ag (capa 19)	50 – 250 Å	80 – 220 Å	96
NiCrO <sub>x</sub> (capa 21')(gradual)	10 – 100 Å	30 – 45 Å	35
SnO <sub>2</sub> (capa 23)	0 – 750 Å	150 – 300 Å	200
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (capa 25)	0 – 750 Å	100 – 320 Å	180

Al menos una de las capas 11' y 21' esta gradualmente oxidada en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, por medio de tratamiento con haz de iones del mismo después de la deposición original de la capa mediante deposición por pulverización catódica. Por lo tanto, al menos una de las capas 11' y 21' está más oxidada en una ubicación más alejada de la capa reflectora de IR adyacente que en otra ubicación más cercana a la capa reflectora de IR. Dicho de otra forma, al menos una de las capas 11' y 21' es más metálica en una ubicación más cercana a la capa reflectora de IR adyacente que en otra ubicación más lejana de la capa reflectora de IR adyacente. Mediante graduación de oxidación de al menos una de las capas de contacto 11' y 21', la(s) capa(s) de oxidación gradual tiene(n) transmisión visible mejorada (mayor)(comparada con capas puramente metálicas no oxidadas), y debido a su naturaleza más metálica más cercana a la capa reflectora de IR, es capaz de proteger mejor la capa reflectora de IR adyacente durante el tratamiento opcional mediante calor tal como templado térmico, doblado mediante calor y/o fortalecimiento mediante calor. En ciertos casos de ejemplo, también es posible proporcionar otra capa (por ejemplo, capa metálica, o similar) entre la capa de oxidación gradual (11', 21') y la capa reflectora de IR adyacente (9, 19).

En referencia a las Figuras 1-4, un procedimiento de ejemplo de hacer un artículo recubierto según una realización de ejemplo de esta invención se describe a continuación. Inicialmente, se proporciona un sustrato de cristal. Las capas subyacentes 3, 7 y 9 se depositan por pulverización catódica sobre el sustrato de cristal 1. Entonces, una capa de contacto 11 de o que incluye NiCr se deposita por pulverización catódica sobre el sustrato de cristal encima de las capas subyacentes 3, 7 y 9 de forma que contacta la superficie superior de la capa reflectora de IR 9. Esta capa de contacto 11, tal como originalmente se deposita por pulverización catódica, puede ser NiCr, Ni o NiCrO<sub>x</sub> en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención (y puede o no estar gradualmente oxidada). Una vez que la capa de contacto 11 de o que incluye NiCr se deposita por pulverización catódica, la capa 11 originalmente depositada se trata con iones con un haz de iones B como se muestra en la Figura 3, en la que el haz de iones B

incluye al menos iones de oxígeno. El haz de iones B es generado por la fuente de iones 26, e introduce al menos iones de oxígeno en la capa depositada en la etapa S2. Se utiliza una energía de iones de la fuente de iones 26 que causará que la gran mayoría de los iones de oxígeno consigan atravesar solo parcialmente la capa 11 originalmente depositada por pulverización catódica en la etapa S2. Ya que la gran mayoría de los iones de oxígeno consiguen atravesar solo parcialmente la capa, la capa original de contacto 11 se vuelve gradualmente oxidada ya que la parte de la capa más alejada de la fuente de iones 26 (y por lo tanto más cercana a la capa reflectora de IR adyacente) está mucho menos oxidada (si lo está) que aquellas partes más cercanas a la fuente de iones, con lo que se forma la capa de oxidación gradual 11'. La Figura 4 utiliza puntos para indicar áreas más metálicas y por lo tanto ilustra que la capa 11' es más metálica más cerca de la capa 9 reflectora de IR. Por lo tanto, el número de referencia 11 se refiere a la capa de contacto antes del tratamiento con haz de iones, mientras que el número de referencia 11' se refiere a la capa gradualmente oxidada después de tratamiento con haz de iones con al menos iones de oxígeno.

Una vez que la capa de contacto ha sido tratada con haz de iones para formar la capa de oxidación gradual 11' (véanse las Figuras 3-4), las capas superiores adicionales 13, 14, 17 y 19 se depositan por pulverización catódica sobre la capa de oxidación gradual 11'. Entonces, otra capa superior de contacto 21 de o que incluye NiCr se deposita por pulverización catódica sobre el sustrato de cristal de forma que contacte la superficie superior de la capa reflectora de IR 19. Esta capa de contacto 21, tal como fue originalmente depositada por pulverización catódica, puede ser NiCr, Ni o NiCrO<sub>x</sub> en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención (y puede estar o no gradualmente oxidada). Una vez que la capa de contacto 21 ha sido originalmente depositada por pulverización catódica, la capa originalmente depositada 21 se trata con iones con un haz de iones B como se muestra en la Figura 3 en la que el haz de iones B incluye al menos iones de oxígeno (por ejemplo, puede usarse una combinación de oxígeno e iones de argón en ciertos casos de ejemplo). Se utiliza una energía de ion de la fuente de iones 26 lo que causará que la gran mayoría de los iones de oxígeno consigan atravesar solo parcialmente la capa 21 originalmente depositada por pulverización catódica. Ya que la gran mayoría de los iones de oxígeno consiguen atravesar solo parcialmente la capa, la capa original de contacto 21 se vuelve gradualmente oxidada ya que la parte de la capa más alejada de la fuente de iones 26 (y por lo tanto más cercana a la capa reflectora de IR adyacente) está mucho menos oxidada (si lo está) que aquellas partes más cercanas a la fuente de iones con lo que se forma la capa de oxidación gradual 21' cuando es tratada con haz de iones. La Figura 4 utiliza puntos para indicar áreas más metálicas y por lo tanto ilustra que la capa 21' es más metálica más cerca de la capa reflectora de IR 19. Por lo tanto, el número de referencia 21 se refiere a la capa de contacto antes del tratamiento con haz de iones, mientras que el número de referencia 21' se refiere a la capa gradualmente oxidada después de tratamiento con haz de iones con al menos iones de oxígeno.

En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, el tratamiento con haz de iones de la capa de contacto se lleva a cabo de forma tal que incrementa la resistencia laminal ( $R_s$ ) de la capa en al menos un 15%, más preferiblemente en al menos un 20%, y lo más preferiblemente entre un 25 y un 50%. Por ejemplo, el tratamiento con haz de iones con iones de oxígeno que incrementa la resistencia laminar de la capa desde 80 ohmios/cuadrado hasta 115 ohmios/cuadrado es un incremento en resistencia laminar de un 44%. Esto se calcula sustrayendo 80 de 115 para obtener 35, y luego dividiendo 35 entre 80 para obtener un incremento del 44% en la resistencia laminar de la capa debido al tratamiento con haz de iones con iones de oxígeno. En ciertas realizaciones de ejemplo, el tratamiento con haz de iones de la capa de contacto se lleva a cabo de forma tal que incrementa la resistencia laminal ( $R_s$ ) de la capa ea al menos sobre 10 ohmios/cuadrado, más preferiblemente es al menos 25 ohmios/cuadrado y aún más preferiblemente entre aproximadamente 30 a 50 ohmios/cuadrado. Debe tenerse en cuenta que los incrementos citados con anterioridad pueden variar dependiendo del ancho de la capa que se trata con haz de iones y de la energía de ión utilizada por la fuente. El objetivo de este párrafo es ilustrar de forma general que el tratamiento con haz de iones de la(s) capa(s) metálica(s) con al menos gas oxígeno incrementa la resistencia laminar de la(s) capa(s).

Las Figuras 5(a) es un grafo que ilustra la graduación relativa de la oxidación de una capa de NiCrO<sub>x</sub>, en términos de NiO y CrO, según un ejemplo de la invención presente, después de un tratamiento con haz de iones con iones de oxígeno. En otras palabras, la Figura 5(a) ilustra la cantidad relativa de átomos de Ni y Cr frente a la profundidad de NiCrO<sub>x</sub> oxidado mediante haz de iones. Se puede observar que, desde la parte superior de la capa hacia abajo en la Figura 5(a) ilustra la cantidad de oxidación disminuye generalmente desde aproximadamente los primeros 8 nm (80 Å) de grosor de capa, con la que ilustra la naturaleza gradual de oxidación de la capa.

La Figura (b) es un grafo que ilustra las cantidades relativas de Cr oxidado como una función de profundidad comparando (a) una capa tratada con haz de rayos depositada por pulverización catódica originalmente como NiCr y luego tratada con haz de iones con iones de oxígeno (línea triángulo), contra (b) una par de capas depositadas por pulverización catódica de NiCrO<sub>x</sub> cada una depositada por pulverización catódica en una atmósfera que incluye oxígeno sin tratamiento con haz de iones (líneas cuadradas y circulares, en donde kW indica potencia de pulverización catódica y ml/kW es una indicación de flujo de gas oxígeno por unidad de potencia). Puede observarse que la capa tratada con haz de iones efectúa una graduación de oxidación significativa, ya que su contenido en

oxígeno decae generalmente desde los primeros 6 nm de la capa hasta la parte superior de la capa hacia abajo. En otras palabras, la capa tratada con haz de iones es mucho más metálica cerca de la capa reflectora de IR adyacente de lo que lo son las otras dos capas que fueron pulverizadas catódicamente en una atmósfera que incluye oxígeno constante y no tratadas con haz de iones.

5 Las Figuras 8(a) y 8(b) ilustran dos tipos diferentes de capas de contacto de oxidación gradual según diferentes realizaciones de la presente invención. En las Figuras 8 (a)-(b), los elementos "o" en las capas representan contenido en oxígeno, de forma que cuanto más densos son los elementos "o", más oxidada está esa parte de la capa. En la Figura 8(a), la capa de oxidación gradual (11' y/o 21') tiene una parte inferior 60 que es completamente NiC<sub>R</sub> metálica porque los iones de oxígeno no penetraron tan profundamente en la capa, y una parte superior 62 que está parcialmente oxidada. La parte superior 62 de la capa está más oxidada más cerca de la superficie superior de la misma que en el centro de la misma y está más oxidada en el centro de la misma que en una parte de la misma inmediatamente adyacente a la parte más inferior 60. De nuevo, la parte más inferior 60 de la capa de oxidación gradual tiene poco o ningún oxígeno en ella. En la realización de la Figura 8(a), la línea de puntos imaginaria que separa las dos partes 60 y 62 de la capa de oxidación gradual (capa 11' y/o 21') puede colocarse en cualquier ubicación adecuada a lo largo del ancho de la capa.

En contraste con la realización de la Figura 8(a), la capa de oxidación gradual (capa 11' y/o 21') de la realización de la Figura 8(b) tiene oxígeno presente en general a lo largo de todo el ancho de la capa. Por lo tanto, puede verse a partir de los símbolos de elemento oxígeno "o" en la Figura 8(b) que la capa de oxidación gradual (11' y/o 21') en la Figura 8(b) está más oxidada en una ubicación más alejada de la capa reflectora de IR (9, 19) adyacente que en otra ubicación más cercana a la capa reflectora de IR adyacente.

Nótese que la naturaleza gradualmente oxidada de la(s) capa(s) 11' y/o 21' analizada en este documento ocurre antes del tratamiento térmico en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, y opcionalmente también ocurre después de tratamiento térmico opcional tal como templado térmico, fortalecimiento mediante calor, o doblado mediante calor.

25 En cada una de las Figuras 8(a) y 8(b), la superficie superior de la(s) capa(s) 11' y/o 21' está al menos un 50% oxidada, más preferiblemente un 70% oxidada, y más preferiblemente al menos un 80% oxidada. En contraste, en la realización de la Figura 8(a), la superficie de fondo de la capa 11' y/o 21' está un 0% oxidada (es decir, es metálica adyacente a la capa reflectora de IR 9 y/o 19). Al mismo tiempo, en la realización de la Figura 8(b), la superficie de fondo de la capa 11' y/o 21' está un 0-50% oxidada, más preferiblemente entre un 1-40% oxidada y más preferiblemente entre 1-20 % oxidada

Las Figuras 6-7 ilustran una fuente lineal de haz de iones 26 de ejemplo que puede usarse para tratar con haz de iones la superficie de la(s) capa(s) depositada(s) por pulverización catódica 11 y/o 21 con al menos iones de oxígeno para crear capa(s) de oxidación gradual 11' y/o 21'. La fuente de haz de iones (o fuente de iones) 26 incluye una entrada de gas/potencia 26, ánodo con forma de circuito de carreras 27, parte de cátodo de imán conectado a tierra 28, polos magnéticos 29 y aisladores 30. Se define un hueco eléctrico entre el ánodo 27 y el cátodo 29. Puede usarse una fuente de alimentación de CC de 3KV u otra adecuada para la fuente 26 en algunas realizaciones. El oxígeno y/o otro(s) gas(es) analizados en este documento para su uso en la fuente de iones durante el tratamiento con haz de iones puede introducirse en la fuente a través de la entrada de gas 31, o a través de cualquier otro sitio adecuado. La fuente de haz de iones 26 se base en un diseño conocido de fuente de iones sin rejilla. La fuente lineal puede incluir una estructura lineal (la cual es el cátodo y está conectada a tierra) dentro de la cual se encuentra un ánodo concéntrico (que está a un potencial positivo). Esta geometría de ánodo-cátodo y el campo magnético 33 pueden dar lugar a una condición de flujo cerrado. Los gases de materias primas (por ejemplo, al menos gas que incluye oxígeno y opcionalmente una mezcla de gases de oxígeno y argón) pueden introducirse a través de la cavidad 41 entre el ánodo 27 y el cátodo 29. La tensión utilizada entre el ánodo 27 y el cátodo 29 durante el tratamiento con haz de iones de la(s) capa(s) de contacto al menos con iones de oxígeno es preferiblemente de al menos 800 V, más preferiblemente de al menos 1000 V y lo más preferiblemente de entre 1000 y 3500 V (por ejemplo, 3000 V). Además, durante tal tratamiento con haz de iones, el gas que incluye oxígeno en la fuente puede proporcionarse en términos de un flujo de gas de entre aproximadamente 100 y 200 sccm en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, más preferiblemente entre aproximadamente 135 y 180 sccm. La energía eléctrica entre el ánodo y el cátodo rompe entonces el gas para producir un plasma dentro de la fuente. Los iones 34 son expulsados y dirigidos hacia la capa a tratar con haz de iones en forma de un haz de iones. El haz de iones puede ser difuso, colimado o focalizado. Iones de ejemplo 34 se muestran en la Figura 6.

Una fuente lineal tan larga como 0,5 a 4 metros puede hacerse y usarse en ciertos casos de ejemplo, aunque se anticipan fuentes de diferentes longitudes en diferentes realizaciones de esta invención. La capa de electrones 35 se muestra en la Figura 6 y completa el circuito con lo que permite a la fuente de haz de iones funcionar correctamente. Fuentes de haz de iones de ejemplo pero no limitantes que pueden usarse para tratar capas en este documento se divulgan en las patentes US n<sup>os</sup> 6.303.225, 6.359.388 y/o 2004/0067363.

En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, los artículos recubiertos de este documento pueden tener las siguientes características solares y ópticas si se miden monolíticamente (antes de un HT opcional). Las resistencias laminares ( $R_s$ ) de este documento tienen en cuenta todas las capas reflectoras de IR (por ejemplo, las capas de plata 9, 19).

5 Características ópticas/solares (Monolíticas; pre-HT)

Característica	General	Más preferida	La más preferida
$R_s$ (ohmios/cd.)	$\leq 6,0$	$\leq 3,0$	$\leq 2,8$
$E_n$ :	$\leq 0,09$	$\leq 0,04$	$\leq 0,03$
$T_{vis}$ (III. C 2°)	$\geq 70\%$	$\geq 75\%$	$\geq 75,5\%$

En ciertas realizaciones de ejemplo, los artículos recubiertos de este documento pueden tener las siguientes características, medidas monolíticamente por ejemplo, después de tratamiento mediante calor (HT):

10 Características ópticas/solares (Monolíticas; post-HT)

Característica	General	Más preferida	La más preferida
$R_s$ (ohmios/sq.)	$\leq 5,5$	$\leq 2,5$	$\leq 2,1$
$E_n$ :	$\leq 0,08$	$\leq 0,04$	$\leq 0,03$
$T_{vis}$ (III. C 2°)	$\geq 70\%$	$\geq 75\%$	$\geq 80\%$
Tubridez	$\leq 0,40$	$\leq 0,35$	$\leq 0,30$

Además en ciertas realizaciones laminadas de ejemplo de esta invención, los artículos recubiertos de este documento que han sido tratados mediante calor hasta un punto suficiente para templarlos y/o doblarlos mediante calor, y que han sido laminados a otro sustrato de cristal pueden tener las siguientes características ópticas/solares:

15 Características ópticas/solares (Laminado; post-HT)

Característica	General	Más preferida	La más preferida
$R_s$ (ohmios/sq.)	$\leq 5,5$	$\leq 2,5$	$\leq 2,1$
$E_n$ :	$\leq 0,08$	$\leq 0,04$	$\leq 0,03$
$T_{vis}$ (III. D65 10°)	$\geq 70\%$	$\geq 75\%$	$\geq 77\%$
Tubridez	$\leq 0,45$	$\leq 0,40$	$\leq 0,36$

Además, los artículos recubiertos que incluyen recubrimientos según ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención tienen las siguientes características ópticas (por ejemplo, cuando el(los) recubrimiento(s) se proporcionan sobre un sustrato de cristal silicio 1 de silicato sodacálcico transparente de entre 1 y 10 m de ancho; por ejemplo, se pueden utilizar 2,1 mm para un ancho de referencia de sustrato de cristal en ciertos casos de ejemplo no limitantes)(laminados). Mientras se pueden tomar múltiples medidas en diferentes lugares a lo largo del laminado, estos datos se basan en la media de tales puntos.

Características ópticas de ejemplo (Laminado; post-HT)

## ES 2 384 977 T3

Característica	General	Más preferida
$T_{vis}$ (o TY)(III. D65 10°)	$\geq 75\%$	$\geq 77\%$
$a^*_t$ (III. D65 10°):	-6 a +1,0	-4 a +0,0
$b^*_t$ (III. D65 10°):	-2 a +8,0	0,0 a 4,0
$L^*$ (III. D65 10°):	88 - 95	90 - 95
$R_fY$ (III. C, 2 grados):	1 a 12%	1 a 10%
$a^*_f$ (III. C, 2°):	-5,0 a +2,0	-3,5 a +0,5
$b^*_f$ (III. C, 2°):	-14,0 a +10,0	-10,0 a +0,0
$L^*$ (III. C, 2°):	30 - 40	33 - 38
$R_gY$ (III. C, 2°):	1 a 12%	1 a 10%
$a^*_g$ (III. C, 2°):	-5,0 a +2,0	-2 a +2,0
$b^*_a$ (III. C, 2°):	-14,0 a +10,0	-11,0 a 0
$L^*$ (III. C, 2°):	30 - 40	33 - 38

El siguiente ejemplo hipotético se proporciona únicamente a título de ejemplo y no pretende ser limitante a no ser que se reivindique específicamente.

### EJEMPLO 1

- 5 El siguiente ejemplo hipotético 1 utiliza un sustrato de cristal transparente de 2,1 mm de ancho como para tener aproximadamente la pila de capas expuesta a continuación y mostrada en la Figura 2. Los anchos son aproximaciones y las unidades son en angstroms (Å).

Pila de capas para el ejemplo 1

Capa	Grosor
Sustrato de Cristal	
$Si_xN_y$	177
$ZrAlO_x$	109
Ag	96
$NiCrO_x$	25
$SnO_2$	535
$Si_xN_y$	126
$ZrAlO_x$	115
Ag	95
$NiCrO_x$	25
$SnO_2$	127

5 Ambas capas de NiCrO<sub>x</sub> serán tratadas con haz de iones para crear capas de oxidación gradual respectivas 11' y 21'. Los procesos usados para formar el artículo recubierto se exponen a continuación. Los flujos de gas de pulverización catódica (argón (Ar)), oxígeno (O) y nitrógeno (N) en la tabla a continuación están en unidades de sccm (puede ser aplicable factor de corrección de gas de aproximadamente 1,39 para flujos de gas argón en este documento) y ambos incluyen gas ajustado y gas introducido a través del principal. La velocidad lineal fue de aproximadamente 5 m/min. Las presiones están en unidades de mbar x 10<sup>-3</sup>. Las dianas de silicio (Si) y por lo tanto las capas de nitruro de silicio fueron dopadas con aproximadamente un 10% de aluminio (Al). Las dianas de Zn fueron dopados de manera similar con aproximadamente un 2% de aluminio (Al).

10 Proceso de pulverización catódica utilizado en el ejemplo 1

Cátodo	Diana	Potencia (kW)	Ar	O	N	Voltios	Presión
C11	Si	51,3	350	0	337	269	2,39
C12	Si	51,6	350	0	337	271	2,36
C14	Zn	19,5	250	350	0	276	2,24
C15	Zn	27,8	250	350	0	220	1,88
C24	Ag	9,2	250	0	0	541	1,69
C25	NiCr	16,5	350	0	0	510	2,33

Llevar a cabo Tratamiento con Haz de Iones para crear graduación de oxidación en capa que incluye NiCr

C28	Sn	27,3	250	454	350	258	2,30
C29	Sn	27,3	250	504	350	246	1,97
C39	Sn	30	250	548	350	257	2,29
C40	Sn	28,5	250	458	350	245	2,20
C41	Sn	30,8	250	518	350	267	2,45
C43	Si	59,7	350	0	376	285	2,47
C45	Zn	26,9	250	345	0	209	3,78
C46	Zn	26,8	250	345	0	206	1,81
C49	Ag	9,8	150	0	0	465	1,81
C50	NiCr	16,6	250	75	0	575	1,81

Llevar a cabo Tratamiento con Haz de Iones para crear graduación de oxidación en capa que incluye NiCr

C54	Sn	47,3	250	673	350	314	1,92
C59	Si	65	350	0	463	288	2,63
C60	Si	65	350	0	463	330	2,56

15 Puede observarse que la capa inferior de contacto que incluye NiCr fue depositada por pulverización catódica como NiCr metálico sin flujo de gas oxígeno durante pulverización catódica, mientras que la capa superior de contacto que

## ES 2 384 977 T3

incluye NiCr fue depositada por pulverización catódica en una atmósfera que incluye oxígeno de forma que está ligeramente oxidada tras la deposición original.

- 5 Después de ser depositada por pulverización catódica sobre los sustratos de cristal, y ser tratadas con haz de rayos la capas que incluyen NiCr como se ilustró con anterioridad para formar las capas de oxidación gradual 11' y 21', el artículo recubierto de ejemplo fue tratado mediante calor de forma suficiente para templearlo y doblarlo mediante calor y tras este tratamiento mediante calor tenía las siguientes características medidas en forma monolítica.

Características del Ejemplo 1 (Monolíticas; post-HT)

Característica	Ejemplo 1
Transmisión Visible ( $T_{vis}$ o TY)(III. C 2 grados):	80,0%
$a^*$	-4,8
$b^*$	10,7
Reflectancia del lado de cristal (RY) (III. C 2 grados):	8,3%
$a^*$	-3,5
$b^*$	7,8
Reflectancia del lado de película (FY) (III. C 2 grados):	7,5%
$a^*$	-5,8
$b^*$	14,2
$R_s$ (ohmios/cuadrado)(pre-HT)	2,74
$R_s$ (ohmios/cuadrado) (pre-HT)	2,07
Tubridez	0,28

- 10 El artículo recubierto del Ejemplo 1 fue laminado después a otro correspondiente sustrato de cristal tratado y doblado mediante calor para formar un producto de parabrisas de vehículo laminado. Después de la laminación, el artículo recubierto laminado (o parabrisas) tenía las siguientes características.

Características del Ejemplo 1 (Laminado; post-HT)

Característica	Ejemplo 1
Transmisión Visible ( $T_{vis}$ o TY)(III. D65 10°):	77,8%
$a^*$	-3,1
$b^*$	3,5
Reflectancia del lado de cristal (RY) (III. C 2 grados):	9,0%
$a^*$	1,5
$b^*$	-9,1
Reflectancia del lado de película (FY) (III. C 2 grados):	8,9%
$a^*$	-1,1

b*	-7,8
R <sub>s</sub> (ohmios/cuadrado)	Véase más arriba
Bruma	0,32

5 Mientras en el ejemplo citado con anterioridad capas que comprenden NiCr son tratadas con haz de iones, esta invención no está tan limitada. Otras capas pueden ser tratadas con haz de iones para oxidación gradual o sino tratadas con haz de iones de una forma similar. Por ejemplo, capas que comprenden al menos uno de Ni, Cr, NiCr o cualquier otro material adecuado puedan ser tratadas con haz de iones como se analiza en este documento en realizaciones alternativas de la esta invención.

EJEMPLO 2

10 En el ejemplo 2, seis capas diferentes que incluye NiCr fueron formadas y probadas como se muestra en la Figura 9. Las cinco primeras capas fueron pulverizadas catódicamente directamente sobre un sustrato de cristal (sin capas entre ellos) utilizando una diana de NiCr en una atmósfera de pulverización catódica de gas argón (250 sccm) y gas oxígeno en las cantidades/potencia mostradas en la Figura 9 (flujos de gas oxígeno usados durante pulverización catódica en la Figura 9 están en unidades de sccm y la potencia de pulverización catódica está en unidades de kW).  
 15 Entonces, una capa metálica de NiCr fue pulverizada catódicamente directamente sobre un sustrato de cristal (sin gas oxígeno en la zona de pulverización catódica) e inmediatamente después tratada con haz de iones con gas oxígeno usando una fuente de iones ánodo/cátodo de tensión de 3000 V. La Figura 9 ilustra que se provocó que significativamente más Ni se oxidase en la región superior de la capa que incluye NiCr usando el tratamiento con haz de iones comparado con simplemente pulverizar catódicamente en una atmósfera que incluye oxígeno. Esto es altamente ventajoso como se explicó con anterioridad.

20 Mientras que la invención ha sido descrita en conexión con lo que se considera actualmente la realización más práctica y preferida, debe entenderse que la invención no se limita a la realización divulgada, sino al contrario, pretende cubrir varias modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas en el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

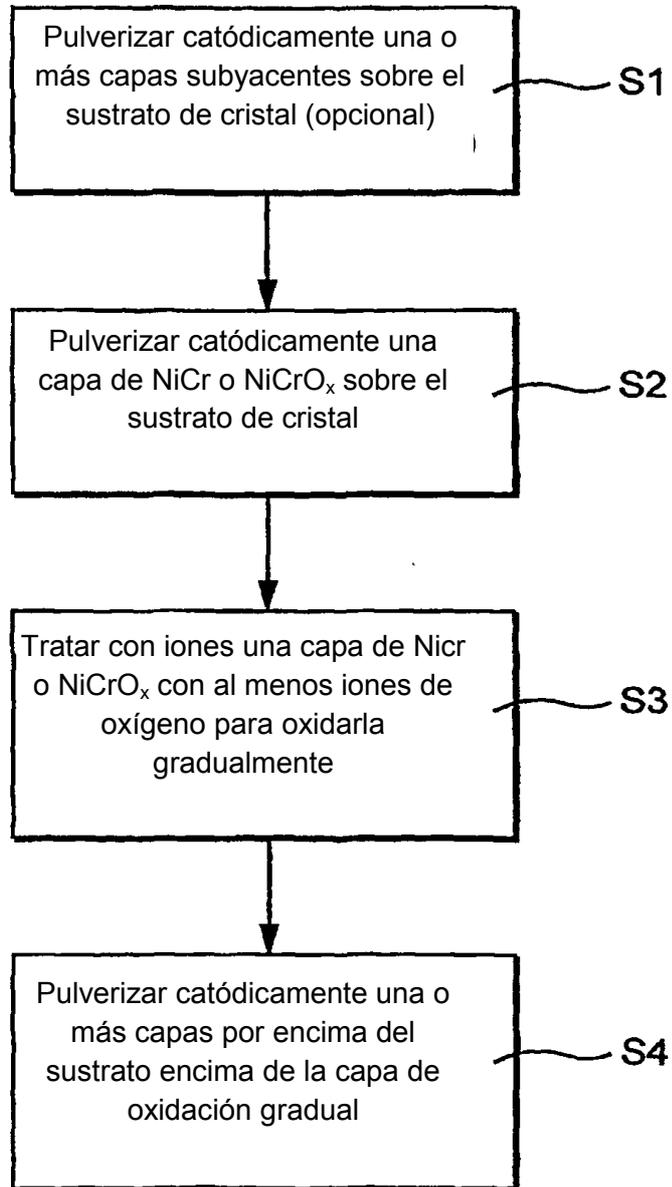
1. Un procedimiento de hacer un artículo recubierto, el procedimiento comprendiendo:
  - proporcionar un sustrato de cristal;
  - pulverizar catódicamente una capa reflectora de IR sobre el sustrato de cristal;
- 5        pulverizar catódicamente una capa que comprende Ni y/o Cr sobre el sustrato de cristal encima de la capa reflectora de IR; y
  - tratar con haz de iones al menos una superficie superior de la capa que comprende Ni y/o Cr con al menos oxígeno de forma que después de dicho tratamiento con haz de iones la capa que comprende Ni y/o Cr está más oxidada en una ubicación más alejada de la capa reflectora de IR que en una ubicación más cerca de la capa reflectora de IR.
- 10
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa que comprende Ni y/o Cr contacta una superficie superior de la capa que refleja IR.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa que refleja IR comprende plata.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que una parte superior de la capa que comprende Ni y/o Cr que ha sido tratada con haz de iones está al menos un 50% oxidada.
- 15
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que una parte de fondo de la capa que comprende Ni y/o Cr que ha sido tratada con haz de iones, y que está en contacto con la capa reflectora de IR, está oxidada entre un 0 y un 40%.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que una parte de fondo de la capa que comprende Ni y/o Cr que ha sido tratada con haz de iones es metálica.
- 20
7. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además tratar mediante calor el artículo recubierto de forma que después de dicho tratamiento mediante calor el artículo recubierto tiene una transmisión visible de al menos un 70% y una resistencia laminar ( $R_s$ ) no mayor de 5,5 ohmios/cuadrado.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que antes de cualquier tratamiento opcional mediante calor, el artículo recubierto en forma monolítica tiene una transmisión visible de al menos un 70% y una resistencia laminar ( $R_s$ ) no mayor de 6,0 ohmios/cuadrado.
- 25
9. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además pulverizar catódicamente una capa que comprende nitruro de silicio sobre el sustrato de cristal de forma que la capa que comprende nitruro de silicio se encuentra entre el sustrato de cristal y la capa reflectora de IR.
- 30
10. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además pulverizar catódicamente una capa que comprende óxido de cinc sobre el sustrato de cristal de forma que la capa reflectora de IR se encuentra encima de y en contacto con la capa que comprende óxido de cinc.
11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho tratamiento con haz de iones comprende fluir una combinación de al menos un gas inerte a través de una fuente de iones y hacer que la fuente de iones genere un haz de iones que incluye al menos iones de oxígeno que se dirigen hacia la capa que comprende Ni y/o Cr.
- 35
12. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además, después de dicho tratamiento con haz de iones, pulverizar catódicamente al menos una capa dieléctrica sobre la capa que comprende Ni y/o Cr.
13. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además usar el artículo recubierto en al menos uno de una unidad de ventana de cristal aislante (IG) y una ventana de vehículo.
- 40
14. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto es una ventana de vehículo.
15. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto es una unidad de ventana de cristal aislante (IG).
16. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa que comprende Ni y/o Cr es metálica antes de dicho tratamiento con haz de iones.

17. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que después de dicho tratamiento con haz de iones al menos una parte de la capa que comprende Ni y/o Cr está gradualmente oxidada de forma que el contenido en oxígeno de dicha al menos una parte de la capa disminuye de forma continua yendo a través de dicha parte de la capa hacia la capa que comprende plata.
- 5 18. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que  
 la capa reflectora de IR comprende plata;  
 y la capa que comprende Ni y/o Cr comprende NiCr y contacta la capa que comprende plata; y en el que después de dicho tratamiento con haz de iones, se pulveriza catódicamente al menos una capa dieléctrica sobre la capa que comprende NiCr.
- 10 19. El procedimiento según la reivindicación 18, en el que la capa que comprende NiCr que ha sido tratada con haz de iones está emparedada entre y en contacto directo con tanto una capa de nitruro y la capa que comprende plata.
- 15 20. El procedimiento según la reivindicación 18, en el que una parte superior de la capa que comprende NiCr que ha sido tratada con haz de iones está oxidada al menos en un 50%, preferiblemente oxidada en al menos un 70%.
21. El procedimiento según la reivindicación 18, en el que una parte de fondo de la capa que comprende NiCr que ha sido tratada con haz de iones que está en contacto con la capa que comprende plata, está oxidada entre un 0 y un 40%, preferiblemente entre un 0 y un 20%.
- 20 22. El procedimiento según la reivindicación 18, en el que una parte de fondo de la capa que comprende NiCr que ha sido tratada con haz de iones que está en contacto con la capa que comprende plata, es metálica.
23. El procedimiento según la reivindicación 18, que comprende además tratar mediante calor el artículo recubierto de forma suficiente para al menos uno de templar y doblar mediante calor, de forma que después de dicho tratamiento mediante calor el artículo recubierto tiene una transmisión visible de al menos un 70% y una resistencia laminar ( $R_s$ ) no mayor que 5,5 ohmios/cuadrado, preferiblemente una transmisión visible de al menos un 75% y una resistencia laminar ( $R_s$ ) no mayor que 2,5 ohmios/cuadrado.
- 25 24. El procedimiento según la reivindicación 18, en el que antes de cualquier tratamiento opcional mediante calor, el artículo recubierto en forma monolítica tiene una transmisión visible de al menos un 70% y una resistencia laminar ( $R_s$ ) no mayor que 6,0 ohmios/cuadrado.
- 30 25. El procedimiento según la reivindicación 18, que comprende además pulverizar catódicamente una capa que comprende nitruro de silicio sobre el sustrato de cristal de forma que la capa que comprende nitruro de silicio contacta directamente el sustrato de cristal y se encuentra entre el sustrato de cristal y la capa que comprende plata.
- 35 26. El procedimiento según la reivindicación 18, que comprende además pulverizar catódicamente una capa que comprende óxido de cinc sobre el sustrato de cristal, de forma que la capa que comprende plata se encuentra sobre y contactando directamente la capa que comprende óxido de cinc.
27. El procedimiento según la reivindicación 18, en el que dicho tratamiento con haz de iones comprende fluir una combinación de al menos gases oxígeno y argón a través de una fuente de iones, y provocar que la fuente de iones genere una haz de iones que incluye iones tanto de oxígeno como de argón que se dirigen hacia la capa que comprende NiCr.
- 40 28. El procedimiento según la reivindicación 18, que comprende además:  
 pulverizar catódicamente otra capa que comprende plata sobre el sustrato de cristal de forma que se encuentre sobre la capa dieléctrica.  
 pulverizar catódicamente otra capa que comprende NiCr sobre el sustrato encima de otra capa que comprende plata, de forma que la otra capa que comprende NiCr contacta la otra capa que comprende plata;
- 45 tratar con haz de iones al menos una superficie superior de la otra capa que comprende NiCr con al menos iones de oxígeno de forma que después de dicho tratamiento con haz de iones la otra capa que comprende

NiCr está más oxidada en una ubicación más lejos de la otra capa que comprende plata que de una ubicación más cerca a la otra capa que comprende plata; y

después de dicho tratamiento con haz de iones, pulverizar catódicamente al menos otra capa dieléctrica sobre la otra capa que comprende NiCr.

- 5 29. El método según la reivindicación 18, en el que después de dicho tratamiento con haz de iones al menos una parte de la capa que comprende NiCr está gradualmente oxidada de forma que el contenido de oxígeno de dicha al menos una parte de la capa disminuye de forma continua yendo a través de dicha parte de la capa hacia la capa que comprende plata.



*Fig. 1*

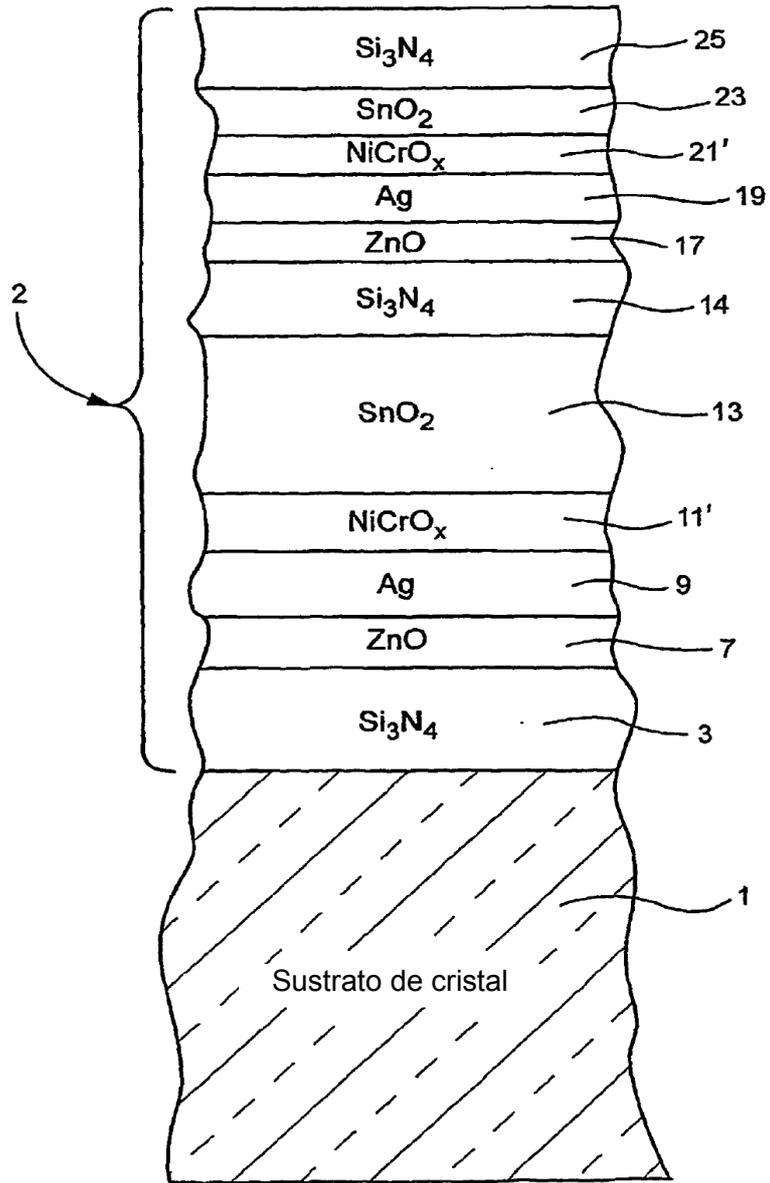


Fig. 2

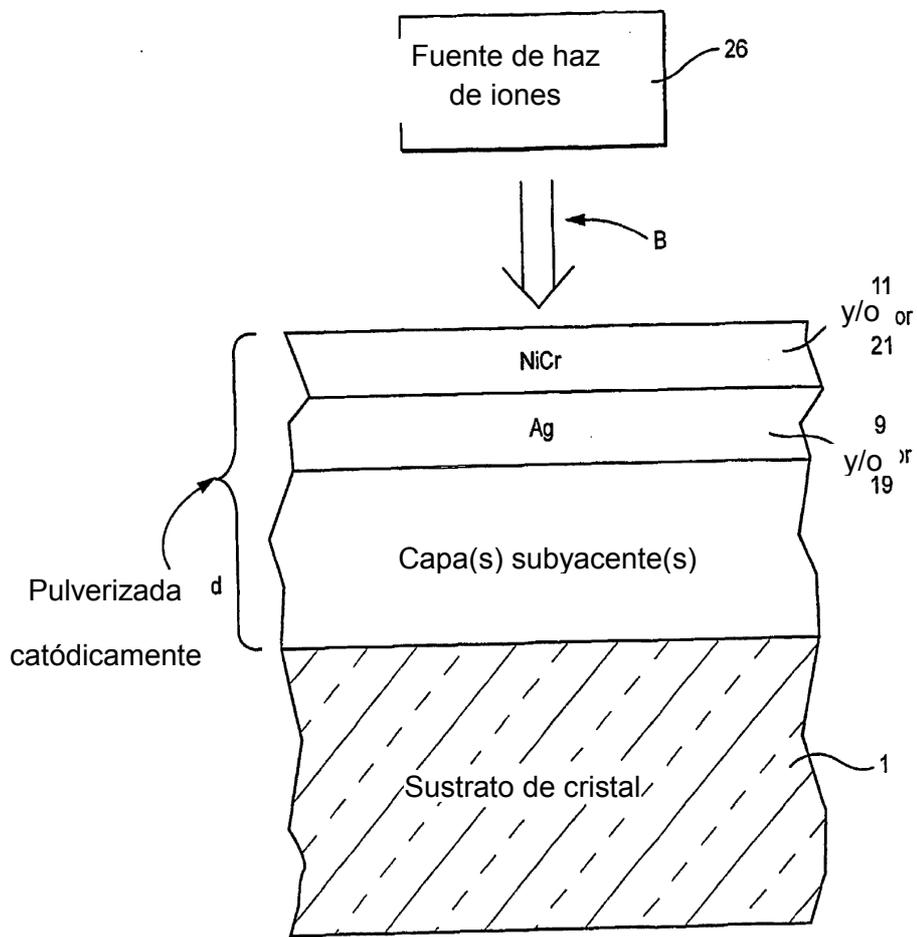
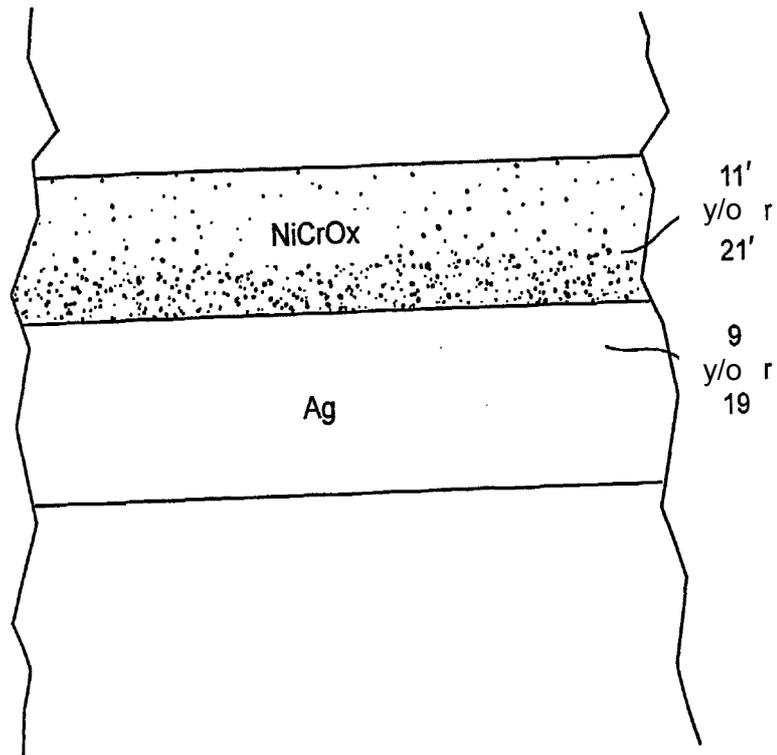


Fig. 3



*Fig. 4*

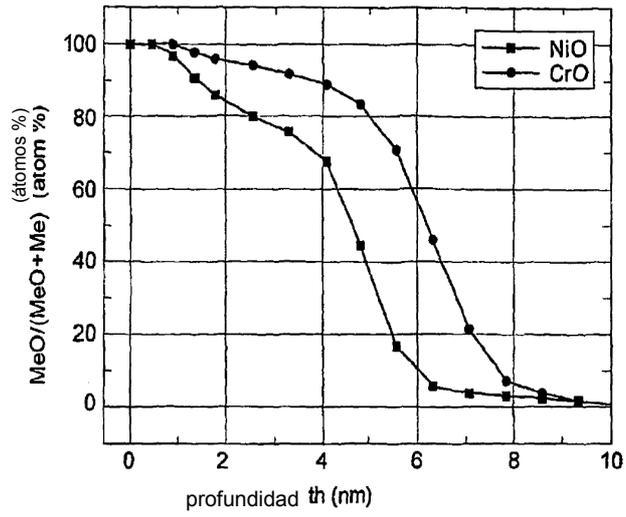


Fig. 5(a)

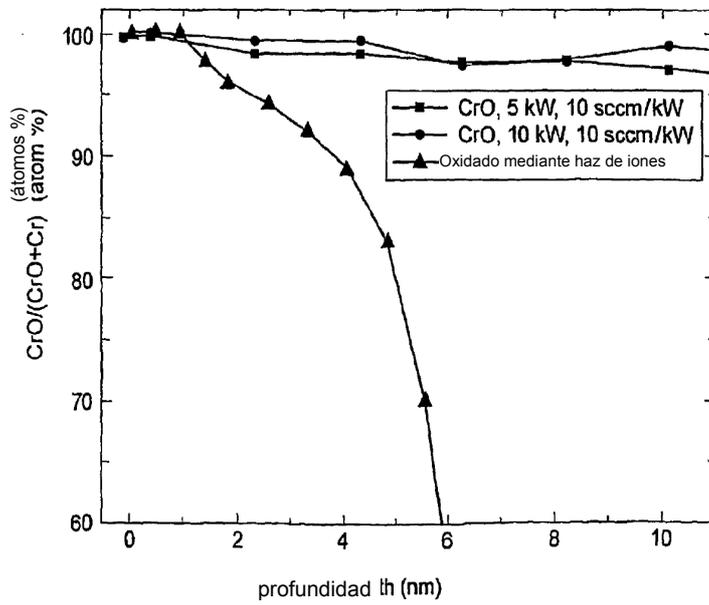


Fig. 5(b)

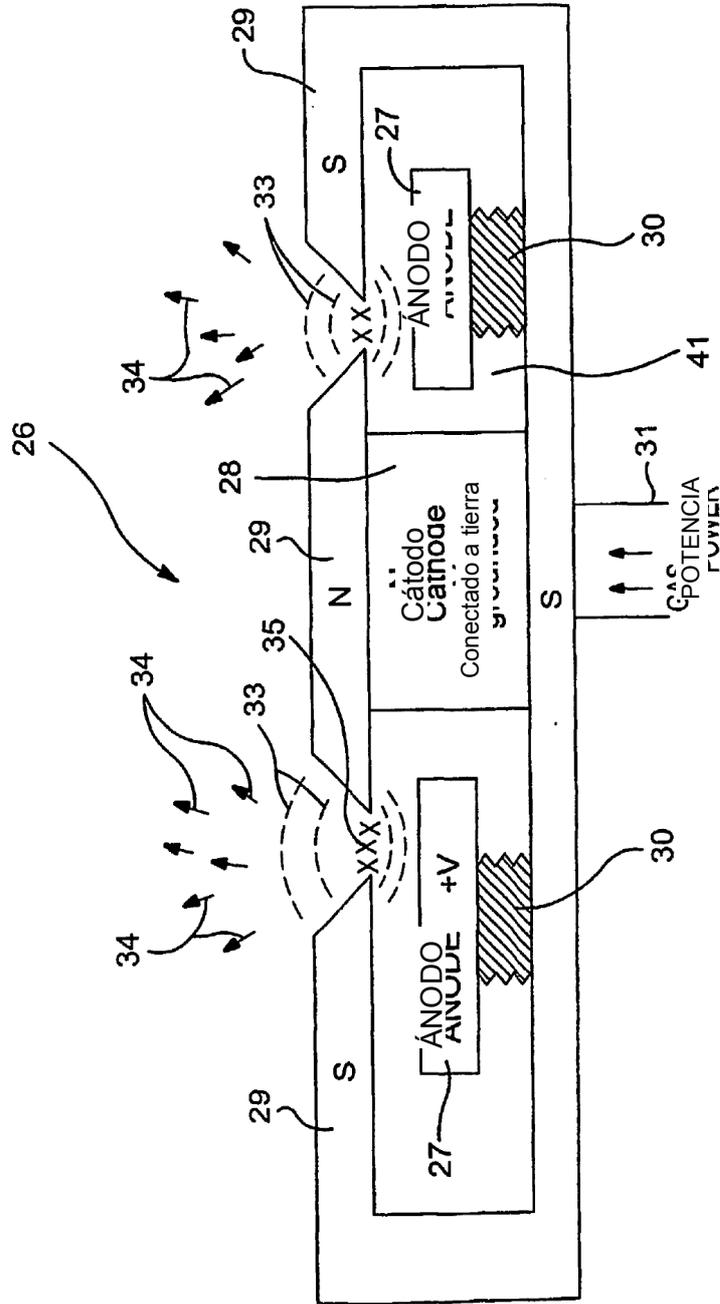


Fig. 6

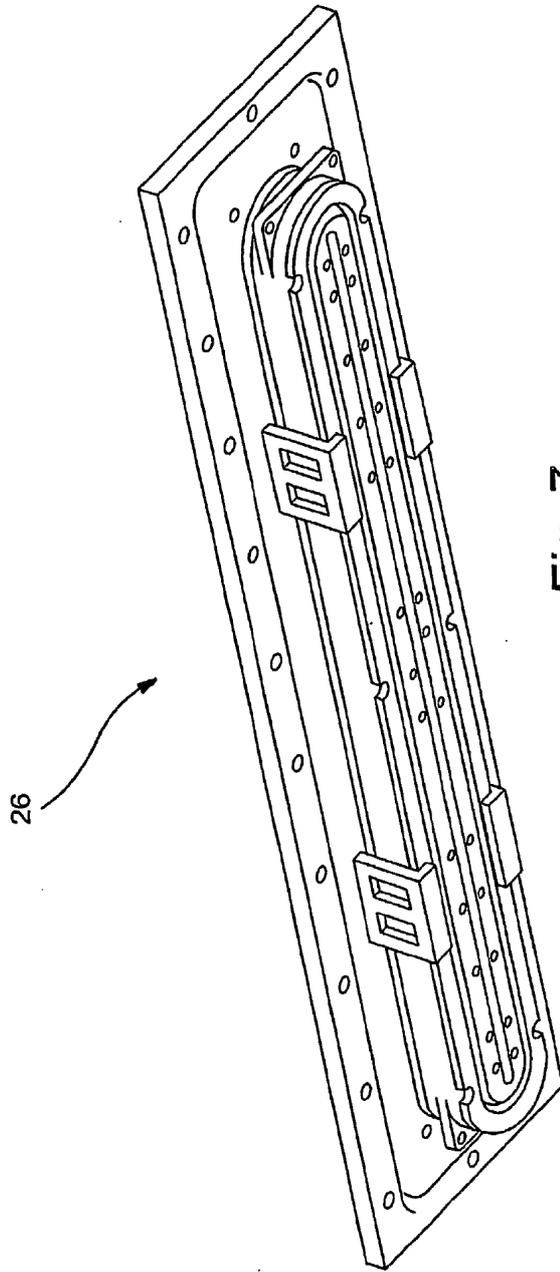


Fig. 7

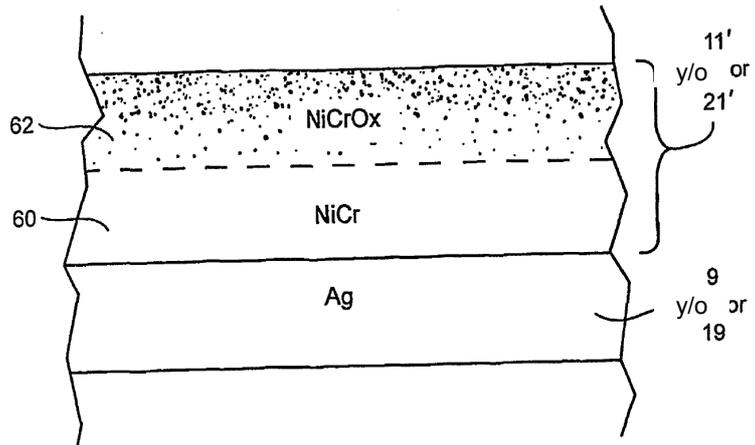


Fig. 8(a)

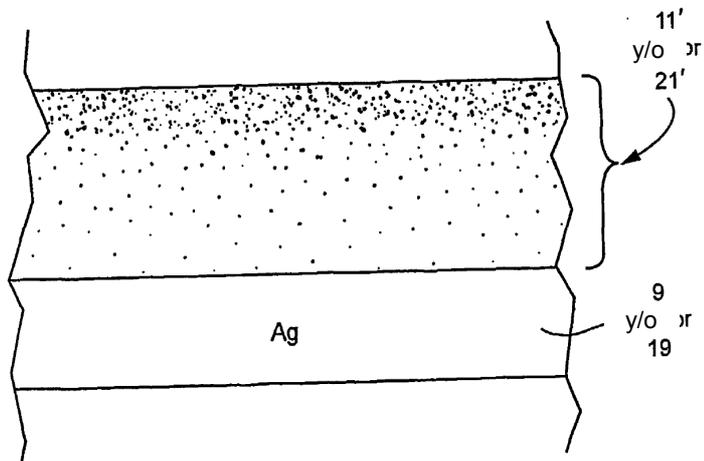


Fig. 8(b)

Muestras oxidadas mediante haz de iones

Las capas 1-5 fueron pulverizadas catódicamente en una mezcla Ar/O<sub>2</sub>

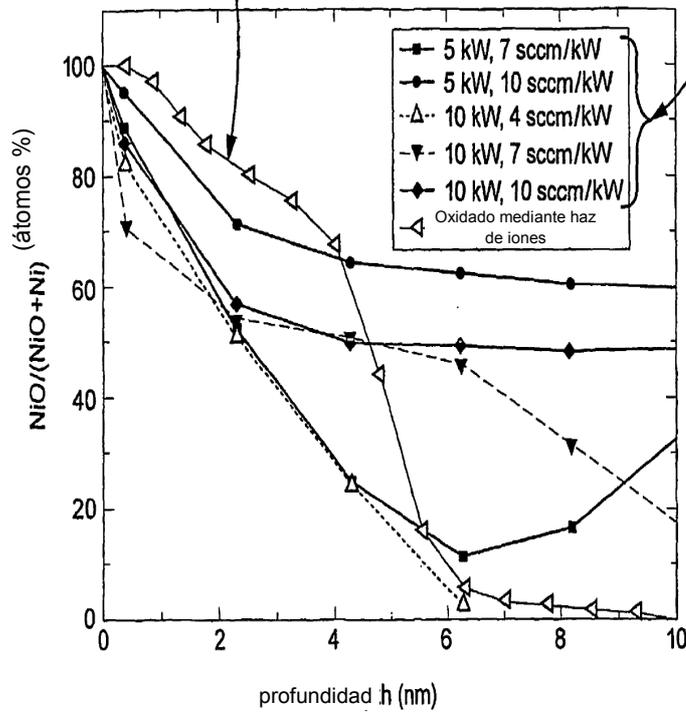


Fig. 9