

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 364**

51 Int. Cl.:
C03C 17/34 (2006.01)
C03C 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07794958 .4**
96 Fecha de presentación: **17.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2024293**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54 Título: **Procedimiento para hacer un artículo recubierto térmicamente templado con recubrimiento transparente de óxido conductor (TCO) en configuración de compresión de color y producto hecho utilizando el mismo**

30 Prioridad:
23.05.2006 US 438704

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.07.2012

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

72 Inventor/es:
KRASNOV, Alexey

74 Agente/Representante:
Fàbrega Sabaté, Xavier

ES 2 385 364 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 para hacer un artículo recubierto térmicamente templado con recubrimiento transparente de óxido conductor (TCO) en configuración de compresión de color y producto hecho utilizando el mismo.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para hacer un artículo recubierto térmicamente templado que incluye una película transparente de óxido conductor (TCO) en una configuración de compresión de color soportada por un sustrato de cristal templado. También se proporciona un artículo recubierto, que es templado térmicamente y hecho mediante tal proceso. Se pueden usar artículos recubiertos según ciertas realizaciones de ejemplo no limitantes de esta invención en aplicaciones tales como células solares, puertas de horno, cristales de descarga electrostática, ventanas de control solar, ventanas anti congelación u otros tipos de ventanas en ciertos casos de ejemplo.

10 ANTECEDENTES Y RESUMEN DE REALIZACIONES DE EJEMPLO DE LA INVENCIÓN

Típicamente, los procedimientos para formar TCOs sobre sustratos de cristal requieren altas temperaturas del sustrato de cristal. Tales procedimientos incluyen pirolisis química en donde los precursores se pulverizan sobre el sustrato de cristal entre aproximadamente 400 y 500 grados C, y deposición al vacío en la que el sustrato de cristal se mantiene a entre aproximadamente 150 y 300 grados C. Lamentablemente, las películas TCO tales como 15 SnO₂:F (óxido de estaño dopado con flúor) formadas sobre sustratos de cristal mediante pirolisis química sufren de no uniformidad y son por lo tanto impredecibles y/o inconsistentes respecto a ciertas propiedades ópticas y/o eléctricas.

20 Sería deseable una deposición por pulverización catódica de un TCO (óxido transparente conductor) a temperatura aproximadamente ambiente, dado que la mayoría de las plataformas fabricantes de cristal flotante no están equipadas con sistemas de calentamiento *in situ*. Una ventaja potencial adicional de las películas TCO depositadas por pulverización catódica es que pueden incluir la integración de recubrimientos anti-reflexión, reducción de la resistividad, etcétera.

25 Existe a menudo una necesidad de templar térmicamente artículos recubiertos que tienen un sustrato de cristal recubierto con una película/recubrimiento TCO. Por ejemplo, en ciertas aplicaciones el templado es requerido por código (por ejemplo, para ventanas sobre entradas, para ventanas identificadas como ventanas rompibles por los bomberos y otras aplicaciones). El templado térmico requiere típicamente calentar el sustrato de cristal con un sustrato sobre él en una caldera de templado a una temperatura de al menos 580 grados C, más preferiblemente al menos aproximadamente 600 grados C y a menudo al menos aproximadamente 620 ó 640 grados C (por ejemplo, 30 al menos aproximadamente por 2 minutos, más preferiblemente al menos por aproximadamente 5 minutos). Por lo tanto, se apreciará que el templado térmico involucra temperaturas muy altas.

Lamentablemente, se ha encontrado que los sustratos de cristal que soportan TCOs depositados por pulverización catódica no pueden ser templados térmicamente sin que los TCOs sufran una pérdida significativa en conductividad eléctrica. Las temperaturas de templado de cristal (véase arriba) de las películas típicas depositadas por 35 pulverización catódica causan una caída rápida de la conductividad en ciertos TCOs (por ejemplo, TCOs que incluyen óxido de cinc depositado por pulverización catódica).

Por lo tanto, se apreciará que existe una necesidad en el ramo de una técnica o procedimiento mejorado para templar sustratos de cristal que incluyen una película/recubrimiento sobre ellos que puede resultar en un sustrato de cristal templado efectivo y/o eficiente con una película de TCO sobre él.

40 Los recubrimientos de una única capa TCO con grandes grosores (por ejemplo, al menos aproximadamente 2.000 Å de grosor) formados directamente sobre y en contacto con sustratos de cristal pueden ser problemáticos en ciertos casos ya que pueden sufrir de no uniformidad de color significativa. Por ejemplo, tal artículo recubierto puede parecer de un color (por ejemplo, aproximadamente verde) en transmisión cuando se mira a través del artículo recubierto, pero puede parecer rojizo o rosáceo en color cuando se mira ese artículo recubierto en base al color reflectivo con altos ángulos de visión. Como otro ejemplo, tal artículo recubierto puede tener un color reflectivo 45 bastante neutro a un ángulo de visión de cero grados (normal), pero puede parecer muy rojizo a un ángulo de visión de 45 grados. En otras palabras, tales artículos recubiertos con recubrimientos TCO de una única capa con un gran grosor pueden sufrir de problemas significativos de dependencias angular de color.

50 Por lo tanto, se apreciará que existe una necesidad en el ramo de una técnica o procedimiento mejorado para templar sustratos de cristal que incluyen una película/recubrimiento sobre ellos que puede resultar en un sustrato de cristal templado efectivo y/o eficiente con una película TCO sobre él, el cual no sufre de no uniformidad extrema de color.

En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, se proporciona un procedimiento para hacer un artículo recubierto térmicamente templado que incluye un sustrato de cristal templado con una película TCO sobre él. Inicialmente, el sistema de compresión de color que incluye al menos primera y segunda capas se depositan

mediante pulverización catódica o similar, sobre un sustrato de cristal no templado. En ciertas realizaciones de ejemplo, la primera capa del sistema de compresión de color es una capa de alto índice (n) y se deposita directamente sobre y contactando el sustrato de cristal, y la segunda capa del sistema de compresión de color es una capa de bajo índice (n) que se deposita sobre el sustrato de cristal encima de la primera capa. Después de que las primera y segunda capas del sistema de compresión de color hayan sido depositadas sobre el sustrato de cristal, una película amorfa de óxido de metal se deposita por pulverización catódica sobre el sustrato de cristal no templado encima de las capas del sistema de compresión de color. En ciertas realizaciones de ejemplo, la película amorfa de óxido de metal puede ser de o incluir un óxido de Sn y/o Sb (por ejemplo, $\text{SnO}_x\text{:Sb}$). Tal y como se deposita por pulverización catódica, la película amorfa de óxido de metal es bastante alta con respecto a absorción de luz visible, tiene una alta resistencia laminar (es decir, no verdaderamente conductiva) y es amorfa.

Entonces, el sustrato de cristal con la película amorfa y el sistema de compresión de color sobre ella se templan térmicamente. El templado térmico involucra típicamente calentar el sustrato de cristal con una película amorfa y el sistema de compresión de color sobre él en una caldera de templado a una temperatura de al menos aproximadamente 580 grados C, más preferiblemente 600 grados C y a menudo al menos aproximadamente 620 ó 640 grados C. El sustrato de cristal con las capas sobre él puede estar en la caldera de templado durante al menos 2 minutos, más preferiblemente durante al menos 5 minutos, en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención. El templado térmico hace que al menos la película amorfa no conductiva se transforme en una película cristalina transparente de óxido conductivo (TCO). En otras palabras, el calor utilizado en el templado térmico del sustrato de cristal provoca que la película amorfa se transforme en una película cristalina, provoca que se incremente la transmisión visible de la película y hace que la película se vuelva eléctricamente conductiva. Resumiendo, el templado térmico activa al menos a la capa superior de la pila de capas.

El sistema de compresión de color, que incluye las primera y segunda capas del mismo, proporcionadas entre el sustrato de cristal y la película TCO reduce las características de no uniformidad de color del artículo recubierto comparado con si el sistema de compresión de color no estuviese presente. Por ejemplo, en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, el sistema de compresión de color permite al artículo recubierto realizar un color más uniforme y más consistente con ángulos de visión tanto normales como fuera de eje, incluso en la situación en la que una TCO bastante gruesa (por ejemplo, de entre 1.000 y 10.000 Å de grosor, y más preferiblemente de entre 3.000 y 8.000 Å de grosor) es la capa superior de la pila de capas. En general, se puede proporcionar un artículo recubierto de un color más neutro.

En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, la película amorfa antes del templado y la TCO cristalina (por ejemplo, la capa superior de la pila de capas) después del templado puede ser de o incluir $\text{SnO}_x\text{:Sb}$ (x puede ser entre aproximadamente 0.5 y 2, más preferiblemente entre aproximadamente 1 y 2, y a veces entre 1 y 1,95). La película puede ser deficiente en oxígeno (subestequiométrica en ciertos casos). El Sn y el Sb pueden ser co-pulverizados catódicamente en una atmósfera que incluye oxígeno (por ejemplo, una mezcla que incluye oxígeno y argón) para formar la película en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, proporcionándose el Sb para incrementar la conductividad de la película cristalina después del templado. En ciertas realizaciones de ejemplo, el Sb se proporciona con fines de dopaje y puede aportar entre aproximadamente un 0,001% y un 30% (% de peso) de la capa de óxido de metal amorfa y/o cristalina (preferiblemente entre aproximadamente un 1 y un 15% con un ejemplo siendo aproximadamente un 8%). Si el contenido de Sb es mayor que esto, la red cristalina se disturba demasiado y la movilidad de los electrones también se disturba con lo que perjudica la conductividad de la película, mientras que si se proporciona menos de esta cantidad de Sb entonces la conductividad no es tan buena en la película cristalina.

En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, se proporciona un procedimiento de hacer un artículo recubierto térmicamente templado que incluye una película transparente conductiva sobre un sustrato de cristal templado, el procedimiento comprendiendo: proporcionar un sustrato de cristal; depositar por pulverización catódica una capa de alto índice que tiene un alto índice refractivo sobre el sustrato de cristal y luego depositar por pulverización catódica una capa de bajo índice que tiene un bajo índice refractivo sobre el sustrato de cristal encima al menos de la capa de alto índice; una vez que la capa de alto y la capa de bajo índice han sido depositadas por pulverización catódica sobre el sustrato de cristal, depositar por pulverización catódica una película amorfa sobre el sustrato de cristal encima tanto de la capa de alto índice como de la capa de bajo índice; templar térmicamente el sustrato de cristal con la película amorfa, la capa de bajo índice y la capa de alto índice sobre el mismo; y en el que el calor usado en dicho templado provoca que al menos la película amorfa se transforme en una película cristalina, y en el que la película cristalina es transparente a la luz visible y eléctricamente conductiva después de dicho templado. El sistema de compresión de color puede estar formado por al menos las capa de alto y bajo índice.

En otras realizaciones de ejemplo de la invención, se proporciona un procedimiento de hacer un artículo recubierto templado térmicamente que incluye una película transparente conductiva sobre un sustrato de cristal templado, el procedimiento comprendiendo: proporcionar un sustrato de cristal; formar una capa de alto índice que tiene un alto

índice refractivo proporcionada sobre el sustrato de cristal y una capa de bajo índice que tiene un bajo índice refractivo sobre el sustrato de cristal encima al menos de la capa de alto índice; una vez que se han formado la capa de alto índice y la capa de bajo índice, formar una película amorfa que comprende un óxido de metal sobre el sustrato de cristal encima tanto de la capa de alto índice como de la capa de bajo índice; templar térmicamente el sustrato de cristal con la película amorfa, la capa de bajo índice y la capa de alto índice sobre el mismo; y en el que el calor usado en dicho templado provoca que al menos la película amorfa se transforme en una película que es sustancialmente transparente y eléctricamente conductiva.

En otras realizaciones más de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto que comprende: un sustrato de cristal templado térmicamente, una capa de alto índice que tiene un alto índice refractivo proporcionada sobre el sustrato de cristal y una capa de bajo índice que tiene un bajo índice refractivo proporcionada sobre el sustrato de cristal encima al menos de la capa de alto índice; y una película cristalina transparente conductiva que comprende un óxido de metal soportada por al menos el sustrato de cristal templado y proporcionada encima de al menos la capa de alto índice y la capa de bajo índice, en el que la película cristalina transparente conductiva comprende un óxido de Sn y Sb.

En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, se proporciona un procedimiento para hacer un artículo recubierto térmicamente templado que incluye una película transparente conductiva sobre, directa o indirectamente, un sustrato de cristal templado, el procedimiento comprendiendo: proporcionar un sustrato de cristal, depositar por pulverización catódica una película amorfa que comprende Sn y Sb sobre el sustrato de cristal (directa o indirectamente); templar térmicamente el sustrato de cristal con la película amorfa que comprende Sn y Sb sobre ella; y en el que el calor usado en dicho templado provoca que al menos la película amorfa se transforme en una película que es sustancialmente transparente y eléctricamente conductiva.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 (a) es un diagrama de flujo que ilustra un procedimiento para hacer un artículo recubierto templado térmicamente según una realización de ejemplo de esta invención.

La Figura 1 (b) es un diagrama esquemático que ilustra el procedimiento de la Figura 1 (a) utilizando vistas en sección de corte según una realización de ejemplo de esta invención.

La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un procedimiento general para hacer un artículo recubierto templado térmicamente según otra realización de ejemplo de esta invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES DE EJEMPLO DE LA INVENCION

Los artículos recubiertos que incluyen capa(s) conductiva(s) según ciertas realizaciones de ejemplo no limitantes de esta invención pueden usarse en aplicaciones tales como células solares, puertas de horno, ventanas anti congelación, cristales de descarga electrostática, aplicaciones de visualización, ventanas de control solar u otros tipos de ventana en ciertos casos de ejemplo. Por ejemplo y sin limitación, las capas transparentes conductivas analizadas en este documento pueden usarse como electrodos en células solares, como capas de calentamiento en ventanas anti congelación, como capas de control solar en ventanas, como capas reflectantes en puertas de horno y/o similares.

La Figura 1(a) es un diagrama de flujo que ilustra ciertas etapas llevadas a cabo para hacer un artículo recubierto según una realización de ejemplo de esta invención, mientras la Figura 1(b) ilustra esta realización de ejemplo en términos de una vista esquemática en sección de corte.

En referencia a las Figuras 1(a) – 1(b), se describirá un ejemplo de esta invención. Inicialmente; un sistema de compresión de color (C) que incluye al menos primera y segunda capas (2a y 2b) se deposita mediante depositar pulverización catódica o similar, sobre un sustrato de cristal no templado 1 (S1 en la Figura 1(a)). En ciertas realizaciones de ejemplo, la primera capa 2a, del sistema de compresión de color C es una capa de alto índice (n) y se deposita directamente sobre y en contacto con el sustrato de cristal 1 y la segunda capa 2b del sistema de compresión de color C es una capa de bajo índice (n) que se deposita sobre el sustrato de cristal 1 encima de la primera capa 2a.

En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, la primera capa 2a del sistema de compresión de color C tiene un índice refractivo ("n" en el rango entre 400-700 nm) de entre 1,7-2,4 (más preferiblemente entre 1,8 y 2,2) y un grosor (d) de entre 100 y 500 Å, con valores de ejemplo siendo n equivalentes a aproximadamente 1,85 y d equivalente a aproximadamente 300 Å. En ciertos ejemplos similares de la invención, la segunda capa 2b del sistema de compresión de color C tiene un índice refractivo bajo ("n" en el rango de entre 400-700 nm) de entre 1,3 - 1,6 (más preferiblemente entre 1,35 y 1,45) y un grosor (d) de entre 100 y 500 Å, con valores de ejemplo siendo n equivalente a aproximadamente 1,4 y d equivalente a aproximadamente 220 Å. En cualquier caso, la segunda capa 2b del sistema de compresión de color C tiene un índice refractivo más bajo (n) que la primera capa

2a del sistema de compresión de color.

Por fines de ejemplo y sin limitación, materiales de ejemplo que pueden ser usados para hacer la primera capa de alto índice 2a del sistema de compresión de color incluyen óxido de estaño, óxido de cinc, óxido de indio-estaño, óxido de titanio y oxinitruro de silicio ajustado a tener un índice alto (n); estos materiales pueden depositarse por pulverización catódica sobre el sustrato de cristal 1. La primera capa de alto índice 2a puede ser o no un TCO en diferentes realizaciones de ejemplo de la presente invención. Cuando una primera capa de alto índice 2a está hecha de óxido de titanio (por ejemplo, TiO_2) por ejemplo, no necesita ser un TCO y en vez de eso es típicamente una capa dieléctrica. Sin embargo, en una realización alternativa en la que la primera capa de alto índice 2a está hecha de óxido de indio-estaño (ITO), puede ser un TCO. En otra realización de ejemplo, la primera capa de alto índice 2a puede ser inicialmente depositada por pulverización catódica como una capa amorfa de o que incluye óxido(s) de Sn y/o Sb sobre el sustrato de cristal y luego el templado térmico del sustrato de cristal con la capa amorfa sobre él puede provocar que la película amorfa 2a se transforme en una película cristalina TCO. Con objetivos de ejemplo y sin limitación, sílice (por ejemplo, SiO_2) es un material de ejemplo que puede usarse para hacer la segunda capa de bajo índice 2b del sistema de compresión de color C en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, aunque otros materiales de bajo índice se pueden utilizar en su lugar.

Una vez que las primera y segunda capas (2a y 2b) del sistema de compresión de color C han sido depositadas por pulverización catódica sobre el sustrato de cristal 1, una película amorfa de óxido de metal 3 se deposita por pulverización catódica sobre el sustrato de cristal no templado 1 (S2 en la Figura 1(a)). Nótese que es posible que otra(s) capa(s) se puedan proporcionar adicionalmente sobre el sustrato 1 debajo de la película 3 en ciertos casos. La película 3 se considera "sobre" y "soportada por" el sustrato 1 independientemente de si se proporcionan otras capas entre ellas. En ciertas realizaciones de ejemplo, la película amorfa 3 de óxido de metal depositada por pulverización catódica puede ser de o incluir un óxido de Sn y/o Sb (por ejemplo, $SnO_x:Sb$). Tal y como se deposita por pulverización catódica, la película de óxido de metal 3 puede tener una transmisión de luz visible de menos del 70%, puede tener una resistencia laminar bastante alta (es decir, no ser verdaderamente conductiva) y puede ser amorfa. En ciertas realizaciones de ejemplo, una(s) diana(s) de pulverización catódica puede(n) utilizarse para pulverizar catódicamente la película 3 sobre el sustrato en una atmósfera de pulverización catódica que incluye gases argón y oxígeno. En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, la película amorfa 3 puede tener un índice (n) de entre aproximadamente 1,8 y 2,2, y puede ser de entre 1.000 y 10.000 Å de grosor, más preferiblemente de entre 2.000 y 10.000 Å de grosor y más preferiblemente de entre 3.000 y 8.000 Å de grosor (la película 3' después de HT puede tener también tal grosor e índice refractivo).

Una vez que se ha depositado la película 3, el sustrato de cristal 1 con la película amorfa 3 y el sistema de compresión de color (2a, 2b) sobre él se temple térmicamente (S3 en la Figura 1(a)). El templado térmico incluye típicamente calentar el sustrato de cristal 1 con el sistema de compresión de color (2a, 2b) y la película amorfa 3 sobre él en una caldera de templado a una temperatura de al menos aproximadamente 580 grados C, más preferiblemente de al menos aproximadamente 600 grados C y a menudo de al menos aproximadamente 620 ó 640 grados C. El sustrato de cristal 1 con al menos las capas 2a, 2b y 3 sobre él puede estar en la caldera de templado durante al menos 2 minutos, más preferiblemente durante al menos 5 minutos, en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención. El calor utilizado durante el templado térmico provoca que la película amorfa no conductiva 3 se transforme en una película cristalina transparente 3' de óxido conductor (TCO) (S4 en la Figura 1(a)). En otras palabras, el calor usado en el templado térmico del sustrato de cristal 1 provoca que al menos la película amorfa 3 se convierta en una película cristalina 3', provoca que se incremente la transmisión visible de la película (por ejemplo, hasta un nivel sobre el 70%) y provoca que la película se vuelva eléctricamente conductiva. Resumiendo, el templado térmico activa la película de forma que se proporciona la película TCO 3', típicamente como la capa más exterior o más superior del recubrimiento, después del templado.

En ciertas realizaciones de ejemplo, el templado térmico provoca que la transmisión visible de la película 3 se incremente en al menos un 5%, más preferiblemente en al menos un 10%. En ciertas realizaciones de ejemplo, el templado térmico provoca que la resistencia laminar (R_s) de la película 3 decrezca en al menos aproximadamente 20 ohmios/cuadrado, más preferiblemente en al menos aproximadamente 50 ohmios/cuadrado, y lo más preferiblemente en al menos aproximadamente 100 ohmios/cuadrado. La conductividad eléctrica se puede medir en términos de resistencia laminar (R_s). Las películas TCO 3' analizadas en este documento (después del templado) tienen una resistencia laminar (R_s) no mayor de aproximadamente 200 ohmios/cuadrado, más preferiblemente no mayor de 100 ohmios/cuadrado y lo más preferiblemente entre aproximadamente 5-100 ohmios/cuadrado. En ciertas realizaciones de ejemplo, la conductividad puede ser causada creando no idealidades o puntos de defecto en la estructura de cristal de una película para generar niveles eléctricamente activos con lo que provocan que su resistencia laminar decrezca de forma significativa dentro del rango analizado anteriormente. Esto puede hacerse utilizando una atmósfera deficiente en oxígeno durante el crecimiento del cristal y/o mediante dopaje (por ejemplo, con Sb).

Nótese que después del templado, las capas 2a' y 2b' del sistema de compresión de color C son típicamente capas

dieléctricas. Por ejemplo, en el caso en que se utilizó óxido de titanio como capa 2a, después del templado la capa 2a' es de óxido de titanio (por ejemplo, TiO_2) y es un dieléctrico. Del mismo modo, en el caso en el que se utilizó óxido de silicio (el cual puede estar dopado con Al o similar) como capa de bajo índice 2b, después de templar la capa 2b' es todavía principalmente de óxido de silicio (por ejemplo, SiO_2) y es un dieléctrico. Sin embargo, en una realización alternativa, la primera capa de alto índice 2a puede estar hecha de óxido de indio-estaño (ITO) y puede estar todavía hecha principalmente de ITO después del templado térmico (capa 2a') y ser un TCO antes y/o después del templado. En otra realización más de ejemplo, la primera capa de alto índice 2a puede ser inicialmente depositada por pulverización catódica como una capa amorfa de o que incluye óxido(s) de Sn y/o Sb (por ejemplo, en una atmósfera de gas oxígeno y argón) sobre el sustrato de cristal y entonces templar térmicamente el sustrato de cristal con la capa amorfa sobre él puede provocar que la capa amorfa 2a se transforme en una capa cristalina TCO 2a'.

Después de que el sustrato de cristal 1' con la pila de capas sobre él sale de la caldera de templado, se permite enfriar al cristal 1 de forma conocida con lo que resulta en el templado térmico del mismo y por lo tanto un sustrato de cristal templado térmicamente 1' con una pila de capas (2a', 2b' y 3') sobre él. Por lo tanto, un sustrato de cristal templado térmicamente 1' ha sido proporcionado con al menos una película TCO 3' sobre él. En ciertas realizaciones de ejemplo, la película TCO 3' es la capa más externa de la pila de capas del sustrato de cristal templado 1'. El artículo recubierto templado puede entonces utilizarse en aplicaciones de ventanas monolíticas, aplicaciones de puertas de horno, aplicaciones de unidad de ventana IG, células solares, aplicaciones de ventanas calentables o similares. El TCO 3' puede funcionar como una capa/recubrimiento calentable (cuando se aplica tensión a través de él) en ciertas aplicaciones tales como aplicaciones de ventanas calentables, o puede alternativamente funcionar como una capa/recubrimiento bloqueadora de IR o calor en aplicaciones tales como puertas de horno o alternativamente puede funcionar como un electrodo en aplicaciones tales como aplicaciones de células solares. En ciertas realizaciones de ejemplo de la invención, el artículo recubierto antes y/o después del templado tiene una transmisión visible de al menos aproximadamente un 30 %, más preferiblemente de al menos aproximadamente un 50% y aún más preferiblemente de al menos aproximadamente un 70%.

En el producto final templado, el sistema de compresión de color, que incluyen las primera y segunda capas 2a' y 2b' del mismo, proporcionadas entre el sustrato de cristal 1' y la película TCO 3' reduce las características de no uniformidad de color del artículo recubierto en comparación con si el sistema de compresión de color no estuviese presente. Por ejemplo, en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, el sistema de compresión de color permite al artículo recubierto realizar un color más uniforme y más consistente tanto a ángulos de visión normales como fuera de eje, incluso en la situación en donde una película TCO 3' bastante gruesa (por ejemplo, entre 1.000 y 10.000 Å de grosor, más preferiblemente de entre 2.000 y 10.000 Å de grosor y más preferiblemente de entre 3.000 y 8.000 Å de grosor) es la capa superior de la pila de capas. En general, se puede proporcionar un artículo recubierto de color más neutro.

En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, la película amorfa 3 de óxido de metal antes del templado y la película TCO cristalina 3' después del templado puede ser de o incluir $\text{SnO}_x\text{:Sb}$ (x puede ser de entre aproximadamente 0,5 y 2, más preferiblemente de entre aproximadamente 1 y 2 y a veces entre aproximadamente 1 y 1,95). La película puede ser deficiente en oxígeno en ciertas realizaciones de ejemplo (subestequiométrica en ciertos casos). El Sn y el Sb pueden ser co-pulverizados catódicamente en una atmósfera que incluye oxígeno (por ejemplo, una mezcla de oxígeno y argón) para formar la película amorfa 3 de óxido de metal en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, proporcionándose el Sb para aumentar la conductividad de la película cristalina después del templado. La co-pulverización catódica para formar la película amorfa de óxido de metal 3 puede llevarse a cabo pulverizando catódicamente un objetivo(s) cerámico(s) de SnSbO_x en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención (por ejemplo, en una atmósfera gaseosa que incluye argón y/o gas oxígeno); o de forma alternativa la co-pulverización catódica puede llevarse a cabo pulverizando catódicamente una(s) diana(s) de SnSb en una atmósfera que incluye argón, oxígeno y posiblemente gases de flúor. En ciertas realizaciones de ejemplo, el Sb se proporciona con fines de dopaje y puede suponer entre aproximadamente un 0,001% y un 30% (% en peso) de la capa de óxido de metal amorfa y/o cristalina (preferiblemente entre aproximadamente un 1 y un 15% con un ejemplo siendo aproximadamente un 8%). Si el contenido de Sb es mayor que esto, la red cristalina se disturba demasiado y la movilidad de los electrones también se disturba con lo que perjudica la conductividad de la película, mientras que si se proporciona menos de esta cantidad de Sb entonces la conductividad no es tan buena en la película cristalina. En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, la película amorfa 3 y/o cristalina 3' tiene un contenido de Sn de entre aproximadamente 20-95%, más preferiblemente entre aproximadamente 30-80%. También es posible que se usen cantidades de aluminio en la película 3, 3'.

Mientras que la película TCO 3' en las realizaciones de las Figuras 1(a) – 1(b) pueden estar hechas de un óxido de Sn:Sb, esta invención no está tan limitada. Por ejemplo y sin limitación, la película TCO 3' puede ser cualquiera de las películas TCO descritas en cualquiera de US 2007-0031682 A1, 2007-0007125 A1, 2007-0184573 A1, las divulgaciones de todas las cuales se incorporan de este modo aquí por referencia. A este respecto, la figura 2 es un diagrama de flujo más generalizado que ilustra una realización de ejemplo de esta invención. Inicialmente, en el

- paso SS1, un sistema de compresión de color que incluye al menos una capa de alto índice (por ejemplo, 2a) y una capa de bajo índice (por ejemplo, 2b) se deposita, por ejemplo mediante pulverización catódica, sobre el sustrato de cristal 1. Una película para ser un TCO se deposita entonces sobre el sistema de compresión de color mediante pulverización catódica o similar. La película para ser un TCO puede ser o no un TCO tal y como se deposita inicialmente. Luego, en el paso SS2, el artículo recubierto con el sistema de compresión de color y la película para ser el TCO sobre él se trata mediante calor para su templado térmico. Después del templado, el artículo recubierto incluye el sistema de compresión de color que incluye al menos una capa de alto índice (por ejemplo, 2a'), una capa de bajo índice (por ejemplo, 2b') y una película TCO 3' de cualquier material TCO adecuado sobre el sustrato de cristal templado 1' (véase el paso SS3 en la Figura 2).
- 5
- 10 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 por el contrario, pretende cubrir varias modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Además, es posible formar otra(s) capa(s) encima de la película 3 (ó 3') en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención. En ciertas realizaciones de ejemplo, se puede proporcionar un recubrimiento anti-reflexión sobre la capa 3 (ó 3'). En otras realizaciones de ejemplo de esta invención, puede omitirse el Sb de la película 3 y/o 3' o se puede(n) usar otro(s) dopante(s) en vez de o además del Sb en la película.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para hacer un artículo recubierto templado térmicamente que incluye una película conductiva transparente sobre un sustrato de cristal templado, el método comprendiendo:
 - 5 proporcionar un sustrato de cristal;

depositar por pulverización catódica una capa de alto índice que tiene un índice refractivo alto sobre el sustrato de cristal, y

luego depositar por pulverización catódica una capa de bajo índice que tienen un índice refractivo bajo sobre el sustrato de cristal encima al menos de la capa de alto índice;
 - 10 una vez que la capa de alto índice y la capa de bajo índice han sido depositadas por pulverización catódica sobre el sustrato de cristal, depositar por pulverización catódica una película amorfa sobre el sustrato de cristal encima tanto de la capa de alto índice como de la capa de bajo índice;

templar térmicamente el sustrato de cristal con la película amorfa, la capa de bajo índice y la capa de bajo índice sobre él; y
 - 15 en el que el calor utilizado en dicho templado provoca que al menos la película amorfa se transforme en una película cristalina, y en el que la película cristalina es transparente a la luz visible y eléctricamente conductiva después de dicho templado.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la película amorfa comprende al menos un óxido de Sn y Sb, y en el que después del templado la película cristalina comprende un óxido de Sn y Sb.
- 20 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la película cristalina comprende un óxido de Sn y Sb.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa de bajo índice tiene un índice refractivo de entre aproximadamente 1,3 y 1,6, y la capa de alto índice tiene un índice refractivo de entre aproximadamente 1,7 y 2,4 y en el que preferiblemente la capa de bajo índice tiene un índice refractivo de entre aproximadamente 1,35 y 1,45 y la capa de alto índice tiene un índice refractivo de entre
 - 25 aproximadamente 1,8 y 2,2.
 5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa de bajo índice comprende un óxido de silicio.
 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa de alto índice comprende al menos uno de óxido de titanio, óxido de estaño y óxido de cinc.
 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el calor usado en dicho templado provoca que la resistencia laminar de la película decrezca en al menos aproximadamente 20 ohmios/cuadrado, preferiblemente en al menos aproximadamente 50 ohmios/cuadrado.
 8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la película cristalina tiene una resistencia laminar no mayor que aproximadamente 200 ohmios/cuadrado, preferiblemente no mayor que aproximadamente 100 ohmios/cuadrado.
 - 35 9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la película cristalina comprende un óxido de Sn y en el que el contenido de Sb de la película cristalina es de entre aproximadamente un 0,001 y un 30%, y en el que preferiblemente la película cristalina comprende un óxido de Sn y en el que el contenido de Sb de la película cristalina es de entre aproximadamente un 1% y un 15%.
 10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la película amorfa comprende un óxido de metal.
 - 40 11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que la película cristalina comprende un óxido de Sn y Sb.
 12. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que la capa de bajo índice tiene un índice refractivo de entre aproximadamente 1,3 y 1,6, y la capa de alto índice tiene un índice refractivo de entre aproximadamente 1,7 y 2,4.

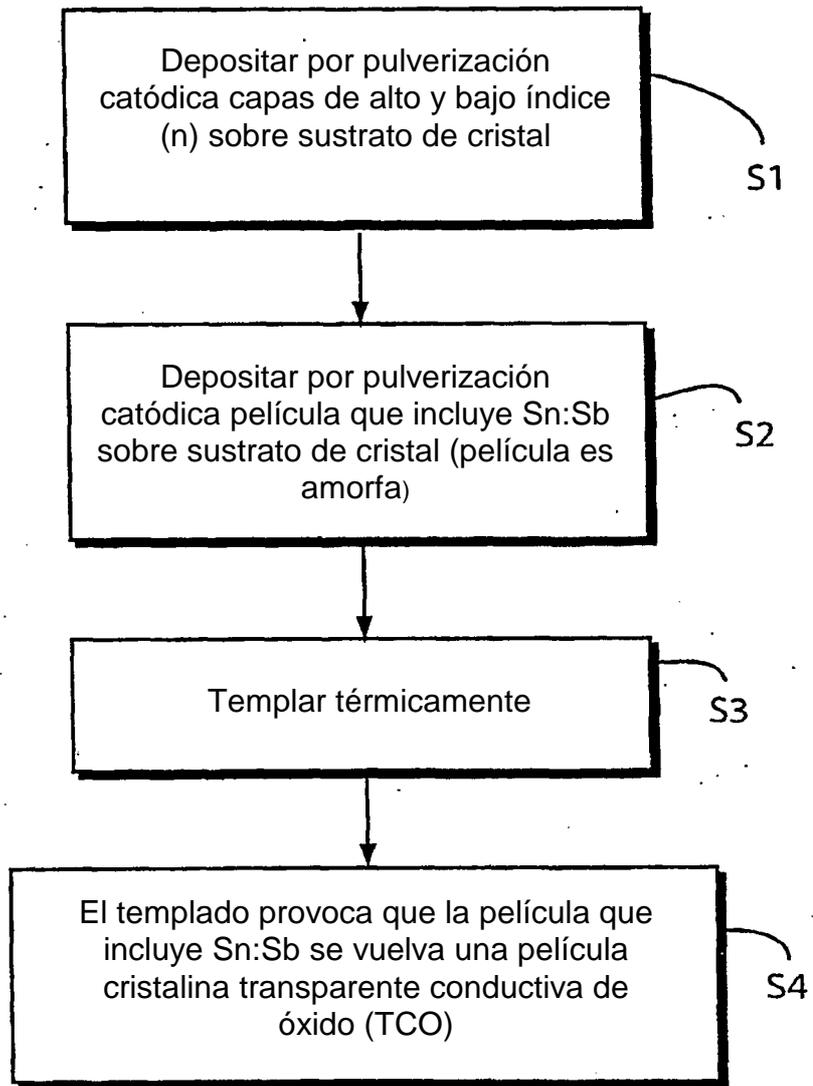


FIG. 1(a)

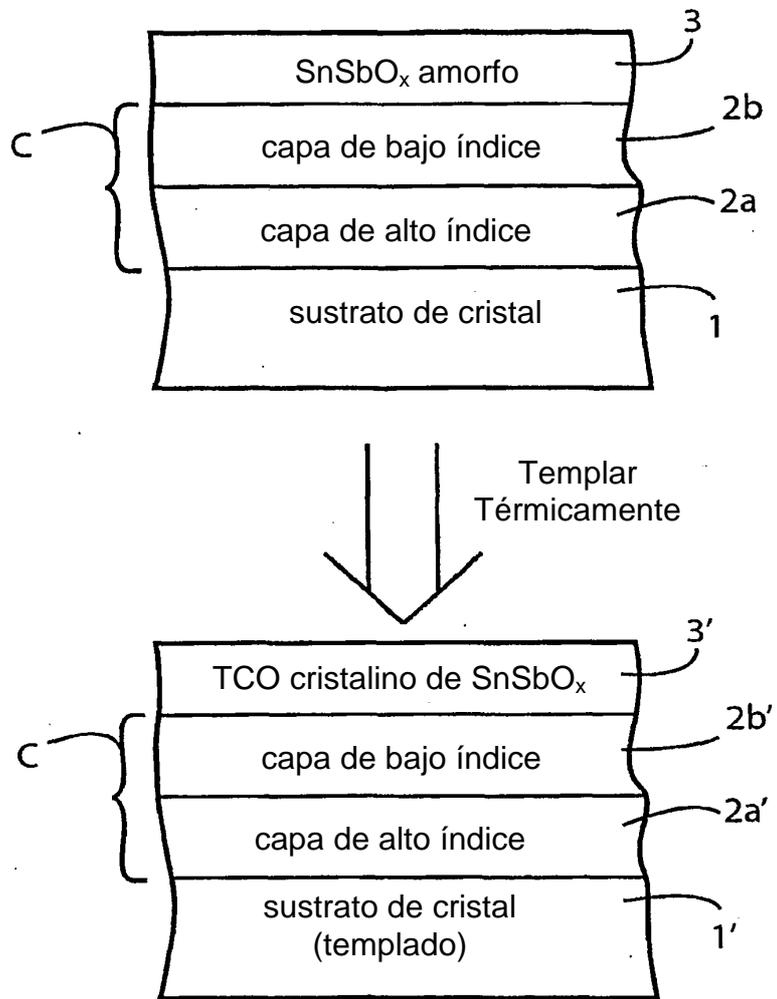


FIG. 1(b)

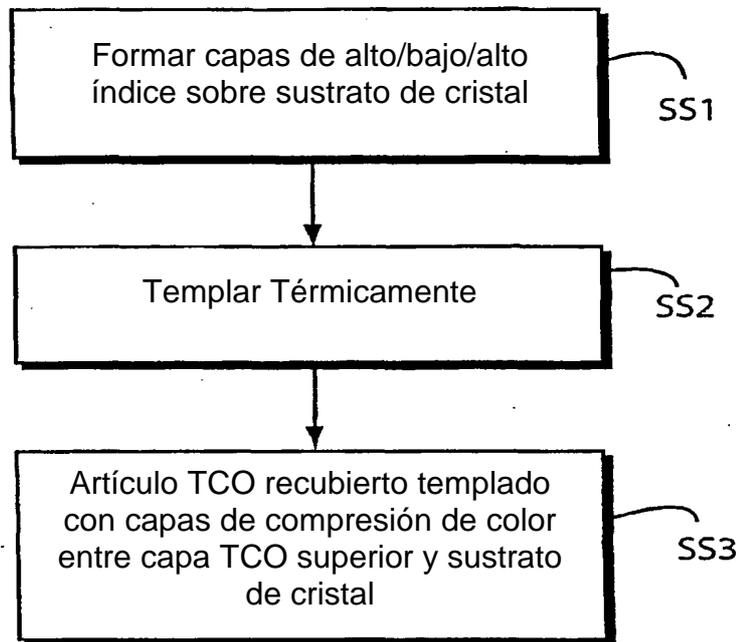


FIG. 2