

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 355**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/06** (2006.01)

**C03C 17/34** (2006.01)

**C03C 17/36** (2006.01)

**C03C 27/12** (2006.01)

**C23C 14/34** (2006.01)

**E06B 3/67** (2006.01)

**G02B 1/10** (2006.01)

**G02B 5/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2005 E 05762555 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 1786739**

54 Título: **Artículo recubierto con recubrimiento de baja E con capa reflectada de IR tratada por haz de iones y procedimiento correspondiente**

30 Prioridad:

**25.06.2004 US 875515**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**15.03.2013**

73 Titular/es:

**GUARDIAN INDUSTRIES CORP. (100.0%)  
2300 HARMON ROAD  
AUBURN HILLS, MI 48326-1714, US**

72 Inventor/es:

**VEERASAMY, VIJAYEN**

74 Agente/Representante:

**FÀBREGA SABATÉ, Xavier**

**ES 2 398 355 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Artículo recubierto con recubrimiento de baja E con capa reflectada de IR tratada por haz de iones y procedimiento correspondiente

5 Esta invención se refiere a un artículo recubierto que incluye un recubrimiento de control solar, tales como un recubrimiento de baja emisividad (baja-E). El recubrimiento de baja E incluye una(s) capa(s) reflectante(s) de infrarrojos (IR) de un material tal como plata (Ag) o similar, que es tratada por haz de iones. En ciertas realizaciones de ejemplo, el tratamiento por haz de iones se lleva a cabo de una manera tal como para provocar que la capa reflectante de IR realice tensión de compresión (en oposición a la tensión de tracción normal) y/o para reducir la resistencia eléctrica (resistencia laminar  $R_s$  y/o resistencia a granel) del artículo recubierto. Los artículos recubiertos de acuerdo con formas de realización de ejemplo de esta invención se pueden utilizar en el contexto de parabrisas de vehículos, unidades de ventana de vidrio aislante (IG), otros tipos de ventanas, o en cualquier otra aplicación adecuada.

15 **Antecedentes de la invención**

Los artículos recubiertos se conocen en la técnica para uso en aplicaciones de ventanas, tales como unidades de ventana de vidrio aislante (IG), ventanas de vehículos, y/o similares. Recubrimientos de baja emisividad (baja-E) no limitante de ejemplo se ilustran y/o se describe 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 2003/015071.

En ciertas situaciones, los diseñadores de artículos recubiertos con recubrimientos de baja E a menudo intentan conseguir una combinación de transmisión visible alta, color sustancialmente neutro, baja emisividad (o emitancia), resistencia laminar baja ( $R_s$ ), y buena durabilidad. Alta transmisión visible, por ejemplo, puede permitir que los artículos recubiertos sean más deseables en aplicaciones tales como parabrisas de vehículos o similares, mientras que características de baja emisividad (baja E) y resistencia laminar baja ( $R_s$ ) permiten a tales artículos recubiertos bloquear cantidades significativas de radiación IR para reducir por ejemplo calentamiento no deseable de los interiores de vehículos o edificios. A menudo es difícil obtener alta transmisión visible y propiedades de control solar adecuados, como un bloqueo IR bueno, combinadas con una buena durabilidad (química y/o durabilidad mecánica) porque los materiales usados para mejorar la durabilidad suelen causar caídas no deseables de la transmisión visible y/o cambios de color indeseables del producto tras el tratamiento térmico.

Recubrimientos de baja E suelen incluir una o más capas reflectantes de IR. Una capa reflectante de IR es típicamente metálica o metálica en su mayoría, y es a menudo de un material como plata (Ag), oro (Au), o similar. La plata y el oro pueden ser dopados con otros materiales en ciertos casos. El propósito de la(s) capa(s) reflectante(s) de IR es bloquear cantidades significativas de radiación IR, evitando así que el mismo caliente de forma no deseada interiores de vehículos y/o edificios que el artículo recubrimiento está protegiendo.

Hablando en términos generales, que menor es la resistencia eléctrica (resistencia laminar  $R_s$  y/o resistencia a granel) de una capa reflectante de IR, mejor serán las características de reflexión IR de los mismos. Sin embargo, hasta ahora ha sido difícil de reducir las propiedades de resistencia (y por lo tanto mejorar las características de reflexión IR) de una capa reflectante de IR sin afectar negativamente a las características ópticas de un artículo recubierto (por ejemplo, la transmisión visible, color, etc) y/o la durabilidad de un artículo recubierto. Por ejemplo, cambios significativos en el grosor de una capa reflectante de IR por sí solo puede afectar a la resistencia, pero al mismo tiempo afectará negativamente a las características de durabilidad y/o óptica de la capa.

El documento US 6.077.621 se refiere a un proceso de doble haz para proporcionar una membrana conductora de iones con una película delgada de metal o de óxido de metal.

50 US 5.080.455 de manera similar se refiere a un tratamiento de un sustrato por haz de iones de bombardeo iónico. En este documento se describen los procesos y aparatos para el tratamiento de material por bombardeo con iones sobre la deposición por haz de iones de bombardeo iónico material.

55 El documento EP 0 010 971 describe procesos de deposición al vacío adecuados para recubrir sustratos plásticos con metales de transición tales como el cromo. En el proceso descrito en este documento, los materiales se aplican primero a través de la deposición de vapor sobre un sustrato y después se bombardea el material depositado con partículas energéticas para reducir la tensión y/o para causar la compresión en el material depositado para lograr un acabado de mejor calidad.

En vista de lo anterior, será evidente para los expertos en la técnica que existe una necesidad en la técnica para una técnica para reducir las características de resistencia de una(s) capa(s) reflectante(s) de IR, mejorando así las características de reflexión IR de los mismos y las propiedades de control solar así de un artículo recubierto, sin afectar adversamente de manera significativa las características de durabilidad y/o ópticas del artículo recubierto.

5 También existe una necesidad en la técnica de un procedimiento para fabricar tal artículo recubierto.

#### Breve resumen de las realizaciones de ejemplo de la invención

En formas de realización de ejemplo de esta invención, una(s) capa(s) reflectante(s) de infrarrojo (IR) es tratada por haz de iones utilizando por lo menos iones de un gas inerte tal como argón. Sorprendentemente, se ha encontrado que si el tratamiento iónico se lleva a cabo de una manera adecuada, esto provoca (a) que la resistencia eléctrica de la capa reflectante de IR disminuya respecto a si el tratamiento por haz de iones no se realizó, mejorando así las características de reflexión IR del mismo, y/o (b) que la durabilidad del artículo recubierto mejore.

En formas de realización de ejemplo de esta invención, se ha encontrado inesperadamente que el tratamiento por haz de iones de una capa reflectante de IR de un material tal como Ag, Au o similares, hace que la tensión de la capa cambie de tracción a compresión. A este respecto, se ha encontrado que la naturaleza compresiva de la tensión de la(s) capa(s) reflectante(s) de IR puede funcionar para mejorar la durabilidad (química y/o mecánica) del artículo recubierto.

En consecuencia, se ha encontrado que el tratamiento de haz de iones adecuado de una(s) capa(s) reflectante(s) de IR (s) en las realizaciones de ejemplo de esta invención consiguen una combinación de: (i) una resistencia mejorada de la capa reflectante de IR, (ii) mejora de las características de control solar del artículo recubierto, tales como bloqueo de IR, y (iii) mejorar la durabilidad del artículo recubierto.

En ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, una capa reflectante de IR puede formarse de la siguiente manera. En primer lugar, una capa de siembra (por ejemplo, de Ag o similar) se forma por pulverización catódica. Entonces, después de la pulverización catódica de la capa de siembra, deposición asistida por haz de iones (IBAD) se utiliza para formar una porción adicional o resto de la capa reflectante de IR. En el tipo IBAD de tratamiento por haz de iones, tanto una(s) fuente(s) de haz de iones como una(s) diana(s) de pulverización catódica se utilizan. Un haz de iones de la fuente de haz de iones (por ejemplo, incluyendo iones Ar+) se cruza con el material pulverizado catódicamente desde la(s) diana(s) de pulverización catódica próxima a la superficie donde está siendo la parte adicional o resto de la capa reflectante de IR crecido, de modo que el adicional o parte restante de la capa reflectante de IR se cultiva/forma por una combinación simultánea tanto del haz de iones como la pulverización catódica.

En otras formas de realización de ejemplo de esta invención, la capa reflectante de IR puede estar formada enteramente usando IBAD. Al comienzo de la formación de la capa reflectante de IR usando IBAD, los voltios aplicados a la fuente de iones es bajo o cero de modo que el haz de iones no se forma o es de un tipo de energía baja (es decir, bajo eV por ion). Entonces, durante la formación de la capa reflectante de IR después de al menos parte de la capa se ha depositado, el voltaje en la fuente de iones se incrementa a fin de aumentar la eV por ion en el haz de iones. En otras palabras, la energía de los iones se incrementa, ya sea progresivamente o de una manera escalonada, durante la formación de la capa reflectante de IR. Esto evita o reduce los daños a la porción inferior de la capa y/o a la capa por debajo de la misma.

En ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un procedimiento de fabricar un artículo recubierto, comprendiendo el procedimiento: proporcionar un sustrato de vidrio; formar al menos una capa dieléctrica sobre el sustrato; formando una conexión de infrarrojos (IR) que comprende la capa reflectante de plata en la sustrato sobre por lo menos la primera capa dieléctrica, en el que dicha formación de la capa reflectante de IR comprende (a) depositar por pulverización catódica una porción de la primera capa, o capa de la semilla, que comprende plata, y (b) usando una combinación simultánea de un haz de iones y materiales mueve hacia el sustrato a partir de un blanco de pulverización para formar una porción de capa segundo inmediatamente sobre y en contacto la porción de la primera capa, y formando al menos una capa dieléctrica adicional en el sustrato sobre por lo menos la capa reflectante de IR.

En otras formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto, incluyendo la formación de una capa reflectante de infrarrojos (IR) sobre un sustrato de vidrio, en el que dicha formación de la capa reflectante de IR comprende: depositar por pulverización catódica una porción de capa primera, o capa de siembra; de la capa reflectante de IR y usar una combinación simultánea de un haz de iones y material moviéndose hacia el sustrato desde una diana de pulverización catódica para formar una porción de capa segunda inmediatamente por encima de y en contacto con la porción de capa primera, y formar al menos una capa dieléctrica adicional sobre el sustrato por encima de por lo menos la capa reflectante de IR.

En aún otra realización de ejemplo de la presente invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un sustrato de vidrio que soporta un recubrimiento, en el que el recubrimiento comprende: al menos una capa dieléctrica; una capa reflectante de IR proporcionada sobre el sustrato por encima de por lo menos la capa dieléctrica; otro capa de dieléctrico proporcionada sobre el sustrato por encima de por lo menos la capa reflectante de IR y la por lo menos una capa dieléctrica, y en el que la capa reflectante de IR comprende plata y tiene tensión de compresión.

En otras formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un sustrato de vidrio que soporta un recubrimiento, en el que el recubrimiento comprende: al menos una capa dieléctrica; una capa reflectante de IR proporcionada sobre el sustrato por encima de por lo menos la capa dieléctrica; otro capa dieléctrica proporcionada sobre el sustrato por encima de por lo menos la capa reflectante de IR y la por lo menos una capa dieléctrica; y en el que la capa reflectante de IR tiene partes diferentes que difieren con respecto al contenido de un elemento inerte, de modo que una porción superior de la capa reflectante de IR tiene una mayor concentración del elemento inerte que tiene una porción inferior de la capa reflectante de IR.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra ciertas etapas llevadas a cabo en fabricar un artículo recubierto de acuerdo con una realización de ejemplo de esta invención.

Las figuras 2(a) a 2(c) son vistas en sección que ilustran diferentes fases en la fabricación de un artículo recubierto de acuerdo con una realización de ejemplo de esta invención.

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

La figura 4 es una vista en sección transversal de una fuente de iones de ejemplo que puede utilizarse para tratar capas con haz de iones de acuerdo con formas de realización de ejemplo de esta invención.

La figura 5 es una vista en perspectiva de la fuente de iones de la figura 4.

La figura 6 es un diagrama que ilustra la deposición asistida por haz de iones (IBAD) de una capa de acuerdo con una realización de ejemplo de esta invención; esto puede ser usado para tratar por haz de iones cualquier capa mencionada en la presente memoria que puede ser tratada por haz de iones.

La figura 7 es un diagrama de flujo que ilustra ciertas etapas llevadas a cabo en fabricar un artículo recubierto de acuerdo con otra realización de ejemplo de esta invención.

### Descripción detallada de ejemplos de la invención

Haciendo ahora referencia a los dibujos adjuntos, en los que números de referencia similares indican partes similares en las diversas vistas.

Los artículos recubiertos de este documento pueden usarse en aplicaciones tales como parabrisas de vehículos, ventanas monolíticas, unidades de ventana IG, y/o cualquier otra aplicación adecuada que incluya sustratos de vidrio simples o múltiples con por lo menos un recubrimiento de control solar sobre el mismo. En las aplicaciones de parabrisas de vehículos, por ejemplo, un par de sustratos de vidrio puede ser laminado junto con una capa a base de polímero de un material tal como PVB, y el recubrimiento de control solar (por ejemplo, de baja emisividad o un recubrimiento de baja E) se proporciona en la superficie interior de uno de los sustratos de vidrio adyacentes a la capa de base de polímero. En formas de realización de ejemplo de esta invención, el recubrimiento de control solar (por ejemplo, de baja emisividad) incluye una pila de plata doble, aunque esta invención no está limitada en todos los casos (por ejemplo, las pilas individuales de plata y otras pilas de capas también pueden ser utilizadas de acuerdo con ciertas realizaciones de esta invención).

En ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, una(s) capa(s) reflectante(s) de infrarrojos (IR) (por ejemplo, véase la capa que incluye Ag 9 y/o 19 analizadas más adelante) se tratan por haz de iones utilizando por lo menos iones de un gas inerte tal como argón. Sorprendentemente, se ha encontrado que si el tratamiento iónico se lleva a cabo de una manera adecuada, esto causa que (a) la resistencia eléctrica de la(s) capa(s) reflectante(s) de IR disminuya en comparación a si el tratamiento por haz de iones no se realizó, mejorando así características reflectantes de IR de los mismos, y/o que (b) la durabilidad del artículo recubierto mejore.

Por otra parte, en ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, se ha encontrado inesperadamente

que el tratamiento por haz de iones de una capa reflectante de IR (por ejemplo, 9 y/o 19) de un material tal como Ag, Au o similar causa que la tensión de la capa cambie de tracción a compresión. Capas reflectantes de IR depositadas por pulverización catódica sólo suelen tener resistencia a la tracción. Sin embargo, sorprendentemente se ha encontrado que el uso de tratamiento por haz de iones de una manera adecuada causa que el estrés de una(s) capa(s) reflectante(s) de IR sea de compresión. A este respecto, se ha encontrado que la naturaleza compresiva de la tensión de la(s) capa(s) reflectante(s) de IR puede funcionar para mejorar la durabilidad (química y/o mecánica) del artículo recubierto. Por otra parte, también se ha encontrado que dicho tratamiento por haz de iones reduce también la resistencia eléctrica del artículo recubierto (es decir, de la(s) capa(s) reflectante(s) de IR en particular) mejorando así las propiedades de control solar de los mismos.

En consecuencia, el tratamiento de haz de iones adecuado de una(s) capa(s) reflectante(s) de IR se ha encontrado en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención para conseguir una notable combinación de: (i) una resistencia mejorada de la capa reflectante de IR, (ii) características mejoradas de control solar del artículo recubierto, tales como bloqueo de IR, y (iii) mejorar la durabilidad del artículo recubierto. Con respecto a la durabilidad, un ejemplo es que el recubrimiento es menos probable que se corroe rápidamente cuando se expone a condiciones ambientales tales como alta temperatura, alta humedad, y así sucesivamente.

Haciendo referencia a las Figs. 1-3, en ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, una capa reflectante de IR (9 y/o 19) puede estar formado de la siguiente manera. Al menos una capa subyacente se forma sobre el sustrato de vidrio 1 a través de pulverización catódica o similares como se muestra en la figura 2 (a) (véase la etapa S1 en la figura 1). En la fig. 3, las capas subyacentes serían las capas 3 y 7. Entonces, una capa de siembra (por ejemplo, de Ag o similar) se forma sobre el sustrato por encima de la(s) capa(s) subyacente(s) pulverizando catódicamente por lo menos una diana de Ag o similares, como se muestra en la figura 2 (b) (ver S2 de la Figura 1). La capa de siembra es típicamente metálica, o sustancialmente metálica, y de un material tal como Ag, Au o similares. Sin embargo, en ciertas realizaciones, la capa de siembra puede consistir esencialmente en Ag y/o Au, y estar dopado con pequeñas cantidades de otros materiales tales como oxígeno o metal(es). Preferiblemente, la capa de siembra es sustancialmente del mismo material (por ejemplo, Ag) como la última capa reflectante de IR (9 y/o 19) que se está formando. Puesto que la capa de siembra se forma por pulverización catódica, la capa de siembra típicamente se forma de una manera a fin de tener resistencia a la tracción. En ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, la capa de siembra de Ag se pulveriza catódicamente sobre el sustrato de manera que tenga un espesor de aproximadamente 10 a 100 Å, más preferiblemente de aproximadamente 30 a 80 Å, incluso más preferiblemente de aproximadamente 40 a 70 Å, con un espesor ejemplo ser aproximadamente 60 Å.

Entonces, después de la pulverización catódica de la capa de siembra sobre el sustrato como se muestra en la figura 2 (b), la deposición asistida por haz de iones (IBAD) se utiliza para formar una porción adicional o resto de la capa reflectante de IR (9 y/o 19) como se muestra en la figura 2 (c) (véase S3 en la figura 1). Las Figs. 2 (c) y 6 ilustran que en el tipo IBAD de tratamiento/formación por haz de iones, tanto una(s) fuente(s) de haz de iones 26 y un dispositivo de pulverización catódica que incluye una(s) diana(s) de pulverización 50 se utilizan. Un haz de iones B de la fuente de haz de iones 26 se cruza con el material M pulverizado catódicamente de la(s) diana(s) de pulverización catódica 50 próxima a la superficie donde la parte adicional o resto de la capa reflectante de IR está creciendo, de manera que la parte adicional o resto de la capa reflectante de IR se cultiva/formada por una combinación simultánea tanto del haz de iones y pulverización catódica. En ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, una primera diana de pulverización catódica de Ag se utiliza para la deposición de la capa de siembra, y una segunda diana de pulverización catódica de Ag separada de la primera diana se utiliza para depositar/formar la porción adicional o resto de la reflexión IR capa a través de IBAD.

El uso de la capa de siembra y luego la formación posterior de la parte adicional o restante de la capa reflectante de IR (9 y/o 19) usando IBAD como se muestra en las Figs. 1-2 y 6 da como resultado una capa reflectante de IR que está graduada con respecto al contenido de argón. En particular, una porción superior de la capa reflectante de IR incluye una concentración mayor de Ar que tiene una porción inferior de la capa reflectante de IR. Esto es porque los iones de Ar no inciden en la capa durante la formación de la misma hasta después de la capa de siembra se ha formado. En consecuencia, la parte superior de la capa reflectante de IR resultante incluye un mayor contenido de Ar que lo hace la porción inferior de la capa. Esta graduación sería para el contenido de otro elemento (por ejemplo, Kr y/o Xe) si el(los) otro(s) elemento(s) se utilizó(utilizaron) en lugar de o en lugar de Ar en el haz de iones en realizaciones alternativas de la presente invención. En ciertas realizaciones de ejemplo, la parte superior de la capa reflectante de IR (9 y/o 19) tiene una concentración de argón (o elemento inerte) de al menos 10% mayor que la de la porción inferior de la capa reflectante de IR, más preferiblemente menos al menos 20% mayor, y más preferiblemente al menos 30% mayor. La "parte inferior" es simplemente una parte seleccionada arbitrariamente de la capa al menos parcialmente debajo del punto central de la capa, donde la "parte superior" de la capa es una parte seleccionada arbitrariamente de la capa al menos parcialmente por encima del centro de la capa. En

determinados casos de ejemplo, la parte superior puede ser los 20 Å superiores de la capa reflectante de IR, y la porción inferior puede ser los 60 Å inferiores (o 20 Å) de la capa.

5 Así, la capa reflectante de IR (9 y/o 19) que resultante se muestra en las Figs. 2 (c) y 3 se compone de la combinación de la capa de siembra que incluye Ag y la capa que incluye Ag formada inmediatamente sobre la misma a través de IBAD. Tenga en cuenta que la capa de siembra habrá sido modificada por el proceso de IBAD, con iones de Ar de haber sido inyectado su interior y/o su tensión de haber sido cambiado de tracción a compresión. Como se explicó anteriormente, sorprendentemente se ha encontrado que: (a) la formación IBAD de la porción de capa de Ag de la capa de siembra de una manera adecuada hace que la tensión de la capa de siembra cambie de tracción a compresión en la última capa reflectante de IR 9 y/o 19, y (b) la formación IBAD de la porción de capa adicional que incluye Ag inmediatamente sobre y en contacto con la capa de siembra resulta en una capa reflectante de IR que tiene propiedades mejoradas de resistencia eléctrica y por lo tanto una funcionalidad mejorada de control solar.

15 Entonces, después de la formación de la capa reflectante de IR 9 y/o 19, capa(s) adicional(es) se deposita(n) sobre el sustrato 1 por encima de al menos la capa reflectante de IR (ver el paso S4 en la figura 1). Estas capas adicionales en la realización de la Fig. 3 de ejemplo pueden ser capas 11 a 25 y/o 21 a 25.

20 En ciertas realizaciones de ejemplo, la capa reflectante de IR resultante 9 y/o 19 tiene un espesor de desde aproximadamente 60 a 200 Å, más preferiblemente de aproximadamente 80 a 170 Å, incluso más preferiblemente de aproximadamente 100 a 140 Å, con un ejemplo que es aproximadamente 120 Å. Por otra parte, en formas de realización de ejemplo de esta invención, la(s) capa(s) reflectante(s) de IR 9 y/o 19 es(son) sustancialmente libre de oxígeno. Por ejemplo, la(s) capa(s) reflectante(s) de IR 9 y/o 19 incluye(n) desde aproximadamente un 0 a 10% de oxígeno, más preferiblemente de aproximadamente un 0 a 5% de oxígeno, incluso más preferiblemente de aproximadamente un 0 a 2% de oxígeno y lo más preferiblemente de un 0 a 1% de oxígeno. Esta característica de sustancialmente libre de oxígeno se puede lograr a través de todo el espesor de la capa, o alternativamente en al menos una parte central de la capa la cual no encuentra inmediatamente adyacente a las capas de contacto.

30 En formas de realización de ejemplo de esta invención, el haz de iones incluye por lo menos iones de un gas inerte utilizado en la fuente de iones 26. Por ejemplo, el haz de iones B puede ser de o incluir iones Ar<sup>+</sup> si sólo gas Ar se utiliza en la fuente de iones 26. En formas de realización de ejemplo de esta invención, el haz de iones está sustancialmente libre de iones de oxígeno y el gas usado en la fuente de iones 26 está sustancialmente libre de oxígeno. Por lo tanto, el haz de iones B y gas introducida en la fuente de iones 26 incluye de 0 a 10% de oxígeno, más preferiblemente de 0 a 5% de oxígeno, incluso más preferiblemente de 0 a 2% de oxígeno, y más preferiblemente de 0 a 1% de oxígeno (0% de oxígeno puede ser preferible en muchos casos). El haz de iones es también sustancialmente libre de iones de nitrógeno en formas de realización de ejemplo de esta invención.

40 Por otra parte, en formas de realización de ejemplo de esta invención, en la formación de la parte adicional o resto de la(s) capa(s) reflectante(s) de IR 9 y/o 19 a través de IBAD, una energía de iones de desde aproximadamente 150 hasta 700 eV por ion Ar<sup>+</sup>, más preferiblemente de desde aproximadamente 200 hasta 600 eV por ion Ar<sup>+</sup>, y más preferiblemente aproximadamente 500 eV por ion Ar<sup>+</sup> se utiliza. Como ejemplo, cuando sólo se utiliza gas Ar en la fuente de iones 26, una tensión de ánodo/cátodo de aproximadamente 300 a 1400 V puede utilizarse en la fuente 26, más preferiblemente de aproximadamente 400 a 1.200 V, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1.000 V.

45 La Figura 3 es una vista lateral en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con un ejemplo de realización no limitativo de la presente invención. El artículo recubierto incluye un sustrato 1 (por ejemplo, claro, sustrato verde, vidrio de bronce, o azul verdoso desde aproximadamente 1,0 hasta 10,0 mm de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 1,0 mm a 3,5 mm de espesor), y un recubrimiento de baja E (o sistema de capas) 2 proporcionado sobre el sustrato 1 directa o indirectamente. El recubrimiento (o sistema de capas) 2 incluye, en esta forma de realización de ejemplo: capa dieléctrica de nitruro de silicio 3 (que puede ser tratada por haz de iones) que puede ser de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o de cualquier otra estequiometría adecuada de nitruro de silicio en diferentes formas de realización de esta invención, la primera capa de contacto inferior 7 (que está en contacto con la capa reflectante de IR 9), primera capa reflectante de infrarrojos (IR) conductora y preferentemente metálica o sustancialmente metálica 9, primera capa de contacto superior 11 (que hace contacto con la capa 9), una capa dieléctrica 13 (que puede depositarse en una o múltiples etapas en diferentes formas de realización de esta invención), otra capa de nitruro de silicio 14, segunda capa de contacto inferior 17 (que entra en contacto con la capa reflectante de IR 19), segunda capa reflectante de infrarrojos (IR) conductora y preferentemente metálica 19, la segunda capa de contacto superior 21 (que contacta con la capa 19), la capa dieléctrica 23, y finalmente la capa de recubrimiento superior dieléctrica de nitruro de silicio 25 (que puede ser tratada por haz de iones). Las capas de "contacto" 7, 11, 17 y 21 cada una contacta con al menos una capa reflectante de IR. Las capas antes mencionadas

3 a 25 constituyen el recubrimiento 2 de baja-E (es decir, de baja emisividad) que se proporciona sobre el sustrato de vidrio o de plástico 1. La capa de nitruro de silicio 25 es la capa más externa del recubrimiento 2.

5 En realizaciones que analizan el tratamiento de haz de iones de la capa reflectante de IR, el tratamiento/formación por haz de iones puede llevarse a cabo con respecto a las capas de Ag 9 y/o 19.

10 En los casos monolíticos, el artículo recubierto incluye sólo un sustrato de vidrio 1 como se ilustra en la figura 3. Sin embargo, los artículos recubiertos monolíticos en la presente memoria pueden usarse en dispositivos como parabrisas de vehículos laminados, unidades de ventana IG, y similares. Una ventana de vehículo laminada como un parabrisas incluye sustratos de vidrio primero y segundo laminado entre sí a través de una capa intermedia a base de polímero (por ejemplo, véase US 6.686.050, cuya descripción se incorpora aquí por referencia). Uno de estos sustratos del laminado puede soportar recubrimiento 2 en una superficie interior del mismo en determinadas formas de realización de ejemplo. En cuanto a las unidades de ventana IG, una unidad de ventana IG puede incluir dos sustratos 1 separados. Una unidad de ventana IG ejemplo se ilustra y se describe, por ejemplo, en la patente U.S. n° 6.632.491. Una unidad de ventana IG de ejemplo puede incluir, por ejemplo, el sustrato de vidrio recubierto 15 1 mostrado en la figura 3 acoplado a otro sustrato de vidrio a través de espaciador(es), sellante(s) o similares, con un hueco siendo definido entre ellos. Este hueco entre los sustratos en las realizaciones de unidad IG puede en ciertos casos ser llenado con un gas como el argón (Ar). Una unidad de IG de ejemplo puede comprender un par de sustratos de vidrio espaciados aparte claras cada uno de aproximadamente 4 mm de grueso que está recubierto con un recubrimiento en la presente memoria en determinados casos de ejemplo, donde el hueco entre los sustratos puede ser de aproximadamente 5 a 30 mm, más preferiblemente de aproximadamente 10 a 20 mm, y más preferiblemente de aproximadamente 16 mm. En determinados casos de ejemplo, el recubrimiento 2 puede proporcionarse en la superficie interior de cualquiera de sustrato frente al hueco.

25 Detalles de ejemplo relativos a las capas 3, 7, 9, 11, 13, 14, 17, 19, 21, 23 y 25 de recubrimiento de la fig. 3 se analizan en Patente U.S. n° 10/800.012, cuya descripción se incorpora aquí por referencia. Por ejemplo, las capas dieléctricas 3 y 14 pueden ser de o incluir nitruro de silicio en determinadas formas de realización de la presente invención. Capas de nitruro de silicio 3 y 14 pueden, entre otras cosas, mejorar la tratabilidad de calor de los artículos recubiertos, por ejemplo, como el templado térmico o similar. El nitruro de silicio de las capas 3 y/o 14 puede ser del tipo estequiométrico ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) tipo, tipo dopado con nitrógeno debido al tratamiento por haz de iones del mismo como se describe aquí, o, alternativamente, del tipo rica en Si en diferentes formas de realización de la presente invención. Cualquier y/o todas las capas de nitruro de silicio descritas en este documento pueden doparse con otros materiales tales como acero inoxidable o aluminio en formas de realización de ejemplo de esta invención. Por ejemplo, cualquiera y/o todas las capas de nitruro de silicio descritas en este documento pueden incluir 35 opcionalmente de aproximadamente un 0 a 15% de aluminio, más preferiblemente de aproximadamente 1 a 10% de aluminio, más preferiblemente de 1 a 4% de aluminio, en formas de realización de ejemplo de esta invención. El nitruro de silicio puede depositarse por pulverización catódica de una diana de Si o SiAl en determinadas formas de realización de la presente invención. Además, la capa de nitruro de silicio 3 puede ser tratada por haz de iones de cualquier manera analizada en la presente memoria (por ejemplo, con iones de nitrógeno al menos a través IBAD) a fin de reducir la migración de sodio desde el sustrato de vidrio hacia la(s) capa(s) reflectante(s) de IR durante el HT.

45 Las capas reflectantes de infrarrojos (IR) 9 y 19 son preferentemente sustancial o completamente metálicas y/o conductoras, y pueden comprender o consistir esencialmente en plata (Ag), oro, o cualquier otro material de IR adecuado reflectante. Una o ambas de las capas reflectantes de IR 9 y/o 19 pueden estar formadas por las técnicas de haces de iones incluido como aquí se analiza con respecto a las Figs. 1-2. Las capas reflectantes de infrarrojos (IR) 9 y 19 ayudan a permitir que el recubrimiento tenga buenas características de baja-E y/o control solar. Las capas reflectantes de IR pueden, sin embargo, estar ligeramente oxidadas en determinadas formas de realización de la presente invención.

50 La capa dieléctrica 13 puede ser de o incluir óxido de estaño en las realizaciones de ejemplo de esta invención. Sin embargo, como con otras capas de la presente memoria, otros materiales pueden ser utilizados en diferentes instancias. Las capas inferiores de contacto 7 y/o 17 en determinadas formas de realización de esta invención son de o incluyen óxido de cinc (por ejemplo, ZnO). El óxido de cinc de la(s) capa(s) 7, 17 puede contener otros materiales, así como Al (por ejemplo, para formar  $\text{ZnAlO}_x$ ). Por ejemplo, en formas de realización de ejemplo de esta invención, una o más de las capas de óxido de cinc 7, 17 pueden doparse con desde aproximadamente 1 a 10% de Al, más preferiblemente de aproximadamente 1 a 5% de Al, y lo más preferiblemente aproximadamente 2 a 4 % Al. El uso de óxido de cinc 7, 17 debajo de plata 9, 19 permite una excelente calidad de plata a alcanzar. Las capas superiores de contacto 11 y/o 21 pueden ser de o incluir. NiCr,  $\text{NiCrO}_x$  y/o similares en diferentes formas de realización de ejemplo de esta invención.

60 La capa dieléctrica 23 puede ser de o incluir óxido de estaño en las realizaciones de ejemplo de esta invención. Sin embargo, la capa 23 es opcional y no es necesario proporcionarla en formas de realización de ejemplo de esta

invención. La capa de recubrimiento superior de nitruro de silicio 25 puede ser inicialmente depositada por pulverización catódica o IBAD, y puede tratarse por haz de iones de cualquier manera analizada aquí.

5 Otra(s) capa(s) por debajo o por encima del recubrimiento ilustrado también puede(n) ser proporcionada(s). Así, mientras que el sistema de capas o recubrimiento está "sobre" o "soportado por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), otra(s) capa(s) puede(n) ser proporcionada(s) entre las mismas. Así, por ejemplo, el recubrimiento de la fig. 3 puede ser considerado "sobre" y "soportado por" el sustrato 1, incluso si otra(s) capa(s) está(n) dispuesta(s) entre la capa 3 y el sustrato 1. Además, ciertas capas del recubrimiento ilustrado pueden ser eliminadas en ciertas formas de realización, mientras que otras pueden añadirse entre las varias capas o la(s) 10 varia(s) capa(s) puede(n) ser divididas añadiendo otras capa(s) entre las secciones divididas en otras formas de realización de la presente invención sin apartarse del espíritu global de determinadas formas de realización de la presente invención.

15 La figura 7 es un diagrama de flujo que ilustra cómo una capa reflectante de IR 9 y/o 19 se puede formar de acuerdo con otra realización de ejemplo de esta invención. En la realización de la fig. 7, una capa reflectante de IR puede estar formada enteramente usando IBAD. Al comienzo de la formación de la capa reflectante de IR usando IBAD, los voltios aplicados a la fuente de iones es bajo o cero de modo que el haz de iones no se forma o es de un tipo de baja energía (es decir, bajo eV por ion). Entonces, durante la formación de la capa reflectante de IR después de al menos parte de la capa se ha depositado, el voltaje en la fuente de iones se incrementa a fin de aumentar la 20 eV por ion en el haz de iones. En otras palabras, la energía de los iones se incrementa, ya sea progresivamente o de una manera escalonada, durante la formación de la capa reflectante de IR. Esto evita o reduce el daño a la porción inferior de la capa reflectante de IR y/o a la capa por debajo de la misma desde un haz de iones de baja energía se utiliza para formar la parte inicial de la capa reflectante de IR, y todavía logra las ventajas analizadas aquí con respecto a la capa reflectante de IR definitiva desde una mayor energía se utiliza para formar al menos la 25 parte superior de la capa reflectante de IR.

Haciendo referencia en detalle a la figura 7, una o más capa(s) subyacente(s) se deposita(n) sobre el sustrato 1 (ST1). Esta etapa es similar a la etapa S1 en la realización de la figura 1. Entonces, durante la deposición de la primera porción de la capa reflectante de IR (9 y/o 19), se usa IBAD pero el haz de iones se caracteriza por una 30 energía relativamente baja (ST2). Por ejemplo, en ST2 durante la formación de la parte inicial de la capa reflectante de IR, una energía iónica de entre aproximadamente 0 hasta 200 eV por ion  $Ar^+$ , más preferiblemente de aproximadamente 1 a 150 eV, más preferiblemente de aproximadamente 5 a 100 eV por ion  $Ar^+$  se utiliza. De nuevo, otro(s) gas(es) inerte(s) se puede(n) utilizar en lugar de o además de argón. Entonces, después de que parte de la capa reflectante de IR que se ha formado, la energía de los iones se incrementa para formar la porción 35 adicional o resto de la(s) capa(s) reflectante(s) de IR 9 y/o 19 a través de IBAD (ST3). En ciertas realizaciones de ejemplo, la energía de los iones se incrementa a una energía iónica de entre aproximadamente 150 hasta 700 eV por ion  $Ar^+$ , más preferiblemente de desde aproximadamente 200 hasta 600 eV por ion  $Ar^+$ , y más preferiblemente aproximadamente 500 eV por ion  $Ar^+$  en ST3. En formas de realización de ejemplo de esta invención, la energía de los iones se incrementa en al menos aproximadamente un 10% en la etapa ST3, más preferiblemente al menos 40 aproximadamente un 25%, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente un 50%, a veces de al menos aproximadamente 100%. Después de que la porción adicional y/o resto de la capa reflectante de IR se ha formado utilizando la energía iónica superior, capa(s) adicional(es) se deposita(n)/forma(n) sobre el sustrato 1 sobre al menos la capa reflectante de IR (ST4).

45 Mientras que diversos espesores y materiales pueden ser utilizados en las capas en diferentes formas de realización de la presente invención, espesores y materiales de ejemplo para las capas respectivas sobre el sustrato de vidrio 1 en la realización de la figura 3 son como sigue, desde el sustrato de vidrio 1 hacia fuera. Una o ambas de las capas reflectantes de IR 9 y/o 19 se forman/depositan utilizando por lo menos IBAD de acuerdo con cualquiera de las realizaciones analizadas en la presente memoria.

50

Materiales/Espesores de ejemplo; Realización de la Fig. 3

Capa	Intervalo preferido (Å)	Más preferido (Å)	Ejemplo (Å)
Vidrio (1 a 10 mm de espesor)			
$Si_3N_4$ (Capa 3)	40 a 450 Å	70-250 Å	100
$ZnO_x$ (Capa 7)	10 a 300 Å	40-150 Å	100
Ag (capa 9) (IBAD)	50-250 Å	80-120 Å	98
$NiCrO_x$ (Capa 11)	10-100 Å	30-45 Å	35
$SnO_2$ (Capa 13)	0-1.000 Å	350-630 Å	570
$Si_xN_y$ (Capa 14)	50-450 Å	90-150 Å	120



Materiales/Espesores de ejemplo; Realización de la Fig. 3

Capa	Intervalo preferido (Å)	Más preferido (Å)	Ejemplo (Å)
ZnO <sub>x</sub> (Capa 17)	10-300 Å	40-150 Å	95
Ag (Capa 19) (IBAD)	50-250 Å	80-220 Å	96
NiCrO <sub>x</sub> (Capa 21)	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)	10-750 Å	100-320 Å	180

5 Opcionalmente, una o ambas de las capas que incluyen nitruro de silicio 3 y/o 25 puede ser tratada por haz de iones en formas de realización de ejemplo de esta invención. En el tratamiento por haz de iones de la capa que incluye nitruro de silicio 3, se ha sorprendentemente encontrado que reduce la migración de sodio durante el tratamiento térmico opcional mejorando así las características de recubrimiento, mientras que en el tratamiento por haz de iones de la capa de recubrimiento superior de nitruro de silicio 25 se ha encontrado que mejora la durabilidad del artículo recubierto resultante. Los tratamientos de haces de iones de la(s) capa(s) 3 y/o 25 se puede(n) llevar a cabo con o bien a través de IBAD usando iones de nitrógeno a partir de gas nitrógeno al menos en la fuente de iones, y/o por medio del llamado granallado donde una fuente de iones dirige por lo menos iones de nitrógeno a la capa después de la pulverización catódica de la misma.

15 En diferentes realizaciones de esta invención, el tratamiento por haz de iones de una capa que incluye nitruro de silicio 3 y/o 25 se puede llevar a cabo: (a) mientras que la capa se está depositada por pulverización catódica, y/o (b) después de la capa de pulverización catódica ha sido depositada. El último caso (b) puede ser denominado como granallado, mientras que el primer caso (a) puede ser referido como deposición asistida por haz de iones (IBAD) en determinados casos de ejemplo. Realizaciones de IBAD (por ejemplo, véase la fig. 8) son particularmente útiles para causar inesperadamente que una capa depositada realice características anti migración en cuanto a la migración de sodio en relación a la capa 3. Sin embargo, tratamiento por haz de iones después de la pulverización catódica (o granallado) también puede usarse en la presente memoria en cualquier forma de realización el tratamiento por haz de iones. En formas de realización de ejemplo de esta invención, el tratamiento por haz de iones se lleva a cabo de una manera para provocar que parte o la totalidad de una capa de nitruro de silicio incluido 3 y/o 25 sea rica en nitrógeno (rico en N). En tales realizaciones, enlaces de Si colgados se reducen o se eliminan, y el exceso de nitrógeno se proporciona en la capa (por ejemplo, véase la capa 3 y/o 25). Esto puede en ciertos casos ser referido como una solución sólida de nitruro de silicio dopado con N. Así, en determinados casos de ejemplo, la(s) capa(s) 3 y/o 25 pueden comprender Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que es, adicionalmente dopado con nitrógeno. En ciertas realizaciones de ejemplo, el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puede doparse con por lo menos 0,1% (% atómico) de nitrógeno, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 20% de nitrógeno, incluso más preferiblemente de aproximadamente 1 a 10% de nitrógeno, y lo más preferiblemente de aproximadamente 2 a 10% de nitrógeno (o exceso de nitrógeno).

30 En determinados casos de ejemplo, el dopaje de nitrógeno puede ser al menos aproximadamente 2% de nitrógeno de dopaje. A diferencia del nitrógeno en el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de la capa, el nitrógeno excesivo (o el nitrógeno de dopaje indicado anteriormente) no se une al Si (pero puede o no puede estar unido a otro(s) elemento(s)). Este dopaje de nitrógeno de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puede estar presente o bien en la capa de nitruro de silicio que comprende toda, o alternativamente en sólo una parte de la capa de nitruro de silicio que comprende (por ejemplo, próxima a una superficie superior del mismo en formas de realización de granallado). Sorprendentemente, se ha encontrado que este exceso de nitrógeno en la capa (es decir, debido al dopaje con N de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) es ventajoso ya que da como resultado menos defectos estructurales, reduce la migración de sodio durante el tratamiento térmico opcional cuando se usa en una capa por debajo de una(s) capa(s) reflectante(s) de IR, y hace la capa menos reactiva al oxígeno mejorando así las características de durabilidad. En formas de realización de ejemplo de esta invención, por lo menos iones de nitrógeno (N se utilizan para tratar una(s) capa(s) de iones que comprende(n) nitruro de silicio. En ciertas realizaciones de ejemplo, usando un tratamiento por haz de iones después de la pulverización catódica (es decir, granallado), tal tratamiento por haz de iones puede incluir utilizar una energía de por lo menos aproximadamente 550 eV por ion N<sub>2</sub><sup>+</sup>, más preferiblemente de aproximadamente 550 a 1.200 eV por ion N<sub>2</sub><sup>+</sup>, incluso más preferiblemente de aproximadamente 600 a 1100 eV por ion N<sub>2</sub><sup>+</sup>, y lo más preferiblemente desde aproximadamente 650 hasta 900 eV por ion N<sub>2</sub><sup>+</sup> (un ejemplo es de 750 eV por ion N<sub>2</sub><sup>+</sup>). Sorprendentemente, se ha encontrado que dichas energías de iones permiten excelentes características de graduación de nitrógeno a ser realizado en una capa depositada típicamente por pulverización catódica de espesor adecuado, reducir significativamente el número de enlaces Si colgados por lo menos próximos a la superficie de la capa que comprende nitruro de silicio, proporcionar características mejoradas de tensión al recubrimiento/capa, proporcionar excelentes características de dopaje, reducir el potencial de migración de sodio, y/o causar que parte o la totalidad de la capa sea rica en nitrógeno (rico en N) lo que resulta ventajoso con respecto a la durabilidad. Posiblemente, tal tratamiento de pulverización catódica posterior de haz de iones puede incluso causar que la tensión de la capa cambie de tracción a compresión en determinados casos de ejemplo. En realizaciones IBAD donde se lleva a cabo el tratamiento por

haz de iones simultáneamente con la pulverización catódica de la capa 3 y/o 25, sorprendentemente se ha encontrado que un ion de menor energía de al menos aproximadamente 100 eV por ion  $N_2^+$ , más preferiblemente de aproximadamente 200 a 1.000 eV por ion  $N_2^+$ , más preferiblemente de aproximadamente 200 a 600 eV por ion  $N_2^+$ , aún más preferiblemente de aproximadamente 300 a 500 eV por ion  $N_2^+$  (ejemplo de 400 eV por ion  $N_2^+$ ) es la más adecuada a la superficie a tratar. Se ha encontrado sorprendentemente que tales energías iónicas en realizaciones de IBAD reducen significativamente el número de enlaces Si colgados, proporcionan características mejoradas de tensión para el recubrimiento/capa, proporcionan excelentes características de dopaje, reducen la migración de sodio durante el tratamiento térmico, y/o hacen que parte o la totalidad de la capa sea rica en nitrógeno (rico en N) lo que resulta ventajoso con respecto a la durabilidad. Sorprendentemente, se ha encontrado que este rango de energía de iones es especialmente beneficioso en causar que la capa de nitruro de silicio 3 y/o 25 realice la tensión de compresión y/o que prevenga o que reduzca la migración de sodio durante el tratamiento térmico opcional. Si la energía iónica es demasiado baja, entonces la capa no se densifica suficientemente. Por otro lado, si la energía iónica es demasiado alta, esto podría causar daños a la capa y/o hacer que la tensión de la capa tratada vuelva a la tracción. Por lo tanto, este rango de energía de iones proporciona resultados inesperados y ventajosos. En determinados casos de ejemplo, se ha encontrado sorprendentemente que el tratamiento iónico de la capa 3 y/o 25 puede mejorar las características de durabilidad, tratabilidad de calor y/o la coloración del artículo recubierto por al menos uno de: (i) la creación de  $Si_3N_4$  dopado con N en al menos parte de la capa, reduciendo así enlaces de Si colgados y la susceptibilidad a la migración de sodio tras un tratamiento térmico, (ii) la creación de una capa de nitrógeno graduada en la que el contenido de nitrógeno es mayor en una parte exterior de la capa más cercana a la superficie exterior de la capa que en una parte de la capa más lejos de la superficie exterior de la capa; (iii) el aumento de la densidad de la capa que ha sido tratada por haz de iones, (iv) usar una energía iónica adecuada para hacer que las características de tensión de la capa se mejoren; (v) mejorar el control de la estequiometría de la capa, (vi) hacer que la capa sea menos reactiva químicamente después del tratamiento de iones de la misma, (vii) hacer que la capa sea menos propensa a cantidades significativas de oxidación tras el tratamiento iónico, y/o (viii) reducir la cantidad y/o tamaño de los agujeros en la capa que está tratada por iones. En formas de realización de ejemplo de esta invención, el tratamiento iónico es tratamiento que usa un haz de iones de la fuente de iones de al menos una fuente de iones, donde iones de Ar o Ar y N son los preferidos.

En ciertas realizaciones de IBAD, si la energía iónica apropiada se utiliza para un material dado, la tensión de compresión de la capa depositada por IBAD 3, 9, 19, y/o 25 puede ser de aproximadamente 50 MPa a 2 GPa, más preferiblemente de aproximadamente 50 MPa a 1 GPa, y lo más preferiblemente de aproximadamente 100 MPa a 800 MPa. Tales técnicas de IBAD pueden usarse conjuntamente con capa(s) reflectante(s) de IR, capa(s) base(s), capa(s) de recubrimiento superior o cualquier otra capa en la presente memoria que puede ser tratada por haz de iones.

En diversas realizaciones descritas en este documento, el haz de iones puede ser un haz iónico concentrado, un haz de iones colimado, o un haz de iones difundido en diferentes formas de realización de la presente invención.

Los artículos recubiertos de acuerdo con diferentes realizaciones de esta invención pueden o no ser tratados térmicamente (HT) en los diferentes casos. Los términos "tratamiento térmico" y "tratar térmicamente" tal como se utiliza en la presente memoria significan calentar el artículo a una temperatura suficiente para lograr el templado térmico, doblado por calor, y/o fortalecimiento de calor del artículo de vidrio incluido. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo recubierto en una estufa u horno a una temperatura de al menos aproximadamente 580 grados C, más preferiblemente al menos aproximadamente 600 grados C, durante un período suficiente para permitir el templado, doblado, y/o fortalecimiento de calor. En ciertos casos, el HT puede ser de por lo menos aproximadamente 4 ó 5 minutos. En formas de realización de ejemplo de esta invención, capa(s) de recubrimiento superior o inferior de nitruro de silicio tratadas por haz de iones son ventajosas en que cambian menos con respecto al color y/o la transmisión durante el tratamiento térmico opcional; esto puede mejorar la adhesión entre capas y por lo tanto la durabilidad de la última producto; y capas que incluyen nitruro de silicio tratadas por haz de iones inferiores ayudan en la reducción de la migración de sodio durante HT.

Se observa que cualquiera de las capas de nitruro de silicio 3 y/o 25 para ser tratada por haz de iones en la presente memoria puede ser inicialmente depositada por pulverización catódica en cualquier forma estequiométrica adecuada incluyendo pero no limitándose a  $Si_3N_4$  o un tipo rico en Si de nitruro de silicio. Tipos de nitruro de silicio ricos en Si de ejemplo se analizan en U.S. 2002/0064662 y cualquier capa rica en Si analizada en el mismo puede ser depositado por pulverización catódica inicialmente en la presente memoria para cualquier capa de nitruro de silicio adecuada. Además, las capas de nitruro de silicio en la presente memoria pueden, por supuesto doparse con aluminio (por ejemplo, 1 a 10%) o similares en formas de realización de ejemplo de esta invención. También se ha encontrado que el tratamiento por haz de iones de una capa que comprende nitruro de silicio (3 y/o 25) aumenta la dureza de una capa de acuerdo con formas de realización de ejemplo de esta invención (por ejemplo, a través de IBAD o granallado). Una capa que comprende nitruro de silicio cuando pulverizada catódicamente de manera convencional tiene típicamente una dureza de 10 a 14 GPa. En formas de realización de ejemplo de esta invención,

sin embargo, cuando se trata por haz de iones, la capa de nitruro de silicio (3 y/o 25) realiza de una dureza de al menos 20 GPa, más preferiblemente de al menos 22 GPa, y lo más preferiblemente de al menos 24 GPa .

5 En formas de realización de ejemplo de esta invención, una o ambas capas de NiCr o NiCrO<sub>x</sub> 11 y/o 21 puede ser tratada por haz de iones utilizando por lo menos iones de oxígeno con el fin de una graduación de oxidación como se describe en la U.S. n<sup>o</sup>. 10/847.672, presentada el 18 de mayo de 2004.

Las figuras 4 a 5 ilustran una de fuente de haz de iones lineal o directa 26 de ejemplo que se puede usar para formar la parte adicional o el resto de una capa reflectante de IR (9 y/o 19) como se analizo anteriormente en relación con las Figs. 1 a 3, o para tratar por haz de iones la(s) capa(s) 3 y/o 25 con al menos iones de nitrógeno en ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención (por medio de granallado o IBAD). Fuente de haz de iones (o fuente de iones) 26 incluye entrada de gas/potencia de 31 de ánodo en forma de pista 27, la porción de imán de cátodo en tierra 28 polos magnéticos, y aisladores 30. Un hueco eléctrico se define entre el ánodo 27 y el cátodo 29. Un 3kV o cualquier otra fuente apropiada de alimentación de CC se pueden utilizar para la fuente 26 en algunas realizaciones. El(los) gas(es) analizado(s) en la presente memoria para su uso en la fuente de iones durante el tratamiento por haz de iones puede(n) introducirse en la fuente a través de la entrada de gas 31, o a través de cualquier otro lugar adecuado. Fuente de haz de iones 26 se basa en un conocido diseño de fuente de iones sin rejilla. La fuente lineal puede incluir una carcasa lineal (que es el cátodo y conectada a tierra) en el interior de la cual se encuentra un ánodo concéntrico (que está a un potencial positivo). Esta geometría de cátodo-ánodo y campo magnético 33 puede dar lugar a una condición de deriva estrecha. Los gases de materia prima (por ejemplo, nitrógeno, argón, una mezcla de nitrógeno y argón, etc) pueden ser alimentados a través de la cavidad 41 entre el ánodo 27 y el cátodo 29. La energía eléctrica entre el ánodo y el cátodo descompone el gas para producir un plasma dentro de la fuente. Los iones 34 (por ejemplo, iones de nitrógeno) se expulsan fuera (p. ej, debido al gas nitrógeno en la fuente) y se dirigen hacia la capa a ser tratada/formada por haz de iones en la forma de un haz de iones. El haz de iones puede ser difundido, colimado, o centrado. Iones de ejemplo 34 en el haz (B) se muestran en la Figura 4.

Una fuente lineal tan larga como de 0,5 a 4 metros puede ser realizada y utilizada en determinados casos de ejemplo, aunque fuentes de diferentes longitudes se prevén en diferentes formas de realización de la presente invención. Capa de electrones 35 se muestra en la Figura 4 y completa el circuito permitiendo así que la fuente de haz de iones funcione correctamente. Las fuentes de haces de iones de ejemplo, pero no limitativo, que se pueden utilizar se describen en los documentos de la patente U.S. n<sup>os</sup>. 6.303.226, 6.359.388, y/o 2004/0067363.

35 ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, los artículos recubiertos en la presente memoria que tiene dos capas reflectantes de IR 9, 19 pueden tener las siguientes características ópticas y solares al medirse monolíticamente (antes de cualquier HT opcional). Las resistencias laminares (R<sub>s</sub>) en la presente memoria tienen en cuenta todas las capas reflectantes de IR (por ejemplo, capas de plata 9, 19).

Características ópticas/Solares (Monolítico de doble Ag; pre-HT)

Característica	General	Más preferido	Los más preferido
R <sub>s</sub> (Ohms/cdr.):	<= 5,0	<= 3,5	<= 2,5
E <sub>n</sub> :	<= 0,08	<= 0,03	<= 0,025
T <sub>vis</sub> (III 2 ° C):	>= 70%	>= 75%	>= 75,5%

40 En ciertas realizaciones de ejemplo, los artículos recubiertos en la presente memoria pueden tener las siguientes características, medidas monolíticamente por ejemplo, después del tratamiento térmico (HT):

Características ópticas/Solares (Monolítico de doble Ag; post-HT)

Característica	General	Más preferido	Los más preferido
R <sub>s</sub> (Ohms/cdr.):	<= 5,0	<= 3,0	<= 2,0
E <sub>n</sub> :	<= 0,07	<= 0,03	<= 0,0025
T <sub>vis</sub> (III 2 ° C):	>= 70%	>= 75%	>= 80%
Turbidez:	<= 0,40	<= 0,35	<= 0,30

45 Se observa, sin embargo, que en los recubrimientos que tienen sólo una capa reflectante de IR, la resistencia laminar y valores de emisividad, por supuesto, son mayores.

Además, en el ejemplo cierto laminado realizaciones de esta invención, artículos recubiertos en la presente memoria, que han sido tratados con calor en una medida suficiente para doblar el temple y/o calor, y que se han laminado a otro sustrato de vidrio, pueden tener las siguientes ópticas / solares características:

5

Características ópticas / Solares (laminado de doble Ag, post-HT)

Característica	General	Más preferidos	Los más preferidos
$R_s$ (Ohms / sq.):	$\leq 5,0$	$\leq 3,0$	$\leq 2,0$
$E_n$ :	$\leq 0,07$	$\leq 0,03$	$\leq 0,025$
$T_{vis}$ (III D65 10 °):	$\geq 70\%$	$\geq 75\%$	$\geq 77\%$
Haze:	$\leq 0,45$	$\leq 0,40$	$\leq 0,36$

Además, los artículos recubiertos, incluyendo recubrimientos de acuerdo con formas de realización de ejemplo de esta invención tienen las siguientes características ópticas (por ejemplo, cuando el(los) recubrimiento(s) se proporciona(n) en un sustrato de vidrio de soda-cal sílice 1 claro de 1 a 10 mm de espesor; por ejemplo, 2,1 mm puede ser utilizado para un espesor de referencia de sustrato de vidrio en ciertos casos no limitantes de ejemplo) (laminados).

10

Características ópticas de ejemplo (laminado de doble Ag: post-HT)

Característica	General	Más preferido
$T_{vis}$ (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 °):	-2,0 a 8,0	0,0 a 4,0
$L^*$ (III. D65 10 °):	88 a 95	90 a 95
$R_fY$ (III. C, 2 °):	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
$L^*$ (III. 2 ° C):	30 a 40	33 a 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
$b^*_g$ (III. C, 2 °):	-14,0 a 10,0	-11,0 a 0
$L^*$ (III. 2 ° C):	30 a 40	33 a 38

15 Los siguientes ejemplos se proporcionan para fines de ejemplo solamente y no se pretende que sean limitantes.

### EJEMPLOS

20 En el Ejemplo 1, una capa reflectante de IR de Ag fue formada sobre una capa de ZnO de 100 Å de espesor. En la formación de la capa reflectante de IR, una capa de Ag de siembra de aproximadamente 60 Å de espesor se depositó primero a través de pulverización catódica, y posteriormente al resto de la capa reflectante de IR se formó usando IBAD. La IBAD, a temperatura ambiente, utilizó una diana de pulverización catódica de plata y un haz de iones de argón, donde la energía iónica media era de aproximadamente 200 a 250 eV por ion  $Ar^+$ .

25 Ejemplo Comparativo 1 era el mismo que el Ejemplo 1 anterior, excepto que toda la capa de Ag reflectante de IR se formó usando sólo pulverización catódica (IBAD no se utilizó). Los resultados que comparan el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo se exponen a continuación.

	Ej. 1	Ej. Comparativo. 1
Espesor de Ag (total):	120 Å	120 Å
Resistencia laminar ( $R_s$ , Ohmios/cuadrado):	3,0	3,8
IBAD:	sí	no
Energía de ion por ion $Ar^+$ :	200 a 250 eV	0
Tipo de tensión:	compresión	de tensión

5 Se puede apreciar de lo anterior que el uso de IBAD (véase el Ejemplo 1) en ayudar a formar la capa reflectante de IR dio lugar a una resistencia laminar significativamente mejorada (es decir, inferior) de la capa reflectante de IR. En efecto, la resistencia laminar ( $R_s$ ) fue aproximadamente 21% menor en el Ejemplo 1, donde se utilizó IBAD, que en el ejemplo comparativo 1 en el que sólo se utilizó pulverización catódica para formar la capa reflectante de IR ( $3,8 - 3,0 = 0,8$ ; y  $0,8/3,8 = 21\%$ ). En formas de realización de ejemplo de esta invención, el uso de IBAD hace que la resistencia laminar ( $R_s$ ) sea al menos aproximadamente 5% más baja que si el tratamiento por haz de iones, tales como IBAD no se hubiera utilizado, más preferiblemente al menos aproximadamente 10% inferior, a veces por lo menos 15% menor, e incluso al menos 20% más bajo en determinados casos. Por otra parte, la tensión de compresión de la capa reflectante de IR del Ejemplo 1 dio como resultado una durabilidad significativamente mejorada en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, ya que el Ejemplo Comparativo 1 tenía tensión de tracción debido a su deposición usando sólo pulverización catódica.

15 En el Ejemplo 2, una capa reflectante de IR de Ag de aproximadamente 139 Å de espesor fue formada sobre una capa de ZnO de aproximadamente 600 Å de espesor. En la formación de la capa reflectante de IR, porción de capa de Ag de siembra de aproximadamente 60 Å de espesor se depositó primero a través de pulverización catódica, y posteriormente al resto de la capa reflectante de IR se formó usando IBAD. La IBAD, a temperatura ambiente, utilizó un objetivo de pulverización catódica de plata y un haz de iones de iones de argón, donde la energía iónica media fue de aproximadamente 250 eV por ion  $Ar^+$ .

Ejemplo Comparativo 2 era el mismo que el Ejemplo 2, excepto que toda la capa reflectante de IR de Ag se formó usando pulverización catódica sin IBAD.

25 Ejemplo Comparativo 3 no incluye una capa de siembra, y en su lugar utiliza IBAD con la misma energía de iones para depositar la totalidad de la capa reflectante de IR de Ag.

	Ej. 2	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3
Espesor de Ag (total):	139 Å	153 Å	144 Å
Resistividad volumétrica [ $\mu\Omega$ cm]:	4,6	4,8	4,9
Capa de siembra	sí	no	no
IBAD:	sí	no	sí
Energía de ion por ion $Ar^+$ :	250 eV	0	250 eV
Tipo de tensión:	compresión	de tensión	compresión

30 Se puede apreciar de lo anterior que el uso de IBAD (véase el Ejemplo 2) en ayudar a formar la capa reflectante de IR dio lugar a una mejora (es decir, inferior) de resistencia de la capa reflectante de IR en comparación con sólo la pulverización catódica en el Ejemplo Comparativo 2. Se observa que la resistencia volumétrica (BR) en la tabla anterior se puede convertir en resistencia laminar de la siguiente manera:  $R_s = BR/d$ , donde "d" es el espesor de la capa reflectante de IR. Por otra parte, la tensión de compresión de la capa reflectante de IR del Ejemplo 2 dio como resultado una durabilidad significativamente mejorada en comparación con el Ejemplo Comparativo 2, ya que el Ejemplo Comparativo 2 tenía la tensión de tracción debido a su deposición usando sólo pulverización catódica.

40 La comparación entre el Ejemplo 2 y Ejemplo Comparativo 3 ilustra el beneficio de la capa de Ag de siembra. En particular, cuando la capa de siembra no estaba presente y la misma energía de iones bastante alta se utilizó para depositar la totalidad de la capa reflectante de IR de Ag a través de IBAD, la resistividad eléctrica en realidad era peor (mayor) que con sólo pulverización catódica (comparar el Ejemplo Comparativo 3 con Comparativa Ejemplo 2). Se cree que esto ocurrió ya que los iones de alta energía utilizados en el comienzo de la formación de la capa reflectante de IR causó una mezcla significativa de iones con el ZnO subyacente y de ese modo dañó la estructura de la capa reflectante de IR resultante. Esto ilustra la ventaja de realización de la Fig. 7 en la que se puede utilizar IBAD para formar toda la capa reflectante de IR, excepto que la energía de iones se incrementa durante la deposición de la capa de modo que tal daño a las partes inferiores de la capa no se produce o se reduce.

50 Los ejemplos siguientes se refieren al tratamiento por haz de iones (ya sea a través de IBAD o granallado) de la capa de nitruro de silicio (por ejemplo, las capas 3 y/o 25 por ejemplo y sin limitación).

Ejemplos 3 a 5 ilustran técnicas de ejemplo para la formación de las capas 3 y/o 25, o cualquier otra capa adecuada de acuerdo con formas de realización de ejemplo de esta invención. Ejemplos 3 a 5 utilizaron tipo de IBAD de tratamiento por haz de iones, y se hicieron y se ensayaron como sigue. Una capa de nitruro de silicio se depositó

sobre una oblea de cuarzo (usada para la facilidad de las pruebas de tensión) usando IBAD (por ejemplo, véase la Fig. 6.) bajo las siguientes condiciones en la cámara de deposición: presión de 2,3 mTorr; voltaje de fuente de haz de iones de ánodo/cátodo de aproximadamente 800 V; flujo de gas Ar en la fuente de iones de 15 sccm; flujo de gas de N<sub>2</sub> en la fuente de iones de 26 de 15 sccm; diana de pulverización de silicio dopado con boro de aproximadamente 1%; 460 V aplicados al cátodo de pulverización catódica; 5,4 amps de pulverización catódica utilizado; flujo de gas de 60 sccm de Ar y de 40 sccm de N<sub>2</sub> utilizados para el flujo de gas de pulverización catódica; la velocidad lineal de línea de 50 pulgadas/minuto; donde el sustrato de oblea de cuarzo era de forma circular y de espesor de aproximadamente 0,1 a 0,15 mm. El tiempo de haz de tratamiento de iones para una zona dada fue de aproximadamente 3 segundos.

Ejemplo 4 fue el mismo que el Ejemplo 3, excepto que el voltaje de ánodo/cátodo en la fuente de iones se incrementó a 1.500 V.

Ejemplo 5 fue el mismo que el Ejemplo 3, excepto que el voltaje de ánodo/cátodo en la fuente de iones se incrementó a 3.000 V.

Los resultados de tensión de los Ejemplos 3 a 5 fueron los siguientes, y todos mostraron la tensión de compresión:

Ejemplo	Tensión de compresión	Volts de ánodo/cátodo de fuente de iones
3	750 MPa	800 V
4	1,9 GPa	1.500 V
5	1 GPa	3.000 V

Se puede observar a partir de los Ejemplos 3 a 5 que la tensión de compresión de la capa de nitruro de silicio realizada debido a la deposición de IBAD es una función de energía iónica (es decir, que es una función del voltaje aplicado a través del ánodo/cátodo de la fuente de iones 26). En particular, 1.500 voltios de cátodo-ánodo causaron la mayor tensión de compresión a ser realizada, mientras que cuando demasiados voltios se aplicaron el valor de tensión comenzó a moverse de nuevo hacia la tracción.

### Ejemplo 6

Ejemplo 6 utilizó un tipo de granallado de pulverización catódica posterior de tratamiento por haz de iones, y fue hecho y probado de la siguiente manera. Una capa de nitruro de silicio de unos 425 Å de espesor se depositó por pulverización catódica del tipo magnetrón convencional utilizando una diana de Si dopado con Al sobre un sustrato. Después de ser depositada por pulverización catódica, la capa de nitruro de silicio tenía una tensión de tracción de 400 MPa según lo probado en la oblea de cuarzo. Después de ser depositada por pulverización catódica y probada la tensión, la capa de nitruro de silicio fue tratado por haz de iones utilizando una fuente de iones 26 como se muestra en las Figs. 4 a 5 bajo las siguientes condiciones: energía iónica de 750 eV por ión N; tiempo de tratamiento de aproximadamente 18 segundos (3 pasadas a 6 segundos por pasada), y gas N<sub>2</sub> utilizado en la fuente de iones. Después de ser tratada por haz de iones, la capa de nitruro de silicio se comprobó de nuevo para la tensión, y tenía una tensión de tracción de sólo 50 MPa. Por lo tanto, el tratamiento de haz de iones posterior a la pulverización catódica causa que la tensión de tracción de la capa de nitruro de silicio cayera de 400 MPa hasta 50 MPa (una disminución de 87,5%).

### Ejemplo 7

El siguiente ejemplo hipotético 7 se proporciona para propósitos de ejemplo y sin limitación, y utiliza un sustrato de vidrio transparente de 2,1 mm de espesor con el fin de tener aproximadamente la pila de capas que se establece a continuación y que se muestra en la figura 3. Los espesores de capa son aproximaciones, y están en unidades de angstroms (Å).

Capa	Capa de pila para el Ejemplo 7 Espesor (Å)
Sustrato de Vidrio	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> dopado con N	100
ZnAlO <sub>x</sub>	109
Ag	96
NiCrO <sub>x</sub>	25

## ES 2 398 355 T3

Capa	Capa de pila para el Ejemplo 7 Espesor (Å)
SnO <sub>2</sub>	535
Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	126
ZnAlO <sub>x</sub>	115
Ag	95
NiCrO <sub>x</sub>	25
SnO <sub>2</sub>	127
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> dopado con N	237

5 Los procesos utilizados en la formación del artículo recubierto del Ejemplo 7 se exponen a continuación. Los flujos de gas de pulverización catódica (argón (Ar), oxígeno (O), y nitrógeno (N)) en la tabla de abajo son en unidades de sccm (factor de corrección del gas de aproximadamente 1,39 puede ser aplicable para los flujos de gas argón en la presente memoria), e incluyen tanto gas de ajuste como gas introducido a través de la principal. La velocidad de línea era de aproximadamente 5 m/min. Las presiones están en unidades de mbar x 10<sup>3</sup>. Las dianas de silicio (Si), y por tanto las capas de nitruro de silicio, se doparon con aluminio (Al). Las dianas de Zn en una manera similar se doparon con Al de aproximadamente 2%. IBAD se utilizó en la formación de cada una de las capas reflectante de IR de Ag, y también para las capas superiores e inferiores de nitruro de silicio.

Proceso de pulverización catódica utilizado en el Ejemplo 7

Cátodo	Diana	Potencia (kW)	Ar	O	N	Voltios	Presión
IBAD	Capa de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 3 dopado con N formada usando cualquiera de los Ejemplos 3 a 6						
C14	Zn	19,5	250	350	0	276	2,24
C15	Zn	27,8	250	350	0	220	1,88
C24	Proceso de cualquiera ejemplos 1 a 2						
C25	NiCr	16,5	350	0	0	510	2,33
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	Proceso de cualquiera de los Ejemplos 1 a 2						
C50	NiCr	16,6	250	75	0	575	1,81
C54	Sn	47,3	250	673	350	314	1,92
IBAD	Capa de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 25 dopada con N formada utilizando cualquiera de los Ejemplos 3 a 6						

15 Se puede observar que en el Ejemplo 7 antes citado, ambas capas de nitruro de silicio 3 y 25 se trataron por haz de iones de una manera tal como para causar N-dopaje de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopado con N que se produzca en cada una de las capas, y ambas de las capas reflectantes de IR eran al menos parcialmente formado usando IBAD.

20 Después de ser depositado por pulverización catódica sobre los sustratos de vidrio, el artículo recubierto de ejemplo 7 hipotético se trató térmicamente de una manera suficiente para el templado y doblado por calor, y tras este tratamiento térmico tenía las siguientes características, según lo determinado en forma monolítica.

Características del Ejemplo 7 (Monolítico; post - HT)	
Característica	Ejemplo 7
Visible Trans. (T <sub>vis</sub> o TY) (Ill. C 2 °):	80,0%

Características del Ejemplo 7 (Monolítico; post - HT)	
Característica	Ejemplo 7
a*	-4,8
b*	10,7
Reflexión del lado del vidrio (RY) (III. C, 2 gr.):	8,3%
a*	-3,5
b*	7,8
Reflexión del lado de la película (FY) (III. C, 2 °):	7,5%
a*	-5,8
b*	14,2
R <sub>s</sub> (Ohmios/cuadrado) (pre-HT):	2,74
R <sub>s</sub> (Ohmios/cuadrado) (post-HT):	2,07
Turbidez:	0,28

El artículo recubierto del Ejemplo 7 se laminó entonces a otro sustrato de vidrio correspondiente tratado y doblado por calor para formar un producto de parabrisas de vehículo laminado. Después de la laminación, el laminado de artículo recubierto resultante (o parabrisas) tenía las siguientes características.

5

Características del Ejemplo 7 (laminado, post - HT)	
Característica	Ejemplo 7
Visible Trans. (T <sub>vis</sub> o TY) (III D65 10 °):	77,8%
a*	-3,1
b*	3,5
Reflexión del lado del vidrio (RY) (III C, 2 °):	9,0%
a*	1,5
b*	-9,1
Reflexión del lado de la película (FY) (III. C, 2 °):	8,9%
a*	-1,1
b*	-7,8
R <sub>s</sub> (Ohmios / cuadrado):	véase anteriormente
Turbidez:	0,32

Mientras que los ejemplos tratan por haz de iones capas que comprenden nitruro de silicio y/o plata, esta invención no está tan limitada. Otras capas pueden ser tratadas por haz de iones de una manera similar.

- 10 En ciertas otras realizaciones de la presente invención, cualquiera de las realizaciones mencionadas se puede aplicar a otros recubrimientos. Por ejemplo y sin limitación, cualquiera de las realizaciones mencionadas puede aplicarse también a los artículos recubiertos y por lo tanto los recubrimientos de control solar de uno o más de documentos de la patente U.S. n<sup>os</sup>. 2003/0150711, 2003/0194570, 6.723.211, 6.576.349, 5.514.476, 5.425.861.
- 15 Aunque muchas de las realizaciones anteriormente mencionadas se utilizan en el contexto de los artículos recubiertos con recubrimientos de control solar, esta invención no está tan limitada. Por ejemplo, el tratamiento por haz de iones de capas como se analiza en la presente memoria también se puede usar en el contexto de otros tipos de productos y recubrimientos relativos a la misma.
- 20 Aunque la invención ha sido descrita en conexión con lo que se considera actualmente que es la realización más práctica y preferida, ha de entenderse que la invención no está limitada a la realización divulgada, sino por el contrario, está destinado a cubrir diversas modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.



**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto, comprendiendo el procedimiento:  
proporcionar un sustrato de vidrio;
- 5 formar al menos una capa dieléctrica sobre el sustrato;  
  
formar una capa reflectante de infrarrojos (IR) que comprende plata sobre el sustrato por encima por lo menos de la primera capa dieléctrica, en el que dicha formación de la capa reflectante de IR comprende (a) depositar por pulverización catódica una porción de capa primera, o capa de siembra, que comprende plata; y ( b) usar una combinación simultánea de un haz de iones y material de plata moviéndose hacia el sustrato desde una diana de pulverización catódica para formar una porción de capa segunda inmediatamente por encima de y en contacto con la porción de capa primera; y
- 10 formar al menos una capa dieléctrica adicional sobre el sustrato por encima por lo menos de la capa reflectante de IR.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha al menos una capa de dieléctrico comprende al menos uno de nitruro de silicio y óxido de zinc.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha capa dieléctrica adicional comprende al menos uno de óxido de estaño y nitruro de silicio.
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho haz de iones consiste esencialmente en iones de un gas inerte utilizado en una(s) fuente(s) de iones.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho haz de iones está sustancialmente libre de iones de oxígeno.
- 25 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el haz de iones se utiliza de una manera para provocar que la capa reflectante de IR tenga tensión de compresión.
- 30 7. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente formar por lo menos una capa que comprende NiCr sobre el sustrato por encima por lo menos de la capa reflectante de IR.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además formar una capa que comprende óxido de cinc sobre el sustrato de vidrio en una posición de modo que la capa reflectante de IR se forma directamente sobre y en contacto con la capa que comprende óxido de cinc.
- 35 9. Una ventana que comprende el artículo recubierto hecho de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 1.
- 40 10. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además formar otra capa reflectante de IR que comprende plata de acuerdo con (a) y (b).
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que cada una de la porción de capa primera y la porción de capa segunda es sustancialmente metálica.
- 45 12. Un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto, incluyendo la formación de una capa reflectante de infrarrojos (IR) que comprende Ag y/o Au sobre un sustrato de vidrio, en el que dicha formación de la capa reflectante de IR comprende:  
depositar por pulverización catódica una porción de capa primera, o capa de siembra; de la capa reflectante de IR y
- 50 usar una combinación simultánea de un haz de iones y material de plata moviéndose hacia el sustrato desde una diana de pulverización catódica para formar una porción de capa segunda que comprende Ag y/o Au inmediatamente por encima y en contacto con la porción de capa primera; y  
  
formar al menos una capa adicional sobre el sustrato por encima por lo menos de la capa reflectante de IR.
- 55

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que dicho haz de iones consiste esencialmente en iones de argón.
- 5 14. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que dicho haz de iones está sustancialmente libre de iones de oxígeno.
15. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el haz de iones se utiliza de una manera para provocar que la capa reflectante de IR tenga tensión de compresión.
- 10 16. El procedimiento de la reivindicación 12, que comprende adicionalmente formar por lo menos una capa que comprende NiCr sobre el sustrato por encima por lo menos de la capa reflectante de IR.
- 15 17. El procedimiento de la reivindicación 12, que comprende además formar una capa que comprende óxido de cinc sobre el sustrato de vidrio en una posición de modo que la capa reflectante de IR se forma directamente sobre y en contacto con la capa que comprende óxido de cinc.
18. Una ventana que comprende el artículo recubierto hecho de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 12.
- 20 19. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que cada una de la porción de capa primera y la porción de capa segunda es sustancialmente metálica.
20. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la capa reflectante de IR comprende Ag.
- 25 21. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la capa reflectante de IR está graduada con respecto al contenido de argón, de manera que una porción superior de la capa reflectante de IR tiene una mayor concentración de argón que tiene una porción inferior de la capa reflectante de IR.
- 30 22. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la capa reflectante de IR está graduada con respecto al contenido de argón, de manera que una porción superior de la capa reflectante de IR tiene una mayor concentración de argón que tiene una porción inferior de la capa reflectante de IR.
- 35 23. Un artículo recubierto que incluye un sustrato de vidrio (1) que soporta un recubrimiento, en el que el recubrimiento comprende:  
al menos una capa dieléctrica (3; 7);  
una capa reflectante de IR (9; 19) proporcionado sobre el sustrato (1) por encima de al menos la capa dieléctrica (3; 7);  
otra capa dieléctrica (13; 14; 17; 23; 25) proporcionado sobre el sustrato por encima por lo menos de la capa reflectante de IR (9; 19) y la por lo menos una capa dieléctrica (3; 7); y  
40 en el que la capa reflectante de IR (9; 19) comprende plata y tiene tensión de compresión.
24. El artículo recubierto de la reivindicación 23, en el que la capa reflectante de IR (9; 19) está sustancialmente libre de oxígeno en al menos una porción de la misma.
- 45 25. El artículo recubierto de la reivindicación 23, en el que la capa reflectante de IR (9; 19) es metálica o sustancialmente metálica.
- 50 26. El artículo recubierto de la reivindicación 23, en el que la capa reflectante de IR (9; 19) está graduada con respecto al contenido de argón, de manera que una porción superior de la capa reflectante de IR tiene una mayor concentración de argón que tiene una porción inferior de la capa reflectante de IR.
27. El artículo recubierto de la reivindicación 26, en el que la parte superior de la capa reflectante de IR tiene una concentración de argón al menos 10% mayor que la de la porción inferior de la capa reflectante de IR.
- 55 28. El artículo recubierto de la reivindicación 27, en el que la parte superior de la capa reflectante de IR tiene una concentración de argón al menos 20% mayor que la de la porción inferior de la capa reflectante de IR.

29. El artículo recubierto de la reivindicación 23, en el que la por lo menos una capa dieléctrica (3) comprende nitruro de silicio.
- 5 30. El artículo recubierto de la reivindicación 23, que comprende además una capa que comprende óxido de cinc (7; 17), en el que la capa reflectante de IR (9; 19) está situado directamente sobre y en contacto con la capa que comprende óxido de cinc.
31. El artículo recubierto de la reivindicación 23, en el que la capa reflectante de IR (9, 19) comprende Ag y/o Au.
- 10 32. Un artículo recubierto que incluye un sustrato de vidrio (1) que soporta un recubrimiento, en el que el recubrimiento comprende:  
al menos una capa dieléctrica (3; 7);  
una capa reflectante de IR (9; 19) proporcionado sobre el sustrato (1) por encima de al menos la capa dieléctrica (3; 7);
- 15 otra capa dieléctrica (13; 14; 17; 23; 25) proporcionado sobre el sustrato por encima por lo menos de la capa reflectante de IR y la por lo menos una capa dieléctrica, y  
en el que la capa reflectante de IR tiene porciones diferentes que difieren con respecto a los contenidos de un elemento inerte, de modo que una porción superior de la capa reflectante de IR tiene una mayor concentración del elemento inerte que tiene una porción inferior de la capa reflectante de IR, y en el que el elemento inerte es argón.
- 20 33. El artículo recubierto de la reivindicación 32, en el que la capa reflectante de IR (9; 19) comprende plata y tiene tensión de compresión de aproximadamente 50 MPa a 2 GPa.
- 25 34. El artículo recubierto de la reivindicación 32, en el que la capa reflectante de IR (9; 19) está sustancialmente libre de oxígeno en al menos una parte central de la misma.
- 35 35. El artículo recubierto de la reivindicación 32, en el que la capa reflectante de IR (9; 19) es sustancialmente metálica o metálica.
- 30 36. El artículo recubierto de la reivindicación 32, en el que la parte superior de la capa reflectante de IR tiene una concentración de argón al menos 10% mayor que la de la porción inferior de la capa reflectante de IR.
37. El artículo recubierto de la reivindicación 32, en el que la parte superior de la capa reflectante de IR tiene una concentración de argón al menos 20% mayor que la de la porción inferior de la capa reflectante de IR.
- 35 38. El artículo recubierto de la reivindicación 32, en el que la por lo menos una capa dieléctrica (7) comprende nitruro de silicio.
- 40 39. El artículo recubierto de la reivindicación 32, que comprende además una capa que comprende óxido de cinc (7; 17), en el que la capa reflectante de IR (9; 19) está situado directamente sobre y en contacto con la capa que comprende óxido de cinc.
40. El artículo recubierto de la reivindicación 32, en el que la capa reflectante de IR (9; 19) comprende Ag y/o Au.

45

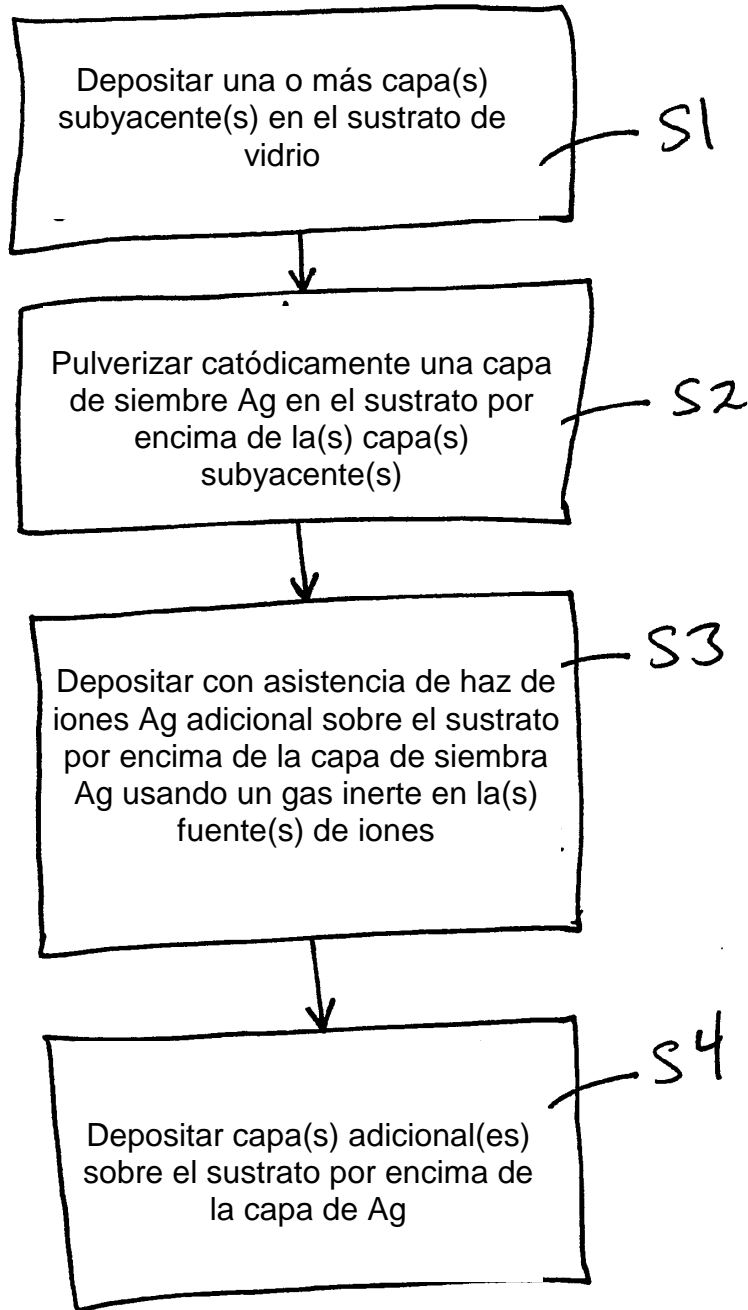


Fig. 1

Fig. 2(a)

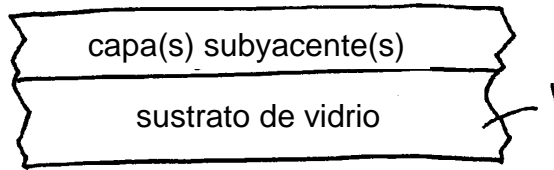


Fig. 2(b)

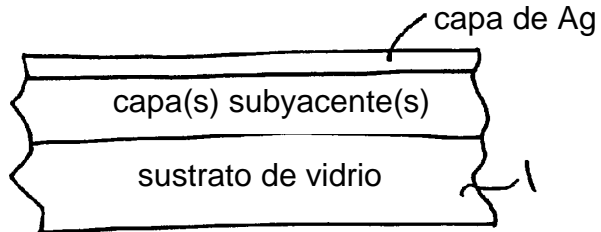
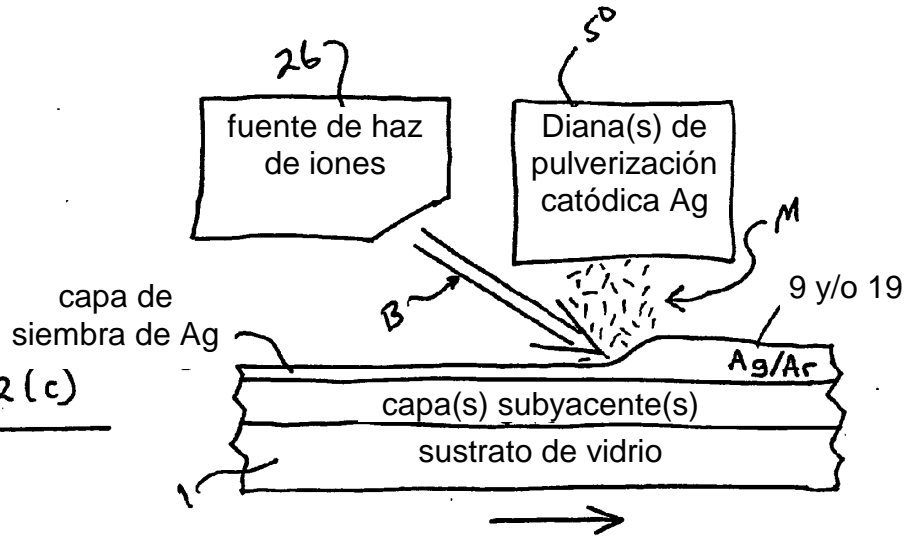


Fig. 2(c)



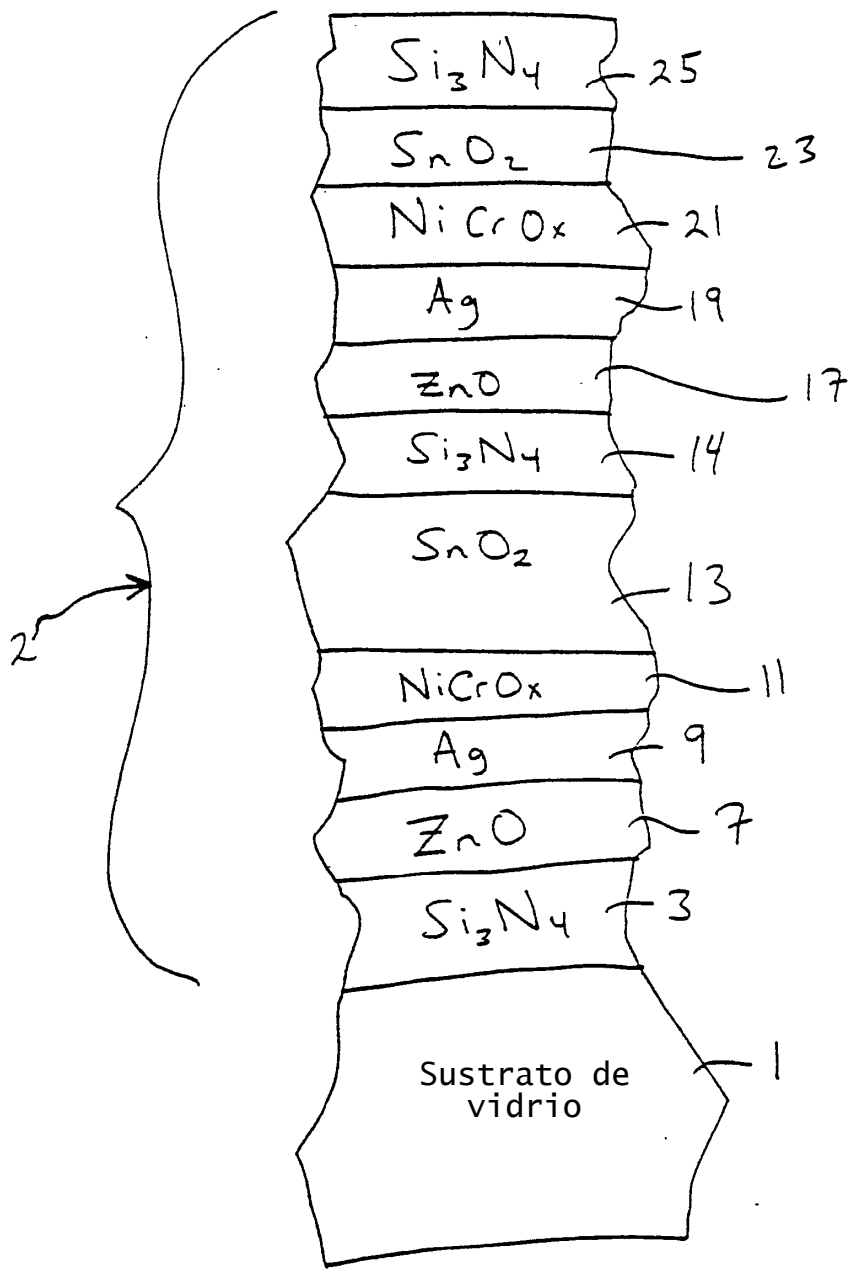


Fig. 3

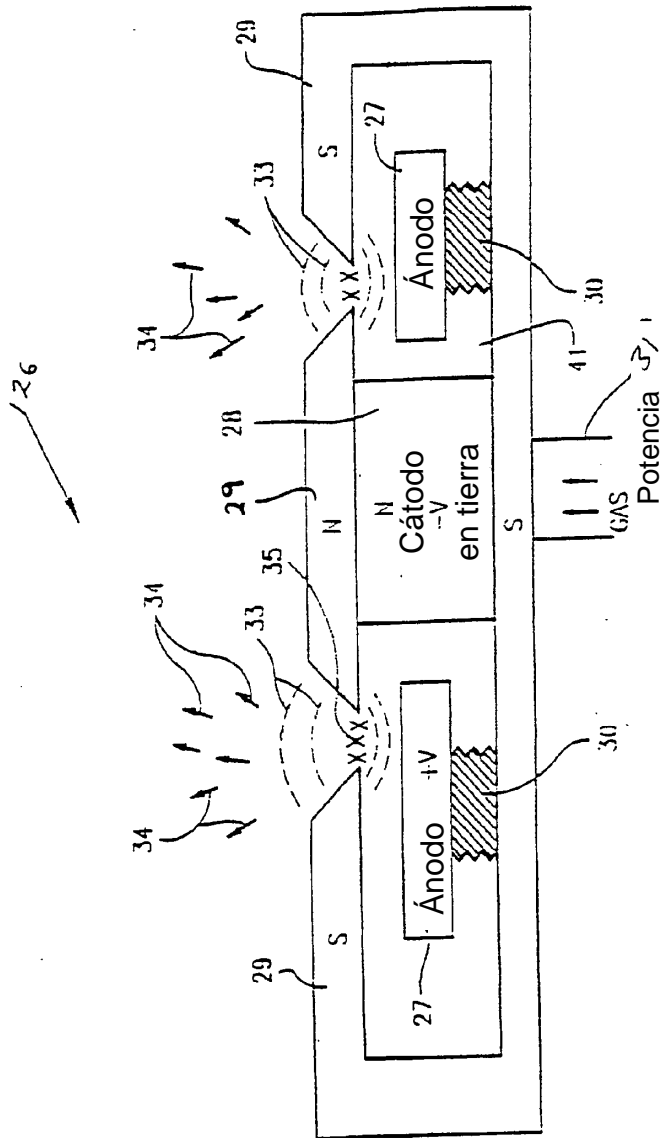


Fig. 4

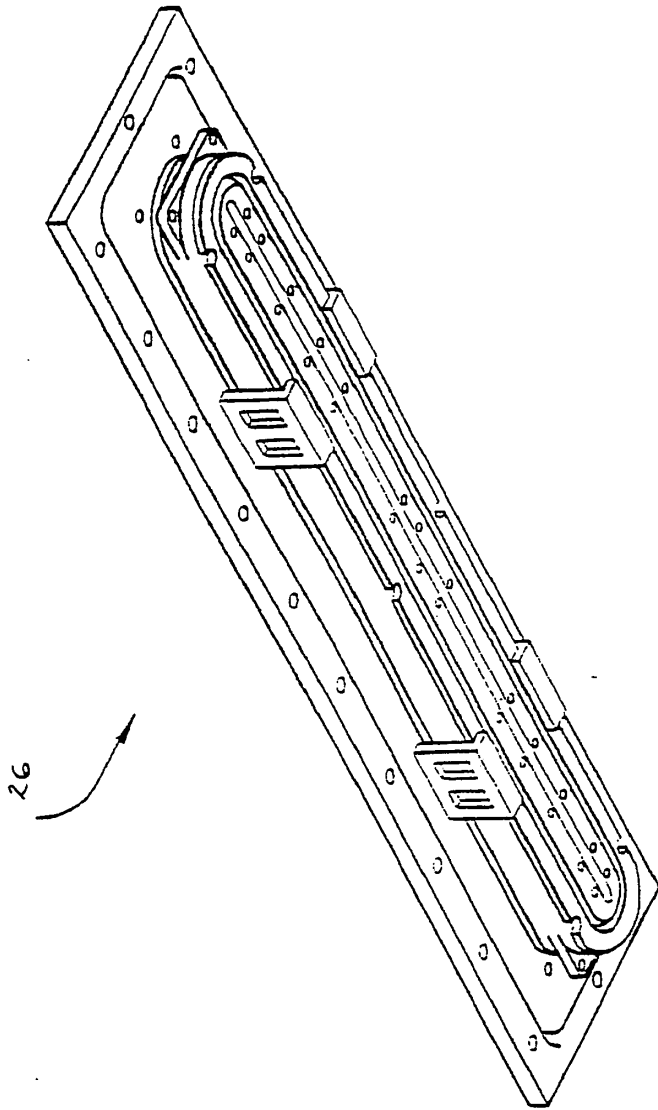


Fig. 5



# Principio de la deposición asistida por haz de iones

## Pulverización catódica asistida por haz de iones

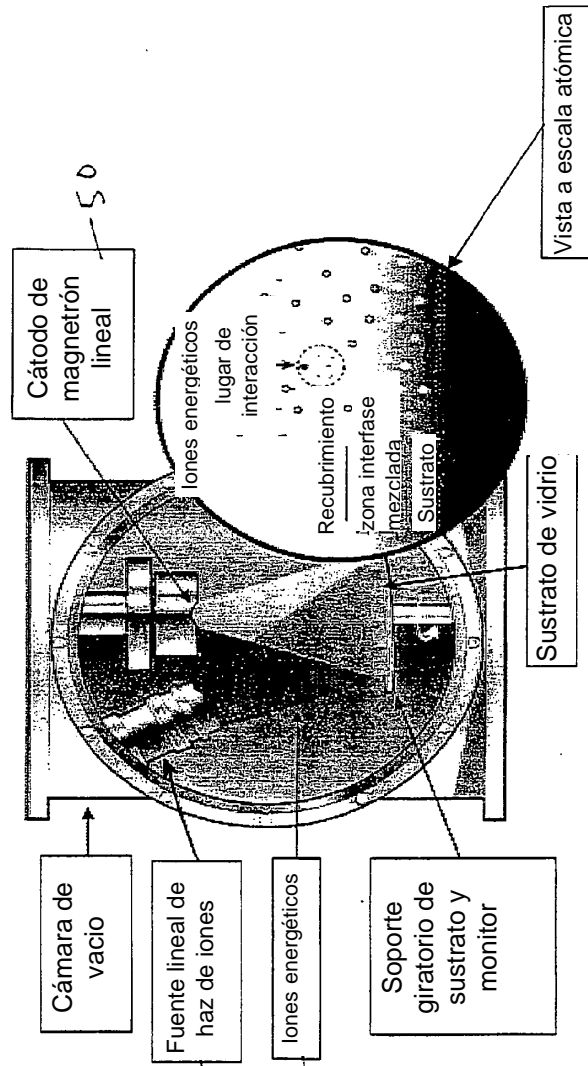


Fig. 6

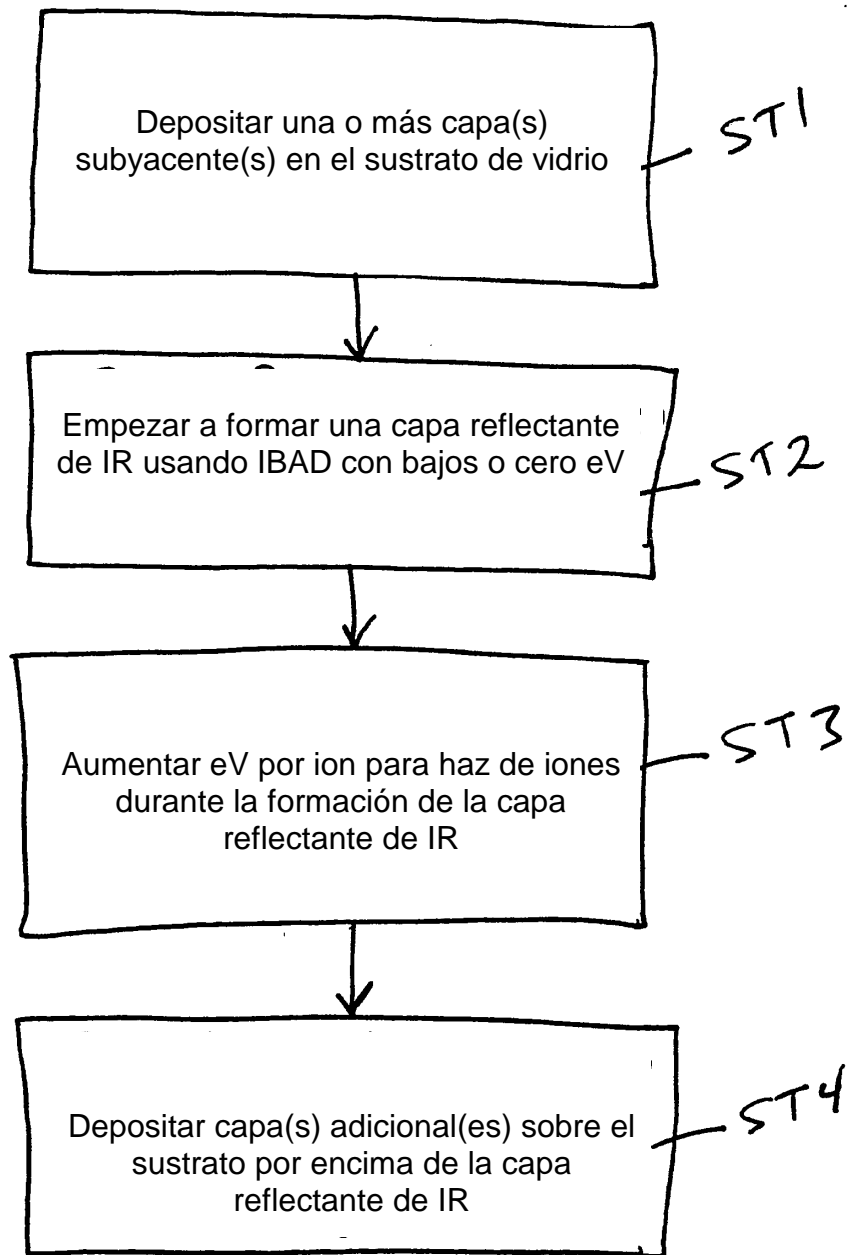


Fig. 7