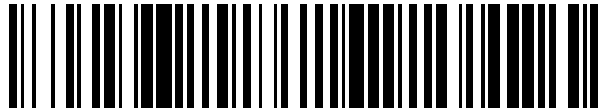


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 028**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/22** (2006.01)

**C03C 17/34** (2006.01)

**C23C 14/02** (2006.01)

**C23C 14/06** (2006.01)

**C23C 14/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2005 E 05825597 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 1819841**

54 Título: **Método de fabricación de un artículo de vidrio recubierto resistente al rayado que incluye capa(s) resistente(s) a agente(s) de grabado a base de fluoruro, utilizando deposición química de vapor por combustión**

30 Prioridad:

**24.11.2004 US 996044**

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

**13.12.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**THOMSEN, SCOTT, V.;  
PETRMICHL, RUDOLPH, HUGO;  
MURPHY, NESTOR, P. y  
VEERASAMY, VIJAYEN, S.**

74 Agente/Representante:

**RIZZO, Sergio**

**ES 2 434 028 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****MÉTODO DE FABRICACIÓN DE UN ARTÍCULO DE VIDRIO RECUBIERTO RESISTENTE AL RAYADO QUE INCLUYE CAPA(S) RESISTENTE(S) A AGENTE(S) DE GRABADO A BASE DE FLUORURO, UTILIZANDO DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR POR COMBUSTIÓN****Descripción**

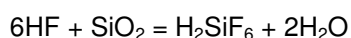
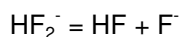
5 [0001] Esta solicitud se refiere a un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio. El recubrimiento incluye una capa antigraffiti que es resistente a agente(s) de grabado a base de fluoruro y también puede incluir otra(s) capa(s) como una capa resistente al rayado que comprende carbono tipo diamante (DLC). Los artículos recubiertos de acuerdo con los diferentes modos de realización de la presente invención pueden usarse como ventanas o en  
10 cualquier otra aplicación adecuada.

**Antecedentes de la invención**

[0002] Desafortunadamente, los vándalos recurren cada vez más a agentes de grabado de vidrio como herramienta elegida para hacer grafitis. Por ejemplo, son muy comunes los grafitis en las ventanas de vidrio de los vagones de metro. Los vándalos hacen dichos grafitis en las ventanas de  
15 los vagones de metro, edificios, trenes, autobuses y otras ventanas de vidrio usando agentes de grabado de vidrio que son capaces de grabar el vidrio en lugares donde se han aplicado dichos agentes de grabado.

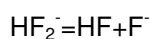
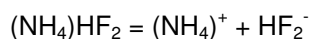
[0003] Armor-etch es un ejemplo de pasta a base de una sal de bifluoruro (por ejemplo, bifluoruro de amonio o bifluoruro de sodio) que se usa para patrones de grabado en superficies de vidrio y que se ha usado para hacer grafitis. El mecanismo de ataque del ion fluoruro sobre el SiO<sub>2</sub> del vidrio se resume más adelante con fines exclusivamente de ejemplo y comprensión.  
20

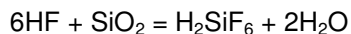
[0004] Aunque el fluoruro de hidrógeno (HF) no disocia bien, la pasta de fluoruro de hidrógeno activa reacciona con el silicato (que forma la matriz para el vidrio) en presencia de agua como en las ecuaciones siguientes:  
25



[0005] Un tipo alternativo de material de grabado para vidrio, que también es un agente de grabado a base de bifluoruro, se denomina a veces crema de grabado B&B fabricada por B&B Etching Products. Las sales de bifluoruro de amonio ((NH<sub>4</sub>)HF<sub>2</sub>) y bifluoruro de sodio (NaHF<sub>2</sub>) son muy solubles en  
30 agua. Por ejemplo, una solución de 2,8 g/100 g de fluoruro de amonio produciría una solución de 1,7 g/100 g de ácido fluorhídrico (HF) a pH 1, con un 85% de los átomos de flúor en forma de HF. En concentraciones mayores o pH mayor, está presente una cantidad significativa del ion HF<sub>2</sub><sup>-</sup>. Los fluoruros acidificados pueden producir ingentes cantidades de HF en solución.

[0006] El bifluoruro de amonio activo reacciona con silicato en presencia de agua como se muestra  
35 en las siguientes ecuaciones:





[0007] Se establece un equilibrio entre los reactivos y los productos. De este modo, a medida que se consume el fluoruro de hidrógeno al reaccionar con el  $\text{SiO}_2$  del vidrio, se produce más fluoruro de hidrógeno para mantener el equilibrio. La tasa de grabado de  $\text{SiO}_2$  (es decir, la tasa de grabado del

5

vidrio) está relacionada linealmente con las concentraciones de HF y  $\text{HF}_2$ -y no está relacionada con la concentración de F a ningún pH.

[0008] Los recubrimientos convencionales empleados para la resistencia a fluoruro con el fin de proteger el vidrio de dichos grabados son películas a base de polímeros. Desafortunadamente, estos recubrimientos son susceptibles a dañarse y no son resistentes al rayado, lo que hace no deseable su

10

uso en entornos como vagones de metro, autobuses y vehículos. Además, en algunos casos puede levantarse la película y aplicarse el agente de grabado debajo de ésta.

[0009] Se conocen artículos de vidrio recubiertos resistentes al rayado que utilizan una(s) capa(s) que comprende(n) carbono tipo diamante (DLC) sobre la superficie de vidrio. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE. UU. núms. 6.261.693, 6.303.226, 6.280.834, 6.284.377, 6.477.891, 6.461.731,

15

6.395.333, 6.335.086 y 6.592.992, cuyas divulgaciones se incorporan de este modo al presente documento por referencia. Aunque el carbono es resistente al ataque del ion fluoruro (y  $\text{HF}_2$ ), cuando estas capas se forman con técnicas de deposición mediante haz de iones a grosores muy pequeños dan lugar a micropartículas sobre el sustrato. Cuando dichas capas son de naturaleza muy delgada, estas micropartículas pueden dar lugar a poros que son las vías para que el HF ataque el vidrio

20

subyacente. Por tanto, los artículos recubiertos resistentes al rayado que utilizan sólo una capa que comprende DLC sobre el vidrio son a veces susceptibles a los ataques de agentes de grabado a base de fluoruro descritos anteriormente.

[0010] Habida cuenta de lo anterior, puede observarse que existe una necesidad en la técnica de un artículo recubierto resistente al rayado que también sea resistente a los ataques de agente(s) de

25

#### BREVE RESUMEN DE LOS EJEMPLOS DE LA INVENCION

[0011] Se proporciona un artículo recubierto resistente al rayado que también es resistente a ataques de al menos algunos agentes de grabado a base de fluoruro durante al menos un periodo de tiempo. En determinados modos de realización de ejemplo, se dispone una capa o capas antigrabado sobre el sustrato de vidrio con el fin de proteger el sustrato de vidrio de ataques por agente(s) de grabado a base de fluoruro. En algunos modos de realización de ejemplo, la capa o capas antigrabado son prácticamente transparentes a la luz visible.

30

[0012] La capa antigrabado se dispone sobre el sustrato encima de una capa o capas inferiores de material dieléctrico, empleando pirólisis de llama preferentemente en una atmosfera a o cerca de la presión atmosférica. El uso de la pirólisis de llama para formar la capa o capas inferiores es una ventaja en cuanto que la capa o capas formadas mediante pirólisis de llama pueden estar formadas en una atmosfera ambiente que no necesita estar a una presión menor que la atmosférica (por ejemplo, en oposición a la pulverización catódica que se forma normalmente en una cámara a baja

35

presión inferior a la atmosférica). Por lo tanto, no es necesario utilizar los sistemas de pulverización catódica caros u otros de deposición a baja presión para formar esta capa o capas concretas. Además, otra ventaja de ejemplo es que se ha descubierto una capa inferior depositada mediante pirólisis de llama para mejorar aún más la resistencia al grabado del artículo recubierto mediante la  
 5 eliminación o reducción química u otros defectos en la superficie del vidrio. En concreto, se cree que la capa inferior depositada por pirólisis de llama elimina o reduce los defectos químicos en la superficie sobre la que se dispone directamente la capa antigrabado. Estos defectos pueden conllevar defectos en el crecimiento de la capa antigrabado (2) que pueden ser puntos débiles más susceptibles al ataque de los agentes de grabado. Por tanto, la eliminación o reducción de dichos  
 10 defectos con el uso de la capa inferior depositada por pirólisis de llama es una ventaja puesto que la resistencia al grabado se puede mejorar de modo sorprendente.

**[0013]** En determinados modos de realización de ejemplo, la capa antigrabado puede disponerse sobre el sustrato de vidrio, junto con una capa superpuesta resistente al rayado que es de, o incluye, carbono tipo diamante (DLC). La capa antigrabado puede incluir o ser de cualquier otro material  
 15 adecuado, como el material o materiales descritos en el presente documento.

**[0014]** La capa o capas antigrabado comprenden o consisten esencialmente de oxicarbono de circonio y además pueden comprender oxicarbono de circonio hidrogenado, oxicarbono de estaño u oxicarbono de estaño hidrogenado. La capa o capas inferiores comprenden o consisten esencialmente de óxido de silicio y también pueden comprender nitruro de silicio.

**[0015]** En otros modos de realización, se proporciona un artículo recubierto que comprende un sustrato; una capa inferior que comprende óxido de silicio sobre el sustrato; y una capa antigrabado que comprende al menos un material seleccionado del grupo que consiste de: oxicarbono de circonio, oxicarbono de estaño, óxido de indio y óxido de cerio; y en el que la capa antigrabado está sobre el sustrato encima de al menos una capa inferior que comprende óxido de silicio, y en el que la capa  
 25 antigrabado es resistente a al menos algunos agentes de grabado de vidrio a base de fluoruro.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

**[0016]** La FIGURA 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto.

**[0017]** La FIGURA 2 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otro modo de realización.

**[0018]** La FIGURA 3 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otro modo de realización.

**[0019]** La FIGURA 4 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otro modo de realización.

**[0020]** La FIGURA 5 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otro modo de realización.

**[0021]** La FIGURA 6 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otro modo de realización.

**[0022]** La FIGURA 7 es un diagrama esquemático que ilustra un método de ejemplo de la deposición y/o formación de una capa antigrabado.

[0023] La FIGURA 8 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto según la presente invención.

[0024] La FIGURA 9 es un diagrama de flujos que enumera varias etapas de ejemplo llevadas a cabo en la fabricación del artículo recubierto de la Figura 8 de acuerdo con un modo de realización ilustrativo de la presente invención.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS MODOS DE REALIZACIÓN DE EJEMPLO DE LA INVENCION

[0025] A continuación, se hace referencia más particularmente a las figuras adjuntas, en las que los números de referencia similares se refieren a partes/capas similares en varias vistas.

[0026] Los artículos recubiertos de acuerdo con determinados modos de realización ilustrativos de la presente invención pueden utilizarse como ventanas de vagones de metro, ventanas de autobuses de transporte público, ventanas de trenes u otros tipos de ventanas de vehículos o similares en diferentes aplicaciones. Los artículos recubiertos según determinados modos de realización de ejemplo de esta invención pueden utilizarse como ventanas arquitectónicas, en forma monolítica o de unidad IG. Los artículos recubiertos como las ventanas según determinados modos de realización ilustrativos de la presente invención pueden tener una transmisión visible de al menos aproximadamente el 15%, más preferentemente de al menos aproximadamente el 50%, más preferentemente de al menos el 60% e incluso más preferentemente de al menos aproximadamente el 70%. En algunos modos de realización ilustrativos de la presente invención, cualquiera de los artículos recubiertos analizados en este documento pueden o no ser tratados térmicamente (p.ej., por templado térmico).

[0027] Se proporciona un artículo resistente al rayado que también es resistente a ataques por agente(s) de grabado a base de fluoruro. En determinados modos de realización de ejemplo, se proporciona una capa o capas antigrabado sobre el sustrato de vidrio con el fin de proteger el sustrato de vidrio de ataques por agente(s) de grabado a base de fluoruro. En determinados modos de realización, la capa o capas antigrabado son prácticamente transparentes a la luz visible (es decir, si se deposita la capa antigrabado sola, transmitiría hasta al menos aproximadamente el 60% de la luz visible, más preferentemente al menos aproximadamente el 70% de la luz visible e incluso más preferentemente al menos aproximadamente el 80% de la luz visible).

[0028] En determinados modos de realización ilustrativos de la presente invención, en una pila de múltiples capas, se proporciona una capa inferior o una capa base de óxido de silicio (p.ej.,  $\text{SiO}_2$ ) para mejorar la protección de grabado de fluoruro de vidrio flotado u otros sustratos adecuados. La capa base de óxido de silicio puede ser de 5 a 150 nm (50 a 1.500 Å) de grosor, más preferentemente de 10 a 100 nm (100 a 1.000 Å) de grosor, en determinados modos de realización de esta invención. La capa base de óxido de silicio se encuentra sobre el sustrato y puede situarse en contacto directo con el sustrato o, como alternativa, puede haber capas entre el sustrato y la capa de óxido de silicio. La capa base que incluye óxido de silicio se puede producir mediante varios métodos, incluyendo la deposición química de vapor por combustión a presión atmosférica y por pulverización magnetronica (MSVD). Otra capa o capas en la pila pueden incluir una capa ópticamente transparente intermedia relativamente gruesa con resistencia al grabado de fluoruro inherente, que puede ser denominada

capa antigrabado en determinados ejemplos. La capa antigrabado puede ser de 50 a 500 nm (500 a 5.000 Å) de grosor en algunos modos de realización. La capa antigrabado puede ser de óxido de cerio, óxido de indio, oxocarburo de circonio u oxocarburo de estaño en determinados modos de realización de ejemplo. En productos de gran tamaño, la capa de óxido de silicio puede producirse en el recubrimiento MSVD estándar o como alternativa, mediante el uso de uno o más quemadores de deposición química de vapor por combustión (CVD) lineal que abarca todo el ancho del sustrato de vidrio, con el vidrio que pasa por debajo de los quemadores en un transportador. Para recubrimientos de dos caras, los quemadores pueden instalarse ambos por encima del vidrio y por debajo del vidrio entre los rodillos de apoyo.

5  
10 **[0029]** En determinados modos de realización de ejemplo de esta invención, los recubrimientos de una o varias capas de acuerdo con modos de realización de la invención son capaces de resistir el ataque de HF sobre el vidrio durante veinticuatro horas aproximadamente sin signos visibles o efectos adversos significativos. En modos de realización ilustrativos de esta invención, dichos recubrimientos tienen una estructura densa, se caracterizan por una baja densidad de poros y/o se caracterizan porque son sustancialmente inertes de modo químico (por ejemplo, forman fluoruros insolubles).

15 **[0030]** En determinados modos de realización de ejemplo, el grosor de la capa antigrabado (véase cualquiera de las capas 2 o 2' del presente documento) no debe exceder de 0,9 µm (o 9.000 Å). En determinados modos de realización, el grosor de la capa antigrabado (2 o 2') puede ser de 5 a 900 nm (50 a 9.000 Å), más preferentemente de 10 a 500 nm (100-5.000 Å). En algunos casos preferidos, la capa antigrabado (2 o 2') tiene preferentemente al menos 250 nm (2.500 Å) de grosor y todavía más preferentemente de 300 a 500 nm (3.000 a 5.000 Å) de grosor. Aunque la capa antigrabado puede ser más delgada en determinados modos de realización de la invención, si es más delgada, entonces la resistencia al grabado puede resentirse de forma no deseada. Además, cuando es más gruesa que este intervalo, las propiedades ópticas como la transmisión visible o similares pueden resentirse. No obstante, señalamos que es posible que la capa antigrabado sea más gruesa (p.ej., de 20 25 980 a 2.000 nm (9.000 a 20.000 Å)) en algunos casos.

30 **[0031]** La Figura 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto. El artículo recubierto incluye un sustrato de vidrio (1) (por ejemplo, vidrio de sílice de cal sodada o vidrio de borosilicato que pueden estar o no pulidos) que soporta una capa antigrabado (2) y una capa resistente al rayado (3) que son de, o incluyen, DLC o similares.

35 **[0032]** La capa (3) que es de, o incluye, DLC puede ser cualquiera de las capas que incluyen DLC descritas en una o más de las patentes de EE. UU. núms. 6.261.693, 6.303.226, 6.280.834, 6.284.377, 6.447.891, 6.461.731, 6.395.333, 6.335.086 y/o 6.592.992 y puede depositarse/formarse de cualquiera de las formas descritas en cualquiera de estas patentes, cuyas divulgaciones se incorporan en el presente documento a modo de referencia. Por ejemplo, y sin carácter limitativo, la capa (3) que incluye DLC puede tener de 0,5 a 100 nm (5 a 1.000 angstroms (Å)) de grosor en determinados modos de realización de esta invención, más preferentemente de 1 a 30 nm (10-300 Å) de grosor. En determinados modos de realización ilustrativos de la presente invención, la capa (3) que incluye DLC puede tener una dureza media de al menos aproximadamente 10 GPa, más preferentemente de al menos aproximadamente 20 GPa y lo más preferentemente de 40 aproximadamente 20-90 GPa. Esta dureza hace a la capa o capas (3) resistentes al rayado, algunos

disolventes y/o similares. En algunos modos de realización de ejemplo, la capa (3) puede ser de o incluir un tipo especial de DLC conocido como carbono amorfo altamente tetraédrico (t-aC) y puede estar hidrogenada (t-aC:H) en determinados modos de realización (p.ej., desde un 5 a un 39% de hidrógeno, más preferentemente de un 5 a un 25% de hidrógeno, y lo más preferentemente de un 5 a un 20% de hidrógeno). Este tipo de DLC incluye más enlaces carbono - carbono (C - - C)  $sp^3$  que enlaces carbono - carbono (C - - C)  $sp^2$ . En determinados modos de realización de ejemplo, al menos aproximadamente un 50% de los enlaces carbono - carbono de la capa (3) pueden ser enlaces carbono - carbono (C - - C)  $sp^3$ , más preferentemente al menos aproximadamente un 60% de los enlaces carbono - carbono de la capa (3) pueden ser enlaces carbono - carbono (C - - C)  $sp^3$  y lo más preferentemente al menos aproximadamente un 70% de los enlaces carbono - carbono de la capa (3) pueden ser enlaces carbono - carbono (C - -C)  $sp^3$ . En determinados modos de realización de ejemplo de la presente invención, la capa (3) que incluye DLC puede tener una densidad de al menos aproximadamente 2,4 gm/cm<sup>3</sup>, más preferentemente de al menos aproximadamente 2,7 gm/cm<sup>3</sup>. Los ejemplos de fuentes de haz de iones lineal que pueden usarse para depositar la capa (3) que incluye DLC sobre el sustrato (1) mediante un haz de iones incluyen cualquiera de las de cualquiera de las patentes de EE. UU. núms. 6.359.388, 6.261.693, 6.002.208, 6.335.086, 6.303.226 o 6.303.225 (todas incorporadas en el presente documento por referencia). Cuando se utiliza una fuente de haz de iones para depositar la capa o capas (3), pueden usarse gas(es) de materia prima hidrocarbonada (por ejemplo, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), HMDSO o cualquier otro tipo de gas apropiado en la fuente de haz de iones con el fin de hacer que la fuente emita un haz de iones hacia el sustrato (1) para formar la capa o capas (3) que incluyen DLC: Se señala que la dureza y/o densidad de capa(s) (3) puede ajustarse variando la energía de iones del aparato de depósito. El uso de la capa (3) que incluye DLC permite que el artículo recubierto (p.ej., una ventana monolítica o una unidad IG) sea más resistente al rayado que si no se proporcionara el recubrimiento.

25 **[0033]** En determinados modos de realización ilustrativos de la presente invención, el sustrato de vidrio (1) puede molerse por haz de iones antes de que se deposite sobre él la capa antigraado (2) (o la capa 4). Se ha demostrado que la molienda por haz de iones del sustrato de vidrio elimina algunos defectos de la superficie del vidrio, dando como resultado así un producto final más duradero. Por ejemplo y sin carácter limitativo, cualquiera de las técnicas de ejemplo de molienda por haz de iones descritas en la Patente de EE. UU. N<sup>o</sup> 6.368.664 puede usarse para moler por haz de iones el sustrato de vidrio (1) en este aspecto, incorporándose en el presente documento la divulgación del '664 a modo de referencia. En el modo de realización de la Figura 1, por ejemplo, después de moler por haz de iones el sustrato de vidrio (por ejemplo, para eliminar al menos 0,2 nm (2 Å) de vidrio del sustrato, más preferentemente al menos 0,5 nm (5 Å), y si es posible, al menos 1 nm (10 Å)), puede depositarse la capa antigraado (2) empleando pulverización magnetronica o deposición asistida por haz iónico (IBAD) en diferentes modos de realización de esta invención. A continuación, puede depositarse por haz de iones la capa (3) que incluye DLC sobre la capa antigraado (2). Pueden producirse configuraciones apiladas por deposición en línea de un paso en un sistema configurado adecuadamente, o de cualquier otra forma adecuada.

35

40 **[0034]** La capa o capas antigraado (2) se proporcionan para permitir que el artículo recubierto sea resistente a los ataques por agentes de grabado a base de fluoruro como los analizados

anteriormente. La capa antigrabado (2) puede depositarse por pulverización catódica, deposición por haz de iones o deposición asistida mediante haz de iones (IBAD) en diferentes modos de realización de esta invención. La capa antigrabado (2) evita (o reduce) sustancialmente que agente(s) de grabado a base de fluoruro como los analizados anteriormente alcance(n) el sustrato de vidrio (1) durante al menos un periodo de tiempo (por ejemplo, durante al menos una hora, más preferentemente durante al menos 12 horas y lo más preferentemente durante al menos veinticuatro horas), consiguiendo de este modo un artículo recubierto más resistente a los ataques de agentes de grabado a base de fluoruro como los analizados anteriormente. Además, dado que determinados modos de realización de esta invención se usan en el contexto de las aplicaciones de ventanas, la capa o capas antigrabado (2) son prácticamente transparentes a la luz visible.

**[0035]** Se ha demostrado que la inclusión de carbono en una capa (2) o recubrimiento inorgánico mejora significativamente la resistencia del artículo de vidrio recubierto a la corrosión por grabado con fluoruro. En determinados modos de realización de ejemplo, se usa al menos gas reactivo que incluye carbono (por ejemplo, acetileno ( $C_2H_2$ ) y/o  $CO_2$ ) durante el proceso de deposición de la capa antigrabado (2) con el fin de proporcionar carbono en la capa resultante, mejorando de este modo la resistencia a la corrosión de la capa y del artículo recubierto. Como se muestra en la Figura 1, la capa antigrabado (2) puede comprender o consistir esencialmente en oxcarburo de circonio (por ejemplo, ZrOC), carburo de circonio (ZrC), oxcarburo de circonio hidrogenado (p.ej., ZrOC:H) y/o carburo de circonio hidrogenado (p.ej., ZrC:H). Estos materiales son útiles en cuanto que el carburo de circonio es muy resistente al rayado, mejorando de este modo la durabilidad mecánica del artículo recubierto además de ser resistente al grabado. A este respecto, el carburo de circonio (incluso si también incluye oxígeno) tiende a ser un material muy duro y duradero. En determinados modos de realización de la presente invención, la capa (2) que incluye carburo de circonio puede formarse (por ejemplo, por pulverización catódica o IBAD) de modo que tenga una dureza media de al menos aproximadamente 20 GPa, más preferentemente de al menos aproximadamente 25 GPa, aún más preferentemente de al menos aproximadamente 27 GPa y lo más preferentemente de al menos aproximadamente 29 GPa.

**[0036]** Además, otra ventaja de estos materiales es que el carburo de circonio (esté o no hidrogenado y/u oxigenado) es bastante resistente a la oxidación en entornos donde está expuesto a rayos UV y/o agua; esto es una mejora con respecto al DLC solo en determinados modos de realización de ejemplo de carácter no limitativo de esta invención.

**[0037]** Sorprendentemente, se ha descubierto que cuando el Zr (o Sn, como se analiza más adelante) se deposita por pulverización catódica de forma reactiva o se deposita de otro modo usando un gas que incluye carbono como  $C_2H_2$  más  $O_2$  o  $CO_2$  (opcionalmente además de gas Ar, por ejemplo), el recubrimiento y el artículo recubierto resultantes poseen una resistencia significativamente mejorada al grabado a base de fluoruro en comparación con una situación en la que el Zr (o Sn) se deposita de forma reactiva empleando sólo gas  $O_2$  (además de Ar). Se cree que la resistencia extraordinariamente mejorada que resulta de la inclusión de carbono en el gas y, por tanto, en la capa, se debe a las características inertes del carbono. Aunque estos resultados asombrosos están asociados con el Zr, el Zr puede reemplazarse con cualquiera de los siguientes materiales en cualquiera de las capas (2)



del presente documento: Sn, Ti, Hf, V, Nb o Ta (se espera que estos resultados sorprendentes sean también aplicables a estos materiales).

**[0038]** Como se mencionó anteriormente, el ZrC o ZrOC pueden estar hidrogenados en determinados modos de realización de ejemplo de esta invención. En modos de realización hidrogenados (p.ej., ZrC:H o ZrOC:H), el contenido en hidrógeno de la capa puede ser de aproximadamente 1-40%, más preferentemente de aproximadamente 5-35% e incluso más preferentemente de aproximadamente 5-25%.

**[0039]** Como se explicó anteriormente, cuando se proporciona la capa de DLC, normalmente se deposita mediante una técnica de haz de iones sobre la capa antigraado (2) que incluye Zr. En estos casos, debido a la alta energía que puede usarse para depositar mediante haz de iones la capa (3) que incluye DLC, el DLC puede alearse con el Zr en la interfaz entre las capas 2 y 3. De este modo, puede disponerse una capa delgada que comprende una aleación de Zr y DLC entre las capas 2 y 3 en determinados modos de realización ilustrativos de esta invención.

**[0040]** La Figura 2 ilustra otro modo de realización en la que se dispone una capa inferior (4) (p.ej., nitruro de silicio, óxido de silicio {p.ej., SiO<sub>2</sub> o cualquier otra estequiometría adecuada} o oxinitruro de silicio) entre el sustrato de vidrio (1) y la capa antigraado (2) analizada anteriormente. Por supuesto, puede usarse cualquiera de las capas antigraado (2) anteriormente mencionadas como capa (2) en este modo de realización. En determinados casos de ejemplo, se ha demostrado que la capa inferior (4) (que es preferentemente dieléctrica) mejora más la resistencia al grabado del artículo recubierto eliminando o reduciendo los defectos químicos o de otro tipo de la superficie de vidrio. En concreto, se cree que la capa inferior (4) de óxido de silicio, por ejemplo, elimina o reduce los defectos químicos de la superficie sobre la que se dispone directamente la capa antigraado. Estos defectos pueden producir defectos de crecimiento en la capa antigraado (2) que pueden ser puntos débiles más susceptibles al ataque de los agentes de grabado. Por tanto, la eliminación o reducción de dichos defectos mediante el uso de óxido de silicio o similar de la capa es útil en cuanto que la resistencia al grabado puede mejorarse de forma sorprendente. El óxido de silicio o similar de la capa inferior (4) se forma por pirólisis de llama (CVD por combustión). Un ejemplo de ventaja de la pirólisis de llama o CVC por combustión es que es un procedimiento a presión atmosférica y no requiere equipos caros asociados normalmente con procedimientos a bajas presiones como la pulverización catódica.

**[0041]** En determinados modos de realización ilustrativos de la presente invención, cualquiera de las capas inferiores (4) puede tener un grosor de 3 a 80 nm (30 a 800 Å), más preferentemente de 5 a 50 nm (50 a 500 Å) y lo más preferentemente de 10 a 40 nm (100 a 400 Å),

**[0042]** La figura 3 ilustra otro modo de realización de ejemplo de esta invención, donde la capa antigraado (2) se dispone sola sobre el sustrato de vidrio. No se necesita ninguna capa protectora sobre la capa antigraado (2) en este modo de realización. De nuevo, puede usarse cualquier de las capas antigraado (2) anteriormente mencionadas como capa (2) en este modo de realización de la Figura 3. En otras palabras, la capa antigraado (2) de los modos de realización de las Figuras 2-3 puede ser de, o incluir, cualquiera de los materiales enumerados anteriormente con respecto a la capa (2) en el modo de realización de la Figura 1.

**[0043]** Se ha demostrado que la temperatura de deposición para la capa antigraado (2) puede jugar, en ciertos casos, un papel en la resistencia al grabado. En determinados casos de ejemplo, la

deposición por pulverización catódica de la capa antigraado (2) a temperaturas elevadas da como resultado una resistencia al grabado inesperadamente mejorada. En determinados modos de realización de ejemplo, la capa antigraado 2 (o 2') se deposita por pulverización catódica sobre un sustrato de vidrio (1) (con o sin capa(s) inferior(es) (4) entre ellas) a una temperatura de al menos 100  
5 grados C, más preferentemente de al menos 200 grados C, incluso más preferentemente al menos 300 grados C, aún más preferentemente al menos 400 grados C y a veces de al menos 450 grados C. Se cree que las temperaturas más altas incrementan la energía proporcionada durante el procedimiento de formación de la capa e incrementan la densidad de la capa, mejorando de este modo las características antigraado. No obstante, en otros casos de ejemplo, no se utilizan las  
10 temperaturas elevadas y la deposición puede tener lugar a temperatura ambiente o similar.

**[0044]** Como alternativa al uso de temperaturas elevadas en la formación de la capa antigraado, la capa antigraado (2) puede formarse usando IBAD en determinados modos de realización de ejemplo de esta invención. De nuevo, la ventaja de usar IBAD es que el haz o haces de iones usados durante la formación de la capa por IBAD añade energía al procedimiento de formación de la capa y hace que  
15 se forme una capa más densa. De nuevo, se cree que esto mejora las características antigraado de la capa (2). En un procedimiento de IBAD, el haz o haces de iones y el material de una diana o dianas de pulverización catódica inciden simultáneamente sobre el sustrato con el fin de formar la capa que se está depositando. La Figura 7 ilustra un ejemplo del uso de IBAD para formar/depositar una capa antigraado (2). Como se muestra, en este modo de realización de IBAD se usan una fuente o  
20 fuentes de haz de iones (26) y un dispositivo de pulverización catódica que incluye una diana o diana (50) de pulverización catódica. Un haz de iones (B) de la fuente de haz de iones (26) se cruza con el material (M) pulverizado catódicamente desde la diana o dianas de pulverización catódica (50) cerca de la superficie donde se está cultivando al menos parte de la capa antigraado 2 (o 2'), de forma que al menos parte de la capa antigraado (2) se cultiva/forma por una combinación simultanea del haz  
25 de iones y la pulverización catódica. El sustrato (1) preferentemente se mueve en la dirección (D) durante el procedimiento de formación de la capa.

**[0045]** En una forma de realización de pulverización catódica pura donde la capa antigraado 2 (o 2') se forma sólo por pulverización catódica, sin fuente de iones o, como alternativa, en el modo de realización de IBAD de la Figura 7 puede introducirse gas que incluye carbono como el gas que  
30 comprende  $C_2H_2$  y/o  $CO_2$  en una cámara de pulverización catódica cerca de la diana de pulverización catódica (50) (p.ej., de Zr, Sn o similar), de modo que se forme una capa (2) que comprenda ZrC:H y/o ZrC sobre el sustrato (1) (directa o indirectamente). Se apreciará que cuando se desee hidrogenar la capa, el gas debería incluir hidrógeno y puede comprender, por ejemplo, un gas de hidrocarburo (p. ej.,  $C_2H_2$ ). Además del gas que incluye carbono, también puede(n) introducirse gas(es) como Ar y/o  
35  $O_2$  en la cámara de pulverización catódica cerca de la diana (50). Cuando también se introduce gas  $O_2$  además del gas  $C_2H_2$  y/o  $CO_2$  cerca de la diana (50), entonces se forma una capa (2) que comprende ZrOC:H y/o ZrOC sobre el sustrato (1) (directa o indirectamente). Un ejemplo de introducción de gas es 90 sccm de gas Ar y 20 sccm de gas  $C_2H_2$  introducidos en la zona de pulverización catódica cerca de la diana (50). La zona de pulverización catódica está normalmente a  
40 una presión menor que la presión atmosférica (p.ej., a 2 o 3 mTorr. Además, cuando se usa la fuente de iones (26) en el procedimiento de formación de la capa (2), entonces puede introducirse un gas

como Ar y/o  $C_2H_2$  en la fuente de iones (26). En estas situaciones, la fuente de iones (26) puede emitir iones como iones de Ar, iones de C y/o iones de H en el haz B hacia la zona de formación de la capa sobre el sustrato.

**[0046]** Se señala que cualquiera de los materiales anteriormente mencionados para las capas antigra-  
5 antigra-2 (o 2') también pueden nitrurarse en determinados modos de realización. En concreto, también puede usarse gas nitrógeno en el procedimiento de deposición por pulverización catódica, por ejemplo, para nitrurar al menos parcialmente la capa antigra-2 en determinados modos de realización alternativos. Por ejemplo y sin carácter limitativo, la capa antigra-2 (2) puede comprender oxinitruro de carburo de circonio (p.ej., ZrCON), nitruro de carburo de circonio (ZrCN),  
10 oxinitruro de carburo de circonio hidrogenado (p.ej., ZrCoN:H) y/o nitruro de carburo de circonio hidrogenado (p.ej., ZrCN:H).

**[0047]** La Figura 8 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto, en general según un modo de realización de ejemplo. La capa antigra-2 (o 2') puede comprender o estar hecha de uno o más de los siguientes materiales en determinados modos de realización de la presente  
15 invención. Entre los materiales de ejemplo, resistentes a los ataques por agentes de grabado a base de fluoruro que pueden utilizarse para la capa 2 (o 2') se incluyen: nitruro de Al, Si, Nb, Cr y/o Ni, óxidos de Al, Si, Ge, Mg, Nb, Mn, V, W, Hf, Ce y/o Sn, carburos de Si y/o W, fluoruros de Mg, Ba y/o Ca, boruros de Zr, Ni, Co y/o Fe, óxidos de Mo, In, Ta, Ni, Nb, Cu, MoIn, MoTa y/o NiCu, y oxinitruros de Mo, In, Ta, Ni, Nb, Cu, MoIn, MoTa y/o NiCu. La capa antigra-2 (o 2') de la presente invención  
20 incluye oxicarburo de circonio ( $ZrO_xC_y$ ), y puede comprender además oxicarburo de estaño ( $SnO_xC_y$ ), carburo de nitruro de circonio ( $ZrN_xC_y$ ) y/o carburo de nitruro de estaño ( $Sn_xNC_y$ ). La capa que incluye DLC (3) es opcional.

**[0048]** Además, en el modo de realización de la Figura 8, la capa inferior dieléctrica (4) se forma usando pirólisis de llama en una atmosfera a o cerca de la presión atmosférica. Por tanto, la capa  
25 inferior (4) formada con este procedimiento es de un material como el óxido de silicio (p.ej.,  $SiO_2$ ). El uso de la pirólisis de llama para formar la capa o capas inferiores es ventajoso en que la capa o capas formadas utilizando pirólisis de llama puede formarse en una atmosfera ambiente que no necesita estar a una presión menor que la atmosférica. Por tanto, los sistemas caros de pulverización catódica o deposición a baja presión que no son necesarios para formar esta capa o capas concretas.  
30 Además, se ha descubierto otra ventaja de ejemplo es que una capa inferior depositada mediante pirólisis de llama para mejorar todavía más la resistencia al grabado del artículo recubierto mediante la eliminación o reducción de los defectos químicos y de otro tipo sobre la superficie de vidrio. En concreto, se cree que la capa inferior (4) depositada por pirólisis de llama elimina o reduce los defectos químicos sobre la superficie sobre la que se dispone directamente la capa antigra-2.  
35 Estos defectos pueden conllevar el crecimiento de los defectos en la capa antigra-2 (2) que pueden ser puntos débiles más susceptibles al ataque de agentes de grabado. En determinados aspectos, la capa depositada por pirólisis de llama (p.ej., óxido de silicio) (4) actúa como capa barrera para prevenir que determinados defectos y/o elementos presentes en la superficie (p.ej., sodio, protusiones, etc.) alcancen o dañen la capa antigra-2. Por tanto, la eliminación o reducción de  
40 estos defectos mediante el uso de la capa inferior depositada por pirólisis de llama es ventajosa en cuanto que la resistencia al grabado puede mejorar sorprendentemente.

**[0049]** A modo de ejemplo, y sin carácter limitativo, es necesario considerar los siguientes ejemplos de pirólisis de llama que pueden usarse en determinados modos de realización de la presente invención para formar una capa o capas (4) en el sustrato de vidrio. Puede introducirse un gas de combustión o gas combustible como el propano y un compuesto que incluya silicio como SiH<sub>4</sub>, organosilano, tetraetoxisilano (TEOS), HMDSO, organosilosano o similares en la llama con el fin de que se forme una capa fina (4) de óxido de silicio sobre el sustrato (1), ya sea directa o indirectamente. El óxido de silicio puede incluir pequeñas cantidades de otros elementos en determinados casos. Se describen otros ejemplos de pirólisis de llama en las patentes de los EE. UU. núms. 4.600.390, 4.620.988, 3.883.336 y 5.958.361 y en DE-A-10018223.

**[0050]** La Figura 9 es un diagrama de flujos que enumera varias etapas de ejemplo llevadas a cabo en la fabricación del artículo recubierto de la Figura 8. En primer lugar, después de proporcionar un sustrato de vidrio (1), se utiliza la pirólisis de llama para depositar una capa base (4) de óxido de silicio o similar sobre el sustrato (S1). A continuación, la capa antigraado (2) se forma sobre el sustrato (1) encima de la capa base (4), mediante pulverización catódica o similar (S2). Después, opcionalmente, se forma una capa resistente al grabado (3) de un material como DLC en el sustrato (1) sobre las capas 2 y 4.

**EJEMPLOS**

**[0051]** Los siguientes ejemplos se proporcionan sólo a modo de ejemplo y no se pretende que sean de carácter limitativo, a no ser que se reivindique expresamente.

**[0052]** En los Ejemplos 1 y 2, se formó una capa que incluye Zr empleando una diana de pulverización catódica de Zr sobre un sustrato de vidrio. La capa del ejemplo 1 era de ZrO y no tenía carbono, mientras que la capa del ejemplo 2 tenía ZrOC:H y, por tanto, sí incluía carbono. Al comparar los ejemplos 1 y 2, puede observarse que la provisión de carbono en la capa mejora significativamente la resistencia a la corrosión de la capa. Las capas de los ejemplos 1 y 2 se depositaron sobre el sustrato de vidrio (1) empleando los siguientes parámetros del procedimiento de pulverización catódica. Los parámetros Ar, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> ilustran cuánto flujo de gas se usó en el procedimiento de pulverización catódica en la atmosfera de la cámara de pulverización catódica para cada uno de estos gases, en unidades de sccm. En cada uno de los ejemplos 1-2, se utilizó una potencia de 8 kW, se llevaron a cabo 9 pases por la diana, la velocidad de la línea fue de aproximadamente 15,4 pulgadas (39,11 cm) por minuto. La capa depositada en el ejemplo 1 acabó teniendo aproximadamente 102 nm de grosor, mientras que la capa del ejemplo 2 acabó teniendo aproximadamente 265 nm de grosor.

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

**[0053]**

	Ar	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Ex. 1	200	75	0	0	0
Ex. 2	200	0	50	50	0

**[0054]** Por tanto, se apreciará que, dados los gases utilizados en la pulverización catódica de las capas que incluyen Zr de los ejemplos 1 y 2, la capa del ejemplo 1 era de ZrO y no tenía carbono, mientras que la capa del ejemplo 2 era de ZrOC:H, ya que se usaron gases de dióxido de carbono y acetileno y, por tanto, sí incluía carbono. El artículo recubierto del ejemplo 1 tenía una transmisión visible de aproximadamente el 75%, mientras que el artículo recubierto del ejemplo 2 tenía una transmisión visible de aproximadamente el 66%.

**[0055]** Los ejemplos 1 y 2 se expusieron después a un agente de grabado de fluoruro durante el mismo periodo de tiempo con el fin de comparar la resistencia a la corrosión de las dos capas. Sorprendentemente, se observó que después de aproximadamente 3 minutos de exposición al agente de grabado, se había eliminado aproximadamente el 100% de la capa del ejemplo 1, mientras que se había eliminado aproximadamente el 0% de la capa del ejemplo 2. Además, después de aproximadamente 10 minutos de exposición al agente de grabado, sólo se había eliminado aproximadamente el 5% de la capa del ejemplo 2 debido al agente de grabado, la mayor parte a través de poros. Por tanto, puede observarse comparando los ejemplos 1 y 2 que la provisión de carbono en la capa mejora significativamente la resistencia a la corrosión de la capa. En concreto, la capa del ejemplo 2 con carbono era mucho más resistente a la corrosión de lo que lo era la capa del ejemplo 1 sin carbono.

**[0056]** Los ejemplos 3 y 4 son ejemplos adicionales de determinados modos de realización de la presente invención, donde las capas antigabado (2) que incluyen Zr se depositaron sobre un sustrato de vidrio (1) por pulverización catódica utilizando dianas de pulverización catódicas de Zr. En cada uno de los ejemplos 3-4, se utilizó una potencia de 8 kW, se llevaron a cabo 9 pases por la diana, la velocidad de la línea fue aproximadamente 15,4 pulgadas (39,11 cm) por minuto. La capa depositada en el ejemplo 3 acabó teniendo aproximadamente 285 nm de grosor, mientras que la capa del ejemplo 4 acabó teniendo aproximadamente 172 nm de grosor.

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

**[0057]**

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

**[0058]** De este modo, se apreciará que, dados los gases usados en la pulverización catódica de las capas que incluyen Zr de los ejemplos 3 y 4, cada una de las capas antigabado (2) de los ejemplos 3 y 4 era de oxinitruro de carburo de circonio hidrogenado (p.ej., ZrCON:H). El artículo recubierto del ejemplo 3 tenía una transmisión visible de aproximadamente el 21%, mientras que el artículo recubierto del ejemplo 4 tenía una transmisión visible de aproximadamente el 57%. Los ejemplos 3-4 se expusieron después a un agente de grabado de fluoruro durante el mismo periodo de tiempo con el fin de comparar la resistencia a la corrosión de las dos capas. Sorprendentemente, se observó que después de aproximadamente 3 minutos de exposición al agente de grabado, se había eliminado aproximadamente el 0% de la capa del ejemplo 3 y aproximadamente el 0% de la capa del ejemplo 4. Además, después de aproximadamente 10 minutos de exposición al agente de grabado, sólo se

había eliminado aproximadamente el 5% de la capa del ejemplo 4 y el 0% de la capa del ejemplo 3 debido al agente de grabado.

**[0059]** En los ejemplos 5 y 6, se formó una capa que incluye Sn utilizando una diana de pulverización catódica de Sn sobre un sustrato de vidrio. La capa del ejemplo 5 era de SnO (probablemente una versión de SnO conocida como SnO<sub>2</sub>) y no tenía carbono, mientras que la capa del ejemplo 6 era de SnOC y, por tanto, sí incluía carbono y no incluía hidrógeno. Comparando los ejemplos 5 y 6, puede observarse que la provisión de carbono en la capa mejora significativamente la resistencia a la corrosión de la capa. Las capas de los ejemplos 5 y 6 se depositaron sobre el sustrato de vidrio (1) utilizando los siguientes parámetros del procedimiento de pulverización catódica. Los parámetros Ar, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> ilustran cuánto flujo de gas se usó en el procedimiento de pulverización catódica en la atmosfera de la cámara de pulverización catódica en la que se encontraba la diana para cada uno de estos gases, en unidades de sccm. En el ejemplo 5 se utilizó una potencia de 20 kW y en el ejemplo 6 se utilizó una potencia de 5 kW. En cada uno de los ejemplos 5-6, se llevó a cabo 1 pase por la diana y la velocidad de la línea fue de aproximadamente 15,4 pulgadas (39,11 cm) por minuto. La capa depositada en el ejemplo 5 acabó teniendo aproximadamente 79 nm de grosor, mientras que la capa del ejemplo 6 acabó teniendo aproximadamente 45 nm de grosor.

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

**[0060]**

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

**[0061]** De este modo, se apreciará que, dados los gases usados en la pulverización catódica de las capas que incluyen Sn de los ejemplos 5 y 6, la capa del ejemplo 5 era de SnO y no tenía carbono, mientras que la capa del ejemplo 6 era de SnOC, ya que se usó dióxido de carbono y, por tanto, sí incluía carbono. El artículo recubierto del ejemplo 5 tenía una transmisión visible de aproximadamente el 74%, mientras que el artículo del ejemplo 6 tenía una transmisión visible de aproximadamente el 70%.

**[0062]** Los ejemplos 5 y 6 se expusieron después a un agente de grabado durante el mismo periodo de tiempo con el fin de comparar la resistencia a la corrosión de las dos capas. Sorprendentemente, se observó que después de aproximadamente 3 minutos de exposición al agente de grabado, se había eliminado aproximadamente el 15% de la capa del ejemplo 5, mientras que sólo se había eliminado aproximadamente el 10% de la capa del ejemplo 6. Por tanto, puede observarse comparando los ejemplos 5 y 6 que la provisión de carbono en la capa mejoró la resistencia a la corrosión de la capa. En concreto, la capa del ejemplo 6 con carbono era más resistente a la corrosión de lo que lo era la capa del ejemplo 5 sin carbono.

**[0063]** Puede formarse una capa dieléctrica (p.ej., óxido de silicio) depositada por pirólisis de llama entre el sustrato de vidrio y la capa antigraado en cualquiera de los ejemplos 1-6.

**[0064]** Los ejemplos 7-8 ilustran ventajas de ejemplo asociadas con el uso de una capa inferior (4) de óxido de silicio debajo de una capa de antigraado (2) sobre un sustrato de vidrio flotado (1). Para el

ejemplo 7, se depositó una capa de SiO<sub>2</sub> por MSVD de aproximadamente 100 Å de grosor sobre un sustrato de vidrio flotado. Se depositó entonces una capa de antigraado de óxido de cerio sobre el sustrato encima de la capa de SiO<sub>2</sub> y se llevó a cabo un ensayo de resistencia al grabado a base de fluoruro empleando Armor Etch. Comparando las muestras (Ejemplo 8) sin la capa de SiO<sub>2</sub> con  
5 muestras (Ejemplo 7) con la capa de SiO<sub>2</sub>, se observó mucho menos daño (principalmente, en forma de poros) en la muestra (Ejemplo 7) que tenía la capa de SiO<sub>2</sub> debajo de la capa de antigraado. Por tanto, están claras las ventajas inesperadas asociadas al uso de la capa de óxido de silicio (4).

**[0065]** Si bien se ha descrito la invención en relación con lo que está considerado actualmente el modo de realización más práctico y preferido, debe entenderse que la invención no se limita al modo  
10 de realización presentado, sino que por el contrario se dirige a cubrir diversas modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas en el objetivo de las reivindicaciones adjuntas.

**Reivindicaciones**

1. Un método de fabricación de un artículo recubierto, el método que consiste en:
  - producir un sustrato de vidrio;
  - 5 utilizar pirólisis de llama para depositar al menos una capa sobre el sustrato de vidrio;
  - y
  - formar una capa antigraabado encima del sustrato de vidrio sobre la capa depositada por pirólisis de llama, en la que la pirólisis de llama se utiliza para depositar una capa que comprende óxido de silicio sobre el sustrato de vidrio, y en la que la pirólisis de llama utiliza gas TEOS que se introduce al menos en un quemador para depositar la
  - 10 capa que comprende óxido de silicio y donde el artículo recubierto es una ventana, en la que la capa antigraabado comprende oxcarburo de circonio.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la capa de óxido de silicio está en contacto directo con el sustrato de vidrio.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, en el que la pirólisis de llama se ejecuta a presión atmosférica.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto presenta una transmisión visible de al menos aproximadamente el 50%.
5. El método de la reivindicación 1, en el que la capa antigraabado es resistente a la corrosión por agentes de grabado que contienen fluoruro.
- 20 6. El método de la reivindicación 1, en el que la capa antigraabado es de al menos 250 nm (2500 Å) de grosor.



Fig. 1

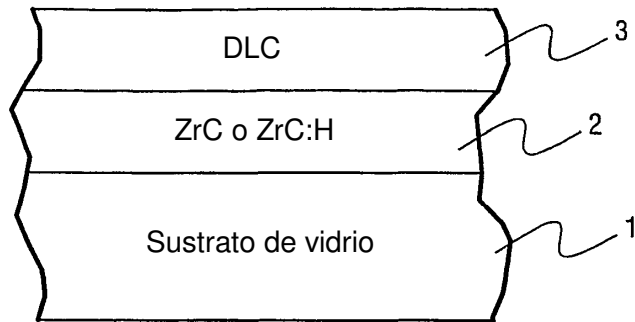


Fig. 2

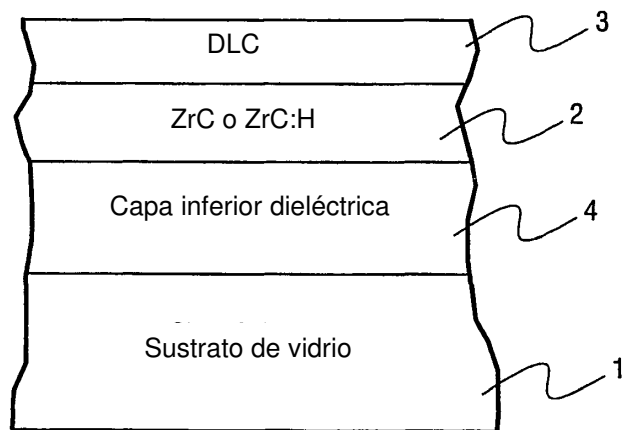


Fig. 3

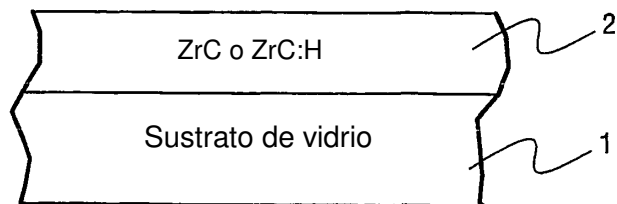


Fig. 4

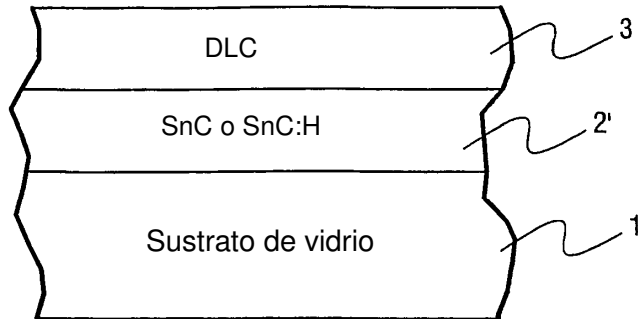


Fig. 5

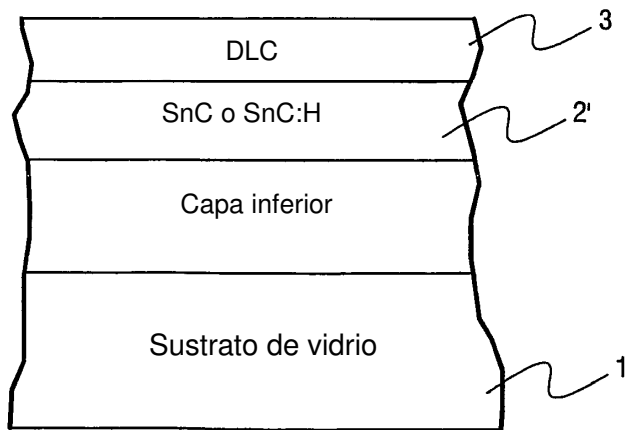
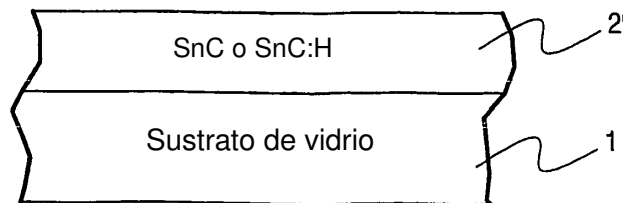


Fig. 6



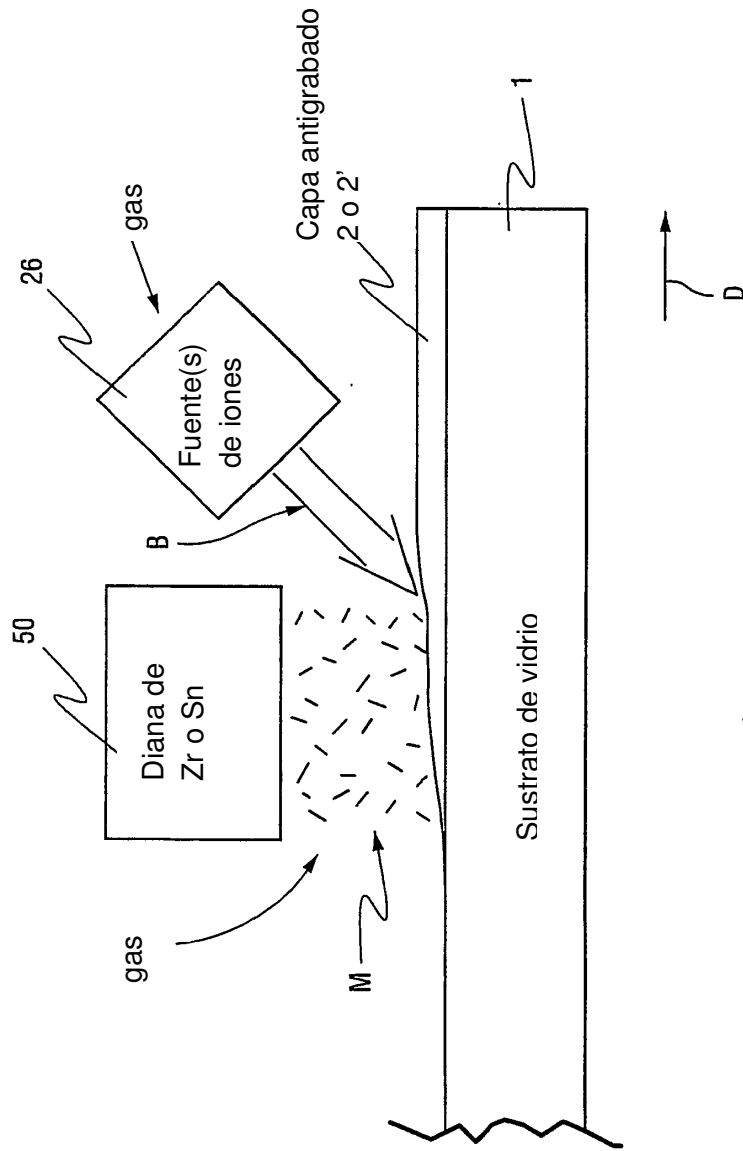


Fig. 7

Fig. 8

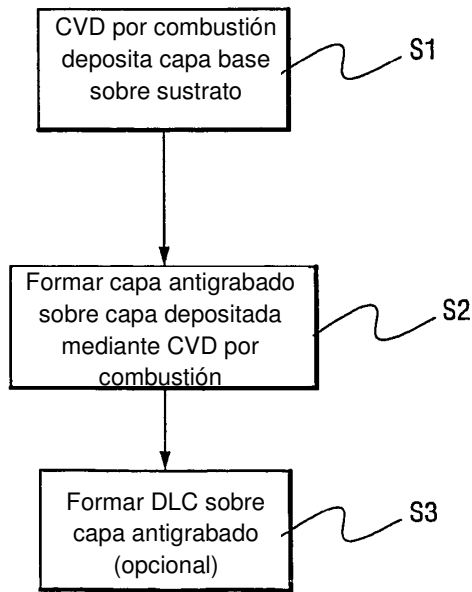
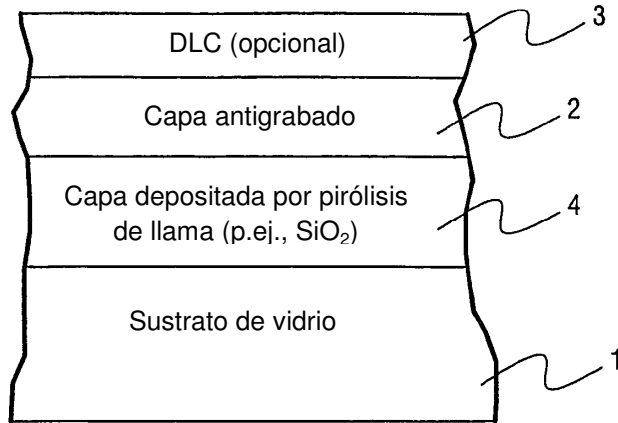


Fig. 9