

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 512 566**

51 Int. Cl.:

**C30B 1/08** (2006.01)  
**C23C 14/58** (2006.01)  
**H01L 31/0224** (2006.01)  
**H01L 31/18** (2006.01)  
**C03C 17/09** (2006.01)  
**C03C 17/245** (2006.01)  
**C03C 17/36** (2006.01)  
**C03C 23/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2008 E 08750464 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2118031**

54 Título: **Procedimiento de depósito de capa delgada y producto obtenido**

30 Prioridad:

**05.01.2007 FR 0752550**

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

**24.10.2014**

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)  
18 AVENUE D'ALSACE  
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:

**NADAUD, NICOLAS;  
KHARCHENKO, ANDRIY;  
BILLERT, ULRICH y  
GY, RENÉ**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 512 566 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de depósito de capa delgada y producto obtenido

5 La invención se refiere al ámbito de las capas delgadas inorgánicas, depositadas en particular sobre sustratos de vidrio. Se refiere más concretamente a un procedimiento de cristalización, al menos parcial, de dichas capas delgadas y ciertos productos obtenidos por medio de este procedimiento.

10 Numerosas capas delgadas se depositan sobre sustratos, en particular de vidrio plano o débilmente abombado, con el fin de impartir a los materiales obtenidos propiedades especiales: propiedades ópticas, por ejemplo de reflexión o de absorción de radiaciones de un determinado intervalo de longitudes de onda, propiedades de conducción eléctrica especial, o incluso propiedades relacionadas con la facilidad de limpieza o con la posibilidad para autolimpiarse el material.

Estas capas delgadas se basan generalmente en compuestos inorgánicos: óxidos, nitruros, o incluso metales. Su espesor varía generalmente de algunos nanómetros a algunos centenares de nanómetros, de ahí su calificativo de "delgadas".

15 Se pueden citar capas delgadas a base de plata metálica, las cuales tienen propiedades de conducción eléctrica y de reflexión de las radiaciones infrarrojas, de ahí su utilización en acristalamientos de control solar, en particular anti-solares (para disminuir la cantidad de energía solar entrante) o de baja emisividad (para disminuir la cantidad de energía disipada hacia el exterior de un edificio o de un vehículo).

20 Las capas a base de plata presentan la particularidad de ver algunas de sus propiedades mejoradas cuando están en un estado al menos parcialmente cristalizado. Se busca generalmente aumentar al máximo el porcentaje de cristalización de esas capas (la proporción másica o volumétrica de materia cristalizada) y el tamaño de los granos cristalinos (o el tamaño de zonas coherentes de difracción medidas por métodos de difracción de rayos X), incluso en ciertos casos favorecer una forma cristalográfica particular.

25 Se sabe que las capas de plata que presentan un porcentaje de cristalización elevado y por tanto un pequeño contenido residual de plata amorfa presentan una emisividad y una resistividad más bajas que capas de plata mayoritariamente amorfas. Por tanto se mejoran la conductividad eléctrica y las propiedades de baja emisividad de esas capas.

30 Un procedimiento comúnmente utilizado a escala industrial para el depósito de capas delgadas, en particular sobre sustrato vítreo, es el procedimiento de pulverización catódica asistido por campo magnético, llamado procedimiento "magnetron". En este procedimiento se crea un plasma bajo un vacío impulsado en las proximidades de un blanco que comprende los elementos químicos a depositar. Las especies activas del plasma, bombardeando el blanco arrancan dichos elementos que se depositan sobre el sustrato formando la capa delgada deseada. Ese procedimiento se llama "reactivo" cuando la capa está constituida por un material resultante de una reacción química entre los elementos arrancados del blanco y el gas contenido en el plasma. La principal ventaja de este procedimiento reside en la posibilidad de depositar sobre una misma línea un apilamiento muy complejo de capas haciendo desplazarse sucesivamente el sustrato bajo diferentes blancos, generalmente en un solo y mismo dispositivo.

40 Durante la aplicación industrial del procedimiento magnetron, el sustrato permanece a temperatura ambiente o sufre un aumento moderado de temperatura (menos de 80°C), en particular cuando la velocidad de desplazamiento del sustrato es elevada (lo que generalmente se persigue por razones económicas). Lo que puede parecer una ventaja constituye, sin embargo, un inconveniente en el caso de las capas antes mencionadas, porque las bajas temperaturas implicadas no permiten generalmente un crecimiento cristalino suficiente. Este es el caso muy en particular para capas delgadas de espesor pequeño y/o de capas constituidas por materiales cuyo punto de fusión es muy elevado. Por tanto las capas obtenidas según este procedimiento son mayoritariamente, incluso totalmente, amorfas o nanocristalizadas (siendo el tamaño medio de los granos cristalinos inferior a varios nanómetros), y se presentan necesarios tratamientos térmicos para obtener el porcentaje de cristalización deseado o el tamaño de granos deseado.

50 Posibles tratamientos térmicos consisten en recalentar el sustrato, ya sea durante el depósito o al final del depósito, en salida de línea magnetron. Más en general, son necesarias temperaturas de al menos 200°C o 300°C. En efecto, la cristalización es tanto mejor y el tamaño de los granos es tanto más grande cuanto más próxima es la temperatura a la temperatura de fusión del material que constituye la película delgada.

55 Sin embargo el calentamiento del sustrato en las líneas magnetron industriales (durante el depósito) se presenta difícil de implementar, en particular porque las transferencias de calor en vacío, necesariamente de naturaleza radiante, son difíciles de controlar e implican un coste elevado en el caso de los sustratos de gran tamaño, de varios metros de anchura. En el caso de sustratos de vidrio de espesor pequeño, este tipo de tratamiento implica frecuentemente riesgos elevados de rotura.

El calentamiento del sustrato revestido al final del depósito, por ejemplo colocando el sustrato en un horno o una estufa o sometiendo el sustrato a radiación infrarroja proveniente de dispositivos de calentamiento convencionales tales como lámparas infrarrojas, presenta también inconvenientes porque procedimientos diferentes contribuyen a calentar sin discernimiento el sustrato y la capa delgada. El calentamiento del sustrato a temperaturas superiores a 150°C es susceptible de generar roturas en el caso de sustratos de gran tamaño (varios metros de ancho) porque es imposible asegurar una temperatura idéntica sobre toda la anchura del sustrato. El calentamiento de los sustratos ralentiza también el conjunto del procedimiento, porque es necesario esperar su enfriamiento completo antes de considerar su recorte o su almacenamiento que generalmente tiene lugar apilando los sustratos unos sobre otros. Un enfriamiento muy controlado es además indispensable para evitar la generación de tensiones en el seno del vidrio, y por tanto la posibilidad de roturas. Siendo muy costoso tal enfriamiento muy controlado, el recocido no está en general suficientemente controlado para eliminar las tensiones térmicas en el seno del vidrio, lo que genera un mayor número de roturas en línea. El recocido presenta además el inconveniente de hacer más difícil el recorte del vidrio, teniendo las grietas una tendencia menos fuerte para propagarse linealmente.

El calentamiento de los sustratos tiene lugar en el caso en que los acristalamientos son abombados y/o templados, porque se realiza un recalentamiento del vidrio por encima de su temperatura de reblandecimiento (generalmente a más de 600°C, incluso 700°C durante algunos minutos). Por tanto el temple o la flexión permiten obtener el resultado deseado de cristalización de las capas delgadas. Sin embargo sería costoso someter a tales tratamientos todos los acristalamientos con el único propósito de mejorar la cristalización de las capas. Además, los acristalamientos templados no se pueden ya recortar, y algunos apilamientos de capas delgadas no resisten las temperaturas elevadas experimentadas durante el temple del vidrio. Un ejemplo de este tipo de tratamiento térmico se da en el documento US 2004/0005467.

La invención tiene por objetivo proponer un procedimiento que permite mejorar las propiedades de cristalización de capas delgadas a base de plata, pero que no presenta los inconvenientes antes mencionados.

Con este fin, la invención tiene por objetivo un procedimiento de tratamiento de al menos una capa delgada continua a base de plata depositada sobre una primera cara de un sustrato, en el que se lleva cada punto de dicha al menos una capa delgada a una temperatura de al menos 300°C manteniendo una temperatura inferior o igual a 150°C en cualquier punto de la cara de dicho sustrato opuesta a dicha primera cara, con el fin de aumentar el porcentaje de cristalización de dicha capa delgada conservándola continua y sin etapa de fusión de dicha capa delgada.

Por "capa delgada continua" se entiende, en el sentido de la presente invención, que la capa recubre prácticamente todo el sustrato o, en el caso de un apilamiento, toda la capa subyacente. Es importante que el carácter continuo de la capa delgada (y por tanto sus propiedades deseables) se preserve por el tratamiento según la invención.

Por "punto de la capa" se entiende una zona de la capa que sufre el tratamiento en un instante dado. Según la invención, la totalidad de la capa (por tanto cada punto) se lleva a una temperatura de al menos 300°C, pero cada punto de la capa no se trata necesariamente de forma simultánea. La capa se puede tratar en el mismo instante en su conjunto, siendo llevado simultáneamente cada punto de la capa a una temperatura de al menos 300°C. Alternativamente, la capa se puede tratar de manera que los diferentes puntos de la capa o conjuntos de puntos se lleven sucesivamente a una temperatura de al menos 300°C, siendo utilizado más frecuentemente este segundo modo en el caso de una aplicación continua a escala industrial.

El procedimiento según la invención permite proporcionar una energía suficiente para favorecer la cristalización de la capa delgada, por un mecanismo físico-químico de crecimiento cristalino alrededor de gérmenes ya presentes en la capa, permaneciendo en fase sólida. El procedimiento según la invención no implementa mecanismo de cristalización por enfriamiento a partir de un material fundido, por una parte porque eso requeriría llevar la capa delgada a temperaturas extremadamente elevadas para obtener su fusión, y por otra parte porque eso sería susceptible de modificar los espesores y/o los índices de refracción de las capas, y por tanto sus propiedades. Eso modificaría en particular su aspecto óptico generando inhomogeneidades detectables por el ojo.

El procedimiento según la invención presenta la ventaja de no calentar más que la capa delgada (o las capas delgadas en el caso de un apilamiento), sin calentamiento significativo de la totalidad del sustrato. Por tanto ya no es necesario proceder a un enfriamiento lento y controlado del sustrato antes del recorte o almacenamiento del vidrio. Este procedimiento hace posible también la integración de un dispositivo de calentamiento sobre las líneas de producción continua existentes, más concretamente en el espacio situado entre la salida del recinto de depósito en vacío de la línea magnetrón y el dispositivo de almacenamiento del vidrio por apilamiento. También es posible en algunos casos realizar el tratamiento según la invención en el seno mismo del recinto de depósito en vacío.

En una aplicación industrial integrada en una línea magnetrón, el procedimiento es generalmente continuo en el sentido de que el sustrato está desplazándose, por tanto sufre un movimiento lineal en una dirección X. Entonces cada punto de la capa delgada se trata preferiblemente según uno de los siguientes modos: o bien los medios de calentamiento son fijos y se puede tratar simultáneamente un conjunto de puntos que forman una línea según una dirección Y perpendicular a la dirección X, o los medios de calentamiento son móviles según la dirección Y y se trata sucesivamente cada punto. El procedimiento según la invención se puede aplicar sobre un sustrato colocado tanto horizontal como verticalmente. También se puede aplicar sobre un sustrato dotado de capas delgadas sobre sus dos

caras, estando tratada según la invención al menos una capa de una de las caras o de cada cara. En el caso en que se tratan según la invención capas delgadas depositadas sobre las dos caras del sustrato, es posible tratar dichas capas delgadas de cada cara, ya sea simultáneamente o sucesivamente, por técnicas idénticas o distintas, en particular según sea idéntica o distinta la naturaleza de las capas tratadas. El caso en que el tratamiento según la invención se realiza simultáneamente sobre las dos caras del sustrato está, por tanto, bien comprendido en el alcance de la invención.

No es físicamente posible calentar la capa sin calentar el sustrato porque la elevación de temperatura en el seno de la capa conlleva necesariamente, por mecanismos de conducción térmica, un calentamiento de la zona del sustrato más próxima a la capa y por tanto un gradiente térmico elevado en el espesor del sustrato. Tales gradientes térmicos elevados, a veces llamados choques térmicos, se conocen por generar sistemáticamente roturas en el caso de los vidrios silico-sodo-cálcicos comúnmente utilizados en la industria del vidrio plano. Esas roturas, que tienen por origen el diferencial de dilatación térmica entre las diferentes zonas del vidrio sometidas a temperaturas diferentes, se producen más fácilmente en el caso de vidrios silico-sodo-cálcicos porque su coeficiente de dilatación es bastante elevado. Se producen también más fácilmente en el caso de sustratos de gran dimensión (de al menos 1 m, incluso 2 o hasta 3 m de ancho) porque es más difícil asegurar una homogeneidad de temperatura elevada para sustratos grandes.

Sin embargo, los inventores han demostrado que un tratamiento térmico que no utiliza más que un calentamiento moderado y controlado de una zona limitada del sustrato permitía liberarse de ese problema de rotura, hasta ahora considerado inevitable. Por tanto es indispensable para la aplicación de la presente invención que la temperatura de la cara del sustrato opuesta a la cara que lleva la capa delgada tratada no sea superior a 150°C. Esta característica se obtiene eligiendo un modo de calentamiento especialmente adaptado al calentamiento de la capa delgada y no del sustrato y controlando el tiempo o la intensidad de calentamiento y/u otros parámetros en función del modo de calentamiento utilizado, como se describe con más detalle a lo largo del texto.

Una característica común a todos los modos de calentamiento utilizables según la invención reside en el hecho de que permiten generar una potencia por unidad de superficie extremadamente elevada, que sin embargo no puede ser cuantificada de manera absoluta porque depende de numerosos factores, incluyendo la naturaleza y espesor de la capa delgada. Esta fuerte potencia por unidad de superficie permite alcanzar muy rápidamente, a nivel de la capa, la temperatura deseada (en general en un tiempo inferior o igual a 1 segundo) y por consiguiente limitar tanto la duración del tratamiento, no teniendo entonces el calor generado tiempo de difundirse en el seno del sustrato. Cada punto de la capa delgada se somete al tratamiento según la invención (es decir, se lleva a una temperatura superior o igual a 300°C) durante un tiempo generalmente inferior o igual a 1 segundo, incluso 0,5 segundos. A la inversa, al no permitir las lámparas infrarrojas utilizadas clásicamente alcanzar esas fuertes potencias por unidad de superficie, el tiempo de tratamiento debe ser más largo para alcanzar las temperaturas deseadas (frecuentemente varios segundos), y entonces el sustrato se lleva necesariamente a temperaturas elevadas por difusión del calor, incluso si la longitud de onda de la radiación se adapta para no ser absorbida más que por la capa delgada y no por el sustrato.

Con el fin de limitar al máximo el número de roturas para los sustratos más grandes (por ejemplo de 6 m de largo y 3 m de ancho), se mantiene preferiblemente durante todo el tratamiento una temperatura inferior o igual a 100°C, en particular 50°C, en cada punto de la cara del sustrato opuesta a la cara sobre la que se deposita la capa delgada.

Otra ventaja de la invención reside en el hecho de que el procedimiento somete a la capa delgada o apilamiento de capas delgadas al equivalente de un temple. Sucede que algunos apilamientos de capas delgadas ven sus propiedades ópticas (coordinadas colorimétricas, transmisión luminosa o energética) modificadas cuando el vidrio es templado. El procedimiento según la invención permite entonces obtener un vidrio no templado (por tanto que no presenta en su seno un perfil de tensiones específico del vidrio templado, lo que lo hace recortable), pero que presenta prácticamente las mismas propiedades ópticas que si se hubiese templado.

El porcentaje de cristalización obtenido por medio del procedimiento según la invención es preferiblemente superior o igual a 20% ó 50%, en particular 70% e incluso 90%. Este porcentaje de cristalización, definido como la masa de material cristalizado respecto a la masa total de material, se puede evaluar por difracción de rayos X utilizando el método de Rietveld. Debido a un mecanismo de cristalización por crecimiento de granos cristalinos a partir de gérmenes o núcleos, el aumento del porcentaje de cristalización está acompañado generalmente por un aumento del tamaño de los granos cristalizados o de las zonas coherentes de difracción medidas por difracción de rayos X.

El sustrato es preferiblemente transparente, de vidrio, en particular silico-sodo-cálcico. También puede ser de material plástico, tal como poli(carbonato) o poli(metacrilato de metilo). Convenientemente presenta al menos una dimensión superior o igual a 1 m, incluso 2 m y hasta 3 m. El espesor del sustrato varía generalmente entre 0,5 mm y 19 mm, siendo el procedimiento según la invención particularmente conveniente para los sustratos más delgados, cuyo espesor es inferior o igual a 4 mm, incluso 2 mm.

La capa delgada es una capa a base de plata. Incluso preferiblemente está constituida por tal metal. El espesor de la capa delgada está comprendido preferiblemente entre 2 y 500 nm.

Estas capas tienen la particularidad de ser globalmente transparentes a la radiación UV-visible (siendo la absorción inferior a 50% en la región espectral del visible). Al ser su espectro de absorción poco diferente al del sustrato (en particular en el caso en que este último es de vidrio) es particularmente difícil calentar específicamente la capa y no el sustrato. Otras capas como el silicio presentan una fuerte absorción en el visible e infrarrojo cercano, lo que facilita su calentamiento selectivo, por ejemplo en el caso de la transformación del silicio amorfo en silicio policristalino.

La capa delgada tratada según la invención puede ser la única capa delgada depositada sobre el sustrato. También puede estar comprendida en un apilamiento de capas delgadas que comprende capas delgadas generalmente elegidas entre óxidos, nitruros o metales. La capa delgada también puede ser en sí misma un apilamiento de capas delgadas. En el caso en que la capa delgada tratada esté comprendida en un apilamiento de capas delgadas, el procedimiento según la invención puede mejorar las propiedades de cristalización de una o de varias capas delgadas del apilamiento.

La capa delgada de plata o a base de plata está preferiblemente comprendida en un apilamiento de capas, en particular con el fin de evitar su oxidación. En el caso de los acristalamientos de control solar o de baja emisividad, la capa delgada a base de plata se deposita generalmente entre dos capas delgadas dieléctricas a base de óxido o de nitruro. También pueden estar dispuestas bajo la capa de plata una capa muy fina destinada a favorecer la humectación y la nucleación de la plata (por ejemplo de óxido de zinc ZnO) y sobre la capa de plata una segunda capa muy fina (de sacrificio, por ejemplo de titanio) destinada a proteger la capa de plata en el caso en que el depósito de la capa subsiguiente se realiza en una atmósfera oxidante o en caso de tratamientos térmicos que conducen a una migración de oxígeno en el seno del apilamiento. Los apilamientos pueden comprender también varias capas de plata, estando generalmente afectada cada una de estas capas por la aplicación del procedimiento según la invención. En el caso en que el apilamiento comprende una capa de óxido de zinc, el tratamiento de la capa de plata está acompañado también generalmente por un aumento del porcentaje de cristalización del óxido de zinc.

La capa delgada antes del tratamiento según la invención se puede obtener por cualquier tipo de procedimiento, en particular procedimientos que generan capas mayoritariamente amorfas o nanocristalizadas, tales como el procedimiento de magnetron, el procedimiento de depósito químico en fase de vapor asistido por plasma (PECVD), el procedimiento de evaporación en vacío, o el procedimiento de sol-gel. Sin embargo es preferiblemente una capa "seca", que no contiene disolvente acuoso u orgánico, en oposición a una capa "húmeda" obtenida por ejemplo por el procedimiento de sol-gel. Incluso preferiblemente se obtiene por pulverización catódica, en particular asistida por campo magnético (procedimiento de magnetron). En el caso de una capa obtenida por el procedimiento de sol-gel, se depositan sobre el sustrato precursores en disolución (sol), debiendo a continuación secarse y recocer la capa obtenida para eliminar cualquier traza de disolvente. En ese caso, la energía aportada entonces por el calentamiento sirve principalmente para eliminar ese disolvente, sin afectar necesariamente a las propiedades de cristalización de la capa, y por consiguiente es más difícil mejorar dichas propiedades en un tiempo suficientemente corto para no calentar también el sustrato.

Para más simplicidad, el calentamiento de la capa se hace preferiblemente en el aire y/o a presión atmosférica. Sin embargo, algunos modos de calentamiento son compatibles con el vacío, y puede ser conveniente proceder al calentamiento de la capa en el seno mismo del recinto de depósito en vacío, por ejemplo antes de un depósito subsiguiente.

Diferentes medios de calentamiento permiten aplicar el procedimiento según la invención, permitiendo la generación de una potencia por unidad de superficie muy elevada. Los parámetros del calentamiento tales como la potencia de los medios de calentamiento o el tiempo de calentamiento se han de ajustar caso por caso por el profesional en función de diversos parámetros tales como la naturaleza del procedimiento de calentamiento, el espesor o la naturaleza de la capa, el tamaño y espesor de los sustratos a tratar, etc.

Cuando la capa delgada es conductora de la electricidad (que es el caso de la plata), el calentamiento de la capa delgada se puede realizar por inducción.

El calentamiento por inducción de piezas metálicas es un procedimiento bien conocido para alcanzar de manera rápida y controlada temperaturas elevadas en el seno de piezas conductoras masivas (refuerzo de aceros, fusión por zonas de silicio ...). Las principales aplicaciones conciernen a los campos agroalimentario (calentamiento de cubas, cocción de productos planos sobre cintas metálicas, cocción-extrusión) y a la fabricación de metales (fusión, recalentamiento previo a la formación, tratamiento térmico másico, tratamiento térmico superficial, tratamiento de los revestimientos, soldadura, soldadura fuerte).

Una corriente alterna que fluye a través de un bobinado (llamado solenoide o espira) genera en el interior de éste un campo magnético oscilante de la misma frecuencia. Si una pieza conductora de electricidad se coloca en el interior de la bobina (o solenoide) se desarrollan en ella corrientes inducidas por el campo magnético y calientan la pieza por efecto Joule.

Las corrientes aparecen en la superficie de la pieza a calentar. Se puede definir una profundidad característica llamada espesor de piel, que da en primera aproximación el espesor de la capa de corriente. El espesor de piel de las corrientes depende de la naturaleza del metal calentado y decrece cuando la frecuencia de la corriente aumenta.

5 En el caso de calentamiento de un sustrato aislante revestido por una capa conductora, es preferible utilizar una polarización de frecuencia elevada con el fin de concentrar la influencia del inductor sobre la parte superficial del material. La frecuencia está comprendida preferiblemente entre 500 kHz y 5 MHz, en particular entre 1 MHz y 3 MHz. Se utiliza preferiblemente un inductor especialmente adaptado al tratamiento de superficies planas.

10 La inducción no se prefiere cuando la capa delgada presenta un espesor inferior a 20 nm, incluso inferior a 10 nm. Para capas particularmente delgadas es necesaria una frecuencia muy alta, y al ser el volumen de la capa muy pequeño la eficacia del tratamiento se ve comprometida.

15 Cuando la capa delgada absorbe al menos una parte de la radiación infrarroja, el calentamiento de la capa delgada se puede realizar por medio de una radiación cuya longitud de onda está comprendida en dicha parte de la radiación infrarroja absorbida por dicha capa. Con el fin de limitar al máximo los aportes de calor al sustrato, la longitud de onda de la radiación elegida no está preferiblemente comprendida en la parte de radiación infrarroja absorbida por el sustrato. Por las razones susodichas, la radiación debe caracterizarse por una elevada potencia por unidad de superficie. Por esta razón, el calentamiento de la capa delgada se realiza preferiblemente por medio de un láser que emite una radiación infrarroja. También se pueden utilizar sistemas de lámparas infrarrojas asociadas a un dispositivo de enfoque que permite alcanzar altas potencias por unidad de superficie.

20 En el caso de una capa a base de plata, es preferible utilizar un láser que emite una radiación cuya longitud de onda está comprendida entre 0,5 y 5 micrómetros. Un láser YAG (granate de aluminio y de itrio  $Y_2Al_3O_7$ ) dopado con neodimio, que emite en modo continuo o pulsado una radiación de aproximadamente 1 micrómetro de longitud de onda, se muestra particularmente bien adecuado, en particular cuando el sustrato no absorbe en ese intervalo de longitudes de onda, que es el caso de los vidrios claros, cuyo contenido en peso de óxido de hierro es de 0,1% o menos.

25 Para mayor simplicidad de implementación, los láseres utilizados en el marco de la invención se pueden adaptar en fibras, lo que significa que la radiación láser se introduce en una fibra óptica y después se libera cerca de la superficie a tratar por un cabezal de enfoque. El láser puede ser también de fibra, en el sentido de que el mismo medio de amplificación es una fibra óptica.

30 Al no poder irradiar los láseres más que una pequeña superficie (normalmente del orden de una fracción de  $mm^2$  a algunos centenares de  $mm^2$ ), es necesario, con el fin de tratar toda la superficie, prever un sistema de desplazamiento del rayo láser en el plano del sustrato o un sistema que forma un rayo láser en línea que irradia simultáneamente toda la anchura del sustrato, y bajo la cual se desplaza este último.

El calentamiento de la capa delgada se puede realizar también por técnicas de proyección térmica, en particular por una técnica de proyección por antorcha de plasma (plasma spray).

35 Un plasma es un gas ionizado, generalmente obtenido sometiendo un gas llamado "plasmágeno" a una excitación tal como un fuerte campo eléctrico continuo o alterno (por ejemplo un arco eléctrico). Bajo la acción de esta excitación, los electrones se arrancan de los átomos del gas y las cargas así creadas migran hacia los electrodos de carga opuesta. Esas cargas excitan a continuación a otros átomos del gas por colisión, creando por efecto de avalancha una descarga homogénea o también un arco. Los plasmas pueden ser "calientes" (el gas está entonces completamente ionizado y la temperatura del plasma es del orden de  $10^6$ °C), o "técnicos" (el gas está casi completamente ionizado y la temperatura del plasma es del orden de  $10^4$ °C, caso por ejemplo de los arcos eléctricos). Los plasmas contienen muchas especies activas, es decir, susceptibles de interactuar con la materia, incluyendo iones, electrones o radicales libres. En el caso de una antorcha de plasma se insufla un gas a través de un arco eléctrico, y el plasma térmico formado se sopla hacia el sustrato a tratar. Se utiliza corrientemente la antorcha de plasma para depositar capas delgadas sobre sustratos diversos añadiendo en el plasma precursores en forma de polvos.

40 En el marco de la invención, la antorcha de plasma se asocia preferiblemente a un sistema de desplazamiento automático situado perpendicularmente a la dirección del recorrido del sustrato revestido y permitiendo el tratamiento del conjunto de la superficie por ida y vuelta sucesiva de la antorcha encima del sustrato.

50 El gas insuflado es preferiblemente nitrógeno, aire o argón, que comprende convenientemente un contenido en volumen de hidrógeno comprendido entre 5 y 50%, en particular entre 15 y 30%.

El calentamiento de la capa delgada se puede realizar también sometiendo dicha capa delgada a la acción de al menos una llama.

55 Ese tratamiento a la llama se realiza preferiblemente sobre un banco de tratamiento a la llama situado perpendicularmente a la dirección del recorrido del sustrato. La longitud del dispositivo de tratamiento a la llama es preferiblemente al menos igual a la anchura del sustrato revestido, lo que permite fácilmente el tratamiento en el

5 recorrido en fila sin necesitar sistema de desplazamiento. El gas utilizado puede ser una mezcla de un gas oxidante, en particular elegido entre aire, oxígeno o sus mezclas, y de un gas combustible, en particular elegido entre gas natural, propano, butano, incluso acetileno o hidrógeno, o sus mezclas. Se prefiere el oxígeno como gas oxidante, en particular en combinación con gas natural (metano) o propano, por una parte porque permite alcanzar

10 temperaturas más elevadas y por tanto acortar el tratamiento y evitar el calentamiento del sustrato, y por otra parte porque permite evitar la creación de óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub>. Para alcanzar las temperaturas deseadas a nivel de la capa delgada, el sustrato revestido se coloca generalmente en el seno de la llama visible, en particular a nivel de la zona más caliente de la llama, extendiéndose entonces alrededor de la zona tratada una parte de la llama visible.

15 El tratamiento a la llama es una técnica utilizada corrientemente para el tratamiento de la superficie de polímeros con el fin de mejorar sus propiedades de humectación y facilitar su revestimiento por pinturas. En el uso que se hace de ello, el principio es someter la superficie a tratar a la acción de radicales creados por la combustión, sin llevar dicha superficie a una temperatura elevada. La solicitud US 2006/128563 describe la utilización de esta técnica para activar superficies de capas de óxido de titanio con el fin de mejorar sus propiedades hidrófilas. Los tratamientos descritos, bastante similares a los practicados sobre los sustratos poliméricos, consisten en hacer desplazarse un

20 sustrato a nivel o ligeramente por debajo (algunos centímetros) de la punta de la llama visible. Este tipo de tratamiento, que pretende crear grupos hidroxilo en la superficie del óxido de titanio, no es sin embargo apropiado para llevar la capa delgada de óxido de titanio a temperaturas superiores a 200°C y aumentar el porcentaje de cristalización del óxido de titanio, porque las temperaturas a nivel de la punta de la llama visible son insuficientes.

El calentamiento de la capa delgada también se puede realizar por medio de una radiación en la región espectral de las microondas (longitudes de onda que van de 1 milímetro a 30 centímetros, o sea, frecuencias que van de 1 a 300 GHz).

25 El calentamiento de la capa delgada también se puede realizar poniendo dicha capa delgada en contacto con un sólido o un líquido caliente. Se puede tratar por ejemplo de un rodillo calentado móvil en rotación, en contacto con el cual llega a desplazarse el sustrato revestido por la capa delgada a calentar. El rodillo puede ser cilíndrico o comprender una multiplicidad de caras, permitiendo así aumentar la superficie de contacto entre el rodillo y el sustrato. El sólido caliente, preferiblemente en forma de rodillo, se hace preferiblemente de un material flexible con el fin de poder ajustarse a eventuales irregularidades de superficie o deformaciones del sustrato. Tiene preferiblemente una elevada conductividad térmica con el fin de obtener una buena transferencia de calor en la superficie del sustrato. El sólido se lleva preferiblemente a temperaturas de al menos 500°C, incluso 600°C y hasta 700°C.

30 Se prefieren los modos de calentamiento por inducción y por tratamiento a la llama cuando no se desea utilizar dispositivo mecánico de desplazamiento por encima del sustrato. En cuanto a los modos de calentamiento por radiación infrarroja pueden utilizarse en el seno del dispositivo de depósito en vacío de la línea magnetrón. Estos últimos son también convenientes cuando no se desea consumir grandes cantidades de gas.

35 Para la capa delgada a base de plata (o constituida por plata), se lleva preferiblemente dicha capa delgada a una temperatura comprendida entre 300 y 600°C, preferiblemente entre 350 y 550°C. Las técnicas preferidas son calentamiento por medio de un láser que emite una radiación infrarroja, por inducción, por antorcha de plasma o por tratamiento a la llama.

40 Se ha observado en el caso de capas a base de plata que un calentamiento durante demasiado tiempo o de intensidad demasiado fuerte, en particular por medio de un láser que emite en el infrarrojo o por inducción, podía no solamente conducir a una elevación de temperatura del sustrato, sino también destruir la continuidad de la capa creando a partir de una capa inicialmente continua una capa discontinua que comprende nódulos de plata aislados, produciendo una imprecisión por observación directa o bajo iluminación fuerte. Este modo de realización no es evidentemente deseable y no está incluido dentro del alcance de la invención.

45 La invención tiene también por objetivo un procedimiento de obtención de un material que comprende un sustrato y al menos una capa delgada, caracterizado porque se deposita dicha al menos una capa delgada sobre dicho sustrato por pulverización catódica asistida por campo magnético, y porque se somete dicha al menos una capa delgada a un tratamiento térmico según la invención.

La invención tiene también por objetivo los materiales susceptibles de obtenerse por el procedimiento según la invención.

50 El procedimiento según la invención permite en efecto obtener materiales que comprenden una capa delgada cuyo porcentaje de cristalización no se podía obtener más que por tratamientos térmicos de temple, de flexión o de recocido, o sea, tratamientos que afectan al conjunto del sustrato durante el depósito. Los materiales obtenidos según la invención se diferencian por tanto de los materiales conocidos de la técnica anterior por una estructura diferente, en particular por el hecho de que no presentan en su espesor un perfil de tensiones característico del de un vidrio templado y/o que no dan lugar a la misma difusión de elementos (alcalinos, oxígeno, etc.) procedentes del sustrato o del exterior.

55

Tal material está constituido por ejemplo por un sustrato de vidrio no templado, revestido por un apilamiento de capas delgadas que comprende al menos una capa de plata de espesor  $e$  (expresado en nm). El apilamiento se caracteriza por una resistencia laminar  $R_c$  (expresada en ohmios) que responde a la fórmula:

$$R_c \times e^2 - 120 < 25 \times e.$$

5 La resistencia por cuadrado de una película delgada conductora depende de su espesor según la ley de Fuchs-Sondheimer que se expresa  $R_c \times e^2 = p \times e + A$ . En esta fórmula,  $p$  indica la resistividad intrínseca del material que forma la capa delgada y  $A$  corresponde a la reflexión especular o difusa de los portadores de cargas a nivel de las interfaces. La invención permite obtener una mejora de la resistividad intrínseca  $p$  tal que  $p$  es inferior o igual a 25, y una mejora de la reflexión de los portadores tal que  $A$  es inferior o igual a 120, preferiblemente 110 e incluso 105.

10 El procedimiento según la invención permite por tanto obtener capas que presentan resistividades muy bajas, que no se habían podido obtener hasta ahora más que por medio de un temple. Al no estar templado el vidrio, no presenta sin embargo en su espesor el perfil de tensiones característico de un vidrio templado (presencia de tensiones de extensión en el núcleo del vidrio, y de compresión a nivel de las dos caras), y por tanto es recortable.

15 El apilamiento es preferiblemente del tipo descrito anteriormente en el presente texto o en las solicitudes WO2007/110552, WO2007/101964, WO2007/101963, WO2007/054656, WO2007/054655, WO2007/042688, WO2007/042687, WO2005/110939, WO2005/051858, WO2005/019126, WO04/043871, WO00/24686, WO00/29347, EP0995724, EP0995725 WO99/45415, EP922681, EP894774, EP877006, EP745569, EP718250.

20 Los sustratos obtenidos según la invención se pueden utilizar en acristalamientos simples, múltiples o estratificados, espejos, revestimientos murales de vidrio. En el caso de un acristalamiento múltiple que comprende al menos dos hojas de vidrio separadas por una lámina de gas, es preferible que la capa delgada esté dispuesta sobre la cara en contacto con dicha lámina de gas.

La invención se ilustra por medio de ejemplos de realizaciones no limitantes que siguen.

#### Ejemplo 1

25 Un sustrato de vidrio silico-sodo-cálcico obtenido por el procedimiento de flotación, recortado después de manera que su tamaño sea de 3 m de ancho por 6 m de largo, se reviste de manera conocida mediante el procedimiento magnetrón por un apilamiento de capas delgadas que comprende una capa de plata, impartiendo dicha capa de plata propiedades de baja emisividad al vidrio.

Este apilamiento comprende en secuencia ordenada (desde el sustrato hasta la superficie exterior) las capas de óxidos, metálicas o de nitruros siguientes, estando los espesores geométricos indicados entre paréntesis:

30 Vidrio /  $\text{SnO}_2$  (20 nm) /  $\text{ZnO}$  (15 nm) /  $\text{Ag}$  (8,5 nm) /  $\text{Ni-Cr}$  /  $\text{ZnO}$  (15 nm) /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (25 nm).

Entre la salida de la línea magnetrón y el dispositivo de almacenamiento se inserta un dispositivo que comprende:

- un láser YAG (granate de aluminio e itrio  $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_7$ ) dopado con neodimio, que emite en modo continuo o pulsado una radiación de 1,09 micrómetros de longitud de onda enfocada sobre la capa de plata, siendo la anchura del foco aproximadamente 0,3 a 0,5 mm, y
- 35 - un sistema de desplazamiento rápido del láser (del orden de 3 a 5 metros/segundo) en una dirección perpendicular a la dirección del recorrido del sustrato.

La temperatura del sustrato de vidrio durante el tratamiento no excede de 50°C, medida por pirometría a nivel de la cara del sustrato opuesta a la cara que lleva el revestimiento de capas delgadas.

La tabla 1 a continuación indica la variación, tras el tratamiento, de las propiedades siguientes:

- 40 - la transmisión luminosa bajo el iluminante D65, calculada a partir de un espectro experimental, tomando como referencia el iluminante estándar D65 y el observador de referencia "CIE 1964", para un doble acristalamiento cuyas hojas de vidrio tienen un espesor de 4 mm y la lámina de gas (mezcla de 90% de argón y de 10% de aire) presenta un espesor de 16 mm, transmisión indicada "TL" y expresada en porcentajes,
- la resistencia laminar, indicada  $R_c$  y expresada en ohmios,
- 45 - la emisividad normal a la temperatura de 283 K, calculada según la norma EN 12898 a partir de un espectro de reflexión en el intervalo espectral de 5 – 50 micrómetros, indicada  $\epsilon_n$ , y expresada en porcentajes.

50 Estas dos últimas propiedades (resistencia laminar y emisividad), que ilustran las prestaciones de conductividad eléctrica y de baja emisividad de la capa, reflejan el porcentaje de cristalización y el tamaño de los cristales de la capa de plata porque capas de plata mejor cristalizadas presentan a la vez una conductividad eléctrica más elevada y mejores propiedades de emisividad.

**Tabla 1**

TL (%)		R <sub>c</sub> (Ω)		ε <sub>n</sub> (%)	
antes	después	antes	después	antes	después
77,0	78,3	5,0	4,5	5,5	5,0

5 Las variaciones debidas al tratamiento en términos de resistencia laminar y de emisividad normal son del orden de 10%. Estos resultados muestran que el tratamiento del apilamiento (y en particular el tratamiento de la capa de plata) por medio del láser de infrarrojo ha tenido como consecuencia una mejora de la cristalización de la capa de plata, caracterizada en particular por un mayor porcentaje de cristalización y un tamaño de cristales más grande. Además se puede observar un aumento significativo de la transmisión luminosa del acristalamiento obtenido.

Ejemplo 2

10 En este ejemplo se utiliza un sustrato revestido idéntico al del ejemplo 1, por tanto revestido por un apilamiento que comprende una capa de plata.

El procedimiento de calentamiento es de inducción, realizada por medio de un inductor cuya geometría está específicamente adaptada al tratamiento de superficies planas. La frecuencia es de 2 MHz, pudiendo variar la potencia en alrededor de algunos kW.

15 La temperatura del sustrato de vidrio durante el tratamiento, el cual no dura más que algunos segundos, no excede de 150°C.

La tabla 2 a continuación indica la variación de las propiedades descritas en el caso del ejemplo 2.

**Tabla 2**

TL (%)		R <sub>c</sub> (Ω)		ε <sub>n</sub> (%)	
antes	después	antes	después	antes	después
76,9	77,5	5,0	4,6	5,5	5,1

20 Las variaciones de resistencia laminar y de emisividad, bastante comparables con las inducidas por el tratamiento con láser de infrarrojo muestran también un aumento del porcentaje de cristalización de la capa de plata.

Ejemplo 3

Un sustrato idéntico al tratado según los ejemplos 1 y 2 se somete en el marco de este ejemplo a un calentamiento realizado por medio de una antorcha de plasma. El gas plasmágeno es una mezcla de argón o de nitrógeno con hidrógeno en una relación 4:1.

25 La antorcha de plasma, de potencia 25 a 40 kW, se monta sobre un dispositivo de desplazamiento rápido (del orden de 1 a 4 metros/segundo) en una dirección perpendicular a la dirección del recorrido del sustrato. La anchura de la zona afectada por la antorcha de plasma es aproximadamente 3 a 10 mm.

La temperatura del sustrato de vidrio durante el tratamiento no excede de 90°C.

30 La tabla 3 a continuación presenta las variaciones debidas al calentamiento en términos de transmisión luminosa, de resistencia laminar y de emisividad normal.

**Tabla 3**

TL (%)		R <sub>c</sub> (Ω)		ε <sub>n</sub> (%)	
antes	después	antes	después	antes	después
77,0	78,5	5,0	4,4	5,5	4,9

La tabla 4 a continuación detalla las mismas propiedades, pero para un apilamiento en el que la capa de plata tiene un espesor de 15 nm.

**Tabla 4**

TL (%)		R <sub>c</sub> (Ω)		ε <sub>n</sub> (%)	
antes	después	antes	después	antes	después
71,0	72,0	2,2	2,0	2,4	2,2

- 5 Como en el caso de los ejemplos 2 y 3, el calentamiento induce una mejora de las propiedades, signo de una mejor cristalización de la capa de plata.

Ejemplo 4

- 10 El mismo sustrato revestido que el tratado en los ejemplos 1, 2 y 3 se somete, en el marco de este ejemplo, a un calentamiento por medio de llamas. El combustible es propano, siendo el aire el comburente. El oxígeno permite también obtener buenos resultados.

El sustrato revestido, tras el depósito dentro del recinto de depósito magnetrón, se desplaza a una velocidad constante bajo un banco de tratamiento a la llama fijo cuya anchura es superior o igual a la anchura del sustrato, desplazándose este último a una velocidad comprendida entre 2 y 10 metros/minuto bajo el banco. La capa a tratar se coloca a nivel de la zona más caliente de la llama.

- 15 Sin embargo la temperatura del sustrato de vidrio durante el tratamiento no excede de 100°C.

La tabla 5 a continuación muestra también una evolución favorable de la cristalización de la capa de plata.

**Tabla 5**

TL (%)		R <sub>c</sub> (Ω)		ε <sub>n</sub> (%)	
antes	después	antes	después	antes	después
77,0	78,2	5,1	4,5	5,6	5,0

Ejemplo 5 (comparativo)

- 20 Un sustrato revestido de un apilamiento que comprende una capa de plata ya descrito en los ejemplos 1, 2, 3 y 4, pero en el que el espesor de la capa de plata es de 9 nm, se desplaza tras el depósito bajo una serie de lámparas que emiten una radiación infrarroja y que calientan sin discernimiento la capa como el sustrato.

La potencia de la lámpara era aproximadamente 150 kW/m<sup>2</sup> y la longitud de onda de la radiación emitida estaba comprendida entre 1 y 3 micrómetros.

- 25 La tabla 6 a continuación muestra que el calentamiento por medio de las lámparas mejora notablemente la cristalización de las capas de plata.

Sin embargo, la temperatura del sustrato a nivel de la cara opuesta a la cara que lleva el apilamiento de capas ha excedido de 300°C durante el tratamiento, generando una rotura de la mayoría de las hojas de vidrio tratadas.

**Tabla 6**

TL (%)		R <sub>c</sub> (Ω)		ε <sub>n</sub> (%)	
antes	después	antes	después	antes	después
77,2	78,5	4,6	3,8	5,1	4,3

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de tratamiento de al menos una capa delgada continua a base de plata depositada sobre una primera cara de un sustrato, en el que se lleva cada punto de dicha al menos una capa delgada a una temperatura de al menos 300°C manteniendo una temperatura inferior o igual a 150°C en cualquier punto de la cara de dicho sustrato opuesta a dicha primera cara, con el fin de aumentar el porcentaje de cristalización de dicha capa delgada conservándola continua y sin etapa de fusión de dicha capa delgada.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, tal que el sustrato es de vidrio, en particular silico-sodo-cálcico.
- 10 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que se mantiene una temperatura inferior o igual a 100°C, en particular 50°C, en cualquier punto de la cara del sustrato opuesta a la cara sobre la que se deposita la capa delgada.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que cada punto de la capa delgada se lleva a una temperatura superior o igual a 300°C durante un tiempo inferior o igual a 1 segundo, incluso 0,5 segundos.
- 15 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que el sustrato presenta al menos una dimensión superior o igual a 1 m, incluso 2 m.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que la capa delgada antes del tratamiento no contiene disolvente acuoso u orgánico, se obtiene en particular por pulverización catódica.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que la capa delgada es conductora de la electricidad y el calentamiento de la capa delgada se realiza por inducción.
- 20 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, tal que la capa delgada absorbe al menos una parte de la radiación infrarroja, y el calentamiento de la capa delgada se realiza por medio de una radiación cuya longitud de onda está comprendida en dicha parte de la radiación infrarroja absorbida por dicha capa.
9. Procedimiento según la reivindicación precedente, tal que el calentamiento de la capa delgada se realiza por medio de un láser que emite una radiación infrarroja.
- 25 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se utiliza un láser que emite una radiación cuya longitud de onda está comprendida entre 0,5 y 5 micrómetros.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, que utiliza un sistema que forma un rayo láser en línea que irradia simultáneamente toda la anchura del sustrato, y bajo la cual se desplaza este último.
- 30 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, tal que el calentamiento de la capa delgada se realiza por técnicas de proyección térmica, en particular por una técnica de proyección por antorcha de plasma.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, tal que el calentamiento de la capa delgada se realiza sometiendo dicha capa delgada a la acción de al menos una llama.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, tal que se lleva dicha capa delgada a base de plata a una temperatura comprendida entre 300 y 600°C, preferiblemente entre 350 y 550°C.
- 35 15. Procedimiento de obtención de un material que comprende un sustrato y al menos una capa delgada a base de plata, en el que se deposita dicha al menos una capa delgada sobre dicho sustrato por pulverización catódica asistida por campo magnético, y se somete dicha al menos una capa delgada al procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.