

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 270**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/00** (2006.01)

**C03C 17/245** (2006.01)

**C23C 14/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2010 E 10776775 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2483214**

54 Título: **Procedimiento de deposición de capa fina y producto que incluye una capa fina**

30 Prioridad:

**01.10.2009 FR 0956866**

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

**27.02.2015**

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)  
18, avenue d'Alsace  
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**KHARCHENKO, ANDRIY;  
DURANDEAU, ANNE y  
NADAUD, NICOLAS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 530 270 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 deposición de capa fina y producto que incluye una capa fina

La invención se refiere al ámbito de las capas finas inorgánicas, en particular, depositadas sobre sustratos.

Las capas finas depositadas sobre sustratos son a menudo a base de metales, de óxidos o también de nitruros.

5 Un procedimiento generalmente empleado a escala industrial para la deposición de capas finas, en particular, sobre sustrato de vidrio, es el procedimiento de pulverización catódica, en particular, asistido por campo magnético, denominado en este caso procedimiento "magnetron". En este procedimiento, se crea un plasma bajo un vacío promovido por la cercanía de un blanco que incluye los elementos químicos a depositar. Las especies activas del plasma, al bombardear el blanco, arrancan dichos elementos, que se depositan sobre el sustrato formando la capa fina deseada. Este procedimiento se denomina "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 ventaja principal de este procedimiento reside en la posibilidad de depositar sobre una misma línea un apilamiento muy complejo de capas haciendo sucesivamente desplazar el sustrato bajo distintos blancos, esto generalmente en un sólo y sobre mismo dispositivo.

15 Se conoce por ejemplo la técnica de depositar capas de óxido de titanio con la ayuda de un blanco de titanio metálico en un plasma que contiene oxígeno.

El oxígeno contenido en el plasma presenta no obstante el inconveniente de oxidar superficialmente el blanco metálico, aunque la velocidad de deposición por pulverización catódica se encuentra muy reducida. De una manera general, se observó que la velocidad de deposición de capas de óxido por pulverización catódica era bastante más baja que la velocidad de deposición de metales o incluso de nitruros o de carburos.

20 La solicitud FR 2.412.508 describe la deposición por vaporización bajo vacío de una capa de titanio, seguida de una oxidación efectuada calentando el sustrato a una temperatura de al menos 550°C. La solicitud US2007/0196695 describe la deposición por pulverización catódica de una capa metálica, en particular, de titanio, seguida por la oxidación de esta última a una temperatura de al menos 400°C.

25 Un objetivo de la invención es obtener por pulverización catódica capas de óxido metálico con elevadas velocidades de deposición.

A tal efecto, la invención tiene por objeto un procedimiento de obtención de un sustrato revestido sobre al menos una parte de su superficie de al menos una capa de óxido de un metal M cuyo espesor físico es inferior o igual a 30 nm, no estando dicha capa de óxido comprendida en un apilamiento de capas que incluye al menos una capa de plata, incluyendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

30 - se deposita por pulverización catódica al menos una capa intermedia de un material elegido entre el metal M, un nitruro del metal M, un carburo del metal M o un óxido subestequiométrico de oxígeno del metal M, no estando dicha capa intermedia depositada por encima o por debajo de una capa a base de óxido de titanio, siendo el espesor físico de dicha capa intermedia inferior o igual a 30 nm,

35 - se oxida al menos una parte de la superficie de dicha capa intermedia con la ayuda de un tratamiento térmico, durante el cual dicha capa intermedia está en contacto directo con una atmósfera oxidante, en particular, con el aire, no superando la temperatura de dicho sustrato durante dicho tratamiento térmico los 150°C.

40 Según la invención, el óxido se obtiene, por lo tanto, en dos etapas: en primer lugar una etapa de deposición del metal, el nitruro o el carburo correspondiente, seguida de una etapa de oxidación con la ayuda de un tratamiento térmico. Contra todo pronóstico, el recalentamiento localizado de la capa intermedia, mientras que está en contacto con una atmósfera oxidante, en particular con el aire, se reveló capaz de oxidar capas finas de espesor relativamente importante. Generalmente, se oxida al menos 80% del espesor de la capa intermedia, o incluso la totalidad de la capa en algunos casos.

45 La atmósfera oxidante es preferentemente aire, en particular, a la presión atmosférica. Si fuera necesario, el contenido en oxígeno de la atmósfera se puede aumentar con el fin de favorecer aún más la oxidación de la capa intermedia.

50 El tratamiento térmico tiene por otro lado la particularidad, contrariamente a los tratamientos de recocido o de temple, de no calentar el vidrio de manera significativa. No es así necesario proceder a un enfriamiento lento y controlado del sustrato antes del recorte o el almacenamiento del vidrio. Este procedimiento hace también posible la integración de un dispositivo de calentamiento en las líneas de producción continua existentes, más concretamente en el espacio situado entre la salida del recinto de deposición bajo vacío de la línea magnetron y el dispositivo de almacenamiento del vidrio por apilamiento. Es también posible en algunos casos realizar el tratamiento según la invención en el mismo seno del recinto de deposición bajo vacío.

El sustrato es preferentemente una hoja de vidrio, de vitrocerámica, o de una materia orgánica polimérica. Es

preferentemente transparente, incoloro (se trata entonces de un vidrio claro o extraclaro) o coloreado, por ejemplo en azul, verde, gris o bronce. El vidrio es preferentemente de tipo silicosodocálcico, pero puede también ser en vidrio de tipo borosilicato o de aluminoborosilicato. Las materias orgánicas poliméricas preferidas son el policarbonato o el polimetacrilato de metilo o también el polietilentereftalato (PETF). El sustrato presenta ventajosamente al menos una dimensión superior o igual a 1 m, o incluso 2 m y lo mismo 3 m. El espesor del sustrato varía generalmente entre 0,5 mm y 19 mm, preferentemente entre 0,7 y 9 mm, en particular, entre 2 y 8 mm, o incluso entre 4 y 6 mm. El sustrato puede ser plano o bombeado, o incluso flexible.

El sustrato de vidrio es preferentemente del tipo flotado, es decir, susceptible de ser obtenido por un procedimiento que consiste en verter el vidrio fundido sobre un baño de estaño en fusión (baño "float"). En ese caso, la capa que se debe tratar puede ser depositada tanto sobre la cara "estaño" como sobre la cara "atmósfera" del sustrato. Se entiende por caras "atmósfera" y "estaño", las caras del sustrato que hayan estado respectivamente en contacto con la atmósfera que reina en el baño float y en contacto con el estaño fundido. La cara estaño contiene una baja cantidad superficial de estaño que difunde en la estructura del vidrio. El sustrato de vidrio puede también ser obtenido por laminado entre dos rodillos, técnica que permite en particular imprimir motivos en la superficie del vidrio.

El metal M se elige preferentemente entre el titanio, el estaño, el circonio, el cinc, el tungsteno, el tantalio, el niobio, el molibdeno, el cromo, el níquel, el silicio o el aluminio. Estos metales, o cuando proceda sus nitruros o carburos, presentan una absorción importante en el ámbito del infrarrojo cercano, aunque las capas constituidas de tales metales son capaces de recalentarse muy rápidamente en caso de tratamiento por radiación láser o con la ayuda de una llama, técnicas que se describirán con más detalle en el texto a continuación. El metal M puede también ser una aleación, en particular, una aleación binaria de metales anteriormente citados, por ejemplo una aleación de estaño y de cinc o una aleación de níquel y de cromo.

Según un modo de realización preferido, la capa intermedia es de titanio, siendo la capa de óxido obtenida después del tratamiento térmico entonces una capa de óxido de titanio fotocatalítica. Este procedimiento es especialmente interesante, ya que hasta ahora las capas fotocatalíticas de óxido de titanio se obtienen por una etapa de deposición de óxido de titanio por pulverización catódica, por lo tanto, a unas velocidades de deposición especialmente lentas, seguida de una etapa de tratamiento térmico destinada a cristalizar el óxido de titanio para volverlo fotocatalítico. En el caso del procedimiento según la invención, se deposita una capa de titanio metálica, con muy elevadas velocidades de deposición, y el tratamiento térmico permite en una única etapa oxidar el titanio en óxido de titanio y en obtener una capa fotocatalítica, por lo tanto, cristalizada al menos en parte. La capa de óxido de titanio está preferentemente al menos parcialmente cristalizada bajo la forma de anatasa, pudiendo, de forma opcional, la fase de rutilo, estar también presente. Tales capas fotocatalíticas pueden también ser obtenidas por oxidación de una capa de nitruro de titanio, de carburo de titanio o de óxido subestequiométrico en oxígeno del titanio. Este último se anotará como  $\text{TiO}_x$ . El valor de x es preferentemente inferior o igual a 1,8, de modo que la absorción de la capa intermedia por la radiación láser sea suficiente.

El óxido de circonio puede por ejemplo ser obtenido por oxidación de una capa intermedia de circonio metálico o de nitruro de circonio. El óxido de cinc puede, en particular, ser obtenido por oxidación de una capa intermedia de cinc metálico.

El metal M puede ser puro o dopado por otros átomos. Como ejemplo, es posible dopar el titanio por metales de transición (por ejemplo W, Mo, V, Nb), iones lantánidos o metales nobles (tales como por ejemplo platino, paladio), o también por átomos de nitrógeno o de carbono. Una vez el titanio oxidado en óxido de titanio, estas distintas formas de dopaje permiten bien sea aumentar la actividad fotocatalítica del material, o bien desviar la longitud de la banda prohibida del óxido de titanio hacia longitudes de onda próximas al ámbito del espectro visible o comprendidas en este ámbito. Del mismo modo, el silicio se puede dopar con aluminio, ya que se añade frecuentemente el aluminio a los blancos de silicio con el fin de que los vuelvan más conductores y en consecuencia de facilitar la deposición por pulverización catódica.

El espesor físico del o de cada capa de óxido del metal M es preferentemente inferior o igual a 20 nm, en particular, 15 nm, o incluso 10 nm. Para ello el espesor físico de la capa intermedia es preferentemente inferior o igual a 20 nm, o incluso 15 nm o lo mismo 10 nm. El espesor de la capa intermedia es no obstante preferentemente superior o igual a 2 nm, o incluso 3 ó 4 nm. Para espesores muy bajos en efecto, la absorción de la radiación infrarroja se vuelve demasiado baja para que un calentamiento suficientemente intenso y rápido se pueda producir en la capa.

La capa intermedia se puede tratar sobre toda su superficie, de modo que después del inicio del procedimiento se revista toda la superficie del sustrato de una capa de óxido.

De manera alternativa, una parte solamente de la superficie de la capa intermedia se puede tratar térmicamente, en particular, con el fin de realizar motivos, con finalidad estética o funcional. Tal como se aclara con más detalle de aquí en adelante del texto, la utilización de un láser específico asociado a un sistema de desplazamiento en el plano del sustrato se adapta especialmente a este modo de realización.

La invención tiene, por lo tanto, también como objeto un sustrato revestido sobre una parte de su superficie de una

capa de óxido de un metal M cuyo espesor físico es inferior o igual a 30 nm, y sobre la otra parte de su superficie de una capa de un material elegido entre dicho metal M, un nitruro de dicho metal M o un carburo de dicho metal M. No se incluye la capa de óxido en un apilamiento de capas que comprenden al menos una capa de plata. Las zonas oxidadas pueden representar por ejemplo entre 0,1 y 99,9% de la superficie del sustrato, o entre 10 y un 90% de la superficie del sustrato. Las zonas oxidadas y no oxidadas se sitúan por supuesto sobre la misma cara del sustrato. Las zonas oxidadas pueden formar cualquier tipo de dibujos o de motivos elegidos bien sea por razones estéticas (dibujo, logotipo...), o bien por razones funcionales.

Las capas metálicas o de nitruro son absorbentes o reflectantes en el ámbito del espectro visible, mientras que las capas de óxido son transparentes. El tratamiento de oxidación, cuando sólo se refiere a algunas zonas, permite, por lo tanto, crear zonas transparentes y zonas absorbentes, según un dibujo predefinido. Por ejemplo, capas espejos de cromo o de aleación de níquel y de cromo se pueden tratar localmente de tal manera para crear motivos transparentes.

Del mismo modo, las capas metálicas son conductoras de la electricidad, mientras que las capas de óxido son aislantes. El tratamiento según la invención puede, por lo tanto, permitir crear zonas conductoras, por lo tanto electrodos, según un esquema predefinido, por ejemplo con forma de bandas o también de rejillas. Se pueden así crear circuitos impresos transparentes, por ejemplo oxidando localmente capas conductoras de aluminio o capas semiconductoras de silicio.

Preferentemente, la temperatura del sustrato durante el tratamiento térmico no supera 100°C, en particular, 50°C. Se trata, en particular, de la temperatura a nivel de la cara opuesta a la cara sobre la cual se deposita la capa intermedia. Esta temperatura puede ser medida por ejemplo por pirometría.

Para ello, el tratamiento térmico de oxidación se realiza por una técnica susceptible de calentar la capa intermedia muy rápidamente, de modo que el sustrato no se recaliente de manera sustancial.

En particular, el tratamiento térmico se realiza preferentemente con la ayuda de al menos una radiación láser o con la ayuda de al menos una llama (tratamiento denominado de llama).

Estas técnicas tienen la ventaja de presentar un coeficiente de intercambio térmico muy elevado, típicamente superiores a 400 W (m<sup>2</sup>.s). La potencia por unidad de superficie de la radiación láser a nivel de la capa intermedia es incluso preferentemente superior o igual a 20 ó 30 kW/cm<sup>2</sup>. Esta muy alta densidad de energía permite alcanzar al nivel de la capa intermedia la temperatura deseada extremadamente rápido (en general en un tiempo inferior o igual a 1 segundo) y por lo tanto limitar la duración del tratamiento, no teniendo el calor generado entonces tiempo de difundir en el seno del sustrato.

Así, cada punto tratado de la capa intermedia se somete preferentemente al tratamiento de oxidación para una duración generalmente inferior o igual a 1 segundo, o incluso 0,5 segundo. Al contrario, las lámparas de infrarrojo clásicamente utilizadas para tratamientos de recocido no permiten alcanzar estas fuertes potencias por unidad de superficie: el tiempo de tratamiento debe ser más largo para alcanzar las temperaturas deseadas (a menudo varios segundos), y se lleva entonces necesariamente el sustrato a temperaturas elevadas por difusión del calor, este mismo si la longitud de ondas de la radiación se adapta para no ser absorbida más que por la capa fina y no por el sustrato.

Gracias al muy alto coeficiente de intercambio térmico asociado al procedimiento según la invención, incluso la parte del vidrio situada a 0,5 mm de la capa intermedia no sufre generalmente temperaturas superiores a 100°C.

El procedimiento es generalmente continuo: se crea un movimiento relativo entre el sustrato revestido de la capa intermedia y los medios de calentamiento (por ejemplo rayo láser o dispositivo de llama) de manera para tratar la superficie deseada, en general la totalidad de la superficie.

La radiación láser posee preferentemente una longitud de onda comprendida entre 500 y 2000 de nm, en particular, entre 530 y 1200 nm. Es en efecto en esta gama de longitudes de onda que la absorción de los metales, nitruros o carburos es máxima. Así la radiación es absorbida específicamente por la capa intermedia y poco por el sustrato subyacente, lo que permite calentar rápidamente la capa intermedia sin calentar el sustrato.

Preferentemente, la absorción de la capa intermedia a la longitud de onda de la radiación láser es superior o igual al 20%, en particular, 30%. Como ejemplo, la absorción por una capa de 10 nm de titanio o de circonio alcanza 40% para una longitud de onda de 808 nm. Al contrario, el vidrio, sobretudo el vidrio claro o extraclair, absorbe muy poco en esta gama de longitudes de onda aunque la radiación no contribuye a calentar que la capa. La absorción se define como siendo igual al valor de 100% al cual se sustraen la transmisión y la reflexión de la capa.

Se utilizan preferentemente diodos láser, que emiten por ejemplo a una longitud de onda aproximadamente de 808 nm, 880 nm, 940 nm, o también 980 nm o 1032 nm. En forma de sistemas de diodos, de muy altas potencias se pueden obtener, permitiendo alcanzar potencias por unidad de superficie en la capa que se debe tratar superior a 20kW/cm<sup>2</sup>, o incluso a 30kW/cm<sup>2</sup>.

Para una simplicidad de mayor aplicación, los láseres empleados en el marco de la invención pueden ser fibras, lo que significa que la radiación láser se inyecta en una fibra óptica luego se libera cerca de la superficie que se debe tratar por un cabezal de focalización. El láser puede también ser de fibra, en el sentido en que el propio medio de amplificación es una fibra óptica.

5 El haz láser puede ser un haz de láser puntual, en cuyo caso es necesario prever un sistema de desplazamiento del haz láser en el plano del sustrato. Este modo de realización se prefiere especialmente cuando se trata de no tratar térmicamente más que una parte de la superficie de la capa intermedia con el fin de realizar motivos con finalidad estética o funcional. El haz láser puntual se puede desplazar en un plano XY y crear toda clase de motivos o de dibujos que transforman zonas absorbentes y/o reflectantes y/o electroconductoras en zonas transparentes y/o  
10 aislantes eléctricamente.

La radiación láser es preferentemente resultante de al menos un haz láser que forma una línea (denominada "línea láser" de aquí en adelante en el texto) que irradia simultáneamente toda o parte de la anchura del sustrato. Este modo se prefiere en el caso en que se quiere tratar toda la superficie del sustrato, ya que evita la utilización de sistemas de desplazamiento costosos, generalmente incómodos, y de mantenimiento delicado. El haz láser en línea se puede, en particular, obtener con la ayuda de sistemas de diodos láser de alta potencia asociados a una óptica de focalización. El espesor de la línea está comprendido preferentemente entre 0,01 y 1 mm. La longitud de la línea está comprendida típicamente entre 5 mm y el 1m. El perfil de la línea puede, en particular, ser una curva de Gauss o una ranura.

La línea láser que irradia simultáneamente toda o parte de la anchura del sustrato se puede componer de una única línea (que irradia entonces toda la anchura del sustrato), o de varias líneas, eventualmente divididas. Cuando se utilizan varias líneas, es preferible que estén dispuestas de modo que toda la superficie del apilamiento esté tratada. La o cada línea está preferentemente dispuesta perpendicularmente a la dirección de desplazamiento del sustrato, o dispuesta de manera oblicua. Las distintas líneas pueden tratar el sustrato simultáneamente, o de manera retrasada en el tiempo. Lo importante es que toda la superficie que se debe tratarse lo sea.

25 Con el fin de tratar toda la superficie de la capa, se emplea preferentemente un desplazamiento relativo entre, por una parte, el sustrato revestido de la capa y la o cada línea láser. El sustrato se puede así poner en movimiento, en particular, se desplaza en translación respecto a la línea láser fija, generalmente por debajo, pero eventualmente por encima de la línea láser. Este modo de realización es especialmente apreciable para un tratamiento en continuo. De forma alternativa, el sustrato se puede fijar y el láser puede ser móvil. Preferentemente, la diferencia entre las velocidades respectivas del sustrato y del láser es superior o igual a 1 metro por minutos, o incluso 4 y mismo 6, 8,  
30 10 ó 15 metros por minuto, esto con el fin de asegurar una gran velocidad de tratamiento.

Cuando el sustrato está en desplazamiento, en particular, en translación, puede ponerse en movimiento con la ayuda de cualquier medio de transporte mecánico, por ejemplo con la ayuda de bandas, rodillos, platos en translación. El sistema de transporte permite controlar y regular la velocidad del desplazamiento. Si el sustrato es en materia orgánica polimérica flexible, el desplazamiento se puede realizar con la ayuda de un sistema de avance de películas en forma de una sucesión de rodillos.

El láser se puede también poner en movimiento de manera para ajustar su distancia al sustrato, lo que puede ser útil en particular cuando el sustrato está curvado, pero no solamente. En efecto, es preferible que el haz láser esté focalizado sobre el recubrimiento que se debe tratar de modo que este último esté situado a una distancia inferior o igual a 1 mm del plano focal. Si el sistema de desplazamiento del sustrato o del láser no es suficientemente preciso en cuanto a la distancia entre el sustrato y el plano focal, conviene preferentemente poder ajustar la distancia entre el láser y el sustrato. Este ajuste puede ser automático, en particular, regulado gracias a una medida de la distancia  
40 aguas arriba del tratamiento.

Cuando la línea láser está en desplazamiento, es necesario prever un sistema de desplazamiento del láser, situado por encima o por debajo del sustrato. La duración del tratamiento se regula por la velocidad de desplazamiento de la línea láser.

Todas las posiciones relativas del sustrato y del láser son posibles por supuesto, puesto que la superficie del sustrato se puede irradiar convenientemente. El sustrato estará más generalmente dispuesto de manera horizontal, pero puede también estar dispuesto verticalmente, o según cualquier inclinación posible. Cuando el sustrato está dispuesto horizontalmente, el láser está generalmente dispuesto de manera para irradiar la cara superior del sustrato. El láser puede también irradiar la cara inferior del sustrato. En este caso, es necesario que el sistema de apoyo del sustrato, eventualmente el sistema de transporte del sustrato cuando este último está en movimiento, deja pasar la radiación en la zona que se debe irradiar. Es el caso por ejemplo cuando se utilizan rodillos de transporte: estando los rodillos disjuntos, es posible disponer el láser en una zona situada entre dos rodillos sucesivos.  
50  
55

Cuando las dos caras del sustrato se deben tratar, es posible emplear varios láseres situados por una y otra parte el sustrato, que este último esté en posición horizontal, vertical, o según cualquier inclinación.

El láser, en particular, en línea, se puede integrar en una línea de deposición de capas, por ejemplo una línea de

deposición por pulverización catódica asistida por campo magnético (procedimiento magnetrón). La línea comprende en general dispositivos de manutención de los sustratos, una instalación de deposición, dispositivos de control óptico, dispositivos de apilamiento. Los sustratos se desplazan, por ejemplo sobre rodillos transportadores, sucesivamente delante de cada dispositivo o cada instalación.

- 5 El láser se sitúa preferentemente exactamente después de la instalación de deposición de la capa, por ejemplo a la salida de la instalación de deposición. El sustrato revestido se puede así tratar en línea después de la deposición de la capa, a la salida de la instalación de deposición y antes de los dispositivos de control óptico, o después de los dispositivos de control óptico y antes de los dispositivos de apilamiento de los sustratos.

- 10 El láser se puede también integrar a la instalación de deposición. Por ejemplo, el láser se puede introducir en una de las cámaras de una instalación de deposición por pulverización catódica. El láser puede también estar dispuesto fuera de la instalación de deposición, pero de manera para tratar un sustrato situado en el interior de dicha instalación. Basta con prever a tal efecto una ventanilla transparente a la longitud de ondas de la radiación utilizada, a través de la cual el rayo láser vendría a tratar la capa. Es así posible tratar una capa antes de la deposición subsiguiente de otra capa en la misma instalación. Con el fin de no impedir la oxidación de la capa intermedia, es posible tratar el apilamiento en una cámara especial, en la cual se controla la atmósfera oxidante.

- 15 Que el láser este fuera de o esté integrado en la instalación de deposición, estos procedimientos "en línea" son preferibles que un procedimiento en recuperación en el cual sería necesario apilar los sustratos de vidrio entre la etapa de deposición y el tratamiento térmico.

- 20 Los procedimientos en recuperación pueden no obstante tener un interés en el caso en que el empleo del tratamiento térmico según la invención se haga en un lugar diferente del que dónde se realiza la deposición, por ejemplo en un lugar en que se realiza la transformación del vidrio. El dispositivo de radiación puede, por lo tanto, integrarse a otras líneas diferentes que la línea de deposición de capas. Puede ser integrado por ejemplo a una línea de fabricación de acristalamientos múltiples (en particular, dobles o triples acristalamientos), o a una línea de fabricación de acristalamientos laminados. En estos distintos casos, el tratamiento térmico según la invención se realiza preferentemente antes de la realización del acristalamiento múltiple o laminado.

- 25 El láser puede ser sustituido por cualquier dispositivo que emite una radiación infrarroja y focalizada sobre el sustrato, por ejemplo con la ayuda de espejos o de lentes, para obtener una densidad de flujo de potencia suficiente.

- 30 El tratamiento de llama se realiza preferentemente por al menos un dispositivo de llama situado perpendicularmente en el sentido de desplazamiento del sustrato, o según cualquier dirección más o menos oblicua. Se pueden asociar varios dispositivos elementales para formar un único dispositivo. La longitud total del dispositivo de llama es preferentemente al menos igual a la anchura del sustrato revestido, lo que permite fácilmente el tratamiento durante el desplazamiento sin requerir sistema de desplazamiento.

- 35 Se utiliza en general al menos un quemador. El o cada quemador puede ser de combustión externa, en el sentido en que la mezcla entre el combustible y el comburente se realiza en la boquilla del quemador o en la prolongación de este último. En este caso, el sustrato se somete a la acción de una llama. El quemador puede también ser de combustión interna, en el sentido en que el combustible y el comburente se mezclan en el interior del quemador: el sustrato se somete entonces a la acción de gases calientes. Todos los casos intermedios son posibles por supuesto, en el sentido en que una parte solamente de la combustión puede producir en el interior del quemador, y la otra parte en el exterior. Algunos quemadores, en particular los quemadores de corriente de aire caliente, es decir, que utilizan el aire como comburente, poseen cámaras de premezclado en las cuales tiene lugar toda o parte de la combustión. En este caso, se puede someter el sustrato a la acción de una llama y/o de gases calientes. Los quemadores de oxi-combustión, es decir, que utilizan oxígeno puro, no contienen generalmente cámara de premezclado. Los gases calientes se pueden también producir con la ayuda de una antorcha de plasma: el calentamiento no se realiza por una reacción de combustión, sino por ionización entre los electrodos de la antorcha.

- 45 El gas utilizado puede ser una mezcla de un gas oxidante, en particular, elegido entre el aire, el oxígeno o sus mezclas, y de un gas combustible, en particular, elegido entre el gas natural, el propano, el butano, o incluso el acetileno o el hidrógeno, o sus mezclas. El oxígeno se prefiere como gas oxidante, en particular en combinación con el gas natural (metano) o el propano, por una parte ya que permite alcanzar temperaturas más elevadas y por lo tanto acortar el tratamiento y evitar el calentamiento del sustrato, y por otra parte ya que permite evitar la creación de óxidos de nitrógeno NOx.

- 50 Para alcanzar las temperaturas deseadas a nivel de la capa intermedia, 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 una parte de la llama visible entonces alrededor de la zona tratada.

- 55 La temperatura de los gases calientes está comprendida preferentemente entre 1300 y 2200°C, en particular, entre 1300 y 1700°C en el caso de quemadores de corriente de aire caliente. La velocidad de los gases calientes está comprendida preferentemente entre 5 y 100 metros por segundo.

La capa de óxido obtenida según la invención puede ser la única capa depositada sobre el sustrato, o pertenecer a un apilamiento de capas. En este último caso, puede, en particular, ser la última capa del apilamiento.

5 Cuando la capa de óxido es una capa de óxido de titanio fotocatalítica, esta última es normalmente la última capa del apilamiento depositado sobre el sustrato, dicho de otra manera la capa del apilamiento más distante del sustrato. Importa en efecto que la capa fotocatalítica esté en contacto con la atmósfera y sus agentes contaminantes. Es no obstante posible depositar sobre la capa fotocatalítica una capa muy fina, generalmente discontinua o porosa. Puede por ejemplo tratarse de una capa a base de metales nobles destinada a aumentar la actividad fotocatalítica del material. Puede también tratarse de finas capas hidrófilas, por ejemplo de sílice, tal como se enseña en las solicitudes WO 2005/040058 o WO 2007/045805. Una subcapa destinada a impedir la migración de los iones alcalinos del sustrato hacia la capa de óxido de titanio puede estar dispuesta entre el sustrato y la capa fotocatalítica. A título de ejemplo, puede, en particular, tratarse de una capa a base de óxido, nitruro, oxinitruro, o también oxi-carburo de silicio o de aluminio, o también a base de óxido de circonio o de estaño. No obstante, siendo el tratamiento térmico según la invención de corta duración y que no lleva el vidrio a elevadas temperaturas, la migración de los alcalinos es muy reducida, aunque la capa barrera a la migración de los alcalinos no es indispensable. Una subcapa puede no obstante ser útil en el caso en que el sustrato tuviera que ser sometido a un tratamiento térmico posterior, tal como temple o abombado. Es también posible prever bajo la capa a base de óxido de titanio una subcapa que tiene como resultado favorecer el crecimiento cristalino del óxido de titanio, en particular, bajo forma de anatasa. Puede, en particular, tratarse de una subcapa de  $ZrO_2$ , tal como se describe en la solicitud WO 02/40417, o también una subcapa que favorece el crecimiento hetero-epitaxial del óxido de titanio bajo forma de anatasa, tal como se describe por ejemplo en la solicitud WO 2005/040058, en particular, una capa de  $BaTiO_3$  o de  $SrTiO_3$ . La capa de óxido de titanio puede también ser la última capa de un apilamiento de baja emisividad y/o de control solar. Permite en este caso limitar la aparición de condensación (vaho y/o escarcha) sobre la superficie externa del acristalamiento, en particular cuando el sustrato está integrado con un doble o triple acristalamiento, en particular, inclinado (por ejemplo en tejados o baranda). La presencia de una capa de baja emisividad en cara externa del acristalamiento permite limitar los intercambios de calor con el exterior durante la noche, y en consecuencia mantener una temperatura de superficie del vidrio superior al punto de rocío. Por lo tanto, la aparición de vaho o de escarcha se atenúa mucho e incluso se suprime completamente.

10 Cuando la capa de óxido es una capa de óxido de circonio, se puede emplear por sus propiedades de resistencia a la corrosión y a las rayaduras.

15 Una capa a base de óxido de tungsteno se puede utilizar para fabricar revestimientos de color azul.

20 El sustrato obtenido según la invención se incorpora preferentemente a un acristalamiento. El acristalamiento puede ser simple o múltiple (en particular, doble o triple), en el sentido en que puede comprender varias hojas de vidrio alojadas en un espacio lleno de gas. El acristalamiento se puede laminar y/o templar y/o endurecer y/o abombar.

25 La cara del sustrato opuesta a la cara sobre la cual se deposita la capa de óxido, o cuando proceda una cara de otro sustrato del acristalamiento múltiple, se puede revestir de otra capa funcional o de un apilamiento de capas funcionales. Se puede, en particular, tratar de una capa fotocatalítica. Puede también tratarse de capas o apilamientos de función térmica, en particular, antisolares o de bajas emisividades, por ejemplo apilamientos que incluyen una capa de plata protegida por capas dieléctricas. Puede también tratarse de una capa de espejo, en particular, a base de plata. Puede finalmente tratarse de una laca o de un esmalte destinado a hacer opaco el acristalamiento para hacer un panel de paramento de fachada denominado revestimiento. El revestimiento está dispuesto sobre la fachada junto con los acristalamientos no opacos y permite obtener fachadas enteramente hechas de vidrio y homogéneas desde el punto de vista estético.

30 Otras capas o apilamientos situados sobre la cara del sustrato opuesta a la cara sobre la cual se deposita la capa de óxido pueden ver sus propiedades mejoradas gracias al tratamiento térmico según la invención. Puede, en particular, tratarse de propiedades vinculadas a una mejor cristalización de capas funcionales, por ejemplo de capas de plata. Se observó que así, en particular en el caso de sustratos de vidrio cuyo espesor es a lo sumo de 6 mm, el tratamiento térmico de oxidación según la invención podía también disminuir la emisividad y/o la resistividad de apilamientos de baja emisividad que contienen al menos una capa de plata.

35 Según un modo de realización preferido de la invención, se deposita, por lo tanto, sobre una cara del sustrato una capa intermedia de titanio metálico y sobre la otra cara de dicho sustrato un apilamiento de capas de baja emisividad que comprende al menos una capa de plata, luego se trata dicha capa intermedia con la ayuda de al menos una radiación láser de modo que la emisividad o la resistividad del apilamiento de baja emisividad se reduzcan de al menos un 3%. Las ganancias en emisividad o en resistividad son de al menos un 3%, o incluso 5% y lo mismo 10%. Se puede así con la ayuda de un único tratamiento térmico mejorar las propiedades de emisividad de un apilamiento de baja emisividad y obtener una capa fotocatalítica. Esto es posible por el hecho de que la radiación láser no es absorbida más que en parte por la capa intermedia y el sustrato, de modo que el apilamiento de baja emisividad situado sobre la otra cara reciba una parte de la energía de la radiación, que utiliza para mejorar las propiedades de cristalización de la o de cada capa de plata. El producto obtenido posee una función fotocatalítica, autolimpiadora sobre una cara, que, por lo tanto, más bien se orientará hacia el exterior de un edificio, y una función

de aislamiento térmico sobre la otra cara, que, por lo tanto, más bien se orientará hacia el interior del edificio.

La invención se ilustra con ayuda de los ejemplos de realización no limitativos que siguen.

#### EJEMPLO 1

5 En este ejemplo, se deposita sobre un sustrato de vidrio claro de tipo silicosodocálcico una capa intermedia de titanio metálico de 5 ó 10 nm de espesor.

La capa intermedia se deposita por pulverización catódica con la ayuda de un blanco de titanio, bajo un plasma de argón.

10 Las muestras se tratan bajo aire con la ayuda de un láser en línea que emite una radiación de una longitud de onda de 808 nm, en frente de la cual el sustrato revestido viene a desplazarse en translación, a unas velocidades que van de 3 a 20 metros por minutos.

La medida de la actividad fotocatalítica se efectúa de la siguiente forma, por seguimiento de la degradación de ácido esteárico:

- recorte de muestras de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ,
- limpieza de las muestras durante 45 minutos bajo irradiación UV y bajo barrido de oxígeno,
- 15 - medida del espectro infrarrojo por FTIR para números de onda comprendidos entre  $4000$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$ , para constituir un espectro de referencia,
- deposición de ácido esteárico: 60 microlitros de una solución de ácido esteárico disuelto a razón de 10g/L en etanol es depositado por spin-coating (recubrimiento por centrifugación) sobre la muestra,
- 20 - medida del espectro infrarrojo por FTIR, medida de la superficie de las bandas de alargamiento de los enlaces  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  entre  $3000$  y  $2700 \text{ cm}^{-1}$ ,
- exposición a la radiación de tipo UVA: la potencia recibida por la muestra, de aproximadamente  $35 \text{ W/m}^2$  para simular la exposición en exteriores, se controla por una célula fotoeléctrica en la gama de longitudes de onda de 315-400 nm,
- 25 - seguido de la fotodegradación de la capa de ácido esteárico por medida de la superficie de las bandas de alargamiento de los enlaces  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  entre  $3000$  y  $2700 \text{ cm}^{-1}$ , después de tiempos de exposición sucesivos de dos veces de 30 minutos luego de una hora.
- la actividad fotocatalítica es definida por la pendiente, expresada en  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , de la reca representando el área de las bandas de alargamiento de los enlaces  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  entre  $3000$  y  $2700 \text{ cm}^{-1}$  en función del tiempo de exposición a la UV, por un período de tiempo comprendido entre 0 y 30 minutos.

30 La actividad fotocatalítica de las capas obtenidas es de aproximadamente  $4$  a  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  para velocidades de desplazamiento que van de 4 a 15 metros por minuto. Los valores de actividad fotocatalítica son similares a los obtenidos para una capa de 10 nm de  $\text{TiO}_2$  depositada por pulverización catódica luego recalentada por medios convencionales. La capa de titanio tiene, por lo tanto, que ser oxidada y cristalizada en una fase activa, en particular, la fase de anatasa.

35 La actividad fotocatalítica disminuye para las mayores velocidades de desplazamiento (20 metros por minutos), testigo de una oxidación imperfecta.

#### EJEMPLO 2

En este ejemplo, se deposita sobre un sustrato de vidrio claro de tipo silicosodocálcico una capa intermedia de titanio metálico de 5 nm de espesor.

40 La capa intermedia se deposita por pulverización catódica con la ayuda de un blanco de titanio, bajo un plasma de argón.

El sustrato revestido se trata con la ayuda de una llama que utiliza como comburente una mezcla de aire (1500 L/min) y oxígeno (163 L/min) y como combustible el gas natural (214 L/min). La distancia entre el sustrato y la boquilla del quemador es de 12 mm.

45 Un tratamiento a una velocidad de 3 metros por minuto permite obtener una actividad fotocatalítica de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .



EJEMPLO 3

Se deposita sobre un sustrato de vidrio claro de tipo silicosodocálcico una capa intermedia de circonio metálico de 5 nm o 10 nm de espesor según los ensayos.

5 La capa intermedia se deposita por pulverización catódica con la ayuda de un blanco en circonio, bajo un plasma de argón.

Las muestras se tratan bajo aire con la ayuda de un láser en línea que emite una radiación de una longitud de onda de 980 nm, en frente del cual el sustrato revestido viene a desplazarse en translación, a velocidades de varios metros por minutos.

10 El tratamiento tiene como efecto oxidar la capa de circonio en óxido de circonio, de modo que la capa se vuelva perfectamente transparente.

EJEMPLO 4

Los sustratos utilizados en el caso del ejemplo 3 fueron tratados también por llama, de la misma manera que en el caso del ejemplo 2.

15 La capa de circonio metálica se oxida así en óxido de circonio, de modo que la capa se vuelva perfectamente transparente.

EJEMPLO 5

Se deposita sobre un sustrato de vidrio claro de tipo silicosodocálcico una capa intermedia de nitruro de circonio metálico de 5 nm o 10 nm de espesor según los ensayos.

20 Un tratamiento por llama idéntico al descrito en el caso del ejemplo 2 permite obtener una capa de óxido de circonio perfectamente transparente.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento de obtención de un sustrato revestido sobre al menos una parte de su superficie de al menos una capa de óxido de un metal M cuyo espesor físico es inferior o igual a 30 nm, no estando dicha capa de óxido comprendida en un apilamiento de capas que incluye al menos una capa de plata, incluyendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
- 5 - se deposita por pulverización catódica al menos una capa intermedia un material elegido entre el metal M, un nitruro del metal M, un carburo del metal M o un óxido sub-estequiométrico en oxígeno del metal M, no estando dicha capa intermedia depositada por encima o por debajo de una capa a base de óxido de titanio, siendo el espesor físico de dicha capa intermedia inferior o igual a 30 nm,
- 10 - se oxida al menos una parte de la superficie de dicha capa intermedia con la ayuda de un tratamiento térmico, durante el cual dicha capa intermedia está en contacto directo con una atmósfera oxidante, en particular, con el aire, la temperatura de dicho sustrato durante dicho tratamiento térmico no supera 150°C.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, tal que el sustrato es una hoja de vidrio.
- 3.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, tal que el metal M se elige entre el titanio, el estaño, el circonio, el cinc, el tungsteno, el tantalio, el niobio, el molibdeno, el cromo, el níquel, el silicio o el aluminio.
- 15 4.- Procedimiento según la reivindicación anterior, tal que la capa intermedia es de titanio, siendo la capa de óxido obtenida después del tratamiento térmico una capa de óxido de titanio fotocatalítica.
- 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, tal que el espesor físico de la o de cada capa de óxido del metal M es inferior o igual a 20 nm, en particular, 15 nm.
- 20 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, tal que la temperatura del sustrato durante el tratamiento térmico no supera 100°C, en particular, 50°C.
- 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, tal que el tratamiento térmico se realiza con la ayuda de al menos una radiación láser o con la ayuda de al menos una llama.
- 25 8.- Procedimiento según la reivindicación anterior, tal que la radiación láser posee una longitud de onda comprendida entre 500 y 2000 nm, en particular, entre 530 y 1200 nm.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 7 ú 8, tal que la potencia por unidad de superficie de la radiación láser a nivel de la capa intermedia es superior o igual a 20 kW/cm<sup>2</sup>, en particular, 30 kW/cm<sup>2</sup>.
- 30 10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, tal que la radiación láser es resultante de al menos un haz láser que forma una línea que irradia simultáneamente toda o parte de la anchura del sustrato.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación anterior, en el cual se emplea un desplazamiento relativo entre, por una parte, el sustrato revestido de la capa y la o cada línea láser, de modo que la diferencia entre las velocidades respectivas del sustrato y del láser sea superior o igual a 4 metros por minuto, en particular, 6 metros por minuto.
- 35 12.- Procedimiento según la reivindicación 4 y una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el cual se deposita sobre una cara del sustrato una capa intermedia de titanio metálico y sobre la otra cara de dicho sustrato un apilamiento de capas de baja emisividad que comprende al menos una capa de plata, luego se trata dicha capa intermedia con la ayuda de al menos una radiación láser de modo que la emisividad o la resistividad del apilamiento de baja emisividad se reduzca en al menos un 3%.
- 40 13.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, tal que una parte solamente de la superficie de la capa intermedia se trata térmicamente con el fin de realizar motivos, de finalidad estética o funcional.
- 14.- Sustrato revestido sobre una parte de la superficie de una de sus caras de una capa de óxido de un metal M cuyo espesor físico es inferior o igual a 30 nm, y sobre la otra parte de la superficie de la misma cara de una capa de un material elegido entre dicho metal M, un nitruro de dicho metal M o un carburo de dicho metal M, no estando dicha capa de óxido comprendida en un apilamiento de capas que incluyen al menos una capa de plata.