

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 273**

51 Int. Cl.:

C03C 17/36 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2005** **E 05848837 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015** **EP 1831013**

54 Título: **Artículo revestido con revestimiento de baja emisividad que incluye oxinitruro de silicio circonio y métodos para realizar el mismo**

30 Prioridad:

06.12.2004 US 4225

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

17.11.2015

73 Titular/es:

**CENTRE LUXEMBOURGEOIS DE RECHERCHES
POUR LE VERRE ET LA CERAMIQUE S.A.**

(50.0%)

ZONE INDUSTRIELLE WOLSER

3452 DUDELANGE, LU y

GUARDIAN INDUSTRIES CORP. (50.0%)

72 Inventor/es:

CHONLAMAITRI, RATCHKANEKORN;

DIETRICH, ANTON y

DISTELDORF, BERND

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 551 273 T3

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

DESCRIPCIÓN

Artículo revestido con revestimiento de baja emisividad que incluye oxinitruro de silicio circonio y métodos para realizar el mismo

5

[0001] La presente solicitud hace referencia a un artículo revestido que incluye al menos una capa reflectante de infrarrojos (IR) de un material tal como plata o similar en un revestimiento de baja emisividad. Al menos una capa del revestimiento es de oxinitruro de silicio-circonio (p. ej., $ZrSiO_xN_y$) o lo incluye. En determinadas formas de realización, la provisión de una capa que comprende oxinitruro de silicio-circonio permite utilizar una capa que presente un índice de refracción alto y una absorción ultravioleta (UV) regulable. De este modo, en determinadas formas de realización de ejemplo, la absorción UV por ejemplo puede mejorarse si se desea. Los artículos revestidos del presente documento pueden utilizarse en el contexto de unidades de ventanas de vidrio aislante (IG por sus siglas en inglés), ventanas de vehículos u otras aplicaciones adecuadas tal como aplicaciones de ventanas monolíticas, ventanas laminadas y/o similares.

10

15

ANTECEDENTES Y SUMARIO DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN DE EJEMPLO DE LA INVENCION

[0002] Los artículos revestidos son conocidos en la técnica para su uso en aplicaciones para ventanas tales como unidades de ventanas de vidrio aislante (IG), ventanas de vehículos, ventanas monolíticas y/o similares. En determinados ejemplos, los diseñadores de artículos revestidos normalmente tratan de conseguir una combinación de transmisión visible alta, baja emisividad (o baja emitancia) y/o baja resistencia laminar (R_s). Una alta transmisión visible puede permitir que se utilicen los artículos revestidos en aplicaciones donde se buscan estas características tal como en aplicaciones de ventanas de vehículos o arquitectónicas, mientras que características de baja emisividad y baja resistencia laminar permiten que tales artículos revestidos bloqueen cantidades significativas de radiación IR con el fin de reducir, por ejemplo, el calentamiento no deseado del interior de edificios o vehículos. De este modo, normalmente, para revestimientos utilizados en vidrios arquitectónicos para bloquear cantidades significativas de IR, se recomienda normalmente una alta transmisión en el espectro visible. Sin embargo, también se recomienda una baja transmitancia y/o alta reflectancia en la(s) parte(s) de IR y/o la(s) parte(s) de IR cercana(s) del espectro con el fin de reducir por ejemplo el calentamiento no deseado del interior de edificios o vehículos.

20

25

30

[0003] Desafortunadamente, los revestimientos de baja emisividad normalmente no bloquean cantidades significativas de radiación ultravioleta (UV). En otras palabras, los revestimientos de baja emisividad normalmente presentan únicamente protección UV moderada o insignificante, puesto que los materiales utilizados en los apilamientos de capas son transparentes para longitudes de onda cortas (p. ej., por debajo de 400 nm). En concreto, los materiales utilizados en tales apilamientos de capas tal como óxido de estaño y óxido de titanio no pueden proporcionar una protección UV adecuada debido al pequeño grosor de tales materiales necesarios para los revestimientos de baja emisividad. Por tanto, incluso cuando se presentan tales revestimientos en ventanas tales como ventanas IG o ventanas de vehículos, cantidades significativas de radiación UV consiguen pasar por la ventana hacia el edificio o vehículo. La radiación UV tiende a dañar el mobiliario y otros elementos dentro de los edificios o vehículos.

35

40

[0004] Materiales tales como óxido de vanadio y óxido de cerio absorben cantidades significativas de radiación UV. Sin embargo, aunque tales materiales se caracterizan por un rápido inicio de la absorción de radiación UV, el inicio de absorción de radiación tiene lugar en una parte significativa en la parte visible del espectro, lo que lleva a una distorsión significativa de los colores cuando se mira a través de un revestimiento como tal (p. ej., un cambio amarillo). Por consiguiente, las características de visión tienden a ser degradadas cuando se utilizan las capas de tales materiales.

45

50

[0005] El documento US 2003/170466 hace referencia a artículos revestidos provistos de un sistema de capas antirreflectantes basado en un doble apilamiento de capas de plata con el fin de proporcionar baja resistencia laminar respectivamente emisividad. En el presente documento, se sugiere nitrato de circonio-silicio como material antirreflectante dieléctrico.

55

[0006] El documento WO 98/58885 hace referencia a sistemas de capas que comprenden capas antirreflectantes, donde se sugieren capas protectoras de oxinitruro de silicio como capas de recubrimiento protectoras.

60

[0007] Teniendo en cuenta lo anterior, se entenderá que existe la necesidad en la técnica de un artículo revestido que incluya un revestimiento de baja emisividad que sea capaz de bloquear parte de la radiación UV de manera eficaz. Determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención hacen referencia a un artículo revestido que permite que se consigan propiedades de absorción UV significativas.

[0008] En formas de realización de la presente invención, se ha hallado de forma sorprendente que la provisión de una capa que consista básicamente en oxinitruro de silicio-circonio (p. ej., $ZrSiO_xN_y$), o que lo comprenda, mejora de forma inesperada el bloqueo (reflejo y/o absorción) de radiación UV de forma que no degrade de manera significativa otras propiedades ópticas de un artículo revestido tal como la transmisión visible y/o color.

5

[0009] En determinadas formas de realización de la presente invención, se puede calibrar una capa de oxinitruro de silicio-circonio de forma que se consiga una cantidad deseada de bloqueo y/o absorción UV. Se ha hallado que el oxinitruro de silicio-circonio presenta constantes ópticas (n y k) que permiten el ajuste del inicio de la absorción mediante la variación del contenido de oxígeno de la capa por ejemplo. Además, se ha hallado que el oxinitruro de silicio-circonio presenta un índice de refracción (n) con un intervalo que se puede adaptar en gran medida a revestimientos de baja emisividad, de forma que tal(es) capa(s) pueda(n) utilizarse en revestimientos de baja emisividad sin cambiar de forma significativa la apariencia visible del artículo revestido o determinados datos de rendimiento. Por lo tanto, en determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención, el límite de absorción de la curva definido por una capa de oxinitruro de silicio-circonio puede regularse cambiando el contenido de oxígeno de esta, lo cual puede realizarse regulando, por ejemplo, la cantidad de oxígeno introducido en la(s) cámara(s) de pulverización catódica (*sputtering*) durante la deposición por pulverización de la capa. En concreto, por ejemplo, cuando el contenido de oxígeno de la capa aumenta, el límite de absorción de la curva definido por la capa de oxinitruro de silicio-circonio se mueve hacia longitudes de onda inferiores alejándose de determinadas longitudes de onda visibles. Por lo tanto, en determinadas formas de realización de ejemplo, el equilibrio o calibración puede llevarse a cabo para conseguir un equilibrio deseado entre la transmisión visible y la absorción UV.

10

15

20

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25

[0010]

La FIGURA 1 es una vista transversal de un artículo revestido de acuerdo con una forma de realización de ejemplo de la presente invención.

30

La FIGURA 2 es una vista transversal de un artículo revestido de acuerdo con otra forma de realización de ejemplo de la presente invención. La FIGURA 3 es una vista transversal de un artículo revestido de acuerdo con otra forma de realización de ejemplo de la presente invención. La FIGURA 4 es un gráfico que ilustra los valores n y k para diferentes capas de acuerdo con diferentes formas de realización de ejemplo de la presente invención donde se muestra que n y k varían con el contenido de oxígeno de la capa.

35

La FIGURA 5 es una vista transversal de un artículo revestido de acuerdo con otra forma de realización de ejemplo de la presente invención.

La FIGURA 6 es una vista transversal de un artículo revestido de acuerdo con otra forma de realización de ejemplo de la presente invención. La FIGURA 7 es una vista transversal de un artículo revestido de acuerdo con otra forma de realización de ejemplo de la presente invención.

40

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN DE EJEMPLO DE LA INVENCIÓN

[0011] A continuación se hace referencia a los dibujos en los que los números de referencia iguales indican partes iguales en las diferentes vistas.

45

[0012] Los artículos revestidos pueden utilizarse en aplicaciones de artículos revestidos tales como ventanas monolíticas, unidades de ventanas IG, ventanas de vehículos y/o cualquier otra aplicación adecuada que incluya sustratos únicos o múltiples tal como sustratos de vidrio.

50

[0013] Determinadas formas de realización de la presente invención hacen referencia a un artículo revestido que incluye al menos un sustrato de vidrio que soporta un revestimiento. El revestimiento normalmente presenta al menos una capa reflectante de infrarrojos (IR) que refleja y/o bloquea al menos parte de la radiación IR. La(s) capa(s) reflectante(s) de IR puede(n) ser de un material tal como plata, oro, NiCr o similares en diferentes formas de realización de la presente invención. Normalmente, una capa reflectante de IR se intercala entre al menos la primera y la segunda capa dieléctrica del revestimiento. En determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención, se ha hallado sorprendentemente que la provisión de una capa consistente básicamente en oxinitruro de silicio-circonio (p. ej., $ZrSiO_xN_y$), o que lo comprenda, como capa(s) dieléctrica(s) de un revestimiento como tal mejora de forma inesperada el bloqueo (reflejo y/o absorción) de la radiación UV de forma que no degrade de manera significativa otras propiedades ópticas de un artículo revestido tal como la transmisión visible y/o el color. Se pueden disponer una o más de dichas capas de oxinitruro de silicio-circonio en un determinado revestimiento en diferentes formas de realización de la presente invención. Además, tal(es) capa(s) de oxinitruro de silicio-circonio puede(n) disponerse en cualquier tipo de revestimiento de control solar o baja emisividad (o baja emitancia) en diferentes formas de realización de la presente invención, y los revestimientos de baja emisividad específicos descritos en el presente documento tiene la finalidad de servir como ejemplo

55

60

únicamente a menos que se indique en las reivindicaciones. En los dibujos, se hace referencia a las capas de ejemplo de oxinitruro de silicio-circonio o que lo incluyen mediante los números de referencia 2, 3, 13 y 16.

5 **[0014]** En determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención, se puede calibrar una capa de oxinitruro de silicio-circonio de forma que se consiga una cantidad deseada de bloqueo y/o absorción UV. Se ha hallado que el oxinitruro de silicio-circonio presenta constantes ópticas (n y k) que permiten el ajuste del inicio de la absorción mediante la variación del contenido de oxígeno de la capa por ejemplo. Además, se ha hallado que el oxinitruro de silicio-circonio presenta un índice de refracción (n) con un intervalo que se puede adaptar en gran medida a revestimientos de baja emisividad, de forma que tal(es) capa(s) pueda(n) utilizarse en
10 revestimientos de baja emisividad sin cambiar de manera significativa la apariencia visible del artículo revestido o determinados datos de rendimiento. Por lo tanto, en determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención, el límite de absorción de la curva definido por una capa de oxinitruro de silicio-circonio puede regularse cambiando el contenido de oxígeno de esta, lo cual puede realizarse regulando, por ejemplo, la cantidad de oxígeno introducido en la(s) cámara(s) de pulverización catódica (*sputtering*) durante la deposición
15 por pulverización de la capa. En concreto, por ejemplo, cuando el contenido de oxígeno de la capa aumenta, el límite de absorción de la curva definido por la capa de oxinitruro de silicio-circonio se mueve hacia longitudes de onda inferiores alejándose de determinadas longitudes de onda visibles. Por lo tanto, en determinadas formas de realización de ejemplo, el equilibrio o calibración puede llevarse a cabo para conseguir un equilibrio deseado entre la transmisión visible y la absorción UV.

20 **[0015]** En determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención, se puede utilizar oxinitruro de silicio-circonio para reemplazar una capa de nitruro de silicio o como capa de adición directamente por encima de una capa de nitruro de silicio o que lo contenga o justo debajo de esta. Se ha hallado que el uso de una capa de oxinitruro de silicio-circonio en este sentido mejora la estabilidad química y la estabilidad térmica y también se ha
25 hallado que el oxinitruro de silicio-circonio es estable durante el procesamiento por pulverización catódica (*sputtering*).

30 **[0016]** La fig. 4 es un gráfico que ilustra las constantes ópticas, en concreto el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k), con diferentes longitudes de onda para capas de acuerdo con una forma de realización de ejemplo de la presente invención diferente, donde se determinan los datos mediante elipsometría. Se indican cuatro capas diferentes, con respecto a n y k, en la figura 4. En concreto, la figura 4 muestra las siguientes cuatro capas: (a) nitruro de silicio-circonio con 0 sccm (centímetros cúbicos por minuto estándar por sus siglas en inglés) de flujo de gas oxígeno en la cámara de deposición por pulverización; (b) oxinitruro de silicio-circonio con 3 sccm de flujo de gas oxígeno en la cámara de deposición por pulverización; (c) oxinitruro de silicio-circonio con 8 sccm de flujo de gas oxígeno en la cámara de deposición por pulverización y (d) oxinitruro de silicio-circonio con 10 sccm de flujo de gas oxígeno en la cámara de deposición por pulverización. El grosor de cada una de las cuatro capas era 205 Å, 196 Å, 180 Å y 185 Å, respectivamente. Puede verse que el contenido de oxígeno de la capa aumentó de forma progresiva desde la primera capa a la cuarta capa. Cada capa se depositó utilizando una diana de pulverización que incluía 60 % Zr y 40 % Si. Al depositar cada una de las cuatro capas,
35 se utilizaron 40 sccm gas Ar y 55 sccm gas N₂ para que fluyeran en la cámara de pulverización y se utilizó una potencia de 2,5 kW y desde aproximadamente 458-489 V.

40 **[0017]** Como puede verse a partir de la figura 4, se puede calibrar una capa de oxinitruro de silicio-circonio de forma que se consiga una cantidad deseada de bloqueo y/o absorción UV regulando la cantidad de oxígeno en la capa. En concreto, se pueden calibrar n y k de la capa regulando la cantidad de oxígeno utilizada en el proceso de pulverización y, por tanto, en la capa. La figura 4 ilustra que cuando el contenido de oxígeno de la capa aumenta, el límite de absorción de la curva definido por la capa de oxinitruro de silicio-circonio se mueve hacia longitudes de onda inferiores (longitudes de onda UV) alejándose de determinadas longitudes de onda visibles. Por ejemplo, en la figura 4 se puede ver que el pico del índice de refracción (n) o el límite principal más cercano a la longitud de onda visible central se mueve a la izquierda (hacia longitudes de onda inferiores, alejándose de la visible) cuando el contenido de oxígeno aumenta. Además, también puede verse que el límite principal de la curva del coeficiente de extinción (k) más cercano a la visible central también se mueve a la izquierda (hacia longitudes de onda inferiores, alejándose de la visible) cuando el contenido de oxígeno aumenta.

45 **[0018]** En determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención, el contenido de oxígeno de la(s) capa(s) de oxinitruro de silicio-circonio se regula de forma que la capa que incluye oxinitruro de silicio-circonio presente un índice de refracción (n) (con una longitud de onda de 550 nm) que va desde 1,8 a 2,4. Además, el contenido de oxígeno de la(s) capa(s) de oxinitruro de silicio-circonio se regula de forma que la capa que incluye oxinitruro de silicio-circonio presente un coeficiente de extinción (k) (con una longitud de onda de 550 nm) que no sea superior a aproximadamente 2,3, más preferiblemente que no sea superior a aproximadamente 2,0, incluso más preferiblemente que no sea superior a aproximadamente 1,8. Se ha hallado que el hecho de calibrar el contenido de oxígeno del oxinitruro de silicio-circonio de tal forma permite que se consiga una buena absorción de UV sin afectar de forma adversa y significativa a las características visibles del artículo revestido.
50
55
60

Además, el hecho de calibrar el contenido de oxígeno de tal forma hace que el oxinitruro de silicio-circonio presente un índice de refracción cercano al de determinadas capas utilizadas normalmente en revestimientos de baja emisividad tal como óxidos de Ti, Sn, Zn y/o similares. Como ejemplo, el límite de absorción de una capa de oxinitruro de silicio-circonio puede moverse sobre un amplio intervalo de longitud de onda y puede colocarse por encima, por debajo o prácticamente sobre un límite de referencia ZnO cambiando simplemente el nivel de oxidación de la capa, lo que permite que coincida prácticamente con ZnO desde una perspectiva óptica en determinados casos de ejemplo. Por lo tanto, dicho oxinitruro de silicio-circonio puede reemplazar parte de todas las dichas capas en revestimientos de baja emisividad en determinadas situaciones sin afectar de forma adversa y significativa a las características visibles del artículo revestido. La protección UV que se puede conseguir depende en gran medida de la posición del límite de absorción y el grosor de la capa necesario por las propiedades ópticas del revestimiento en general.

[0019] Además, a la hora de formar la(s) capa(s) de oxinitruro de silicio-circonio de acuerdo con determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención (p. ej., mediante pulverización catódica reactiva), la relación de gas nitrógeno/oxígeno (p. ej., N_2/O_2) utilizada en la cámara de pulverización catódica no es superior a aproximadamente 25, más preferiblemente no es superior a aproximadamente 18, más preferiblemente no es superior a aproximadamente 10. En determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención, la relación de gas nitrógeno/oxígeno (p. ej., N_2/O_2) utilizada en la cámara de pulverización catódica a la hora de formar una capa de oxinitruro de silicio-circonio o que lo incluya va desde aproximadamente 1 a 25, más preferiblemente desde aproximadamente 2 a 18 y a veces desde aproximadamente 2 a 10. De forma adicional, de acuerdo con determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención, una capa de oxinitruro de silicio-circonio (p. ej., 2, 3, 13 y/o 16) se caracteriza por una relación de nitrógeno y oxígeno (porcentaje atómico) de esta que va desde aproximadamente 1 a 25, más preferiblemente desde aproximadamente 2 a 18 y a veces desde aproximadamente 2 a 10. Evidentemente, también pueden utilizarse otros gases tal como Ar en la cámara de pulverización catódica junto con oxígeno y nitrógeno cuando se deposite por pulverización una capa de oxinitruro de silicio-circonio. En determinadas formas de realización de ejemplo, la cantidad de gas Ar utilizado en la pulverización es superior a la cantidad de oxígeno pero inferior a la cantidad de nitrógeno utilizado en la formación de una capa de oxinitruro de silicio-circonio. Por ejemplo, en determinadas formas de realización de ejemplo, la relación de gases utilizados a la hora de depositar por pulverización catódica una capa de oxinitruro de silicio-circonio es 40 ml Ar, 55 ml N_2 y 10 ml O_2 .

[0020] Además, en determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención, el pico de la curva del índice de refracción (p. ej., véase la figura 4) para una capa de oxinitruro de silicio-circonio se encuentra a una longitud de onda inferior a aproximadamente 400 nm, más preferiblemente inferior a aproximadamente 375 nm, y a veces inferior a aproximadamente 350 nm e incluso a veces inferior a aproximadamente 300 nm.

[0021] Además de las propiedades ópticas ventajosas mencionadas anteriormente, las capas de oxinitruro de silicio-circonio de acuerdo con diferentes formas de realización de la presente invención alcanzan una buena durabilidad mecánica y química. Por lo tanto, tales capas pueden ser adecuadas para utilizarse en capas base o recubrimientos en revestimientos de control solar y/o de baja emisividad por ejemplo.

[0022] En determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención, la relación Zr/Si (porcentaje atómico) en una capa de oxinitruro de silicio-circonio de ejemplo puede ir desde aproximadamente 1,25 a 2,0 y más preferiblemente desde aproximadamente 1,25 a 1,75. Por lo tanto, en formas de realización de la presente invención existe más Zr que Si en una capa de oxinitruro de silicio-circonio o que lo incluya en términos de porcentaje atómico. Además, en determinadas formas de realización de ejemplo, una capa de oxinitruro de silicio-circonio de ejemplo puede ir desde aproximadamente 20 a 400 Å de grosor, más preferiblemente desde aproximadamente 40 a 300 Å de grosor e incluso más preferiblemente desde aproximadamente 50 a 250 Å de grosor.

[0023] Tal y como se ha explicado anteriormente, se pueden utilizar capas de oxinitruro de silicio-circonio de acuerdo con diferentes formas de realización de ejemplo de la presente invención en diferentes ubicaciones en revestimientos de control solar. Los revestimientos descritos a continuación se presentan únicamente a modo de ejemplo.

[0024] La figura 1 es una vista transversal de un artículo revestido de acuerdo con una forma de realización de ejemplo de la presente invención. El artículo revestido incluye un sustrato de vidrio 1 (p. ej., un sustrato de vidrio transparente, verde, bronce o verde azulado desde aproximadamente 1,0 a 10,0 mm de grosor, más preferiblemente desde aproximadamente 1,0 mm a 6,0 mm de grosor) y un revestimiento de capas múltiples (o sistema de capas) dispuesto en el sustrato ya sea de forma directa o indirecta. Tal y como se muestra en la figura 1, el revestimiento 25 comprende una capa dieléctrica 3, una capa que incluye óxido de zinc 7, una capa reflectante de IR 9 de plata, oro o similares, o que los incluye, una capa de contacto superior 11 de un óxido de cromo níquel (p. ej., $NiCrO_x$) o que lo incluye, una capa dieléctrica 13 y una capa dieléctrica 15 de un material tal

como nitruro de silicio y/o oxinitruro de silicio o que los incluye que puede ser en determinados casos de ejemplo un recubrimiento protector. Se pueden disponer también otras capas y/o materiales en determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención, y también se pueden eliminar o dividir determinadas capas en determinados casos de ejemplo.

5
 [0025] En referencia aún a la forma de realización de la figura 1, a modo de ejemplo únicamente, una o ambas capas 3, 13 pueden ser de oxinitruro de silicio-circonio o incluirlo en determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención. En una forma de realización de ejemplo, ambas capas 3 y 13 son de oxinitruro de silicio-circonio o lo incluyen. En otra forma de realización de ejemplo de la presente invención, la capa 3 es de oxinitruro de silicio-circonio o lo incluye y la capa 13 es de óxido de estaño o lo incluye. En otra forma de realización de ejemplo adicional de la presente invención, la capa 13 es de oxinitruro de silicio-circonio o lo incluye y la capa 3 es de óxido de estaño (p. ej., TiO_2) o de nitruro de silicio o los incluye.

15
 [0026] La capa de contacto inferior 7 en determinadas formas de realización de la presente invención es de óxido de zinc (p. ej., ZnO) o lo incluye. El óxido de zinc de la(s) capa(s) 7 y/o 13 puede también contener otros materiales tal como Al (p. ej., para formar $ZnAlO_x$) en determinadas formas de realización de ejemplo. Por ejemplo, en determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención, la capa de óxido de zinc 7 puede doparse con aproximadamente desde 1 a 10 % Al (o B), más preferiblemente desde aproximadamente 1 a 5 % Al (o B) y más preferiblemente desde aproximadamente 2 a 4 % Al (o B). El uso de óxido de zinc 7 debajo de la plata en la capa 9 permite conseguir una excelente calidad de la plata.

25
 [0027] La capa reflectante de infrarrojos (IR) 9 es preferiblemente en su totalidad o sustancialmente metálica y/o conductora y puede comprender o consistir en básicamente plata (Ag), oro o cualquier otro material reflectante de IR adecuado. La capa reflectante de IR 9 ayuda a permitir que el revestimiento presente baja emisividad y/o buenas características de control solar tal como baja emitancia, baja resistencia laminar, etc. Sin embargo, la capa reflectante de IR 9 puede estar ligeramente oxidada en determinadas formas de realización de la presente invención.

30
 [0028] La capa de contacto superior 11 puede ser de un óxido de Ni y/o Cr o incluirlo. En determinadas formas de realización de ejemplo, la capa de contacto superior 11 puede ser de óxido de níquel (Ni), óxido de cromo (Cr) o un óxido de aleación de níquel tal como el óxido de níquel cromo ($NiCrO_x$), o cualquier otro material adecuado, o puede incluirlos. El uso de, por ejemplo, $NiCrO_x$ en esta capa permite que se mejore la durabilidad en determinados casos de ejemplo. La capa de $NiCrO_x$ 11 puede oxidarse completamente en determinadas formas de realización de la presente invención (es decir, completamente estequiométrico) o de forma alternativa, puede estar oxidada parcialmente. En determinados casos, la capa de $NiCrO_x$ 11 puede estar oxidada al menos aproximadamente 50 %. La capa de contacto 11 (p. ej., de un óxido de Ni y/o Cr o que lo incluya) puede ser o no de oxidación graduada en diferentes formas de realización de la presente invención. Graduar la oxidación hace referencia a que el grado de oxidación en la capa cambia en todo el grosor de la capa de forma que, por ejemplo, una capa de contacto puede estar graduada para que en la interfaz de contacto con la capa reflectante de IR inmediatamente adyacente esté menos oxidada que en una parte de la(s) capa(s) de contacto más lejos o la más distante de la capa reflectante de IR inmediatamente adyacente. En la patente estadounidense n.º 6.576.349 se detallan descripciones de diferentes tipos de capas de contacto de oxidación graduada. La capa de contacto 11 (p. ej., de un óxido de Ni y/o Cr o que lo incluya) puede ser continua o no serlo en diferentes formas de realización de la presente invención en toda la capa reflectante de IR.

45
 [0029] La capa dieléctrica 15 que puede ser un recubrimiento en determinados casos de ejemplo, puede ser de nitruro de silicio (p. ej., Si_3N_4) o incluirlo o cualquier otro material adecuado en determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención tal como oxinitruro de silicio. De forma opcional, se pueden disponer otras capas por encima de la capa 15. La capa 15 se presenta con el fin de la durabilidad y para proteger las capas subyacentes. En determinadas formas de realización de ejemplo, la capa 15 puede presentar un índice de refracción (n) que va desde aproximadamente 1,9 a 2,2, más preferiblemente desde aproximadamente 1,95 a 2,05.

55
 [0030] También se puede presentar otra capa o capas por debajo o por encima del revestimiento ilustrado 25. De este modo, aunque el sistema de capas o revestimiento se encuentra "sobre" o "soportado por" el sustrato 1 (de forma directa o indirecta), se puede disponer otra capa o capas entre ellas. De este modo, por ejemplo, el revestimiento de la figura 1 puede considerarse "sobre" y "soportado por" el sustrato 1 incluso si se dispone otra capa o capas entre la capa 3 y el sustrato 1. Además, se pueden eliminar determinadas capas del revestimiento ilustrado en determinadas formas de realización, mientras que se pueden añadir otras entre las diferentes capas o las diferentes capas pueden dividirse con otras capas entre las secciones divididas en otras formas de realización de la presente invención sin alejarse del alcance general de determinadas formas de realización de la presente invención.

[0031] Aunque se pueden utilizar diferentes grosores en diferentes formas de realización de la presente invención, los grosores y materiales de ejemplo para las respectivas capas en el sustrato de vidrio 1 en la forma de realización de la figura 1 son los siguientes, desde el sustrato de vidrio hacia fuera (p. ej., el contenido de Al en la capa de óxido de zinc 7 puede ser desde aproximadamente 1-10 %, más preferiblemente desde aproximadamente 1-3 % en determinados casos de ejemplo):

Tabla 1 (Materiales/grosores de ejemplo; Forma de realización de fig. 1)

Capa	Intervalo (Å)	Más preferido (Å)	Ejemplo (Å)
TiO _x o ZrSiO _x N _y (capa 3)	30-400 Å	80-250 Å	180 Å
ZnAlO _x (capa 7)	10-300 Å	60-120 Å	50 Å
Ag (capa 9)	50-250 Å	80-150 Å	130 Å
NiCrO _x (capa 11)	10-80 Å	20-70 Å	30 Å
SnO ₂ o ZrSiO _x N _y (capa 13)	40-400 Å	100-200 Å	160 Å
Si ₃ N ₄ (capa 15)	50-750 Å	150-350 Å	210 Å

[0032] En determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención, los artículos revestidos en el presente documento pueden presentar las siguientes características de baja emisividad, solares y/u ópticas detalladas a continuación en la tabla 2 cuando se mide de forma monolítica.

Tabla 2: Características baja emisividad/solares (monolítico)

Característica	General	Más preferido	Lo más preferido
R _s (ohm/cuadrado):	<= 6,0	<= 5,0	<= 4,0
E _n :	<= 0,10	<= 0,08	<= 0,06
T _{vis} (%):	>= 50	>= 60	>= 70

[0033] Además, los artículos revestidos que incluyen revestimientos de acuerdo con determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención presentan las siguientes características ópticas (p. ej., cuando el revestimiento o revestimientos se presentan sobre un sustrato de vidrio de sílice cal sosa transparente 1 con un grosor de 1 a 10 mm, preferiblemente aproximadamente 4 mm de grosor). En tabla 3, todos los parámetros se miden monolíticamente.

Tabla 3: Características ópticas de ejemplo (Monolítico)

Característica	General	Más preferido
T _{vis} (o TY)(Ill. C, 2 grad.):	>= 60 %	>= 70 %
a* _t (Ill. C, 2°):	-6 a +6	-4 a +4
b* _t (Ill. C, 2°):	-10 a + 10,0	-8 a +8
L* _t :	>=89	>=90
R _f Y (Ill. C, 2 grad.):	<= 15 %	<= 12 %
a* _f (Ill. C, 2°):	-10 a +10	-6 a +6
b* _f (Ill. C, 2°):	-14,0 to +10,0	-10,0 a +5
L* _f :	22-30	24-27
R _g Y (Ill. C, 2 grad.):	<=15 %	<=12 %
a* _g (Ill. C, 2°):	-10 a +10	-8 a +8
b* _g (Ill. C, 2°):	-14,0 a +10,0	-10,0 a +8
L* _g :	25-38	28-37

[0034] Además, los artículos revestidos que incluyen revestimientos de acuerdo con determinadas formas de realización de la presente invención presentan las siguientes características ópticas cuando el artículo revestido es una unidad IG en determinadas formas de realización de ejemplo (p. ej., a modo de referencia, cuando el revestimiento se presenta sobre un sustrato de vidrio de sílice cal sosa transparente 1 con un grosor de 1 a 10 mm, preferiblemente aproximadamente 4 mm de grosor). Cabe destacar que el valor U se mide de acuerdo con EN 673.

Tabla 4: Características ópticas de ejemplo (unidad IG)

	Característica	General	Más preferido
5	T_{vis} (o TY)(III. C, 2 grad.):	$\geq 60 \%$	$\geq 70\%$
	a^*t (III. C, 2°):	-10 a +10	-8 a +8
	b^*t (III. C, 2°):	-10 a +10	-8 a +8
	$R_{exterior}Y$ (III. C, 2 grad.):	$\leq 18 \%$	$\leq 16 \%$
10	a^*_{ext} (III. C, 2°):	-10 a +10	-8 a +8
	b^*_{ext} (III. C, 2°):	-10,0 a +10,0	-9 a +9
	$R_{interior}Y$ (III. C, 2 grad.):	$\leq 18 \%$	$\leq 16 \%$
	$a^*_{interior}$ (III. C, 2°):	-10 a +10	-8 a +8
15	$b^*_{interior}$ (III. C, 2°):	-14 a +10	-10 a +9
	Valor U (IG)(W/(m ² K)):	$\leq 1,25$	$\leq 1,15$

[0035] La figura 2 es una vista transversal de otra forma de realización de ejemplo de la presente invención. El artículo revestido de la forma de realización de la figura 2 incluye un sustrato de vidrio 1, una capa dieléctrica 2, una capa de contacto inferior 8, una capa reflectante de IR 9, una capa de contacto superior 10, una capa o capas dieléctricas opcionales 12 y una capa dieléctrica 16. Las capas de contacto 8 y 10 pueden ser de materiales tales como NiCrO_x, NiCr u óxido de zinc (que pueden doparse o no con otro material tal como las formas de realización alternativas con Al). También se pueden presentar otras capas. Una o ambas capas 2 y 16 pueden ser de oxinitruro de silicio-circonio o incluirlo en determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención. Por lo tanto, se puede utilizar oxinitruro de silicio-circonio como un recubrimiento de un revestimiento en determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención. Las características de ejemplo detalladas anteriormente en las tablas 2-4 se pueden aplicar a la forma de realización de la figura 2 en determinados casos.

[0036] La figura 3 es una vista transversal de otra forma de realización de ejemplo de la presente invención. La figura 3 ilustra que la(s) capa(s) de oxinitruro de silicio-circonio puede(n) utilizarse en apilamientos de plata dobles así como en determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención. El revestimiento en la forma de realización de la figura 3 incluye capas reflectantes de IR 9 y 9'; capas de contacto 7, 7', 11 y 11', capa de oxinitruro de silicio-circonio 3, 13, capa dieléctrica y posible recubrimiento 15 y capa dieléctrica de óxido metálico 4. Tal y como se ha mencionado previamente, las capas de contacto de óxido de zinc 7 y 7' pueden doparse con otro material tal como Al en determinadas formas de realización de ejemplo y las capas de contacto 11, 11' pueden ser de un óxido de Ni y/o Cr o incluirlo en determinadas formas de realización de ejemplo. Una o ambas capas dieléctricas 3 y 13 pueden ser de oxinitruro de silicio-circonio o incluirlo en determinadas formas de realización de ejemplo. Tal y como se ha mencionado anteriormente, este revestimiento específico se presenta a modo de ejemplo únicamente y no pretende ser limitativo a menos que se reivindique expresamente. Tal y como ocurre con otras formas de realización en el presente documento, la capa de oxinitruro de silicio-circonio 3 puede estar o no en contacto directo con el sustrato de vidrio 1. Por lo tanto, se pueden disponer otras capas entre el sustrato 1 y la capa 3 en determinados casos de ejemplo.

[0037] Las figuras 5-7 ilustran otras formas de realización de ejemplo de la presente invención. Tal y como se ha explicado anteriormente, se puede utilizar oxinitruro de silicio-circonio como reemplazo del nitruro de silicio en un revestimiento, o se puede utilizar de forma alternativa como capa adicional justo encima y/o justo debajo de una capa de nitruro de silicio o que lo incluya. Sorprendentemente, esto tiene como resultado una estabilidad química y térmica mejorada en determinadas formas de realización de ejemplo.

[0038] La forma de realización de la figura 5 incluye un revestimiento que incluye una capa dieléctrica de nitruro de silicio 20 o que lo incluye, una capa de contacto inferior 8 de un material tal como óxido de zinc (que puede doparse de forma opcional con aluminio en determinadas formas de realización de ejemplo tal y como se muestra en la figura 5), NiCrO_x o similares, una capa reflectante de IR 9 de plata o similar, una capa de contacto superior 10 de un material tal como óxido de zinc (que puede doparse de forma opcional con aluminio en determinadas formas de realización de ejemplo), una capa dieléctrica 15 de nitruro de silicio o similar, o que lo incluye, y un recubrimiento de oxinitruro de silicio-circonio o que lo incluye 16. Se ha hallado que mediante el uso de oxinitruro de silicio-circonio como capa superior o de recubrimiento 16 con nitruro de silicio 15 por debajo de esta tal y como se muestra en la figura 5, el artículo revestido alcanza una transmisión de luz mayor y una caída significativa en la resistencia laminar, resultados/mejoras no esperados. Las ventajas UV no esperadas también se consiguen como se ha detallado anteriormente, debido al uso de oxinitruro de silicio-circonio. Esta forma de realización puede tratarse térmicamente (templada térmicamente con el revestimiento sobre el mismo) en determinadas

formas de realización de ejemplo de la presente invención.

5 **[0039]** En determinadas formas de realización de ejemplo de la forma de realización de la figura 5, las capas 20 y 15 pueden presentar un grosor cada una desde aproximadamente 100 a 300 Å (más preferiblemente aproximadamente 200 Å de grosor), las capas 8 y 10 pueden presentar un grosor cada una desde aproximadamente 100 a 300 Å (más preferiblemente aproximadamente 180 Å de grosor), la capa reflectante de IR 9 puede presentar un grosor desde aproximadamente 80 a 200 Å (más preferiblemente aproximadamente 120 Å de grosor), y la capa de oxinitruro de silicio-circonio 16 puede presentar un grosor desde aproximadamente 100 a 300 Å (más preferiblemente aproximadamente 200 Å de grosor). Los grosores de las diferentes capas pueden adaptarse a los diferentes posibles usos del revestimiento (p. ej., como revestido o tratado térmicamente).

15 **[0040]** La figura 6 ilustra otra forma de realización de ejemplo de la presente invención. La forma de realización de la figura 6 es similar a la forma de realización de la figura 5, a excepción del orden de las capas 15 y 16 que se ha intercambiado. Después del intercambio del orden de estas capas, la transmisión de luz y la resistencia laminar quedan casi al mismo nivel incluso después del tratamiento térmico opcional (HT) tal como el templeado térmico. De nuevo, tal y como se ha explicado anteriormente, el uso de oxinitruro de silicio-circonio en la capa 13 (o 16) tiene como resultado una estabilidad térmica y química mejorada, además de las ventajas UV de ejemplo detalladas en el presente documento.

20 **[0041]** La figura 7 ilustra otra forma de realización de ejemplo de la presente invención. La forma de realización de la figura 7 es similar a la forma de realización de la figura 5, con la excepción de que la capa de nitruro de silicio inferior se ha reemplazado con la capa de oxinitruro de silicio-circonio 3. De nuevo, el uso de oxinitruro de silicio-circonio tiene como resultado una estabilidad térmica y química mejorada, así como las ventajas UV de ejemplo detalladas en el presente documento.

25 **[0042]** De forma opcional, en cualquiera de las formas de realización de las figuras 5-7, puede disponerse una capa de contacto de NiCrO_x entre la capa reflectante de IR 9 y la capa con óxido de zinc 10 en determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención. Se ha hallado que esto mejora la durabilidad en determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención.

30 **[0043]** Aunque se ha descrito la invención en relación con lo que se considera actualmente que es la forma de realización más práctica y preferida, ha de entenderse que la invención no ha de limitarse a la forma de realización expuesta, sino al contrario, pretende cubrir diferentes modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

35

REIVINDICACIONES

1. Un artículo revestido que incluye un revestimiento soportado por un sustrato de vidrio (1), revestimiento que comprende:
- 5 una primera capa (2; 3);
una capa reflectante de infrarrojos (IR) (9; 9') que comprende plata ubicada en el sustrato (1) sobre al menos la primera capa (2; 3);
una segunda capa (13; 16) ubicada en el sustrato y sobre al menos la capa reflectante de IR (9; 9') y la primera capa; y
10 donde la primera capa (2; 3) y/o la segunda capa (13; 16) comprende oxinitruro de silicio-circonio, y donde el oxinitruro de silicio-circonio contiene más circonio que silicio, y el contenido de oxígeno de la capa que comprende oxinitruro de silicio-circonio se presenta con una cantidad de forma que la(s) capa(s) que comprende(n) oxinitruro de silicio-circonio con una longitud de onda de 550 nm presente(n)
15 un índice de refracción (n) desde 1,8 a 2,4.
2. Artículo revestido de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además una capa que comprende óxido de zinc (7) ubicada entre la primera capa (2; 3) y la capa reflectante de IR (9; 9').
- 20 3. Artículo revestido de acuerdo con la reivindicación i, donde la primera capa (2; 3) comprende oxinitruro de silicio-circonio y está en contacto directo con el sustrato de vidrio (1).
4. Artículo revestido de acuerdo con la reivindicación 1, donde tanto la primera capa (2; 3) como la segunda capa (13; 16) comprenden oxinitruro de silicio-circonio.
- 25 5. Artículo revestido de acuerdo con la reivindicación 1, donde la primera capa (2; 3) y/o la segunda capa (13; 16) consisten básicamente en oxinitruro de silicio-circonio.
6. Artículo revestido de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además una capa que comprende nitruro de silicio (15) ubicada en el sustrato (1) sobre la segunda capa (13; 16).
- 30 7. Artículo revestido de acuerdo con la reivindicación 1, donde el revestimiento comprende dos capas reflectantes de IR (9; 9') que comprenden plata.
8. Artículo revestido de acuerdo con la reivindicación 1, donde el revestimiento comprende una capa (11; 11') que comprende un óxido de Ni y/o Cr ubicada sobre la capa reflectante de IR y en contacto directo con esta.
- 35 9. Artículo revestido de acuerdo con la reivindicación 1, donde el revestimiento presenta una transmisión visible de al menos un 60 %.
- 40 10. Artículo revestido de acuerdo con la reivindicación 1, donde el artículo revestido es una unidad de ventana de vidrio aislante (IG por sus siglas en inglés) que comprende el sustrato de vidrio y el revestimiento.
11. Artículo revestido de acuerdo con la reivindicación 1, donde el artículo revestido es un parabrisas de vehículos.
- 45 12. Artículo revestido de acuerdo con la reivindicación 1, donde la relación Zr/Si en la primera capa y/o segunda capa va desde 1,25 a 2,0.
- 50 13. Artículo revestido de acuerdo con la reivindicación 12, donde el contenido de oxígeno se presenta en una cantidad de forma que la(s) capa(s) (2; 3; 13; 16) que comprende(n) oxinitruro de silicio-circonio con una longitud de onda de 550 nm presente(n) un coeficiente de extinción (k) que no sea superior a 1,8.
14. Artículo revestido de acuerdo con la reivindicación 1, donde la relación de nitrógeno/oxígeno en el oxinitruro de silicio-circonio va desde 1 a 25, preferiblemente donde la relación de nitrógeno/oxígeno en el oxinitruro de silicio-circonio va desde 2 a 18 y más preferiblemente donde la relación de nitrógeno/oxígeno en el oxinitruro de silicio-circonio va desde 2 a 10.
- 55 15. Artículo revestido de acuerdo con la reivindicación 1 o 13, donde la relación Zr/Si en la primera capa (2; 3) y/o segunda capa (13; 16) va desde 1,25 a 1,75.
- 60

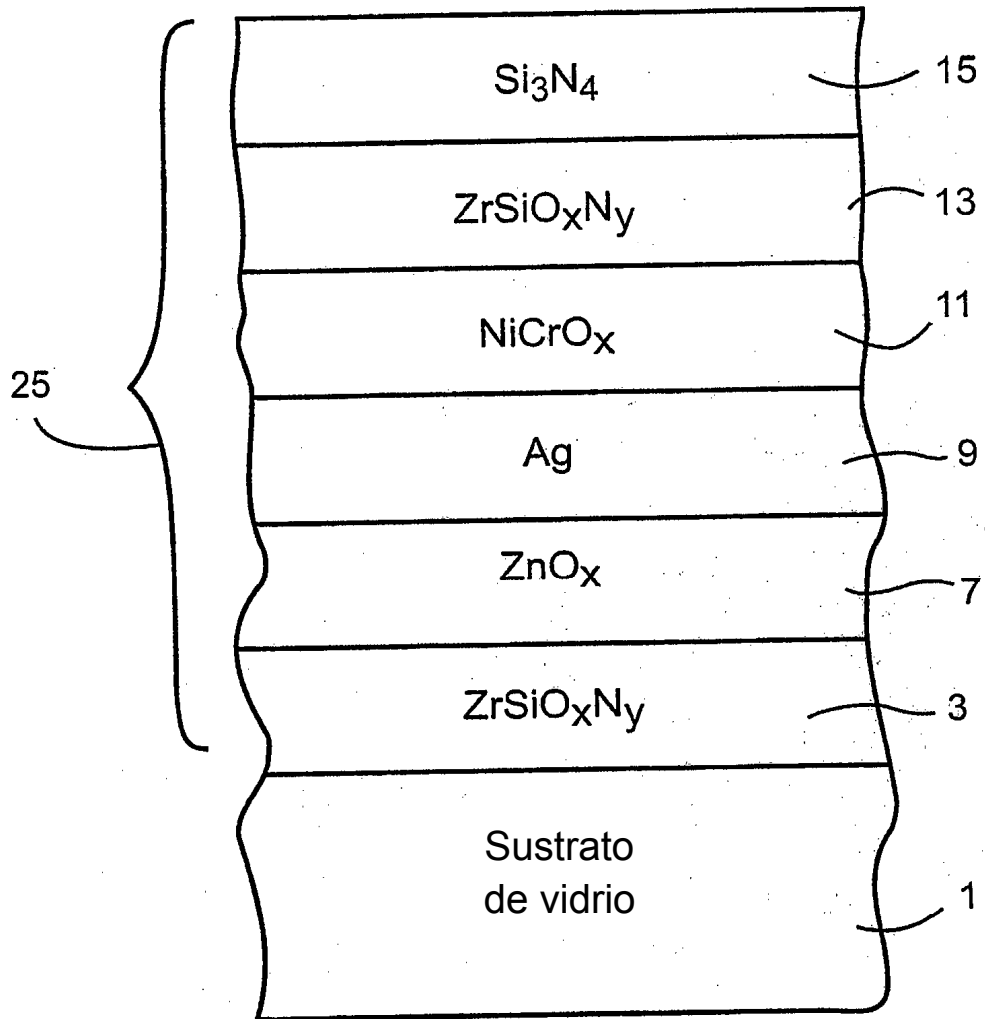


Fig. 1

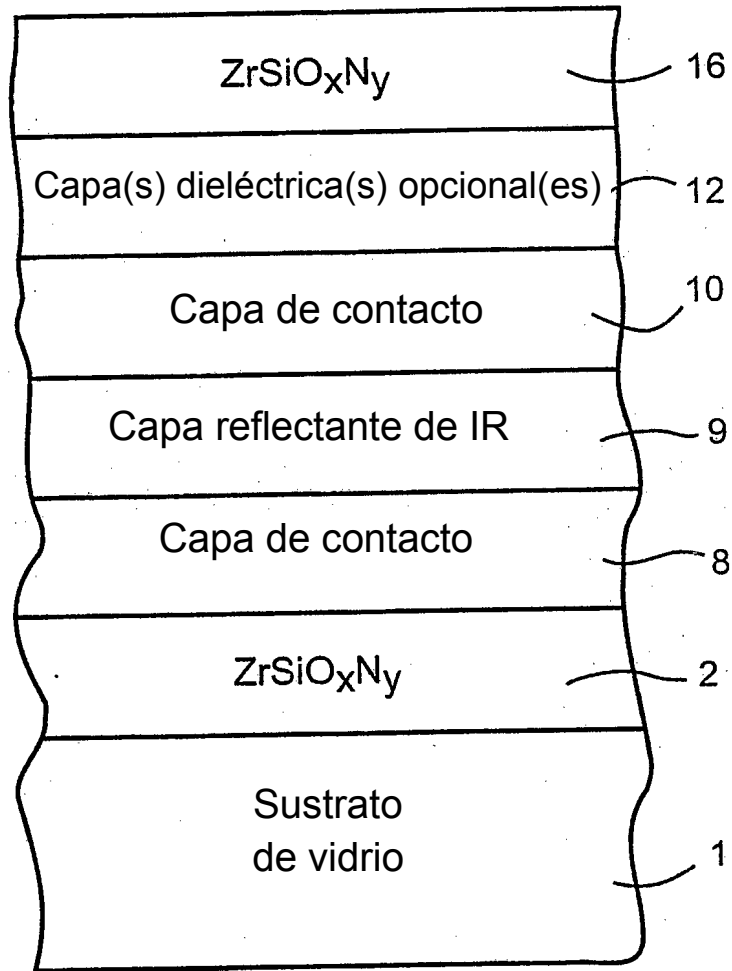


Fig. 2

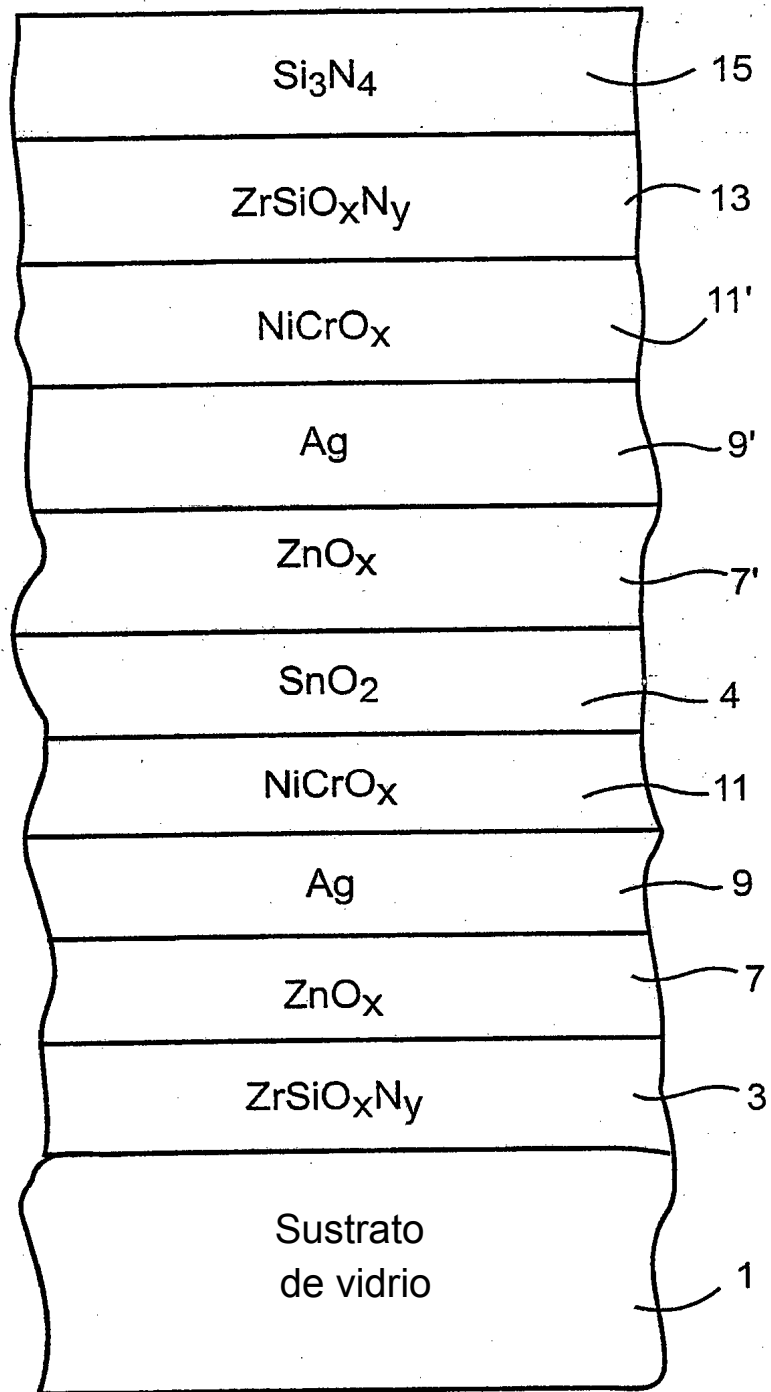


Fig. 3

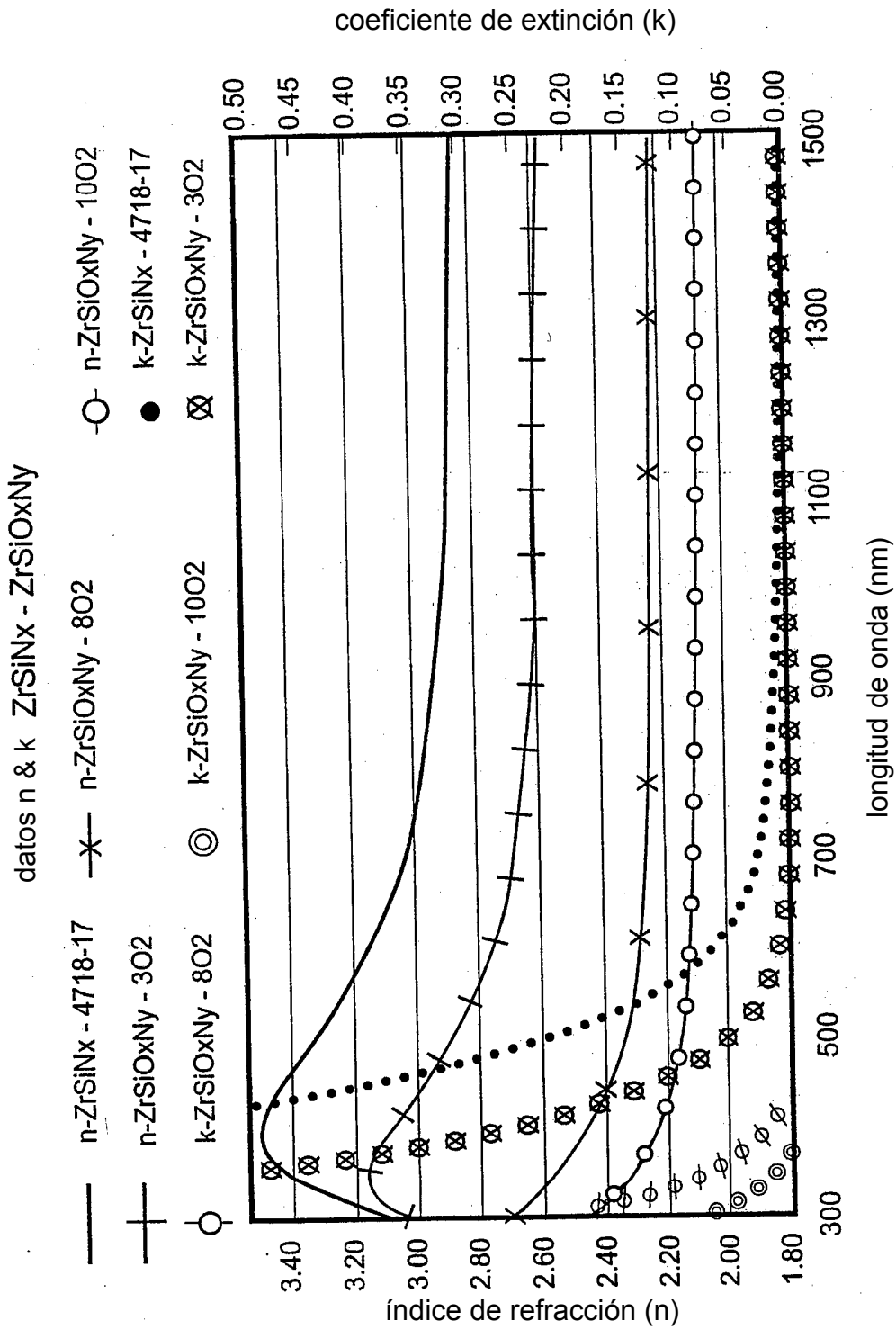


Fig. 4

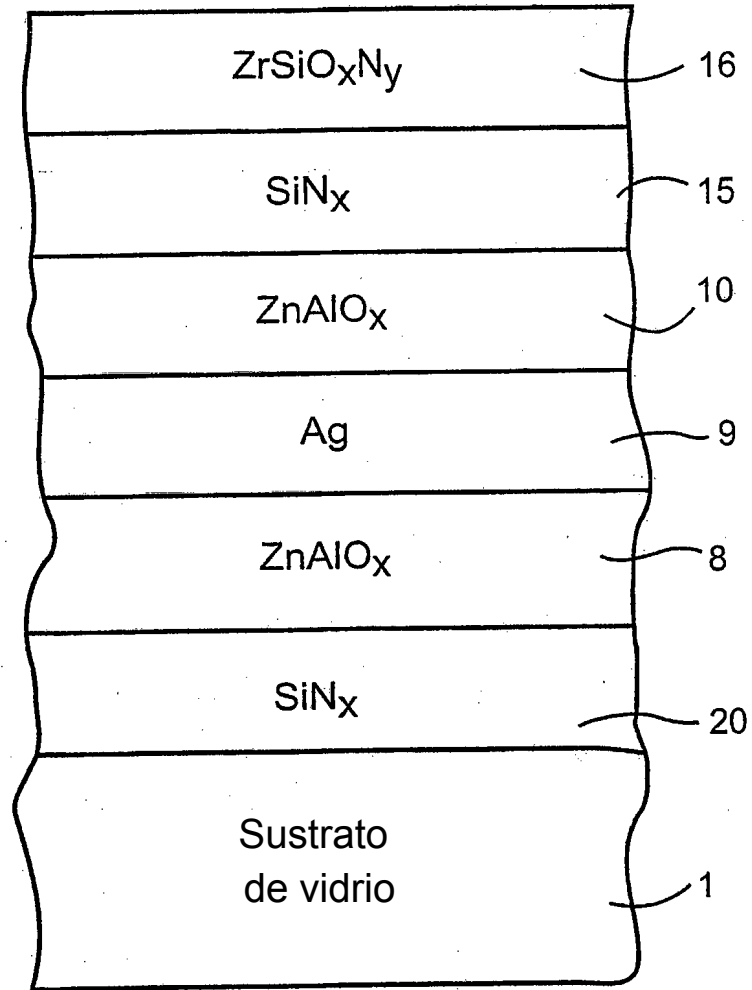


Fig. 5

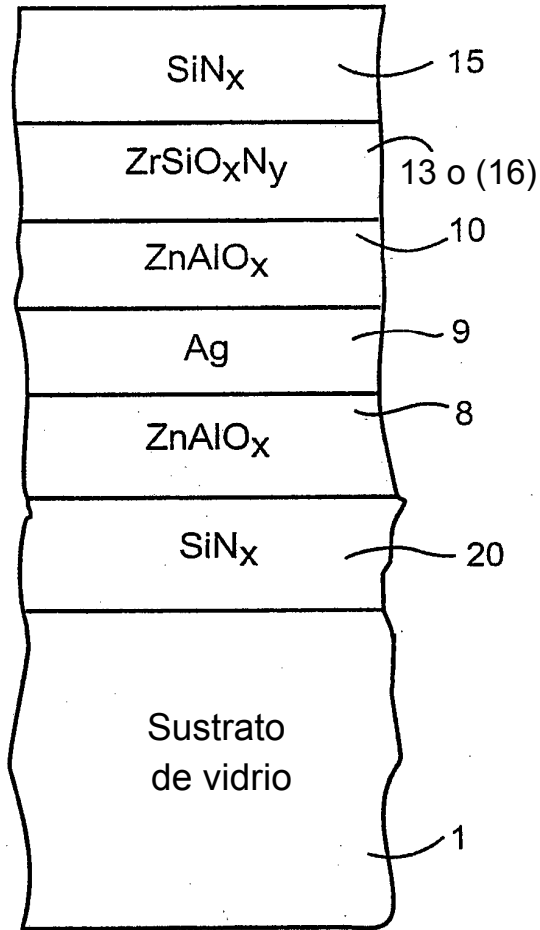


Fig. 6

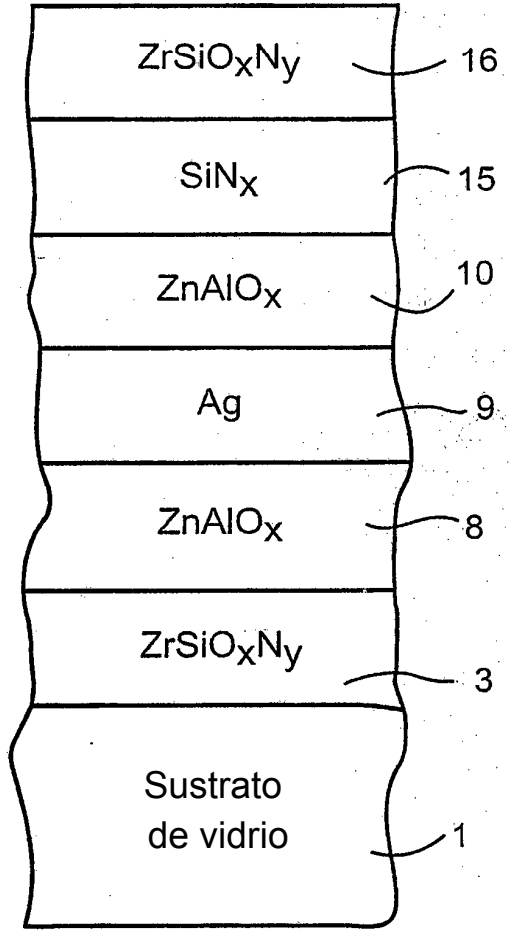


Fig. 7