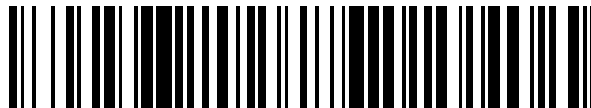


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 109**

51 Int. Cl.:

**B32B 17/10** (2006.01)

**C03C 17/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.04.2014 PCT/FR2014/051039**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14177812**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2014 E 14727604 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2991827**

54 Título: **Acristalamiento de control solar que comprende una capa de una aleación de cinc y de cobre**

30 Prioridad:

**03.05.2013 FR 1354094**

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

**31.10.2017**

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)**

**18 avenue d'Alsace**

**92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**SINGH, LAURA JANE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 640 109 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

Acristalamiento de control solar que comprende una capa de una aleación de cinc y de cobre

La invención se refiere al campo de los sustratos o artículos vidrieros, en particular del tipo acristalamiento de edificios, que comprende en su superficie unos revestimientos del tipo capas delgadas que le confieren unas propiedades de control solar. Tal acristalamiento se puede aplicar igualmente en el campo del automóvil. Por acristalamiento, se entiende en el sentido de la presente invención cualquier producto vidriero constituido por uno o varios sustratos vidrieros, en particular los simples acristalamientos, los dobles acristalamientos, los triples acristalamientos, etc. Sin salirse del marco de la invención, los acristalamientos pueden ser de igual modo de materia plástica dura. Alternativamente, los apilamientos según la invención pueden ser depositados unas películas plásticas laminadas por ejemplo del tipo PET, siendo a continuación el conjunto aplicado (adherido) a la superficie de un sustrato vidriero.

Tales vidrieras están provistas de apilamientos de capas delgadas que actúan sobre la radiación solar incidente por absorción y por reflexión. Se reagrupan bajo la designación de acristalamiento de control solar. Se utilizan ya sea esencialmente para asegurar una protección solar (función antisolar) o esencialmente para asegurar un aislamiento térmico del habitáculo o de la vivienda (función de baja emisión).

Por antisolar, se entiende así en el sentido de la presente invención la facultad del acristalamiento de limitar el flujo energético, en particular la radiación de infrarrojos (IR) que lo atraviesa desde el exterior hacia el interior de la vivienda o del habitáculo.

Por bajo emisivo, se entiende un acristalamiento provisto al menos de una capa funcional que le confiere una emisividad normal  $\epsilon_n$  inferior al 30% de preferencia inferior al 20%, estando definida la emisividad por la relación:

$$\epsilon_n = 1 - R_n,$$

en la que  $R_n$  es el factor de reflexión de los infrarrojos entre 5 y 50 micrómetros, según la normal (según el anexo A de la norma internacional ISO 10292) del acristalamiento.

De una manera general, todas las características luminosas y energéticas presentadas en la presente descripción se obtienen según los principios y métodos descritos en las normas internacional ISO 9050 (2003) e ISO 10292 (1994) y unas normas europeas correspondientes EN 410 (1998) y EN 673 (1998), que se refieren a la determinación de las características luminosas, solares y energéticas de los acristalamientos utilizados en el vidrio para la construcción.

Además, asociados al(a) sustrato(s) vidriero(s), estos revestimientos deben ser estéticamente agradables, es decir que el acristalamiento provisto de su apilamiento debe presentar una colorimetría, en transmisión como en reflexión, suficientemente neutra para no incomodar a los usuarios, o alternativamente un tono azul o verde, buscado especialmente en el campo de la edificación. Estos revestimientos son de forma clásica depositados por unas técnicas de depósito del tipo CVD para los más simples o con mayor frecuencia en la actualidad por unas técnicas de depósito por pulverización al vacío, a menudo llamado magnetrón en el campo, especialmente cuando el revestimiento está constituido por un apilamiento complejo de capas sucesivas cuyos espesores no superan unos nanómetros o unas decenas de nanómetros.

Con mayor frecuencia, los apilamientos en capas delgadas presentan unas propiedades de control solar esencialmente por las propiedades intrínsecas de una o varias capas activas, designadas como funcionales en la presente descripción. Por capa activa o funcional, se entiende así una capa que actúa de manera sensible sobre el flujo de radiación solar que atraviesa dicho acristalamiento. Tal capa activa, de forma conocida, puede funcionar ya sea principalmente en modo de reflexión de la radiación de infrarrojos, o principalmente en modo de absorción de la radiación de infrarrojos. Con mayor frecuencia, estas capas antisolares funcionan en parte por reflexión y en parte por absorción, como ya se ha explicado anteriormente.

Especialmente, los apilamientos más eficaces comercializados en este momento incorporan al menos una capa funcional metálica del tipo plata que funciona esencialmente en el modo de la reflexión de una parte principal de la radiación de IR (infrarroja) incidente. Su emisividad normal no supera algunos puntos porcentuales. Estos apilamientos se utilizan así principalmente como acristalamientos del tipo de baja emisión (o low-e en inglés) para el aislamiento térmico de los edificios. Estas capas son no obstante muy sensibles a la humedad y se utilizan por tanto exclusivamente en dobles acristalamientos, en el lado 2 ó 3 de este para estar protegidas de la humedad. De preferencia, los apilamientos según la invención no comprenden tales capas del tipo plata o incluso capas de tipo oro o platino o entonces en cantidades muy insignificantes, especialmente en formas de impurezas inevitables.

Otras capas metálicas de función antisolar se han reflejado de igual modo en el campo, que comprenden unas capas funcionales del tipo Nb, Ta o W o unos nitruros de estos metales, tal como se ha descrito por ejemplo en la solicitud WO01/21540. En el seno de tales capas, la radiación solar es absorbida está vez mayoritariamente de manera no selectiva por la o las capas funcionales, es decir que la radiación de IR (es decir cuya longitud de onda está comprendida entre aproximadamente 780 nm y 2.500 nm) y la radiación visible (cuya longitud de onda está comprendida entre aproximadamente 380 y 780 nm) son absorbidas sin distinción. En tales acristalamientos, los

- valores de la emisividad normal  $\epsilon_n$  son elevados en general. Unos valores de emisividad más reducidos se pueden obtener únicamente cuando la capa funcional es relativamente espesa, en particular de al menos 20 nm para el niobio metálico. En razón de la absorción no selectiva de esta misma capa descrita anteriormente, los coeficientes de transmisión luminosa  $T_L$  de tales acristalamientos son necesariamente muy reducidos, generalmente muy inferiores al 30%. Al final, en vista de tales características, no parece posible obtener a partir de tales apilamientos de los acristalamientos de control solar que combinan unas emisividades normales relativamente bajas, de forma característica inferiores al 30% y especialmente del orden del 25% o incluso del 20%, a la vez que se conserva una transmisión luminosa suficientemente elevada, es decir de forma característica superior al 30%.
- Tales acristalamientos comprenden unas capas funcionales del tipo Nb, Ta o W o unos nitruros de estos metales presentan así unas selectividades, tales como se ilustran por el ratio  $T_L/g$ , próximo a 1 (factor de transmisión luminosa / factor solar g, tal como se determinan según la norma EN 410).
- De manera conocida y clásica, el factor de transmisión luminosa o transmisión luminosa  $T_L$  corresponde al porcentaje del flujo luminoso incidente, es decir en el campo de longitudes de onda 380 a 780 nm, que atraviesa el acristalamiento, según el iluminante  $D_{65}$ .
- De manera igualmente bien conocida, el factor solar g es igual a la relación de la energía que atraviesa el acristalamiento (es decir que entra en el local) y la energía solar incidente. Más particularmente, corresponde a la suma del flujo transmitido directamente a través del acristalamiento y del flujo absorbido por el acristalamiento (incluyendo en particular los apilamientos de capas presentes en una de sus superficies) después reemitido hacia el interior (el local).
- La publicación de patente US 4.943.484 describe unos apilamientos en los que la o las capas funcionales pueden estar constituidas por un elemento escogido entre el aluminio, la plata, el oro o el cobre puro. Los apilamientos que comprenden unas capas delgadas de cobre puro plantean no obstante el mismo problema de resistencia hidrolítica que las capas de metales preciosos.
- Según un primer aspecto, el objetivo de la presente invención es suministrar unos acristalamientos que comprenden un apilamiento de capas que les confiere unas propiedades de control solar tales como se han descrito anteriormente, es decir una transmisión luminosa  $T_L$  elevada, de forma característica superior al 30%, de preferencia superior al 40%, incluso superior al 50% y una emisividad normal  $\epsilon_n$  inferior al 30%, incluso inferior al 20% o incluso inferior al 10%, siendo dicho apilamiento duradero en el tiempo, especialmente cuando está directamente dispuesto en una cara del acristalamiento expuesto hacia el interior o incluso el exterior del edificio o del habitáculo, sin precaución particular.
- Según un segundo aspecto, el objetivo de la presente invención es suministrar unos acristalamientos que comprenden un apilamiento de capas que les confieren unas propiedades antisolares y que presentan una selectividad elevada, en el sentido anteriormente descrito, es decir una relación  $T_L/g$  (con frecuencia llamada selectividad en el campo) muy superior a 1, en particular casi superior a 1,2, incluso superior a 1,3, idealmente superior a 1,4 o incluso superior a 1,5, siendo dicho apilamiento duradero en el tiempo sin precaución particular.
- Un acristalamiento según la invención permite así de forma ventajosa seleccionar la radiación que lo atraviesa, favoreciendo la transmisión de las ondas luminosas, es decir cuya longitud de onda está comprendida entre aproximadamente 380 y 780 nm y absorbiendo selectivamente la mayoría de las radiaciones de infrarrojos, es decir cuya longitud de onda es superior a 780 nm, en particular los infrarrojos próximos, es decir cuya longitud de onda está comprendida entre aproximadamente 780 nm y aproximadamente 1.400 nm. Gracias a la instalación de un acristalamiento según la presente invención, es así posible mantener una fuerte iluminación de la pieza o del habitáculo protegido por el acristalamiento a la vez que se minimiza la cantidad de calor que entra.
- Según otro aspecto, el acristalamiento según la presente invención presenta de igual modo unas propiedades de aislamiento térmico gracias a las propiedades de baja emisión de la capa utilizada, que permiten limitar los intercambios de calor esta vez entre el interior y el exterior del edificio.
- Según otra ventaja de la presente invención, los acristalamientos provistos de unos apilamientos según la invención son simples de producir y permiten de igual modo una reducción sensible de los costes de producción, con respecto a otros acristalamientos conocidos de propiedades antisolares, especialmente los que comprenden un apilamiento a base de plata.
- Alternativamente, los acristalamientos según la invención se pueden utilizar de igual modo como acristalamiento de baja emisión, para asegurar un aislamiento térmico del habitáculo o de la vivienda (función de baja emisión), con respecto al valor reducido del coeficiente de emisividad  $\epsilon_n$  de los apilamientos en los que se insertan.
- Otro objetivo de la presente invención es suministrar unos acristalamientos vidrieros antisolares que incorporan un apilamiento capaz de soportar un tratamiento térmico tal como un temple, un abombado o, más generalmente, un tratamiento térmico a unas temperaturas superiores a 550 °C, incluso superior a 600 °C, sin pérdida de sus propiedades ópticas y energéticas. En particular, los acristalamientos provistos de capas según la invención conservan de preferencia después del tratamiento térmico, una transmisión luminosa elevada y, de preferencia

presentan un color casi sin cambios en transmisión o en reflexión, siendo este color de preferencia casi neutro o alternativamente azul-verde, tal como se busca especialmente en el sector de la edificación.

Además, son resistentes a la humedad y al estriado. Pueden utilizarse así de manera ventajosa en calidad de acristalamiento simple (un solo sustrato vidriero), siendo el apilamiento girado de manera ventajosa hacia la cara interna del edificio o del habitáculo que se va a proteger.

Por supuesto, se pueden utilizar igualmente en los acristalamientos múltiples, especialmente dobles o triples.

Más precisamente, la presente invención se refiere a un acristalamiento de propiedades de control solar que comprende al menos un sustrato transparente de preferencia vidriero en el que se deposita un apilamiento de capas, comprendiendo dicho apilamiento una capa constituida por una aleación que comprende cinc y cobre, aleación en la que la relación atómica Zn/ (Cu+Zn) es superior al 35% e inferior al 65%.

De preferencia, dicha relación atómica es superior al 45%.

De preferencia, dicha relación atómica es inferior al 60%.

Dicha capa constituida en una aleación que comprende cinc y cobre es de preferencia la única capa funcional del apilamiento, es decir que está en el origen de las propiedades de control solar del acristalamiento o al menos de lo esencial de dichas propiedades. En particular, los apilamientos según la invención no comprenden de preferencia otras capas de propiedades de baja emisión. En particular, los apilamientos según la invención no comprenden de preferencia capas constituidas a partir de metales preciosos tales como la plata o el oro.

Según unos modos preferidos de realización de la presente invención, que se pueden combinar si es necesario por supuesto entre ellos:

- El espesor de dicha capa funcional está comprendido entre 5 y 35 nanómetros, de preferencia entre 8 y 30 nanómetros, en particular entre 8 y 25 nanómetros o incluso entre 10 y 20 nanómetros.

- El cobre y el cinc representan en total, al menos el 80% atómico, de preferencia al menos el 90% atómico, incluso al menos el 95% atómico de los elementos metálicos presentes en la aleación.

- La aleación está constituida esencialmente, incluso únicamente de cinc y de cobre (estando entonces los otros elementos presentes solo en forma de impurezas inevitables).

- El apilamiento está constituido por la sucesión de las capas siguientes, a partir de la superficie del sustrato vidriero:

- una o varias capas inferiores de protección de la capa de aleación contra la migración de los iones alcalinos procedentes del sustrato vidriero, en particular de materiales dieléctricos tales como unos óxidos, unos nitruros o unos oxinitruros especialmente de al menos un elemento escogido entre el cinc, el estaño, el silicio, el aluminio, el titanio, el circonio, presentando la o dichas capas un espesor físico, en total, comprendido entre 5 y 150 nm,

- dicha capa de aleación a base de cinc y de cobre,

- una o varias capas superiores de protección de la capa de aleación contra el oxígeno del aire, especialmente durante un tratamiento térmico tal como un temple o un recocido, en particular, de materiales dieléctricos tales como unos óxidos, unos nitruros o unos oxinitruros especialmente de al menos un elemento escogido entre el cinc, el estaño, el silicio, el aluminio, el titanio, el circonio, siendo la o dichas capas de espesor físico, en total, comprendido entre 5 y 150 nm.

- La o las capas de protección inferiores y superiores se escogen entre el nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B, el nitruro de aluminio AlN, el óxido de estaño, un óxido mixto de cinc o de estaño  $Sn_yZn_xO_z$ , el óxido de silicio  $SiO_2$ , el óxido de titanio  $TiO_2$ , los oxinitruros de silicio  $SiO_xN_y$ .

- El apilamiento comprende la sucesión de las capas siguientes, a partir de la superficie del sustrato vidriero:

- una capa inferior de espesor comprendido entre 5 y 150 nm, de preferencia entre 30 y 70 nm, de nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B o de nitruro de aluminio AlN,

- dicha capa de aleación a base de cinc y de cobre,

- una capa superior de espesor comprendido entre 5 y 150 nm, de preferencia entre 30 y 70 nm, de nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B o de nitruro de aluminio AlN.

- El apilamiento comprende al menos dos capas de aleación que comprenden, constituida esencialmente o constituida por cinc y cobre tal como se ha descrito anteriormente, cada una de dichas capas que están separadas en el apilamiento de la siguiente por al menos una capa intermedia de un material dieléctrico en particular, tal como se ha escogido en la lista anterior.

## ES 2 640 109 T3

- Dicha capa intermedia comprende al menos una capa de un material escogido entre el nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B, el nitruro de aluminio AlN, el óxido de estaño, un óxido mixto de cinc o de estaño  $\text{Sn}_y\text{Zn}_z\text{O}_x$ , el óxido de silicio  $\text{SiO}_2$ , el óxido de titanio, los oxinitruros de silicio  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ .

- El apilamiento comprende la sucesión de las capas siguientes, a partir de la superficie del sustrato vidriero:

5 - una o varias capas inferiores de espesor total acumulado inferior a 150 nm, escogido entre el nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B, el nitruro de aluminio AlN, el óxido de estaño, un óxido mixto de cinc o de estaño  $\text{Sn}_y\text{Zn}_z\text{O}_x$ , el óxido de silicio  $\text{SiO}_2$ , el óxido de titanio, los oxinitruros de silicio  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ,

10 - una primera capa funcional a base de aleación de cinc y de cobre tal como se ha descrito anteriormente, estando comprendido el espesor de dicha capa funcional especialmente entre 5 y 25 nm, de preferencia entre 5 y 15 nm,

15 - una capa intermedia de espesor comprendido entre 5 y 150 nm, de preferencia entre 5 y 50 nm, particularmente entre 5 y 15 nm, que comprende al menos una capa de un material escogido entre el nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B, el nitruro de aluminio AlN, el óxido de estaño, un óxido mixto de cinc o de estaño  $\text{Sn}_y\text{Zn}_z\text{O}_x$ , el óxido de silicio  $\text{SiO}_2$ , el óxido de titanio, los oxinitruros de silicio  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , de preferencia de nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B,

- una segunda capa funcional a base de la aleación de cinc y de cobre, estando comprendido el espesor de dicha capa funcional especialmente entre 5 y 25 nm, de preferencia entre 5 y 15 nm,

20 - una o varias capas superiores de espesor total acumulado inferior a 150 nm, escogido entre el nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B, el nitruro de aluminio AlN, el óxido de estaño, un óxido mixto de cinc o de estaño  $\text{Sn}_y\text{Zn}_z\text{O}_x$ , el óxido de silicio  $\text{SiO}_2$ , el óxido de titanio, los oxinitruros de silicio  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ .

- El apilamiento comprende la sucesión de las capas siguientes, a partir de la superficie del sustrato vidriero:

- una capa inferior de espesor comprendido entre 5 y 150 nm, de preferencia entre 30 y 70 nm, de nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B o de nitruro de aluminio AlN,

25 - una primera capa funcional constituida por dicha aleación a base de cinc y de cobre tal como se ha descrito anteriormente, estando comprendido el espesor de dicha capa funcional especialmente entre 5 y 25 nm, de preferencia entre 5 y 15 nm,

30 - una capa intermedia de espesor comprendido entre 5 y 150 nm, de preferencia entre 5 y 50 nm, particularmente entre 5 y 15 nm, que comprende al menos una capa de un material escogido entre el nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B, el nitruro de aluminio AlN, el óxido de estaño, un óxido mixto de cinc o de estaño  $\text{Sn}_y\text{Zn}_z\text{O}_x$ , el óxido de silicio  $\text{SiO}_2$ , el óxido de titanio  $\text{TiO}_2$ , los oxinitruros de silicio  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , de preferencia de nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B,

- una segunda capa funcional de aleación que comprende, constituido esencialmente por o constituido por cinc y cobre, estando comprendido el espesor de dicha capa funcional especialmente entre 5 y 25 nm, de preferencia entre 5 y 15 nm,

35 - una capa superior de espesor comprendido entre 5 y 150 nm, de preferencia entre 30 y 70 nm, de nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B o el nitruro de aluminio AlN.

40 - el apilamiento comprende además al menos una capa protectora suplementaria de la o de las capas de aleación, estando dicha capa suplementaria constituida por un material escogido en el grupo constituido por Ti, Mo, Al, Nb, Sn, Zn (o de una aleación que comprende dos de estos elementos tales como Sn y Zn), NiCr, TiN, NbN, estando dichas capas protectoras suplementarias dispuestas en contacto y respectivamente por encima y por debajo de la o de las capas funcionales y que tienen un espesor físico comprendido entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 3 nm. Tal capa protectora permite especialmente según la invención limitar las variaciones de la transmisión luminosa y del color del acristalamiento tanto en reflexión como en transmisión, cuando este está sometido debe estar sometido a un tratamiento térmico tal como un temple, un abombado, etc.

Un procedimiento de fabricación de un acristalamiento antisolar comprende por ejemplo las etapas siguientes:

- fabricación de un sustrato vidriero,

50 - depósito sobre el sustrato vidriero de un apilamiento de capas por una técnica de pulverización catódica al vacío asistida por magnetrón, siendo obtenida la capa funcional antisolar por pulverización de un blanco constituido por una aleación de cinc y de cobre, estando comprendido el porcentaje atómico de cinc en la aleación Zn/ (Cu+Zn) entre el 35% y el 65%, especialmente entre el 45 y el 55%, en una atmósfera residual de un gas neutro tal como el argón.

Por la expresión «constituido por», se entiende en el sentido de la presente descripción que la aleación que constituye la capa funcional comprende únicamente o en gran parte los elementos de cobre y cinc, estando entonces presentes los otros elementos solo en una concentración de menor importancia que no influye o casi no influye en las propiedades buscadas del material. Por el término «impurezas inevitables» se entiende así que la presencia en la aleación de cinc y de cobre de ciertos elementos suplementarios, en particular metálicos, no se puede evitar como consecuencia de forma típica de la presencia de estas impurezas en las fuentes de cobre y de cinc inicialmente utilizadas o como consecuencia del modo de depósito de la capa de cinc y de cobre. Generalmente, la proporción atómica de cada uno de los elementos considerados como impureza en la aleación es inferior al 1%, de preferencia, es inferior al 0,5% y de manera muy preferida es inferior al 0,1% atómico.

Los ejemplos que siguen se dan a título meramente ilustrativos y no limitan bajo ninguno de los aspectos descritos el alcance de la presente invención. Con fines de comparación, todos los apilamientos de los ejemplos que siguen se sintetizan en el mismo sustrato vidriero Planilux®. Todas las capas de los apilamientos se han depositado según las técnicas clásicas bien conocidas de depósitos al vacío por pulverización magnetrón.

#### **Ejemplo 1 (según la invención):**

En este ejemplo según la invención, se deposita, según las técnicas magnetrones clásicas, sobre un sustrato de vidrio del tipo Planilux® comercializado por la sociedad depositante, un apilamiento constituido por la secuencia de capas siguientes:

Vidrio /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{55}^*$  /  $\text{Si}_3\text{N}_4$

- (30 nm) (10 nm) (10 nm)

\*55% atómico de Zn, 45% atómico de cobre

La capa metálica funcional de aleación de cinc y de cobre se obtiene por la técnica de pulverización magnetrón a partir de dos blancos de cinc y de cobre dispuestos en un mismo compartimento del dispositivo, teniendo cada blanco una alimentación específica que permite regular específicamente e independientemente la potencia aplicada en cada blanco. Así es posible ajustar la composición de la capa depositada regulando la potencia aplicada sobre cada blanco. Según este primer ejemplo, a título de información y para el aparellaje utilizado, la potencia aplicada sobre el blanco de cinc es de aproximadamente 130 W y la potencia aplicada sobre el blanco de cobre es de aproximadamente 100 W. Las capas superiores e inferiores de nitruro de silicio se han obtenido en el mismo dispositivo magnetrón por pulverización de un blanco de silicio que comprende un 8% másico de aluminio en unos compartimentos que preceden y suceden al utilizado para el depósito de la capa de aleación. La pulverización del blanco de silicio se efectúa en una atmósfera de nitrógeno, para la obtención de la capa delgada de nitruro. No se ha observado ninguna dificultad durante el depósito de las diferentes capas por las técnicas de pulverización asistida por campo magnético (magnetrón).

La composición de la capa de aleación metálica obtenida se ha verificado por análisis microsonda de Castaing (también llamado EPMA o electron probe microanalyser según la denominación inglesa) y SIMS (espectrometría de masa de ionización secundaria).

El sustrato provisto de su apilamiento se ha sometido a continuación a un tratamiento térmico que consiste en un calentamiento a 550 °C durante 3 minutos.

#### **Ejemplo 2 (según la invención):**

En este ejemplo, se practica de forma idéntica al ejemplo 1 pero se hacen variar las potencias. La potencia aplicada sobre el blanco de cinc es de 110 W y la potencia aplicada sobre el blanco de cobre es de 120 W. Se obtiene un apilamiento cuya capa funcional está constituida esta vez por una aleación de cinc y de cobre en unas proporciones molares respectivas 45/55. Se obtiene al final un apilamiento constituido por la secuencia de capas siguientes:

Vidrio /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{Cu}_{55}\text{Zn}_{45}$  /  $\text{Si}_3\text{N}_4$

(30 nm) (10 nm) (10 nm)

\*55% atómico de cobre, 45% atómico de cinc

El sustrato provisto de su apilamiento se somete a continuación al mismo tratamiento térmico que para el ejemplo 1.

#### **Ejemplo 3 (comparativo):**

En este ejemplo, se practica de forma idéntica al ejemplo 1 pero se hacen variar las potencias. La potencia aplicada sobre el blanco de cinc es de 80 W y la potencia aplicada sobre el blanco de cobre es de 145 W. Se obtiene un apilamiento cuya capa funcional está constituida esta vez por una aleación de cinc y de cobre en unas proporciones molares respectivas 30/70.

Más precisamente, se deposita, según las técnicas magnetrones clásicas, sobre el mismo sustrato de vidrio del tipo Planilux®, un apilamiento constituido por la secuencia de capas siguientes:

Vidrio / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / Cu<sub>70</sub>Zn<sub>30</sub>\* / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

(30 nm) (10 nm) (10 nm)

5 \*70% atómico de cobre, 30% atómico de cinc

El sustrato provisto de su apilamiento está sometido a continuación al mismo tratamiento térmico que para el ejemplo 1.

**Ejemplo 4 (comparativo):**

10 En este ejemplo, se practica de forma idéntica al ejemplo 1 pero se hacen variar las potencias. La potencia aplicada sobre el blanco de cinc es de 170 W y la potencia aplicada sobre el blanco de cobre es de 55 W. Se obtiene un apilamiento cuya capa funcional está constituida esta vez por una aleación de cinc y de cobre en unas proporciones molares respectivas 70/30.

Más precisamente, se deposita, según las técnicas magnetrones clásicas, sobre el mismo sustrato de vidrio del tipo Planilux®, un apilamiento constituido por la secuencia de capas siguientes:

15 Vidrio / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / Cu<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub>\* / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

(30 nm) (10 nm) (10 nm)

\*30% atómico de cobre, 70% atómico de cinc

El sustrato provisto de su apilamiento está sometido a continuación al mismo tratamiento térmico que para el ejemplo 1.

20 **Ejemplo 5 (comparativo):**

En este ejemplo, se practica de forma idéntica al ejemplo 1 y se obtiene un apilamiento casi idéntico por la técnica de pulverización magnetrón, a excepción del blanco utilizado para el depósito de la capa funciona, que está constituida esta vez por cobre únicamente.

25 Más precisamente, se deposita, según las técnicas magnetrones clásicas, sobre el mismo sustrato de vidrio del tipo Planilux®, un apilamiento constituido por la secuencia de capas siguientes:

Vidrio / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / Cu / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

(30 nm) (10 nm) (10 nm)

El sustrato provisto de su apilamiento está sometido a continuación al mismo tratamiento térmico que para el ejemplo 1.

30 En los acristalamientos obtenidos según los ejemplos de 1 a 5, se mide el factor de transmisión luminosa T<sub>L</sub>, así como la resistencia por cuadrado del apilamiento, antes y después del tratamiento térmico, por el método clásico de los cuatro puntos. De manera clásica, la medida de la R por cuadrado se considera como una primera indicación de las emisividades esperadas relativas de los diferentes apilamientos.

35 Los valores de las medidas efectuadas en las muestras según los ejemplos 1 y 2 según la invención y según los ejemplos comparativos de 3 a 5 se reagrupan en la tabla 1 a continuación:

		Ejemplo 1 (invención)	Ejemplo 2 (invención)	Ejemplo 3 (comparativo)	Ejemplo 4 (comparativo)	Ejemplo 5 (comparativo)
Capa funcional		Cu <sub>45</sub> Zn <sub>55</sub>	Cu <sub>55</sub> Zn <sub>45</sub>	Cu <sub>70</sub> Zn <sub>30</sub>	Cu <sub>30</sub> Zn <sub>70</sub>	Cu
Espesor capa funcional (nm)		10	10	10	10	10
T <sub>L</sub> (%)	Antes del temple	58	52	60	20	60
	Después del temple	63	60	65	22	65

R/cuadrado ( $\Omega/\square$ )	Antes del temple	13	20	20	50	7
	Después del temple	9	13	12	38	5

Tabla 1

Para verificar la resistencia química de las capas funcionales depositadas según los ejemplos anteriores y después del tratamiento térmico, se ha sometido cada muestra descrita anteriormente a una prueba de resistencia hidrolítica (simulación de clima) según el protocolo siguiente:

- 5 En una cámara cerrada, el acristalamiento provisto de su apilamiento está sometido a unas condiciones de humedad y temperatura severas (95% de humedad relativa a 50 °C) durante una duración total de 28 días, para provocar el envejecimiento acelerado.

Los resultados se dan en la tabla 2 siguiente:

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Capa funcional		Cu <sub>45</sub> Zn <sub>55</sub>	Cu <sub>55</sub> Zn <sub>45</sub>	Cu <sub>70</sub> Zn <sub>30</sub>	Cu <sub>30</sub> Zn <sub>70</sub>	Cu
R/cuadrado ( $\Omega/\square$ )	inicial	10	13	12	38	7
	4 días	11	15	13	40	aislante
	14 días	15	19	21	147	
	30 días	21	41	95	aislante	

Tabla 2

- 10 La comparación de los datos presentados en las tablas 1 y 2 demuestra las ventajas y la superioridad vinculadas a la utilización de una capa funcional según la invención.

En particular:

- 15 Por comparación de los datos presentados en la tabla 1, los acristalamientos que comprenden una capa funcional según la invención presentan unos valores de la transmisión luminosa próxima a la de las capas de cobre, especialmente después del recocido. La capa que contiene en su mayoría cinc presenta por el contrario una transmisión luminosa relativamente débil e insuficiente para la aplicación.

- 20 Las medidas de conductividad electrónica y, especialmente, de R por cuadrado son relativamente similares y débiles, excepto para la muestra según el ejemplo 4. La muestra según el ejemplo 1 presenta por el contrario una resistencia por cuadrado particularmente débil, que se aproxima a la de la muestra de referencia según el ejemplo 5 que incorpora una capa funcional de cobre puro.

- 25 Los resultados de las pruebas presentadas en la tabla 2 indican claramente que la muestra según el ejemplo 5 de referencia se deteriora de inmediato cuando se somete a una prueba de resistencia climática. Las muestras según los ejemplos 3 y 4 presentan una resistencia un poco mejorada, pero muy considerablemente insuficiente. Solo las muestras según los ejemplos 1 y 2, conformes a la presente invención, presentan una buena resistencia hidrolítica y, particularmente, la muestra según el ejemplo 1, que solo muestra unas variaciones muy reducidas de sus propiedades de conducción electrónica, incluso después del trigésimo día de prueba.

**Ejemplo 6 (según la invención):**

Por el mismo procedimiento magnetrón, se sintetiza sobre un vidrio Planilux® el apilamiento siguiente:

Vidrio / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / Ti / Zn<sub>49</sub>Cu<sub>51</sub>\* / Ti / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

- 30 - (40 nm) (1 nm) (27 nm) (1 nm) (52 nm)

\*55% atómico de Zn, 45% atómico de cobre

- 35 La capa metálica funcional de aleación de cinc y de cobre se obtiene por la técnica de pulverización magnetrón a partir de un blanco constituido por una aleación que comprende aproximadamente el 55% atómico de cinc y aproximadamente el 45% atómico de cobre. Las capas superiores e inferiores de nitruro de silicio se han obtenido en el mismo dispositivo magnetrón por pulverización de un blanco de silicio que comprende un 8% másico de aluminio en unos compartimentos que preceden y suceden al utilizado para el depósito de la capa de aleación. La pulverización del blanco de silicio se efectúa en una atmósfera de nitrógeno, para la obtención de la capa delgada de



nitruro.

La capa de titanio se obtiene por la técnica de pulverización magnetrón, a partir de un blanco de titanio metálico.

El análisis por microsonda de Castaing y SIMS de la capa finalmente obtenida indica que su composición corresponde a la estequiometría molar  $Zn_{49}Cu_{51}$ , un poco diferente de la del blanco inicial.

5 El sustrato provisto de su apilamiento está sometido al tratamiento térmico que consiste en un tratamiento térmico a  $620^\circ$  durante 8 minutos después de la salida del horno. Este tratamiento es representativo de las condiciones soportadas industrialmente por el acristalamiento si este se debe sumergir.

Las características térmicas y luminosas se han medido a continuación conforme a la norma EN410 citada anteriormente.

10 Los datos medidos para la muestra según el ejemplo 6 se reagrupan en la tabla 3 siguiente:

Transmisión luminosa $T_L$ (%)	Emisividad (%)	Factor solar g (%)	Selectividad $T_L/g$
50	4,4	29	1,72

Tabla 3

Se mide una selectividad muy elevada, del orden de 1,72 para un acristalamiento provisto del apilamiento según la invención.

15 A título de comparación, para un apilamiento clásico que comprende una capa de plata de 18 nanómetros en la sucesión de capas siguientes:

Planilux /  $Si_3N_4$  (45 nm) / NiCr (2) / Ag (18) / NiCr (1) /  $Si_3N_4$  (30) /  $TiO_x$  (9), se han medido los parámetros siguientes:

$T_L = 51$  y  $g = 33$ , o una selectividad  $s = 1,54$ .

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Acristalamiento de propiedad de control solar que comprende al menos un sustrato de preferencia vidriero sobre el que se deposita un apilamiento de capas, comprendiendo dicho apilamiento una capa constituida en una aleación metálica que comprende cinc y cobre, aleación en la que la relación atómica Zn/ (Cu+Zn) es superior al 35% e inferior al 65% y en el que el cobre y el cinc representan en total al menos el 80% atómico de los elementos metálicos presentes en la aleación.
- 10 2. Acristalamiento de propiedad de control solar según la reivindicación 1, que comprende una capa constituida en una aleación que comprende cinc y cobre en la que la relación atómica Zn/(Cu+Zn) es superior al 45% e inferior al 60%.
- 15 3. Acristalamiento de propiedad de control solar según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el espesor de dicha capa de aleación está comprendido entre 5 y 35 nanómetros, de preferencia entre 8 y 25 nanómetros.
- 20 4. Acristalamiento de propiedad de control solar según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el cobre y el cinc representan en total al menos el 90% atómico de los elementos metálicos presentes en la aleación.
- 25 5. Acristalamiento de propiedad de control solar según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la aleación solo comprende cinc, cobre e impurezas inevitables.
- 30 6. Acristalamiento de propiedad de control solar según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho apilamiento no comprende capas constituidas a partir de metales preciosos tales como la plata o el oro.
- 35 7. Acristalamiento antisolar según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el apilamiento está constituido por la sucesión de las capas siguientes, a partir de la superficie del sustrato vidriero:
  - una o varias capas inferiores de protección de la capa funcional contra la migración de los iones alcalinos procedentes del sustrato vidriero, de espesor geométrico, en total, comprendido entre 5 y 150 nm,
  - dicha capa de aleación,
  - una o varias capas superiores de protección de la capa funcional contra el oxígeno del aire, especialmente durante un tratamiento térmico tal como un temple o un recocido, siendo la o dichas capas de espesor geométrico, en total, comprendido entre 5 y 150 nm.
- 40 8. Acristalamiento de propiedad de control solar según la reivindicación anterior, en el que la o las capas de protección inferiores y superiores se escogen entre el nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B, el nitruro de aluminio AlN, el óxido de estaño, un óxido mixto de cinc o de estaño, el óxido de silicio, el óxido de titanio, los oxinitruros de silicio.
- 45 9. Acristalamiento de propiedad de control solar según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el apilamiento comprende la sucesión de las capas siguientes, a partir de la superficie del sustrato vidriero:
  - una capa inferior de espesor comprendido entre 5 y 150 nm, de preferencia entre 30 y 70 nm, de nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B o de nitruro de aluminio AlN,
  - dicha capa de aleación,
  - una capa superior de espesor comprendido entre 5 y 150 nm, de preferencia comprendido entre 30 y 70 nm, de nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B o de nitruro de aluminio AlN.
- 50 10. Acristalamiento de propiedad de control solar según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el apilamiento comprende al menos dos capas funcionales constituidas por dicha aleación, estando cada una de dichas capas separada en el apilamiento de la siguiente por al menos una capa intermedia de un material dieléctrico.
- 55 11. Acristalamiento antisolar según la reivindicación anterior, en el que dicha capa intermedia comprende al menos una capa de un material escogido entre el nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B, el nitruro de aluminio, el óxido de estaño, un óxido mixto de cinc o de estaño, el óxido de silicio, el óxido de titanio, un oxinitruro de silicio.
- 60 12. Acristalamiento antisolar según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el apilamiento comprende la sucesión de las capas siguientes, a partir de la superficie del sustrato vidriero:
  - una capa inferior de espesor comprendido entre 5 y 150 nm, de preferencia entre 30 y 70 nm, de nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B o el nitruro de aluminio AlN,
  - una primera capa funcional constituida por dicha aleación,

## ES 2 640 109 T3

- una capa intermedia de espesor comprendido entre 5 y 150 nm, que comprende al menos una capa de un material escogido entre el nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B, el nitruro de aluminio AlN, el óxido de estaño, un óxido mixto de cinc o de estaño  $\text{Sn}_y\text{Zn}_x\text{O}_z$ , el óxido de silicio  $\text{SiO}_2$ , el óxido de titanio  $\text{TiO}_2$ , los oxinitruros de silicio  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , de preferencia de nitruro de silicio eventualmente dopado,

5 - una segunda capa funcional constituida por dicha aleación,

- una capa superior de espesor comprendido entre 5 y 150 nm, de preferencia entre 30 y 70 nm, de nitruro de silicio eventualmente dopado con Al, Zr, B o el nitruro de aluminio AlN.

10 13. Acristalamiento antisolar según una de las reivindicaciones anteriores en el que el apilamiento comprende además al menos una capa protectora suplementaria de la o de las capas de aleación, estando constituida dicha capa suplementaria por un material escogido de entre el grupo constituido por Ti, Mo, Al, Nb, Sn, Zn y sus aleaciones, NiCr, TiN, NbN, estando dispuestas la o dichas capas protectoras suplementarias en contacto y respectivamente por encima y/o por debajo de la o de las capas funcionales y que tienen un espesor geométrico comprendido entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 5 nm.