

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 537**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)

**C03C 17/34** (2006.01)

**C23C 14/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2002 PCT/US2002/37665**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2003 WO03048064**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2002 E 02784566 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 1451120**

54 Título: **Artículo revestido apto para un tratamiento térmico con una barrera antimigración entre la porción de capa de dieléctrico y la porción de capa de control solar, y métodos para fabricarlo**

30 Prioridad:  
**29.11.2001 US 995807**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.01.2018**

73 Titular/es:  
**GUARDIAN GLASS, LLC (100.0%)  
2300 Harmon Road  
Auburn Hills MI 48326, US**

72 Inventor/es:  
**WANG, HONG**

74 Agente/Representante:  
**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 650 537 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 apto para un tratamiento térmico con una barrera antimigración entre la porción de capa de dieléctrico y la porción de capa de control solar, y métodos para fabricarlo

La presente invención se refiere a artículos revestidos que incluyen una estructura de capas de barrera/metal (o principalmente metal)/barrera, y un método para fabricarlos. Esta estructura de capas se emplea solo como un componente de un sistema de capas o de revestimiento global. En ciertas realizaciones, se emplea una única diana de atomización (por ejemplo, una diana de cátodo) para fabricar esta estructura de capas. En estas y/o en otras realizaciones de la invención, el artículo revestido resultante tiene aproximadamente las mismas características de color que las observadas por el ojo desnudo antes y después del tratamiento térmico (por ejemplo, templado térmico). Estos artículos revestidos pueden emplearse en unidades de ventanas de vidrio aislante ("insulating glass", IG), ventanillas de vehículos y/u otras aplicaciones adecuadas.

**Antecedentes y sumario de la invención**

La necesidad de coincidencia del color en los artículos revestidos (antes de un tratamiento térmico y después de un tratamiento térmico) es conocida. Los sustratos de vidrio a menudo se producen en grandes cantidades y se cortan al tamaño adecuado para satisfacer las necesidades de una situación concreta, tal como un edificio de oficinas con múltiples ventanas y puertas, las necesidades de ventanillas de vehículos, etc. En estas aplicaciones, a menudo resulta deseable que algunas de las ventanas y/o puertas reciban un tratamiento térmico (concretamente, templado, reforzamiento térmico o doblado), mientras que otras no lo reciban. Los edificios de oficinas generalmente emplean unidades y/o laminados de IG por seguridad y/o para el control térmico. Resulta deseable que las unidades y/o los laminados que reciben un tratamiento térmico ("heat treated", HT) coincidan sustancialmente con sus homólogos que no reciben un tratamiento térmico (por ejemplo, con respecto al color, la reflectancia y/o similares) para fines arquitectónicos y/o estéticos.

La patente de EE. UU. n.º 5.376.455 describe un artículo revestido que incluye: vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiCr/Ag/NiCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Por desgracia, el sistema de revestimiento de la patente n.º 5.376.455 no ofrece una coincidencia de color suficiente después del tratamiento térmico con su homólogo que no ha recibido un tratamiento térmico. En otras palabras, el sistema de revestimiento de la patente n.º 5.376.455 tiene un valor de  $\Delta E$  bastante alto. Esto significa que, por desgracia, deben fabricarse dos artículos revestidos diferentes con diferentes revestimientos (uno que va a recibir un tratamiento térmico y otro que no) para clientes que quieren que sus artículos revestidos con tratamiento térmico y sin tratamiento térmico sean aproximadamente coincidentes en color cuando sean contemplados por el ojo desnudo.

Al igual que en la patente n.º 5.376.455, tan solo se ha podido lograr la coincidencia principalmente proporcionando dos sistemas de capas diferentes, uno de los cuales ha recibido un tratamiento térmico (HT) y el otro no lo ha recibido. La necesidad de desarrollar y emplear dos sistemas de capas diferentes para lograr la coincidencia crea más gastos de fabricación y necesidades de inventario que resultan indeseables.

Sin embargo, la patente de EE. UU. n.º 5.688.585, de propiedad de los solicitantes, describe un artículo revestido de control solar que incluye vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en el que se logra la coincidencia con un único sistema de capas. Un objetivo de la patente n.º 5.688.585 es proporcionar un sistema de capas revestido por atomización que, después de un tratamiento térmico, coincida en color con su homólogo que no ha recibido tratamiento térmico. Sin embargo, la patente n.º 5.688.585 emplea un tratamiento térmico (HT) de solo tres (3) minutos (col. 10, línea 55). A menudo se desean tratamientos térmicos más largos para lograr mejores características de HT o de templado. Por desgracia, se ha descubierto que con unos tiempos de HT más largos, los revestimientos de la patente n.º 5.688.585 no pueden mantener unos valores bajos de  $\Delta E$  y, por tanto, pierden coincidencia de color. En particular, se ha descubierto que en los revestimientos como los de la patente n.º 5.688.585, los valores de  $\Delta E$  aumentan significativamente después de un HT durante 4-5 minutos a una temperatura de aproximadamente 600 a 800 °C.

El documento 02/092527 A1, también cedido a Guardian Industries, se publicó después de la fecha de prioridad de la presente solicitud y, por tanto, solo resulta pertinente para el análisis de la novedad. En este documento, se describe un artículo revestido que está de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1, que comprende un sistema de capas en el que una capa reflectante de IR se encuentra entre las capas de contacto. Sin embargo, los sistemas de revestimiento descritos en el documento no logran un valor suficiente de  $\Delta E^*$ , que es el objetivo de la presente invención.

El documento WO 01/40131 describe revestimientos aptos para un tratamiento térmico que comprenden Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre vidrio depositado mediante atomización.

Considerando el siguiente apilamiento de capas (véase el ejemplo comparativo que aparece a continuación): vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la capa inferior de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tiene un espesor de aproximadamente 50-70 Å (angstroms), la capa de NiCr tiene un espesor de aproximadamente 325 Å, y la capa superior de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tiene un espesor de aproximadamente 210-310 Å. Tal como se explica en el ejemplo comparativo que aparece a continuación, este artículo revestido tiene un valor de  $\Delta E^*$  transmisible bastante alto de aproximadamente 5,9 después de un

tratamiento térmico ("heat treatment", HT) a 625 °C durante diez (10) minutos. Este elevado valor de  $\Delta E$  transmisible significa que una versión HT del artículo revestido de la patente n.º 5.688.585 no coincide aproximadamente en color con las versiones de los homólogos que no han recibido un tratamiento térmico con respecto al color transmisible después de 10 minutos de HT.

5

**Ejemplo comparativo**

Se proporciona el siguiente ejemplo comparativo de un sistema de capas sobre un sustrato de vidrio 1 de sosa-cal-silíce transparente con un espesor de aproximadamente 6,0 mm, que está formado por: nitruro de silicio/NiCr/nitruro de silicio. Se empleó un aparato de revestimiento por atomización de seis cámaras Leybold Terra-G para atomizar el revestimiento sobre el sustrato de vidrio. En cada cámara se encuentran cinco cátodos, así que existe un total de 30 dianas de cátodo en el aparato de revestimiento por atomización (no se emplearon todos). La numeración de los cátodos emplea el primer dígito para indicar la cámara del aparato de revestimiento, y el segundo dígito para indicar la posición del cátodo en esa cámara. Por ejemplo, el cátodo n.º 42 es el segundo cátodo (segundo dígito) en la cuarta cámara (primer dígito) de atomización. Los cátodos n.ºs 42, 55 y 61 son cátodos de tipo C-Mag duales, y los cátodos n.ºs 44 y 45 son cátodos planos. A continuación, "\*" significa un contenido de Al de aproximadamente 10 %. La velocidad de la línea es de 3,5 metros por minuto (m/min). Todos los flujos de gases (concretamente, Ar y N) se presentan en unidades de sccm. El voltaje se mide en términos de voltios, y la frecuencia en términos de kHz. La presión se mide hPa, y la potencia en kW. El gas-T se refiere al gas de ajuste empleado para ajustar individualmente los flujos de gases a lo largo de la longitud del cátodo para hacer las correcciones referidas a la uniformidad de espesor de la capa (todos los gases-T están a 100 sccm). %C se refiere al porcentaje (%) de gas de ajuste introducido en el centro, mientras que %PS se refiere al porcentaje de gas de ajuste introducido en el lado de la bomba, y %VS se refiere al porcentaje de gas de ajuste introducido en el lado del espectador. Las dianas de NiCr son aproximadamente 80/20 NiCr.

25

Datos de atomización del ejemplo comparativo

Cátodo	Diana	Potencia	Voltaje	Presión	Ar	N <sub>2</sub>	Frec.	Gas-T	%C	%PS	%VS
n.º 42	Si/Al*	11,0	192	2,11E-03	200	7,1,4	24,3	N	5 %	45 %	50 %
n.º 44	Ni/Cr	38,46	411	3,15E-03	200	0	DC	Ar	80 %	10 %	10 %
n.º 45	Ni/Cr	38,30	412	2,79E-03	200	0	C	Ar	70 %	20 %	10 %
n.º 55	Si/Al*	44,68	308	3,40E-03	200	268,1	27,1	N	5 %	45 %	50 %
n.º 61	Si/Al*	44,72	299	3,98E-03	202	268,3	27,2	N	5 %	45 %	50 %

30

Después de recibir la atomización sobre el sustrato de vidrio 1 como se indicó anteriormente, el artículo revestido resultante del ejemplo comparativo se ensayó y se descubrió que tenía las siguientes características monolíticamente (no en una unidad de IG), implicando el tratamiento térmico (HT) un calentamiento del producto monolítico a aproximadamente 625 °C durante aproximadamente 10 minutos. Se advierte que los valores de las coordenadas de color a\* y b\* están de acuerdo con CIE LAB 1976, III. La técnica del observador de C 2º, y  $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$  están en términos de valores absolutos. Además, la resistencia de la lámina ("sheet resistance", R<sub>s</sub>) está en unidades de ohmios por cuadrado, tal como se conoce en la técnica.

35

Ejemplo comparativo (mediciones antes/después de HT)

Valor/medición	Antes del HT	Después del HT
Transmisión (TY), %:	8,02	9,71
L* <sub>T</sub>	34,02	37,32
a* <sub>T</sub>	0,03	-1,5
b* <sub>T</sub>	-8,21	-3,52
$\Delta a^*_{T}$ (transmisible)		1,53
$\Delta E^*_{T}$ (transmisible)		5,9
	<u>Lado del vidrio</u>	
Reflectancia (R <sub>G</sub> Y%)	43,58	38,41
L* <sub>G</sub>	n/a	71,94
a* <sub>G</sub>	n/a	-2,06
b* <sub>G</sub>	n/a	2,18

<u>Lado de la película</u>		
Reflectancia ( $R_G Y\%$ )	38	30,1
$L^*_F$	68,02	61,74
$a^*_F$	-0,32	1,12
$b^*_F$	21,0	18,65
$\Delta E^*$ (lado de la película)		6,86
$R_S$ (ohmios/cuadrado)	38,8	41,9

- 5 Tal como puede observarse anteriormente, el ejemplo comparativo presenta un valor de  $\Delta E^*$  transmisible bastante alto de 5,9 y un valor de  $\Delta E^*$  reflectante del lado de la película bastante alto de 6,86 (lo cual prueba que el revestimiento no tiene un color estable después de HT). Se cree que estos valores altos de  $\Delta E^*$  asociados con el revestimiento del ejemplo comparativo están provocados por al menos las siguientes razones. Antes del tratamiento térmico (HT), la amplia mayoría del Ni está localizado en la capa de NiCr y la mayor parte del Si y N de la capa superior de  $Si_3N_4$  está localizada en esa capa superior. Sin embargo, cuando el artículo revestido del ejemplo comparativo recibe un tratamiento térmico (HT) tal como se analizó anteriormente, una porción significativa del Ni de la capa de NiCr migra (o se difunde) hacia la capa superior de  $Si_3N_4$  (véase la solicitud de origen). Además, tras el HT, una porción significativa del Si y N de la capa superior de  $Si_3N_4$  migra hacia la capa de NiCr. En otras palabras, la interfase entre la capa de metal de NiCr y la capa superior de dieléctrico de  $Si_3N_4$  se difumina y no puede diferenciarse debido al HT.
- 10
- 15 Por desgracia, las migraciones mencionadas anteriormente del Si, N y Ni desde sus posiciones antes del HT hasta sus posiciones después del HT (debido al HT) provocan que se produzca un desplazamiento significativo del color y, así, explican los elevados valores de  $\Delta E^*$  asociados con el ejemplo comparativo.
- 20 A la vista de lo anterior, será evidente para los expertos en la técnica que es necesario un sistema de revestimiento o de capas que tenga unos valores bajos de  $\Delta E$  (o  $\Delta E^*$ ) y, por tanto, unas buenas características de coincidencia de color después del tratamiento térmico (HT). Un objetivo de esta invención es satisfacer la necesidad mencionada y/u otras necesidades que serán evidentes para los expertos en la técnica tras analizar la siguiente descripción.
- 25 Se ha intentado solucionar el problema mencionado anteriormente con el sistema de capas de nitruro de silicio/NiCr/nitruro de silicio mencionado anteriormente (véase el ejemplo comparativo) mediante la nitruración de la capa de NiCr. Aunque esto reduce significativamente el desplazamiento del color tras un HT y, por tanto, resulta deseable en ciertas realizaciones de esta invención, también puede reducir la tasa de depósito de la capa de NiCr (por ejemplo, en 20 % o similar). Además, esta última técnica de simplemente nitrurar la capa de NiCr tiende a reducir la naturaleza metálica de la capa central de NiCr, lo cual conduce a un aspecto menos nítido del artículo revestido resultante.
- 30
- 35 En la solicitud de origen, se introduce una capa de barrera (por ejemplo,  $NiCrO_x$ ) entre la capa de nitruro de silicio y la capa de NiCr, en uno o ambos lados de la capa de NiCr. Tal como apreciarán los expertos en la técnica, el término  $NiCrO_x$ , tal como se emplea en la presente, significa que el Ni y/o el Cr pueden estar al menos parcialmente oxidados. Esta capa de barrera de  $NiCrO_x$ , que al menos está parcialmente oxidada, permite reducir significativamente el desplazamiento del color tras el HT, haciendo que esta estrategia sea aceptable en ciertas realizaciones de la presente invención. El desplazamiento del color tras el HT se reduce (es decir, disminuye  $\Delta E^*$ ) porque la capa de barrera reduce la aparición de una interdifusión de Ni y similares tras el HT, de modo que la naturaleza metálica del NiCr se conserva mejor. El suministro de esta capa de barrera de óxido también mejora la resistencia a la corrosión. Sin embargo, esta estrategia requiere un apilamiento de tres capas (concretamente,  $NiCrO_x/NiCr/NiCrO_x$ ) que sustituye a una única capa (concretamente, NiCr), de modo que son necesarios dos cátodos (o dianas) más. Así, aunque esta estrategia resulta aceptable según ciertas realizaciones de esta invención, requiere cátodos/dianas adicionales y, por tanto, puede mejorarse como se analiza a continuación.
- 40
- 45 Un objetivo de esta invención es proporcionar un sistema de revestimiento o de capas que tenga una buena estabilidad de color (es decir, unos valores bajos de  $\Delta E^*$ ) con un tratamiento térmico (HT).
- Otro objetivo de esta invención es proporcionar un sistema de revestimiento o de capas que tenga unos valores de  $\Delta E^*$  (por ejemplo, transmisible y/o reflectante en el lado del vidrio) no mayores que 2,0 tras un tratamiento térmico (HT). Este HT puede realizarse, por ejemplo y sin limitación, a una temperatura de al menos aproximadamente 580 o 600 °C durante un periodo de tiempo de al menos 5 minutos (más preferiblemente al menos 7 minutos, y lo más preferiblemente al menos 9 minutos).
- 50
- 55 Otro objetivo de esta invención es proporcionar una capa de prevención de la difusión/migración, o una porción de esta capa (es decir, una capa antimigración o una porción de esta capa) entre una capa de dieléctrico (por ejemplo, nitruro de silicio) y una capa de control solar o una porción de esta capa (por ejemplo, NiCr) para reducir la migración elemental y mejorar la estabilidad del color tras un HT para permitir que el artículo revestido resultante tenga unos valores de bajos de  $\Delta E$ . La capa antimigración o la porción de esta capa puede incluir óxido de cromo,  $NiCrO_x$  y/o cualquier otro material adecuado, tal como otro óxido de metal.

Otro objetivo de esta invención es revestir mediante atomización una estructura de capas que incluye óxido metálico/metal/óxido metálico empleando un único cátodo o diana de atomización.

5 Otro objetivo de esta invención es revestir mediante atomización una estructura de capas que incluye  $\text{NiCrO}_x/\text{NiCr}/\text{NiCrO}_x$  empleando un único cátodo o diana de atomización. Por tanto, esta estructura de capas es parte de la misma capa (cuando está oxidada de modo diferente en diferentes porciones de esta) en ciertas realizaciones de esta invención. En ciertas realizaciones opcionales de esta invención, esta estructura de capas también puede estar al menos parcialmente nitrurada.

10 Otro objetivo de esta invención es satisfacer uno o más de los objetos y/o necesidades listados anteriormente. Los anteriores objetivos se consiguen mediante un artículo según la reivindicación 1 y un método según la reivindicación 13.

15 Según ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención, formando al menos una capa antimigración o una porción de esta capa entre una capa de control solar o una porción de esta capa y una capa de dieléctrico, puede reducirse la migración de N, Cr y/o Ni (o cualquier otro material o materiales pertinentes dependiendo de los materiales empleados para las capas de dieléctrico y de control solar) durante el HT, permitiendo con ello que el artículo revestido resultante tenga un color más estable con HT (es decir, tenga unos valores más bajos de  $\Delta E^*$ ). Una menor migración de los elementos durante el HT produce una mejor estabilidad del color tras el HT y, por tanto, unos valores más bajos de  $\Delta E^*$ . En realizaciones en las que la capa antimigración o una o más porciones de esta capa se depositan empleando la misma diana que la utilizada para depositar la capa de control solar o una porción de esta capa, puede reducirse el hardware y, por tanto, el coste/tiempo.

20 Esta invención se describirá a continuación con respecto a ciertas realizaciones de la invención, según se ilustra en los siguientes dibujos, en los que:

**Dibujos**

30 La figura 1 es una vista en sección transversal lateral parcial de un artículo revestido según una realización de esta invención.

35 La figura 2 es un diagrama esquemático que ilustra un ejemplo de un modo en que puede utilizarse un único cátodo o diana de atomización para depositar la capa central de figura 1, según una realización de esta invención.

La figura 3 es un diagrama esquemático que ilustra otro ejemplo de cómo puede depositarse una estructura de capas según una realización de esta invención.

40 La figura 4 es una vista en sección transversal lateral parcial de un artículo revestido por atomización empleando la técnica de la figura 3.

45 La figura 5 es una gráfica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X ("X-ray photoelectron spectroscopy", XPS) que ilustra el porcentaje atómico de los componentes de N, O, Si, Cr y Ni a través del espesor de una estructura de capas del ejemplo 1 de la presente invención antes del HT, en la que el eje de "profundidad" se refiere a la profundidad hacia el interior del revestimiento y/o sustrato desde su superficie exterior, comparado con la profundidad hacia el interior de una capa de  $\text{SiO}_2$  convencional que se habría logrado a lo largo del mismo periodo de tiempo (es decir, la profundidad Å no es la profundidad real, sino la profundidad alcanzada hacia el interior de una capa de  $\text{SiO}_2$  atomizada de referencia a lo largo del correspondiente tiempo).

50 La figura 6 es una gráfica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) que ilustra el porcentaje atómico de los componentes de N, O, Si, Cr y Ni a través del espesor de una estructura de capas del ejemplo 1 de la presente invención después del HT, en la que el eje de "profundidad" se refiere a la profundidad hacia el interior del revestimiento y/o sustrato desde su superficie exterior, comparado con la profundidad hacia el interior de una capa de  $\text{SiO}_2$  convencional que se habría logrado a lo largo del mismo periodo de tiempo (es decir, la profundidad Å no es la profundidad real, sino la profundidad alcanzada hacia el interior de una capa de  $\text{SiO}_2$  atomizada de referencia a lo largo del correspondiente tiempo).

55 La figura 7 es una gráfica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) que ilustra el porcentaje atómico de los componentes de N, O, Si, Cr y Ni a través del espesor de una estructura de capas del ejemplo 2 de la presente invención antes del HT, en la que el eje de "profundidad" se refiere a la profundidad hacia el interior del revestimiento y/o sustrato desde su superficie exterior, comparado con la profundidad hacia el interior de una capa de  $\text{SiO}_2$  convencional que se habría logrado a lo largo del mismo periodo de tiempo (es decir, la profundidad Å no es la profundidad real, sino la profundidad alcanzada hacia el interior de una capa de  $\text{SiO}_2$  atomizada de referencia a lo largo del correspondiente tiempo).

65

La figura 8 es una gráfica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) que ilustra el porcentaje atómico de los componentes de N, O, Si, Cr y Ni a través del espesor de una estructura de capas del ejemplo 2 de la presente invención después del HT, en la que el eje de "profundidad" se refiere a la profundidad hacia el interior del revestimiento y/o sustrato desde su superficie exterior, comparado con la profundidad hacia el interior de una capa de SiO<sub>2</sub> convencional que se habría logrado a lo largo del mismo periodo de tiempo (es decir, la profundidad Å no es la profundidad real, sino la profundidad alcanzada hacia el interior de una capa de SiO<sub>2</sub> atomizada de referencia a lo largo del correspondiente tiempo).

#### Descripción detallada de ciertos ejemplos de realizaciones de la invención

En este punto se remitirá más concretamente a los dibujos adjuntos, en los que partes/elementos/capas similares indican partes/elementos/capas similares en varias vistas.

Ciertas realizaciones de esta invención proporcionan un sistema de revestimiento o de capas que puede emplearse en aplicaciones, tales como ventanillas de vehículos, ventanas arquitectónicas (monolíticas o de tipo IG) y/u otras aplicaciones adecuadas. Las realizaciones de esta invención proporcionan un sistema de capas que tiene una excelente estabilidad de color (es decir, un valor bajo de  $\Delta E^*$  y/o un valor bajo de  $\Delta a^*$ ; siendo  $\Delta$  indicativo del cambio considerando el HT) con un tratamiento térmico (por ejemplo, templado térmico, doblado o reforzamiento térmico con calor) monolíticamente y/o en el contexto de entornos de paneles duales, tales como unidades de IG o parabrisas. Estos tratamientos térmicos (HT) a menudo deben calentar el sustrato revestido hasta unas temperaturas de aproximadamente 580 °C hasta aproximadamente 800 °C durante al menos aproximadamente 5 minutos.

En ciertas realizaciones de esta invención, el sistema de revestimiento o de capas incluye un apilamiento de capas que incluye una capa de metal (por ejemplo, NiCr) dispuesta entre una primera y segunda capa de óxido (por ejemplo, NiCrO<sub>x</sub>), en el que cada una de las diferentes capas se prepara empleando un cátodo o diana diferente. A este respecto, véase la solicitud de origen que describe, por ejemplo, un apilamiento de capas de NiCrO<sub>x</sub>/NiCr/NiCrO<sub>x</sub> dispuesta entre un primer y segundo dieléctrico, en el que se emplea una diana diferente para formar cada una de estas tres capas.

Otras realizaciones de esta invención proporcionan una estructura de capas que incluye óxido metálico/metal/óxido metálico en una capa que se forma empleando una única diana de atomización o un único tipo de diana (véanse las figuras 1-8 de la presente). En dichas realizaciones, el metal puede ser NiCr, Ni, Cr, Nb, Ti, Al, Zn, Ta, cualquiera de sus combinaciones o cualquier otro metal adecuado (el término metal incluye las aleaciones de dos o metales en la presente), mientras que el óxido metálico es un óxido del mismo metal. En ciertas realizaciones, esta estructura de capas puede emplear una única capa que incluye diferentes cantidades de oxidación de modo que una porción central de la capa esté menos oxidada (por ejemplo, es un metal o es más metálica) que las porciones superior e inferior de la capa. En otras palabras, las porciones superior e inferior de la capa están significativamente más oxidadas (concretamente, más oxidadas al menos en un 20 % ) que la porción central de la capa.

La figura 1 es una vista en sección transversal lateral de un artículo revestido según un ejemplo de realización de esta invención. El artículo revestido incluye el sustrato 1 (por ejemplo, un sustrato de vidrio transparente, verde, color bronce, gris, azul o verde azulado con un espesor de aproximadamente 1,0 a 12,0 mm), una primera capa o capas de dieléctrico 2, una capa de oxidación graduada 3 que es más metálica en la porción central de la capa 3a que en las respectivas porciones interior y superior de la capa 3b y 3c, y una segunda capa o capas de dieléctrico 4. Las porciones inferior y superior de la capa 3b y 3c pueden o no estar en contacto con la porción central de la capa 3a en diferentes realizaciones de esta invención (por ejemplo, la graduación de la oxidación de la capa 3 puede tener lugar entre la porción central de la capa 3 y una o ambas porciones 3b, 3c de la capa).

Las capas de dieléctrico 2 y 4 incluyen nitruro de silicio (por ejemplo, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o un nitruro de silicio de tipo rico en Si). Por otra parte, la capa de oxidación graduada 3 es más metálica en la porción central de la capa 3a que en las porciones inferior/superior de la capa 3b/3c, tal como se muestra en la figura 1. Así, la porción central más metálica (por ejemplo, puramente metálica o en su mayoría metálica) 3a de la capa de control solar 3 proporciona funciones, tales como absorción y/o reflexión del ultravioleta (UV) y/o del infrarrojo (IR), mientras que las porciones de óxido de la capa 3b y 3c, que están al menos parcialmente oxidadas, actúan como porciones de la capa protectoras y/o antimigración. Por ejemplo, las porciones de óxido 3b y 3c de la capa 3 reducen la migración del metal (por ejemplo, Ni) desde la porción central 3a de la capa 3 hacia la capa o capas de dieléctrico 2 y/o 4 tras un tratamiento térmico (HT). La graduación de la oxidación de la capa 3 se logra empleando solo una única diana de atomización utilizando solo una pequeña cantidad de oxígeno para atomizar la capa, tal como se explicará con más detalle a continuación.

En ejemplos de realizaciones en las que el metal de la capa 3 es NiCr (es decir, se emplea una diana de atomización que incluye NiCr para formar la capa 3), entonces la porción central de la capa 3a es fundamentalmente NiCr (es decir, está oxidada en no más del 30 %), mientras que las porciones de la capa 3b y 3c son NiCrO<sub>x</sub> o incluyen NiCrO<sub>x</sub>. En otras realizaciones en las que el metal de la capa 3 es Cr (es decir, se emplea una diana de Cr para atomizar la capa 3), entonces la porción central de la capa 3a es fundamentalmente Cr, mientras que las porciones antimigración de la capa 3b y 3c son CrO<sub>x</sub> o incluyen CrO<sub>x</sub>. De una manera similar, cuando la capa de

5 metal 3 es Ti (es decir, se emplea una diana de Ti para atomizar la capa 3), entonces la porción central de la capa 3a es fundamentalmente Ti (es decir, está oxidada en no más del 30 %), mientras que las porciones de la capa 3b y 3c son  $TiO_x$  o incluyen  $TiO_x$  (es decir, están oxidadas al menos el 50 % hasta que x sea 2,0). Las porciones de óxido antimigración de la capa 3b y/o 3c pueden estar completa o solo parcialmente oxidadas en diferentes realizaciones de esta invención.

10 Se advierte que cuando el metal (el término metal en la presente incluye aleaciones metálicas de dos o más metales) de la capa 3 es NiCr, pueden emplearse diferentes tipos de dianas de atomización que incluyen NiCr. Por ejemplo, puede utilizarse una diana de 50/50 Ni/Cr en ciertas realizaciones, o puede utilizarse una diana de 80/20 Ni/Cr (o incluso 90/10 Ni/Cr) en otras realizaciones (estas dianas de atomización que incluyen NiCr pueden o no incluir otros elementos, tales como Fe, acero inoxidable o similares).

15 Con respecto a las ventajas, se ha descubierto que puede hacerse que los revestimientos según esta invención sean más estables con respecto al color con un tratamiento térmico (HT) debido a la presencia de las porciones antimigración de la capa 3b y/o 3c localizadas entre la porción de metal 3a y los respectivos dieléctricos 2, 4. Por ejemplo, en realizaciones en las que el metal de la capa 3 es NiCr (de modo que la porción de la capa 3a es fundamentalmente NiCr y las porciones 3b, 3c son  $NiCrO_x$  o incluyen  $NiCrO_x$ ) y los dieléctricos 2, 4 son nitruro de silicio, entonces las porciones antimigración de la capa 3b y 3c permiten reducir la migración de N, Si y/o Ni durante el HT, permitiendo con ello que el artículo revestido resultante tenga un color más estable con HT (es decir, tenga unos valores más bajos de  $\Delta E^*$ ). Una menor migración de los elementos durante el HT o provocada por el HT produce una mejor estabilidad del color tras el HT y, por tanto, unos valores más bajos de  $\Delta E^*$ . En ciertas realizaciones, también se cree que el suministro de las porciones de óxido inferior y superior de la capa 3b, 3c también pueden actuar para estabilizar la microestructura del metal en la porción central de la capa 3a, de modo que se reduce el desplazamiento del color con el HT y se conserva mejor la naturaleza de la porción central de la capa 3a de manera que pueden mejorarse las características de reflexión de IR y las características de coeficiente de sombreado. También se ha descubierto que el suministro de las porciones inferior y superior de la capa 3b, 3c reduce la aparición de probabilidad de problemas de adhesión y, por tanto, puede mejorar la durabilidad química y/o mecánica del revestimiento (es decir, no se produce una interfase nítida entre la porción de metal 3a y las porciones de óxido de barrera 3b, 3c, lo cual reduce los problemas de deslaminación). Además, en las realizaciones en que se emplea una única diana para formar la capa 3, la tasa de depósito de la capa 3 sigue siendo alta (por ejemplo, aproximadamente la misma tasa que la capa de metal) incluso aunque se estén formando óxidos.

35 En ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención, la capa o capas de dieléctrico 2 pueden tener un espesor de 50-1.500 Å, más preferiblemente un espesor de 70-900 Å, y lo más preferiblemente un espesor de aproximadamente 100-800 Å. En ciertos ejemplos de realizaciones, la porción central de metal (es decir, todo metal o en su mayoría metal) 3a de la capa 3 puede tener un espesor de 10-500 Å, más preferiblemente un espesor de aproximadamente 20-350 Å, y lo más preferiblemente un espesor de aproximadamente 50-300 Å. En ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención, las porciones oxidadas de la capa 3b y 3c son significativamente más delgadas que la porción de capa 3a, y las porciones de capa 3b y 3c pueden tener cada una un espesor de 5-100 Å, más preferiblemente un espesor de 5-50 Å, y lo más preferiblemente un espesor de aproximadamente 5-25 Å. En términos generales, la capa 3 (que incluye las porciones 3a-3c) puede tener un espesor de aproximadamente 20-900 Å, más preferiblemente un espesor de aproximadamente 30-500 Å, y lo más preferiblemente un espesor de aproximadamente 60-400 Å. En ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención, la capa o capas de dieléctrico 4 pueden tener un espesor de 50-1.000 Å, más preferiblemente un espesor de 100-500 Å, y lo más preferiblemente un espesor de aproximadamente 150-350 Å.

50 En realizaciones de esta invención, la porción o porciones antimigración de la capa 3b y/o 3c están oxidadas al menos el 50 %, más preferiblemente oxidadas al menos el 70 %, y lo más preferiblemente oxidadas al menos el 80 % (incluso oxidadas al 100 % en ciertas realizaciones). Por otra parte, la porción central más metálica de la capa 3a está oxidada preferiblemente no más del 30 %, más preferiblemente oxidada no más del 10 %, y lo más preferiblemente oxidada no más del 5 %. En ciertos ejemplos de realizaciones, la porción de capa 3a puede ser puramente metálica, aunque esto puede ser difícil de lograr. Se advierte que la graduación de oxidación progresiva de la capa 3 puede tener lugar o existir entre la porción central de la capa 3a y una o ambas porciones de capa 3b, 3c, de modo que la porción de capa 3a puede o no contener realmente la porción o porciones de capa 3b y/o 3c en diferentes realizaciones de esta invención.

60 También pueden proporcionarse una o más capas por debajo o por encima del sistema de revestimiento o de capas 2-4 ilustrado. Así, aunque el sistema de capas 2-4 mostrado en la figura 1 está "sobre" o "soportado por" un sustrato 1 (directa o indirectamente), pueden proporcionarse otra capa o capas entre ambos. Así, por ejemplo, pueden proporcionarse una o más capas entre el sistema de capas 2-4 y el sustrato 1 en ciertas realizaciones de esta invención. Además, pueden proporcionarse una o más capas sobre el sistema de capas 2-4 en ciertas realizaciones de esta invención. Además, aunque la capa 3 está localizada entre las capas de dieléctricos 2 y 4, pueden proporcionarse otras capas entre la capa 3 y la capa 2 (o la capa 4) en ciertas realizaciones de esta invención. Así, el término "entre", tal como se emplea en la presente, no significa que una capa "entre" otras capas debe estar en contacto con estas otras capas. Además, el término "sobre", tal como se emplea en la presente, simplemente significa que una capa "sobre" un sustrato está siendo soportada por el sustrato, independientemente de que haya

otra capa o capas entre el sustrato y esa capa.

En ciertos ejemplos de realizaciones, la estabilidad del color con el tratamiento térmico (HT) debido al menos a la porción o porciones antimigración de la 3b y/o 3c produce una coincidencia sustancial entre las versiones tratadas térmicamente y no tratadas térmicamente del sistema de revestimiento o de capas de la figura 1. En otras palabras, en aplicaciones monolíticas y/o de IG, en ciertas realizaciones de esta invención, dos sustratos de vidrio que tienen sobre ellos el mismo sistema de revestimiento (un HT después del depósito y el otro sin HT) parecen ser sustancialmente iguales al ojo humano desnudo.

5 Los valores de  $\Delta E^*$  y  $\Delta a^*$  son importantes para determinar si existe o no coincidencia, o coincidencia sustancial en el color o estabilidad del color tras un HT, en el contexto de esta invención. El color en la presente se describe remitiéndose a los valores  $a^*$ ,  $b^*$  convencionales. El término  $\Delta a^*$  es simplemente indicativo de cuándo cambia el valor de color  $a^*$  debido a un HT. Lo mismo es verdad para  $b^*$ .

15 El término  $\Delta E^*$  (y  $\Delta E$ ) es bien entendido en la técnica y se describe, junto con diversas técnicas para determinarlo, en ASTM 2244-93, así como se describe en Hunter *et al.*, The Measurement of Appearance, 2ª ed. cap. 9, p. 162 *et seq.* [John Wiley & Sons, 1987]. Tal como se emplea en la técnica,  $\Delta E^*$  (y  $\Delta E$ ) es una manera de expresar, de modo adecuado, el cambio (o la falta de cambio) en la reflectancia y/o la transmitancia (y, por tanto, también el aspecto del color) en un artículo después de un HT o debido a un HT.  $\Delta E$  puede calcularse mediante la técnica "ab" o mediante la técnica de Hunter (diseñada empleando un subíndice "H").  $\Delta E$  se corresponde con la escala L, a, b de Hunter Lab (o  $L_h$ ,  $a_h$ ,  $b_h$ ). De modo similar,  $\Delta E^*$  se corresponde con la escala  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  de CIE LAB. Ambos se consideran útiles y equivalentes para los objetivos de esta invención. Por ejemplo, tal como se indica en Hunter *et al.*, mencionado anteriormente, puede emplearse la técnica de escala/coordenada rectangular (CIE LAB 1976) conocida como la escala  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , en la que:

25  $L^*$  son (CIE 1976) unidades de luminosidad  
 $a^*$  son (CIE 1976) unidades de rojo-verde  
 $b^*$  son (CIE 1976) unidades de amarillo-azul

30 y la distancia  $\Delta E^*$  entre  $L^*_o a^*_o b^*_o$  y  $L^*_1 a^*_1 b^*_1$  es:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

en la que:

35 
$$\Delta a^* = a^*_1 - a^*_o \quad (3)$$

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_o \quad (4)$$

$$\Delta L^* = L^*_1 - L^*_o \quad (2)$$

40 el subíndice "o" representa el revestimiento (o el artículo revestido) antes del tratamiento térmico, y el subíndice "1" representa el revestimiento (o el artículo revestido) después del tratamiento térmico; y los números empleados (por ejemplo,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$ ) son los calculados mediante la técnica de coordenadas de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  (CIE LAB 1976) mencionada anteriormente. De una manera similar,  $\Delta E$  puede calcularse empleando la ecuación (1) sustituyendo  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  por los valores de Hunter Lab  $a_h$ ,  $b_h$ ,  $L_h$ . También dentro del alcance de esta invención y de la cuantificación de  $\Delta E^*$  están los números equivalentes si se convierten en los números calculados mediante cualquier otra técnica que emplee el mismo concepto de  $\Delta E^*$  según se definió anteriormente.

Después del tratamiento térmico (HT), en ciertas realizaciones de esta invención, los sistemas de capas proporcionados sobre sustratos de vidrio monolíticos transparentes tienen las siguientes características de estabilidad de color  $\Delta E^*$  y  $\Delta a^*$ , cuando se contemplan desde el lado del vidrio ("glass", G) (en oposición al lado de la capa/película) del artículo revestido:

**Estabilidad del color del lado del vidrio reflectante (por ejemplo,  $\Delta E^*_G$ ) tras HT**

General	Preferido	El más preferido
$\Delta E^*_G$ es $\leq 5,0$	$\leq 3,5$	$\leq 2,0$
$\Delta E^*_G$ es $\leq 1,5$	$\leq 1,0$	$\leq 0,5$
$\Delta E^*_G$ es $\leq 3,0$	$\leq 2,0$	$\leq 1,0$

55

Con respecto a la estabilidad del color del lado de la película ("film", F) tras HT, en ciertas realizaciones de esta invención, los sistemas de capas proporcionados sobre sustratos de vidrio monolíticos transparentes tienen las siguientes características de estabilidad de color  $\Delta E^*$  y  $\Delta a^*$ , cuando se contemplan desde el lado de la película (F) (en oposición al lado del vidrio) del artículo revestido:

5

**Estabilidad del color del lado de la película reflectante (por ejemplo,  $\Delta E^*_F$ ) tras HT**

General	Preferido	El más preferido
$\Delta E^*_F$ es $\leq 5,0$	$\leq 4,0$	$\leq 3,0$
$\Delta E^*_F$ es $\leq 2,0$	$\leq 1,0$	$\leq 0,5$
$\Delta E^*_F$ es $\leq 3,0$	$\leq 2,0$	$\leq 1,0$

10

Con respecto a la estabilidad del color del lado transmisible (T) tras HT, en ciertas realizaciones de esta invención, los sistemas de capas proporcionados sobre sustratos de vidrio monolíticos transparentes tienen las siguientes características de estabilidad de color transmisible  $\Delta E^*$  y  $\Delta a/b^*$ :

**Estabilidad del color transmisible (por ejemplo,  $\Delta E^*_T$ ) tras HT**

General	Preferido	El más preferido
$\Delta E^*_T$ es $\leq 5,0$	$\leq 3,0$	$\leq 2,0$
$\Delta E^*_T$ es $\leq 2,0$	$\leq 1,0$	$\leq 0,5$
$\Delta E^*_T$ es $\leq 3,0$	$\leq 2,0$	$\leq 1,0$

15

Los artículos revestidos según la reivindicación 1 tienen  $\Delta E^*_T \leq 2,0$ .

20

Por consiguiente, tal como se muestra anteriormente, los artículos revestidos según ciertas realizaciones de esta invención tienen unos valores bajos de  $\Delta E^*$  (lado del vidrio, lado de la película y/o transmisible) debido a la presencia de las porciones antimigración de la capa 3b y 3c en los lados opuestos de la porción reflectante de IR más metálica de la capa 3a. Cuando se logran uno o más de los anteriores valores de  $\Delta E^*$  se produce la coincidencia. Se advierte que los valores de  $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$  se indican en la presente en términos de valor absoluto.

25

Remitiéndose a la figura 2, a continuación se describirá un ejemplo de un método para fabricar un artículo revestido de la figura 1 (nota: en la figura 2, el espesor de la capa 3 aumenta de izquierda a derecha debido a que el sustrato está avanzando en esa dirección, en un momento del tiempo, por debajo de la diana en la dirección de las flechas horizontales). Según la técnica de la figura 2, solo se emplea una diana (o cátodo) T para depositar la capa de oxidación graduada 3 que incluye cada una de las porciones de capa 3a-3c. En un aparato de atomización en línea, la tasa de depósito de una capa comienza muy lentamente cuando una parte del sustrato subyacente 1 se aproxima a la diana/cátodo de metal (véase la primera región de "min. 1" en la figura 2), y gradualmente alcanza una velocidad máxima de formación de capa a medida que parte del sustrato avanza hasta una posición directamente debajo de la diana/cátodo (véase la región de "max." en la figura 2). Después de que parte del sustrato 1 abandone una posición bajo la diana/cátodo T (véase la región de "max."), la tasa de depósito para la capa gradualmente disminuye a medida que parte del sustrato 1 avanza a través de la segunda región de "min. 2". Tomando esto en cuenta, la figura 2 indica que la estructura 3a-3c de la capa 3 de la figura 1 puede fabricarse introduciendo solo una cantidad/dosis muy pequeña de oxígeno gaseoso al sistema cerca de la diana/cátodo de metal T alrededor de sus dos lados. Tal como se muestra en la figura 2, se introduce argón (Ar) y oxígeno (O<sub>2</sub>) gaseoso alrededor de cada lado de la diana/cátodo T. Mediante la introducción de una cantidad muy pequeña de oxígeno y una cantidad relativamente grande de argón y/u otro gas inerte, puede formarse la estructura de capas de la figura 2.

40

45

Siguiendo con las figuras 1-2, debido a las diferentes tasas de depósito entre las diferentes regiones (concretamente, las regiones de "min." frente a "max."), la capa 3 crece a una velocidad muy lenta en las regiones de "min." y a una velocidad muy rápida o máxima en la región de "max." bajo la diana/cátodo T. Como resultado, aunque la cantidad de oxígeno gaseoso utilizada/introducida cerca de la diana/cátodo T es relativamente pequeña, se incorporan grandes cantidades de oxígeno en la capa en las regiones de "min." para formar las porciones al menos parcialmente oxidadas de la capa 3b y 3c. En la región de "max." directamente bajo la diana/cátodo T, puesto que la tasa de depósito en este punto es elevada, esta porción de la capa 3 contiene muy poco oxígeno. Por consiguiente, puede observarse que la porción inferior de óxido de la capa 3b se forma en la primera región de "min. 1" antes de que el sustrato alcance la diana/cátodo T, después se forma la porción más metálica de la capa 3a en la región de "max." a medida que esa parte del sustrato 1 avanza hacia una posición bajo la diana/cátodo T, y después se forma la porción superior de óxido de la capa 3c en la segunda región de "min. 2". Esto permite que la capa 3, que incluye un gradiente de oxidación entre las porciones de capa 3a-3c, se forme empleando solo una única diana/cátodo de atomización T, lo cual puede reducir significativamente los costes de hardware y potencialmente libera posiciones de cátodos para otra capa o capas en ese u otro revestimiento.

55

De modo convencional, cuando se desea utilizar una diana de NiCr para formar una capa de NiCrO<sub>x</sub>, la cantidad de oxígeno (O<sub>2</sub>) gaseoso utilizada durante la atomización de la capa desde esa diana es, por ejemplo, de aproximadamente 12 sccm/kW, para que la capa completa se oxide. Sin embargo, se ha descubierto que la

utilización de un flujo de oxígeno gaseoso mucho menor durante la atomización permite lograr la graduación de oxidación mencionada anteriormente de la capa 3 (es decir, de forma que la porción central 3a de la capa sea más metálica que las porciones inferiores oxidadas 3c/3b de la capa). En particular, en ciertas realizaciones de esta invención, el flujo de oxígeno (O<sub>2</sub>) gaseoso en la diana/cátodo T para formar la capa de oxidación graduada 3 es de aproximadamente 0,1 a 4,0 sccm por kW de potencia empleado (sccm/kW), más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 2,5 sccm/kW, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 1,5 sccm/kW, y siendo un ejemplo concreto de aproximadamente 1,0 sccm/kW. Tal como se mostrará a continuación, también se emplean otros gases (por ejemplo, un gas inerte, tal como Ar) en combinación con el oxígeno en la diana/cátodo T para la capa 3; en ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención, la proporción de argón gaseoso a oxígeno gaseoso (argón:oxígeno) en la diana/cátodo T es de 2:1 a 20:1, más preferiblemente de 3:1 a 10:1. Las cantidades de oxígeno gaseoso empleada en la diana/cátodo T según ciertas realizaciones de esta invención no son suficientes para provocar una oxidación significativa en la porción central 3a de la capa 3; sin embargo, debido a las tasas de depósito lentas eficaces en las áreas de "min." a medida que el sustrato se acerca y se aleja de la diana/cátodo T, las porciones superior e inferior 3c y 3b de la capa 3 resultan significativamente oxidadas y puede actuar como capa antimigración o de barrera entre los dieléctricos (por ejemplo, nitruro de silicio) y la porción central más metálica de la capa 3a.

La cantidad de oxígeno gaseoso empleada determina el espesor de las porciones de óxido de la capa 3b y 3c con relación a la porción más metálica de la capa 3a (es decir, cuanto más oxígeno gaseoso se emplee, más espesas serán las porciones de óxido 3b, 3c y más delgada será la porción central 3a suponiendo una velocidad de la línea común). Además, el espesor y la cantidad de oxidación de las porciones antimigración de la capa 3b y 3c pueden ajustarse y/o verse influidas por el diseño de la cámara, la distribución del gas, la potencia del cátodo (kW), el flujo de argón gaseoso, el flujo de oxígeno gaseoso, la velocidad de la línea y/o similares. Se advierte que pueden emplearse otros gases (por ejemplo, nitrógeno) en combinación con el oxígeno y el argón en ciertas realizaciones de esta invención. Se advierte que el término "oxígeno", cuando se emplea para describir un gas en la presente, incluye O<sub>2</sub> gaseoso puro, así como otros gases que incluyen oxígeno, tales como CO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, o similares, que también pueden emplearse para introducir oxígeno gaseoso en la diana/cátodo T para formar las porciones de óxido de la capa 3b, 3c.

Se remite a continuación a las figuras 3-4. Mientras que la figura 2 ilustra el uso de oxígeno y argón gaseoso en la diana/cátodo T para formar la capa 3 de la figura 1, la figura 3 indica que puede emplearse nitrógeno gaseoso en la diana/cátodo T además del argón y oxígeno gaseosos. Cuando se añade nitrógeno gaseoso como en la figura 3, el resultado, en ciertos ejemplos de realizaciones, es la capa 3 tal como se ilustra en la figura 4 que sigue presentando una oxidación graduada. En particular, la adición de nitrógeno gaseoso puede provocar, por ejemplo, que las porciones de capa 3b y 3c sean porciones de oxinitruro de la capa (por ejemplo, NiCrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) y que la porción central de la capa 3a esté a menos parcialmente nitrurada (por ejemplo, NiCrN<sub>x</sub>). Sin embargo, la porción central de la capa 3a sigue estando menos oxidada (y es más metálica) que las porciones de oxinitruro de la capa 3b, 3c. La cantidad de nitrógeno gaseoso añadido determina el grado en que se nitrura la porción central de la capa 3a.

#### Ejemplos

Los ejemplos 1-2 se prepararon según diferentes realizaciones de esta invención (es decir, incluyen un flujo de oxígeno y argón gaseosos en la diana/cátodo T para la formación de la capa 3). En particular, el ejemplo 1 es como se ilustra en las figuras 1-2, en la que las capas de dieléctrico 2 y 4 son nitruro de silicio, y se emplea una diana de atomización T que incluye NiCr, de modo que la porción de capa 3a es en su mayor parte NiCr, y las porciones de óxido de la capa 3b y 3c son NiCrO<sub>x</sub> o incluyen NiCrO<sub>x</sub>. El ejemplo 2 es como se ilustra en las figuras 3-4 (también se empleó nitrógeno gaseoso en la diana/cátodo T en combinación con oxígeno y argón), en la que las capas de dieléctrico 2 y 4 son nitruro de silicio, y se emplea una diana de atomización T que incluye NiCr, de modo que la porción de capa 3a es en su mayor parte NiCrN<sub>x</sub>, y las porciones de oxinitruro de la capa 3b y 3c son NiCrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> o incluyen NiCrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. En ambos ejemplos 1 y 2, las porciones de capa 3b y 3c están mucho menos oxidadas que la porción de capa 3a, de modo que la capa 3 presenta una oxidación graduada.

En ambos ejemplos, el sistema o sistemas de capas se atomizan sobre un sustrato de vidrio 1 de sosa-cal-sílice transparente con un espesor de 6,0 mm. Se empleó un aparato de revestimiento por atomización de seis cámaras Leybold Terra-G. En cada cámara se encuentran cinco cátodos, así que existe un total de 30 dianas de cátodo en el aparato de revestimiento por atomización (no se emplearon todos). La numeración de los cátodos emplea el primer dígito para indicar la cámara del aparato de revestimiento, y el segundo dígito para indicar la posición del cátodo en esa cámara. Por ejemplo, el cátodo n.º 42 es el segundo cátodo (segundo dígito) en la cuarta cámara (primer dígito) de atomización. Los cátodos n.ºs 42, 55 y 61 son cátodos de tipo C-Mag duales, y los cátodos n.ºs 44 y 45 son cátodos planos. Las dianas de Si incluyen un contenido de Al de aproximadamente 10 %. La velocidad de la línea es de 0,75 m/min (metros por minuto) para la diana/cátodo 42, y de 2,51 m/min para los cátodos n.ºs 45, 61 y 64. Todos los flujos de gases (concretamente, argón, oxígeno y nitrógeno) se presentan en unidades de sccm. El voltaje se mide en términos de voltios, y la frecuencia en términos de kHz. La presión se mide hPa, y la potencia al cátodo o cátodos en kW. El gas-T se refiere al gas de ajuste empleado para ajustar individualmente los flujos de gases a lo largo de la longitud del cátodo. Para el cátodo n.º 42 en cada ejemplo que aparece a continuación, el gas de ajuste se distribuyó como 45 % al lado de la bomba, 5 % al centro y 50 % al lado del espectador. Para el cátodo n.º 45, el

gas de ajuste se distribuyó como 15 % al lado de la bomba, 70 % al centro y 15 % al lado del espectador. El gas de ajuste para los cátodos n.º 61 y 64 se distribuyó como 50 % al lado de la bomba y 50 % al lado del espectador. Las dianas de NiCr son aproximadamente 80/20 NiCr.

5 SISTEMA DE APARATO DE REVESTIMIENTO: EJEMPLO 1

Cátodo	Diana	Potencia	Voltaje	Presión	Ar	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Frec.	Gas-T
n.º 42	Si	68,74 kW	352	4,02E-03	201	478	0,6	29	N <sub>2</sub> (100 sccm)
n.º 45	Ni/Cr	29,12 kW	531	2,37E-03	120	0	29,5	n/a	Ar (100 sccm)
n.º 61	Si	29,89 kW	255	3,79E-03	203	182	1	26	N <sub>2</sub> (100 sccm)
n.º 64	Si	30,06 kW	231	2,75E-03	201	181	7	26	N <sub>2</sub> (100 sccm)

SISTEMA DE APARATO DE REVESTIMIENTO: EJEMPLO 2

Cátodo	Diana	Potencia	Voltaje	Presión	Ar	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Frec.	Gas-T
n.º 42	Si	68,77 kW	352	4,09E-03	201	478	0,4	29	N <sub>2</sub> (100 sccm)
n.º 45	Ni/Cr	30,63 kW	561	2,76E-03	120	184	31	n/a	Ar (100 sccm)
n.º 61	Si	29,86 kW	255	3,81E-03	203	181	1	26	N <sub>2</sub> (100 sccm)
n.º 64	Si	29,95 kW	231	2,75E-03	201	181	7	26	N <sub>2</sub> (100 sccm)

10 Los expertos en la técnica apreciarán que en los ejemplos 1-2 se empleó el cátodo n.º 42 para formar la capa de dieléctrico 2 de nitruro de silicio, se empleó el cátodo n.º 45 para formar la capa de oxidación graduada, y se emplearon los cátodos n.º 61 y 64 para formar la capa de dieléctrico 4 de nitruro de silicio. Tal como puede observarse de lo anterior, las pequeñas cantidades de oxígeno (O<sub>2</sub>) gaseoso por kW de potencia utilizada en los ejemplos 1-2 para el cátodo n.º 45 permiten que la capa 3 incluya la porción central fundamentalmente metálica de la capa 3a, y las porciones oxidadas de la capa 3b y 3c, que están mucho más oxidadas que la porción 3a. En el ejemplo 1, el flujo de oxígeno para el cátodo n.º 45 (y, por tanto, la capa 3) fue de aproximadamente 1,01 sccm/kW (es decir, 29,5 sccm de flujo de oxígeno dividido entre 29,12 kW de potencia empleada es igual a 1,01 sccm/kW). En el ejemplo 2, el flujo de oxígeno para el cátodo n.º 45 (y, por tanto, la capa 3) también fue de aproximadamente 1,01 sccm/kW (es decir, 31 sccm de flujo de oxígeno dividido entre 30,63 kW de potencia empleada es igual a 1,01 sccm/kW). Estas cantidades pequeñas de flujo de oxígeno gaseoso, en combinación con las correspondientes cantidades elevadas de flujo de argón gaseoso durante la formación de la capa 3 producen la graduación de la oxidación de las capas 3, y se descubrió que tenían una buena actuación. A continuación se demostrará que los ejemplos 1-2 según la invención tienen un color mucho más estable tras HT que el ejemplo comparativo analizado anteriormente.

Después de la atomización sobre el sustrato de vidrio 1 como se indicó anteriormente, los artículos revestidos resultantes de los ejemplos 1-2 se ensayaron y se descubrió que tenían las siguientes características monolíticamente (no en una unidad de IG), implicando el tratamiento térmico (HT) un calentamiento del producto monolítico a aproximadamente 625 °C durante aproximadamente 10 minutos. Se advierte que los valores de las coordenadas de color a\* y b\* (y los valores de transmisión) están de acuerdo con CIE LAB 1976, III. La técnica del observador de C 2º, y Δa\* y Δb\* están en términos de valores absolutos. Además, la resistencia de la lámina ("sheet resistance", R<sub>s</sub>) está en unidades de ohmios por cuadrado, tal como se conoce en la técnica.

35 Ejemplo 1 (mediciones antes/después de HT)

Valor/medición	Antes del HT	Después del HT
Transmisión (TY), %:	13,97	13,73
L* <sub>T</sub>	44,19	43,84
a* <sub>T</sub>	-0,74	-0,5
b* <sub>T</sub>	-2,99	-4,14
Δa* <sub>T</sub> (transmisible)		0,24
Δb* <sub>T</sub> (transmisible)		1,15
ΔE* <sub>T</sub> (transmisible)		1,23
<u>Lado del vidrio</u>		
Reflectancia (R <sub>G</sub> Y%)	30,43	31,43
L* <sub>G</sub>	62,02	62,87
a* <sub>G</sub>	-3,01	-2,74
b* <sub>G</sub>	-10,81	-10,66
Δa* <sub>G</sub> (lado del vidrio)		0,27
Δb* <sub>G</sub> (lado del vidrio)		0,15
ΔE* <sub>G</sub> (lado del vidrio)		0,90

<u>Lado de la película</u>		
Reflectancia (R <sub>G</sub> Y %)	35,76	38,19
L* <sub>F</sub>	66,34	68,16
a* <sub>F</sub>	0,1	-0,42
b* <sub>F</sub>	26,81	25,2
Δa* <sub>F</sub> (lado de la película)		0,43
Δb* <sub>F</sub> (lado de la película)		1,61
ΔE* <sub>F</sub> (lado de la película)		2,48
R <sub>S</sub> (ohmios/cuadrado)	45,0	45,3

Ejemplo 2 (mediciones antes/después de HT)

Valor/medición	Antes del HT	Después del HT
Transmisión (TY), %:	23,62	25,13
L* <sub>T</sub>	55,7	57,2
a* <sub>T</sub>	-1,69	-1,89
b* <sub>T</sub>	-0,13	-1,35
Δa* <sub>T</sub> (transmisible)		0,20
Δb* <sub>T</sub> (transmisible)		1,22
ΔE* <sub>T</sub> (transmisible)		1,94

<u>Lado del vidrio</u>		
Reflectancia (R <sub>G</sub> Y %)	19,25	18,3
L* <sub>G</sub>	50,98	49,86
a* <sub>G</sub>	-1,16	-0,27
b* <sub>G</sub>	-17,53	-17,66
Δa* <sub>G</sub> (lado del vidrio)		0,89
Δb* <sub>G</sub> (lado del vidrio)		0,13
ΔE* <sub>G</sub> (lado del vidrio)		1,44

<u>Lado de la película</u>		
Reflectancia (R <sub>G</sub> Y %)	27,1	27,14
L* <sub>F</sub>	59,07	59,1
a* <sub>F</sub>	1,24	1,13
b* <sub>F</sub>	28,39	28,46
Δa* <sub>F</sub> (lado de la película)		0,11
Δb* <sub>F</sub> (lado de la película)		0,07
ΔE* <sub>F</sub> (lado de la película)		0,13
R <sub>S</sub> (ohmios/cuadrado)	66,7	15,1

5 Tal como puede observarse anteriormente, los ejemplos 1-2 se caracterizaron por una excelente estabilidad del color con HT (es decir, valores de ΔE\*, valores de Δa\* y/o valores de Δb\* bajos). Se cree que estas buenas características son el resultado de la presencia de la capa de oxidación graduada 3, que incluye las porciones de óxido antimigración de la capa 3b y 3c que rodean a la porción de capa de control solar y reflectante de IR más metálica de la capa 3a. En la siguiente tabla se ilustrará la forma en que los ejemplos 1-2 de la presente invención tienen unos valores de ΔE\* mucho mejores (es decir, más bajos) que el ejemplo comparativo analizado anteriormente.

15 ESTABILIDAD DEL COLOR TRAS UN TRATAMIENTO TÉRMICO

	ΔE* (lado del vidrio)	ΔE* (trans.)	ΔE* (lado de la película)
Ejemplo 1	0,90	1,23	2,48
Ejemplo 2	1,44	1,94	0,13
Ejemplo comparativo	n/a	5,9	6,86

Claramente, puede observarse que los ejemplos 1-2 de esta invención presentan una estabilidad del color mucho mejor después de un tratamiento térmico (HT) que el ejemplo comparativo.

20 Las figuras 5 y 6 son diagramas de XPS que ilustran la constitución química elemental del revestimiento del ejemplo 1 antes y después del HT, respectivamente. Puede observarse que la migración de Ni o N tras el HT fue mínima. Como aclaración, la porción izquierda de la figura 5 muestra la capa superior de nitruro de silicio 4, el ápice en que Ni sobresale/se extiende hacia arriba indica la porción fundamentalmente metálica de NiCr de la capa 3a, y la meseta que se extiende a lo largo de la porción central de la gráfica indica la capa inferior de nitruro de silicio. La porción derecha de la gráfica muestra el sustrato de vidrio 1. Las porciones de óxido antimigración de la capa 3b y 3c se muestran en la gráfica inmediatamente a cada lado del ápice de Ni en donde el contenido de oxígeno

aumenta. Puede observarse que las porciones de capa 3b y 3c son relativamente delgadas comparadas con la porción más metálica de la capa 3a. De modo similar, las figuras 7-8 ilustran la constitución química elemental del ejemplo 2 antes y después del HT, respectivamente. Puede observarse que la migración de Ni o N tras el HT se mantiene muy baja en esta invención.

5 También se advierte que, en ciertas realizaciones de esta invención, los artículos revestidos tienen una resistencia de la lámina ( $R_s$ ) no mayor que 500 ohmios/cuadrado después del HT, más preferiblemente no mayor que 250 ohmios/cuadrado después del HT, aún más preferiblemente no mayor que aproximadamente 100 ohmios/cuadrado antes y/o después del HT, y en algunas realizaciones, no mayor que aproximadamente 70 ohmios/cuadrado antes/o  
10 después del HT. Sin embargo, se advierte que, en algunas realizaciones, la resistencia de la lámina es una función del espesor de la capa de NiCr, que puede variar en diferentes realizaciones; así, la resistencia de la lámina también varía dependiendo de la aplicación deseada y no está confinada dentro de los límites mencionados anteriormente en todas las realizaciones de esta invención. Además, en ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención, los artículos revestidos de la presente sufren una reducción en la resistencia de la lámina tras el HT (en contraste con el  
15 anterior ejemplo comparativo). Los artículos revestidos de la presente, en ciertos ejemplos de realizaciones, también presentan una emisividad hemisférica ( $E_h$ ) no mayor que aproximadamente 1,0, más preferiblemente no mayor que aproximadamente 0,5, y lo más preferiblemente no mayor que aproximadamente 0,4 antes y/o después del HT. Además, los artículos revestidos monolíticos según ciertas realizaciones de esta invención preferiblemente presentan una transmitancia visible (TY %) de 5-80 % (más preferiblemente de 7-30 %) antes y/o después del HT.  
20 Además, los artículos revestidos monolíticos según ciertas realizaciones de esta invención preferiblemente presentan un valor de reflectancia del lado del vidrio ( $R_{GY}$  %) de al menos 15 %, y más preferiblemente de 18-42 % antes y/o después del HT. Las características mencionadas anteriormente pueden medirse a un espesor del sustrato nominal de vidrio flotante transparente de aproximadamente 6 mm, o cualquier otro espesor del sustrato adecuado de 1-12 mm. Además, se advierte que los artículos revestidos de la presente pueden utilizarse, en último término, en  
25 contexto de una unidad de IG, una ventanilla de un vehículo, una ventana arquitectónica o similares.

Tras analizar la anterior descripción, muchas otras características, modificaciones y mejoras serán evidentes para los expertos en la técnica. Por tanto, estas otras características, modificaciones y mejoras se consideran parte de esta invención, cuyo alcance viene determinado por las siguientes reivindicaciones.

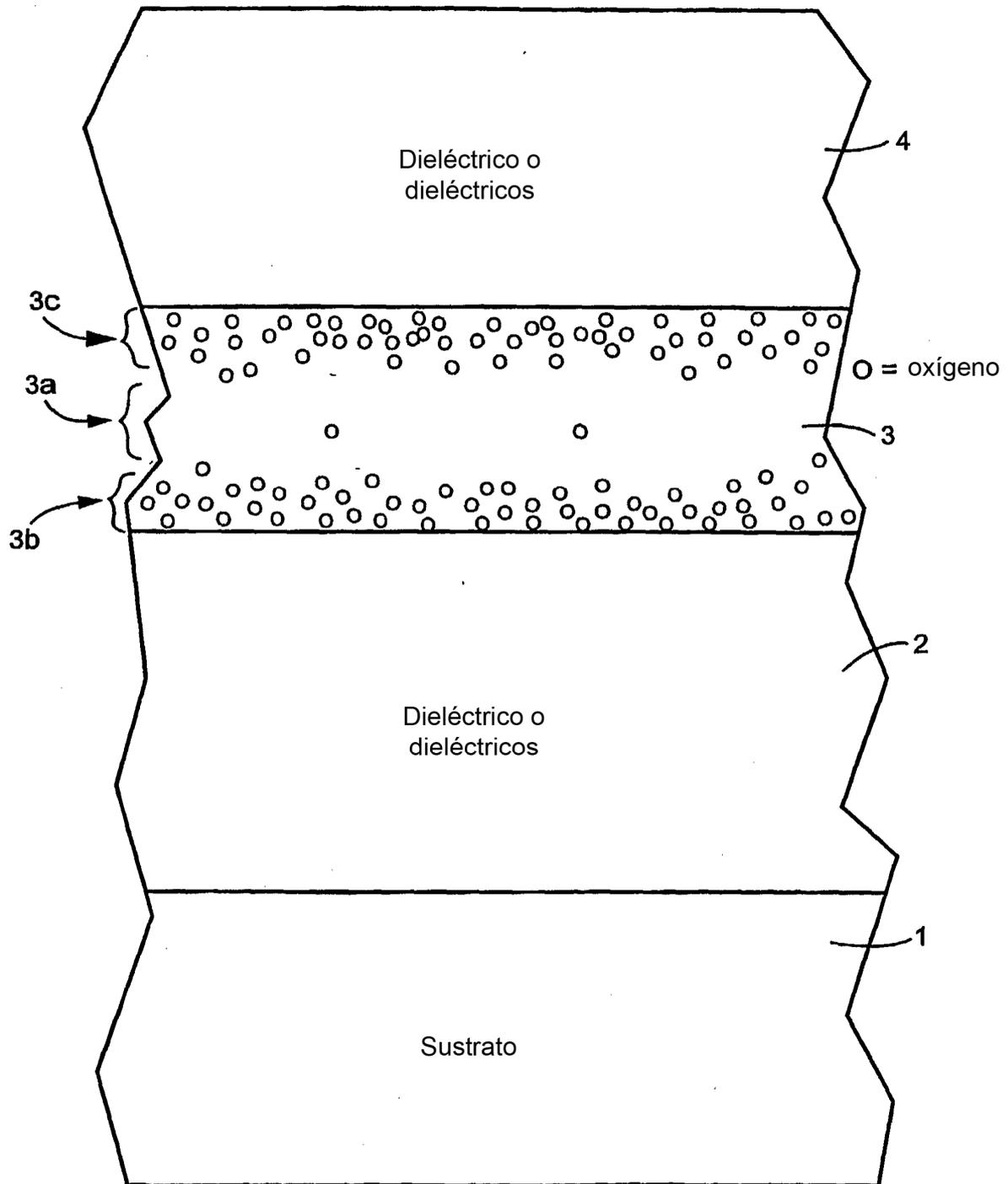
30

## REIVINDICACIONES

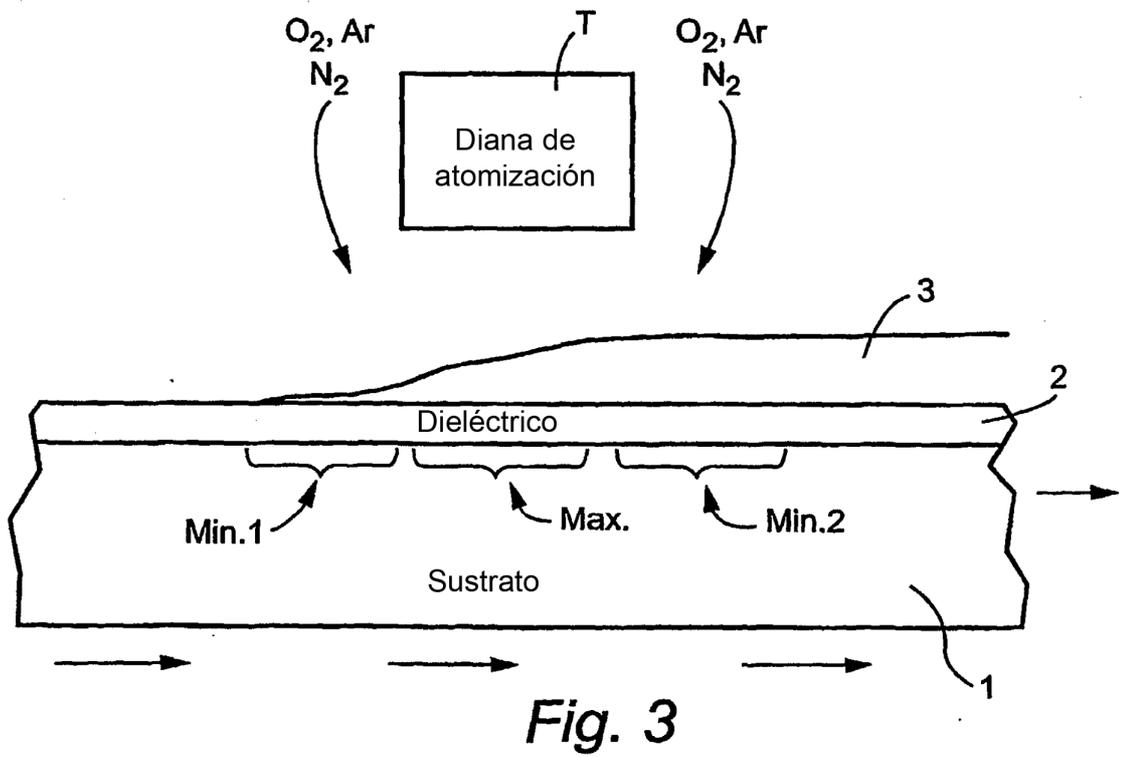
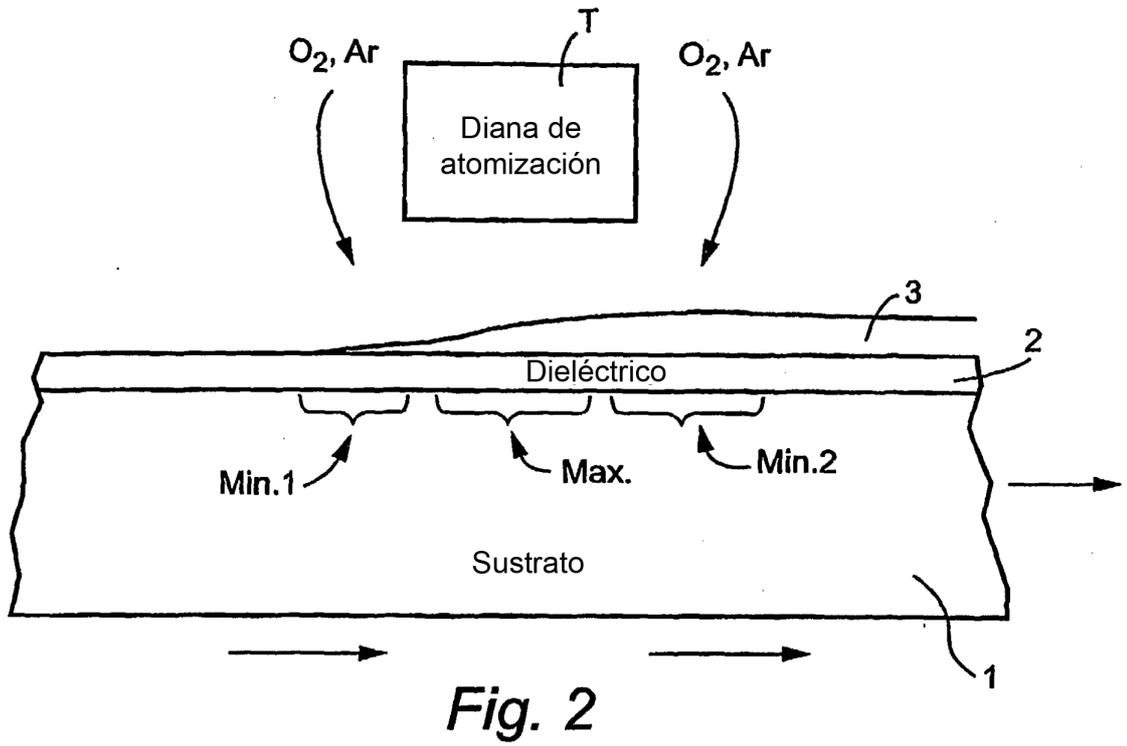
1. Un artículo revestido que comprende:

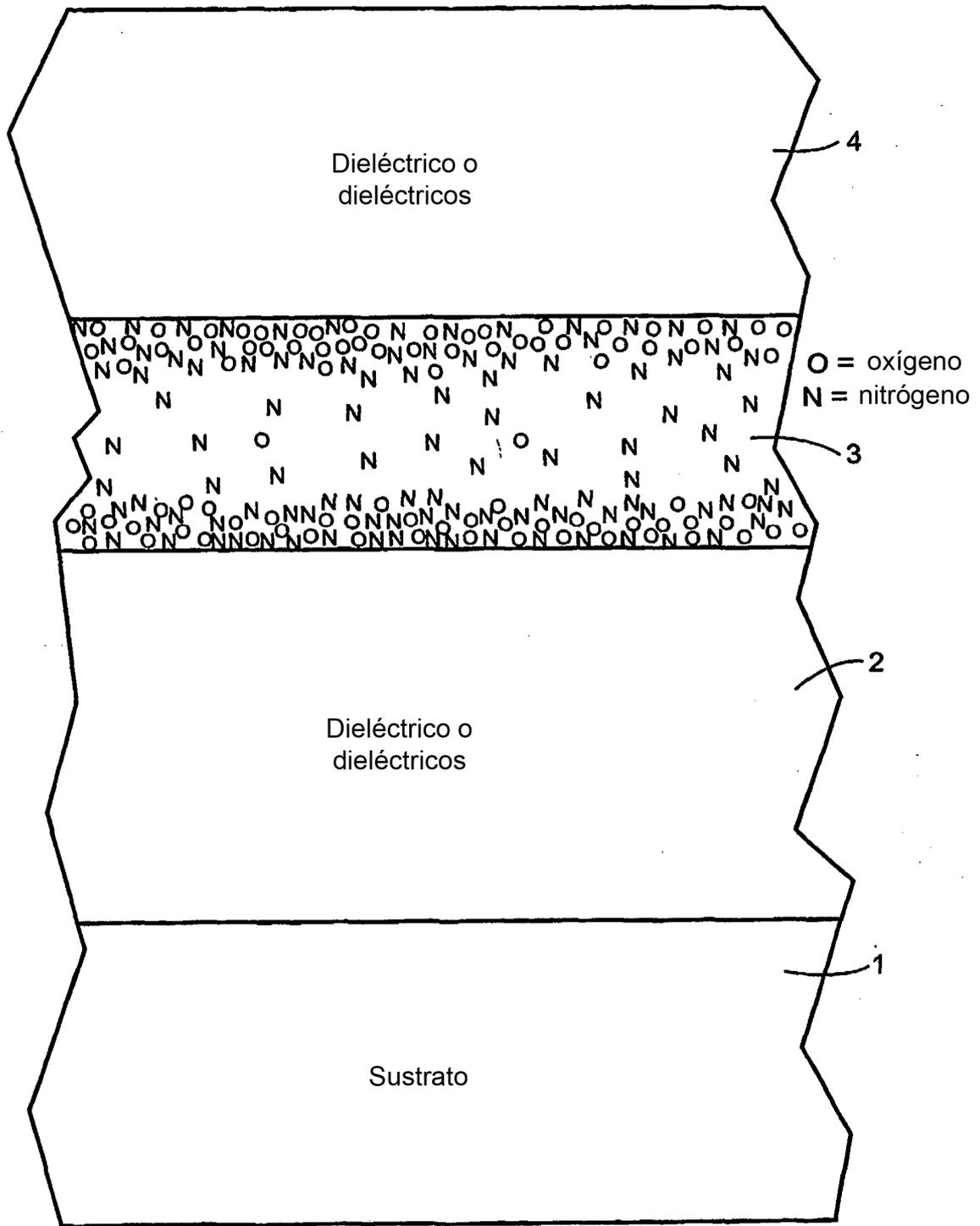
- 5 una primera (2) y una segunda (4) capas de dieléctrico soportadas por un sustrato (1), comprendiendo cada una de dichas primera y segunda capas de dieléctrico nitruro de silicio;  
una estructura de capas (3) suministrada entre la primera y la segunda capas de dieléctrico (2, 4), incluyendo dicha estructura de capas (3) una porción superior de la capa al menos parcialmente oxidada (3c), una porción central de la capa (3a) y una porción inferior de la capa al menos parcialmente oxidada (3b), en donde la porción central de la capa (3a) es más metálica que las porciones superior e inferior de la capa (3c, 3b); no estando la porción central de la capa oxidada en más del 30 % y **se caracteriza porque** las porciones superior e inferior de la capa están cada una oxidada al menos el 50 %, y el artículo revestido tiene un valor  $\Delta E^*$  de transmitancia no mayor que 2,0 tras un tratamiento térmico.
- 10
- 15 2. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que la porción central de la capa (3a) comprende NiCr, y las porciones superior e inferior de la capa (3c, 3b) comprenden cada una NiCrO<sub>x</sub>.
3. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que la porción central de la capa comprende NiCr y las porciones superior e inferior de la capa comprenden cada una NiCrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.
- 20 4. El artículo revestido de la reivindicación 3, en el que la porción central de la capa comprende NiCrNx.
5. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que la porción central de la capa no está oxidada en más de aproximadamente el 5 % y en el que las porciones superior e inferior de la capa están oxidadas cada una al menos el 70 %, lo más preferiblemente al menos el 80 %.
- 25 6. El artículo revestido de las reivindicaciones 1 o 5, en el que la porción central de la capa tiene un espesor de 20-300 Å, y las porciones superior e inferior de la capa son cada una más delgadas que la porción central de la capa y tienen cada una un espesor de 5-50 Å.
- 30 7. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que la porción central de la capa está oxidada al 0-5 %.
8. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que al menos una de las porciones de capa al menos parcialmente oxidada entra en contacto con una de las capas de dieléctrico.
- 35 9. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que las porciones superior e inferior de la capa comprenden cada una un oxinitruro.
10. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende la primera y la segunda porciones de óxido de metal y la porción central de la capa se forman empleando una única diana de atomización.
- 40 11. El artículo revestido de la reivindicación 10, en el que la porción central de la capa está oxidada al 0-5 %, y las porciones de óxido de metal están cada una oxidada al 80-100 %.
- 45 12. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que las porciones de la capa que incluyen un óxido de metal comprenden cada una óxidos del mismo metal que la porción central de metal de la capa.
13. Un método para fabricar un artículo revestido, comprendiendo dicho método:
- 50 proporcionar una diana de atomización que comprende al menos un metal;  
proporcionar un sustrato;  
atomizar sobre el sustrato la primera y la segunda capas de dieléctrico que comprenden nitruro de silicio; y  
atomizar una estructura de capas empleando la diana, estando dispuesta dicha estructura de capas entre dichas primera y segunda capas de dieléctrico que comprenden nitruro de silicio; **que se caracteriza porque**  
55 la atomización incluye emplear de 0,1 a 4,0 sccm de oxígeno gaseoso por kW de potencia (sccm/kW), de modo que la estructura de capas resultante de la utilización de la diana presenta una oxidación graduada que incluye las porciones superior e inferior que están más oxidadas que una porción central; y  
en el que el artículo revestido resultante tiene un valor de  $\Delta E^*$  transmisible no mayor de 5,0 tras un tratamiento térmico.
- 60 14. El método de la reivindicación 13, en el que las porciones superior e inferior de la estructura de capas están oxidadas al 70-100 %, preferiblemente al 80-100 %, y la porción central de la estructura de capas está oxidada al 0-10 %, preferiblemente al 0-5 %.
- 65 15. El método de la reivindicación 13, en el que la diana comprende al menos uno de Ni, Cr, Ti y Al.

16. El método de la reivindicación 13, en el que la diana comprende NiCr, de modo que las porciones superior e inferior de la estructura de capas comprenden cada una NiCrO<sub>x</sub>, y la porción central de la estructura de capas comprende NiCr.
- 5 17. El método de la reivindicación 13, que comprende además:  
emplear nitrógeno y argón gaseosos además del oxígeno gaseoso durante la atomización, de modo que las porciones superior e inferior de la estructura de capas comprenden cada una un oxinitruro.
- 10 18. El método de la reivindicación 13, en el que no se emplea otra diana para formar la estructura de capas.
19. El método de la reivindicación 13, que comprende además realizar la atomización empleando de 0,5 a 2,5 sccm de oxígeno gaseoso por kW de potencia, de modo que la estructura de capas resultante formada mediante la utilización de la diana presenta una oxidación graduada que incluye unas porciones superior e inferior que están oxidadas al menos un 50 % y una porción central que está oxidada en no más del 30 %, y en donde las porciones superior e inferior pueden o no estar en contacto con la porción central.
- 15 20. El método de la reivindicación 19, que comprende además realizar la atomización empleando de 0,5 a 1,5 sccm de oxígeno gaseoso por kW de potencia, de modo que la estructura de capas resultante formada mediante la utilización de la diana presenta una oxidación graduada que incluye unas porciones superior e inferior que están oxidadas al menos el 50 % y una porción central que está oxidada no más del 30 %, y en donde las porciones superior e inferior pueden o no estar en contacto con la porción central.
- 20 21. El método de la reivindicación 13, en el que el artículo revestido resultante tiene un valor de  $\Delta E^*$  reflectante del lado del vidrio menor o igual a 3,5 tras un tratamiento térmico.
- 25



**Fig. 1**





**Fig. 4**

Ejemplo 1: Antes del tratamiento térmico

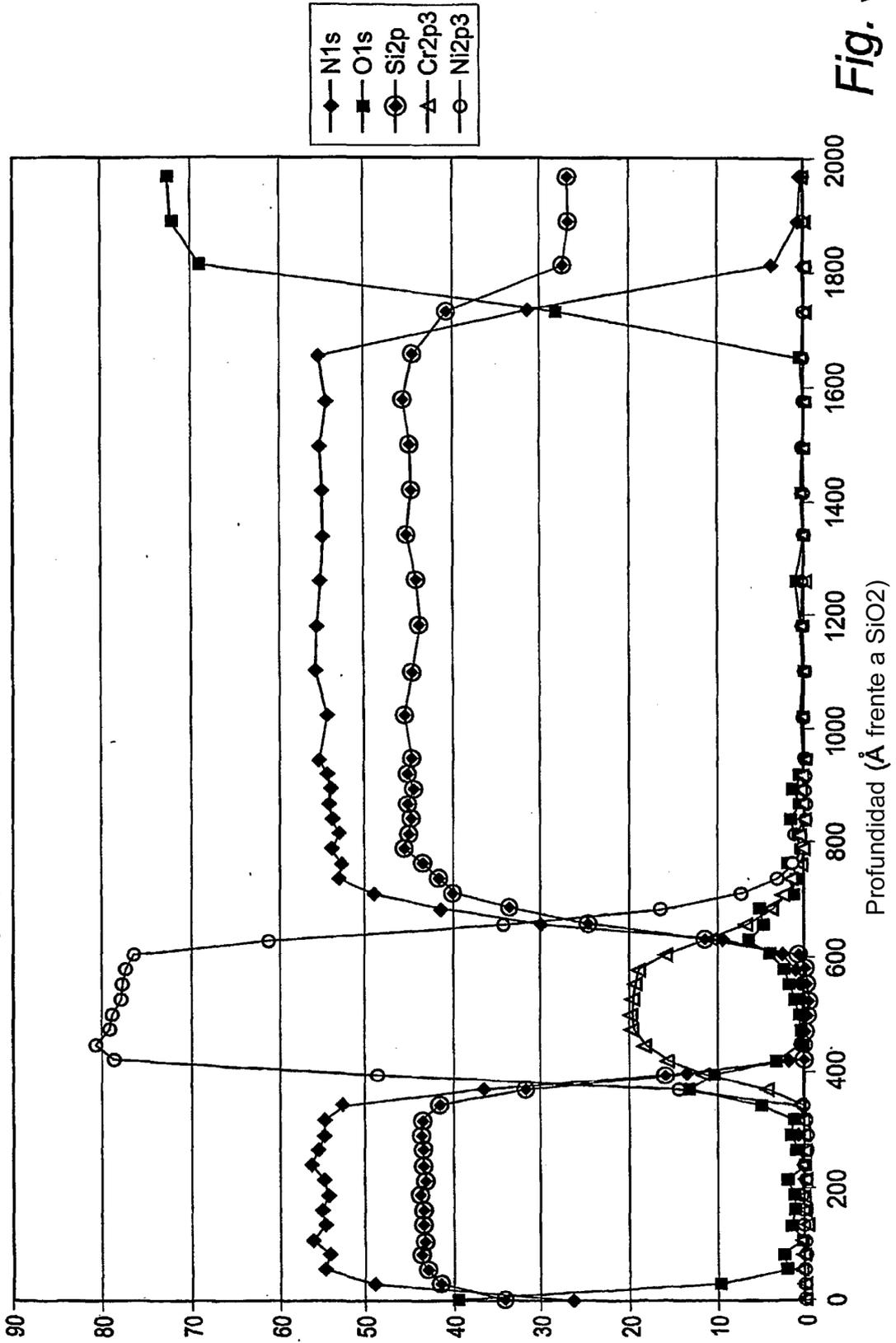


Fig. 5

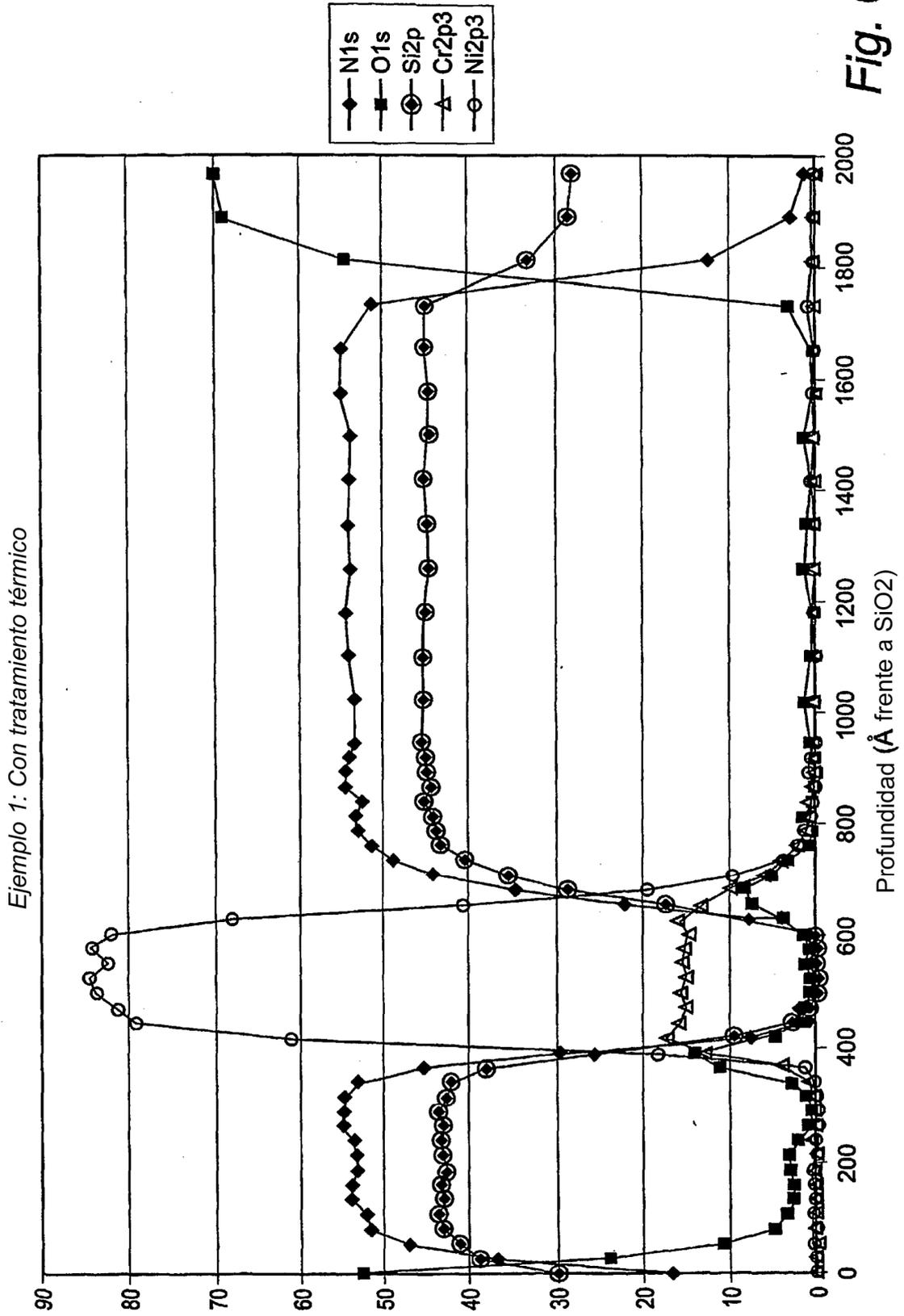


Fig. 6

Ejemplo 2: Antes del tratamiento térmico

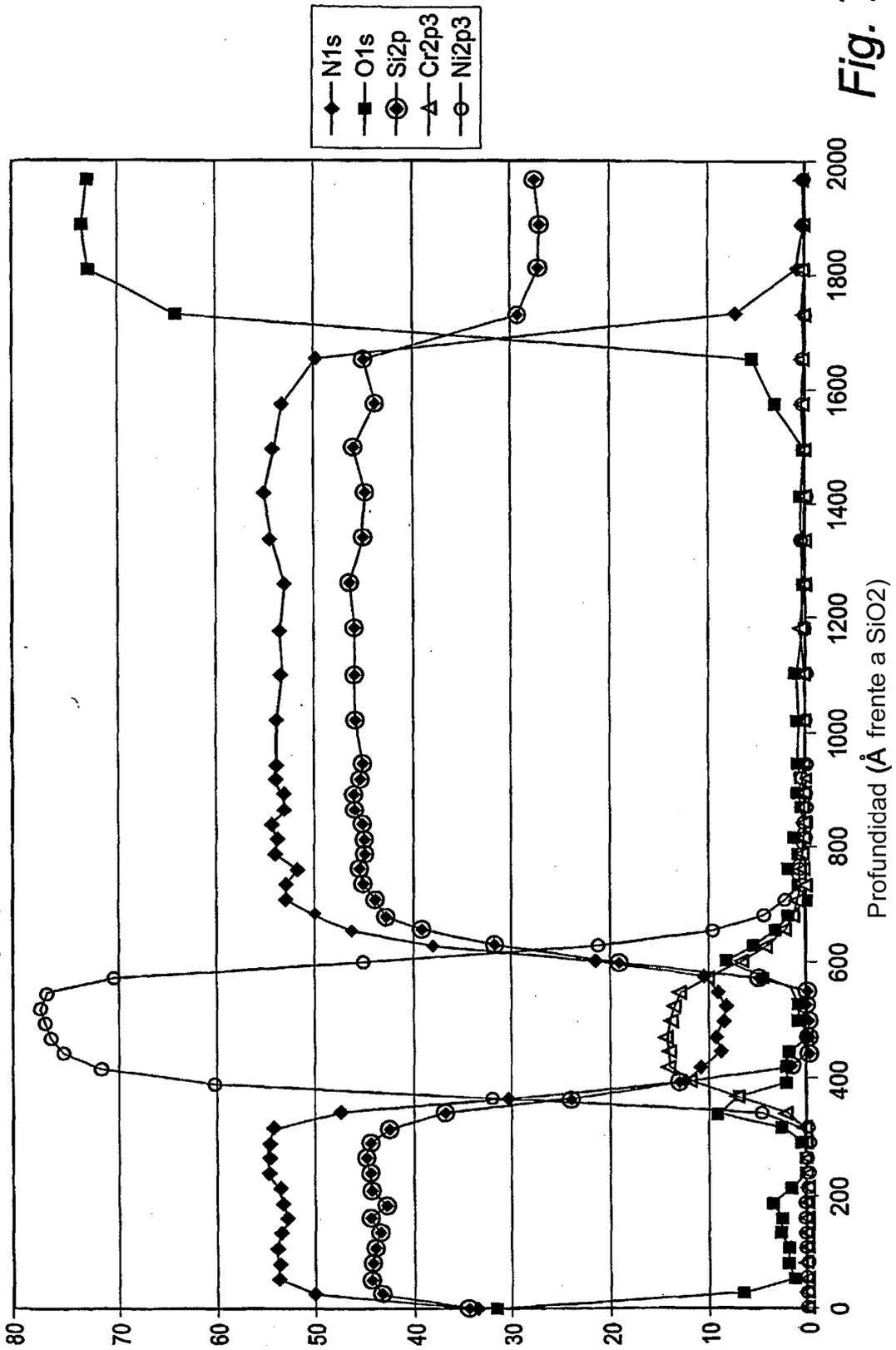


Fig. 7

Ejemplo 2: Con tratamiento térmico

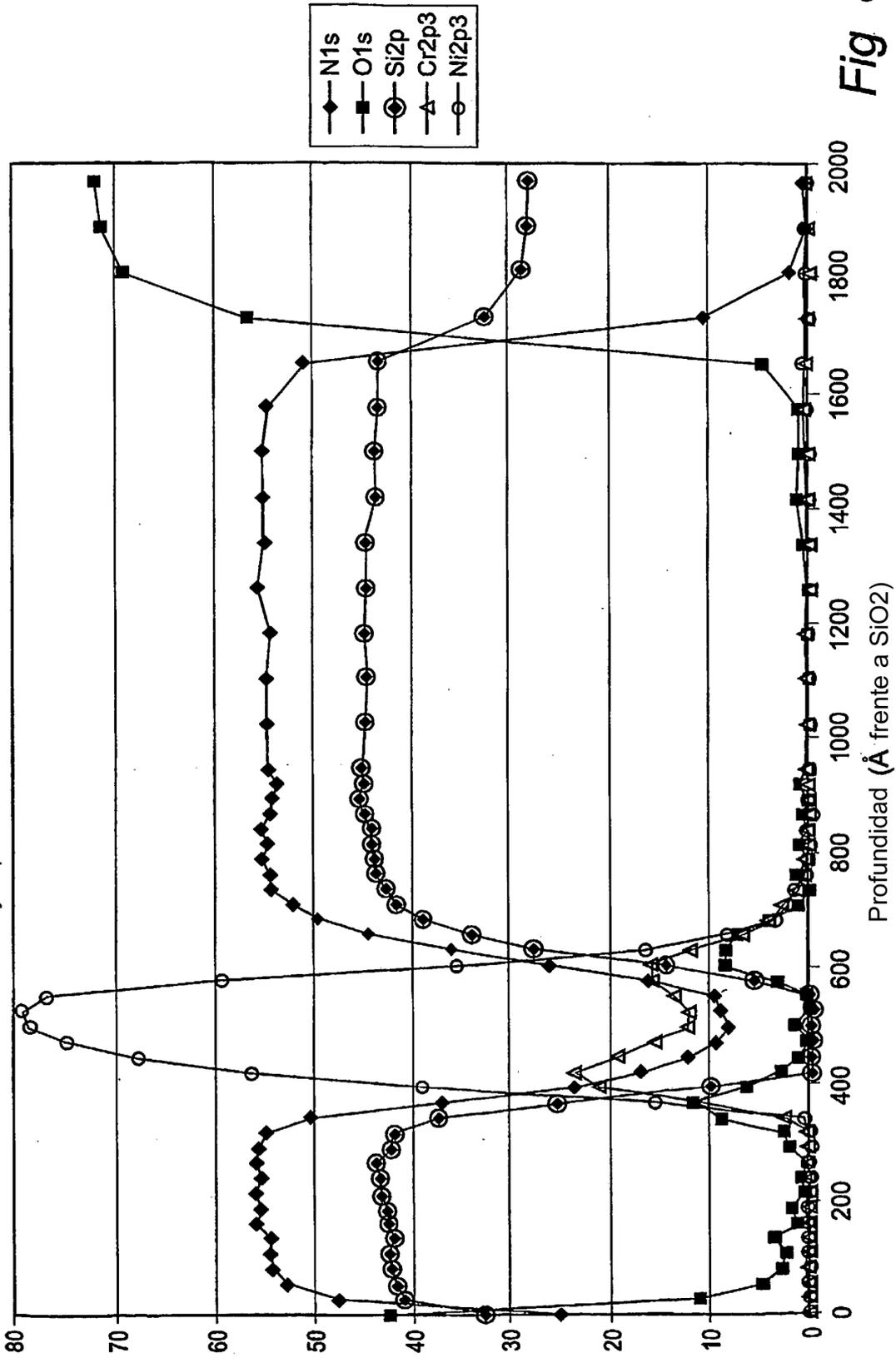


Fig 8