

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 682**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)

**B32B 17/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2006 PCT/FR2006/051151**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2007 WO07054655**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2006 E 06831316 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 1945587**

54 Título: **Sustrato provisto de un apilamiento de capas que tiene propiedades térmicas**

30 Prioridad:

**08.11.2005 FR 0553385**

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

**14.05.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MARTIN, ESTELLE;  
NADAUD, NICOLAS;  
BELLIOT, SYLVAIN;  
MATTMANN, ERIC y  
REUTLER, PASCAL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 667 682 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

Sustrato provisto de un apilamiento de capas que tiene propiedades térmicas

La invención se refiere a sustratos transparentes, especialmente a aquellos hechos de un material rígido tal como vidrio, estando estos sustratos revestidos con un apilamiento de capas delgadas que comprende al menos una capa funcional de tipo metálico que puede actuar sobre la radiación solar y/o sobre la radiación infrarroja de longitud de onda larga.

La invención se refiere, más particularmente, al uso de esos sustratos para fabricar acristalamientos de aislamiento térmico y/o protección solar. Estos acristalamientos están diseñadas para equipar tanto edificios como vehículos, especialmente con vistas a reducir la carga de climatización y/o reducir el sobrecalentamiento excesivo (acristalamiento conocido como acristalamiento "de control solar") y/o reducir la cantidad de energía disipada hacia el exterior (acristalamiento conocido como acristalamiento de "baja emisividad") provocada por el creciente uso de superficies acristaladas en edificios y en compartimientos de pasajeros de los vehículos.

Un tipo de apilamiento de capas conocido por conferir a los sustratos esas propiedades está constituido por al menos una capa metálica funcional, tal como una capa de plata, que se dispone entre dos revestimientos de material dieléctrico del tipo de óxido o nitruro metálico. Este apilamiento generalmente se obtiene mediante una sucesión de operaciones de depósito, que se realizan usando una técnica al vacío, tal como la pulverización catódica opcionalmente asistida por campo magnético. Pueden proporcionarse también dos revestimientos muy finos, disponiéndose cada uno de ellos a cada lado de la capa de plata, actuando el revestimiento subyacente como una capa de unión, nucleación y/o protección, durante un posible tratamiento térmico tras el depósito, y el revestimiento superyacente como un revestimiento de "sacrificio" o protección, con el fin de evitar que la plata se dañe si la capa de óxido que se sobrepone se deposita por pulverización catódica en presencia de oxígeno y/o si el apilamiento pasa por un tratamiento térmico después del depósito.

Por lo tanto, se conocen apilamientos de este tipo, con una o dos capas metálicas funcionales con base de plata, a partir de las Patentes Europeas EP-0 611 213, EP-0 678 484 y EP-0 638 528.

Actualmente, hay una demanda creciente para que estos acristalamientos de baja emisividad o de protección solar, también tengan características inherentes en los propios sustratos, especialmente características estéticas (para que puedan curvarse), propiedades mecánicas (para que sean más resistentes) o de seguridad (para que no causen daño por fragmentos rotos). Esto requiere que los sustratos de vidrio pasen por tratamientos térmicos conocidos per se, del tipo de curvado, recocido o templado, y/o tratamientos asociados con la producción de un acristalamiento laminado.

Debe adaptarse, pues, el apilamiento de capas para preservar la integridad de las capas funcionales del tipo de capa de plata, especialmente para prevenir su deterioro. Una primera solución consiste en aumentar significativamente el grosor de las capas metálicas finas anteriormente mencionadas que rodean a las capas funcionales; por lo tanto, se toman medidas para asegurar que cualquier oxígeno expuesto que se difunda desde la atmósfera ambiental y/o que migre desde el sustrato de vidrio a alta temperatura sea "capturado" por estas capas metálicas, que lo oxidan, sin que llegue a la(s) capas funcional(es).

Estas capas algunas veces se llaman "capas de bloqueo" o "capas bloqueadoras".

Podemos referirnos en especial a la solicitud de Patente EP-A-0 506 507 para la descripción de un apilamiento "templable" que tiene una capa de plata dispuesta entre una capa de estaño y una capa de níquel-cromo. Sin embargo, está claro que el sustrato revestido antes del tratamiento térmico se consideraba solamente como producto "semi terminado" - las características ópticas con frecuencia le hacían inutilizable tal como estaba. Por lo tanto, fue necesario desarrollar y fabricar, en paralelo, dos tipos de apilamiento de capas, uno para acristalamientos no curvados/no templados y el otro para acristalamientos diseñados para ser templados o curvados, lo cual puede ser complicado, especialmente en términos de manejo de materiales y de producción.

Una mejora propuesta en la Patente EP-0 718 250 ha permitido resolver esta limitación, consistiendo la enseñanza de este documento en elaborar un apilamiento de capas delgadas tal que sus propiedades ópticas y térmicas permanecen virtualmente sin cambio, ya sea que el sustrato se someta o no a tratamiento térmico una vez revestido con el apilamiento. Este resultado se logra combinando dos características:

- por una parte, en la parte superior de la(s) capa(s) funcionales se proporciona una capa hecha de un material capaz de actuar como una barrera para la difusión del oxígeno a alta temperatura, material que no sufre por sí mismo, a alta temperatura, un cambio químico o estructural que modifique sus propiedades ópticas; por lo tanto, el material puede ser nitruro de silicio,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , o nitruro de aluminio,  $\text{AlN}$ ; y

- por otra parte, la o las capas funcionales están directamente en contacto con el revestimiento dieléctrico subyacente, especialmente óxido de zinc,  $\text{ZnO}$ .

Se proporciona también, preferiblemente, una capa bloqueadora única (o revestimiento bloqueador monocapa)

sobre la o las capas funcionales. Esta capa bloqueadora está basada en un metal seleccionado de entre niobio Nb, tantalio Ta, titanio Ti, cromo Cr o níquel Ni, o de entre una aleación basada en al menos dos de estos metales, especialmente una aleación de niobio/tantalio (Nb/Ta), una aleación de niobio/cromo (Nb/Cr), o una aleación de tantalio/cromo (Ta/Cr) o una aleación de níquel/cromo (Ni/Cr).

- 5 Aunque esta solución no permite de hecho que después del tratamiento térmico el sustrato preserve un nivel de  $T_L$  y un aspecto en reflexión externa que sean bastante constantes, aún podría mejorarse.

Además, la búsqueda de una resistividad mejor del revestimiento, es decir, una resistividad inferior, es una búsqueda constante.

- 10 El estado de la capa funcional ha sido tema de muchos estudios ya que es, por supuesto, un factor primordial en la resistividad de la capa funcional.

Los inventores han elegido explorar otro enfoque para mejorar la resistividad, a saber, la naturaleza de la interfaz entre la capa funcional y la capa bloqueadora inmediatamente adyacente.

- 15 La técnica anterior enseña, a partir de las solicitudes de Patentes internacionales WO 02/062713 y WO 03/10105, así como a partir de la solicitud de patente europea EP 1010677, ejemplos con una capa bajo el bloqueador o sobre el bloqueador que es metálica, de Ti.

La técnica anterior enseña, a partir de la solicitud de Patente internacional WO 2004/058660, una solución según la cual el revestimiento sobre el bloqueador es una monocapa de  $NiCrO_x$  y puede presentar un gradiente de oxidación. Según ese documento, la parte de la capa bloqueadora en contacto con la capa funcional se oxida menos que la parte de esta capa más alejada de la capa funcional, usando una atmósfera de depósito particular.

- 20 El objetivo de la invención es, por lo tanto, remediar los inconvenientes de la técnica anterior, desarrollando un nuevo tipo de apilamiento de capa(s) funcional(es) del tipo de las descritas anteriormente, apilamiento que puede pasar por los tratamientos térmicos a alta temperatura del tipo de curvado, templado o recocido, al tiempo que se preserva su calidad óptica y su integridad mecánica, y que tiene una resistividad mejorada.

- 25 La invención constituye, en particular, una solución adecuada para los problemas usuales de la aplicación pretendida, y consiste en desarrollar un compromiso entre las propiedades térmicas y las cualidades ópticas del apilamiento de capas delgadas.

De hecho, al mejorar la resistividad, las propiedades de reflexión en el infrarrojo y la emisividad de un apilamiento usualmente causan un deterioro en la transmisión de la luz y en la reflexión de los colores de este apilamiento.

- 30 La invención tiene así por objeto, en su aceptación más amplia, un sustrato de vidrio transparente según la reivindicación 1.

Por lo tanto, esta invención consiste en proporcionar un revestimiento bloqueador, al menos bicapa, para la capa funcional, estando localizado este revestimiento bloqueador por debajo de la capa funcional (revestimiento "bajo el bloqueador") y/o sobre la capa funcional (revestimiento "sobre el bloqueador").

- 35 Por lo tanto, los inventores han tomado en consideración el hecho de que el estado de oxidación, e incluso el grado de oxidación, de la capa inmediatamente en contacto con la capa funcional, podrían tener una gran influencia sobre la resistividad de la capa.

- 40 La invención no solamente aplica a apilamientos que comprenden una única capa "funcional" dispuesta entre dos revestimientos. También aplica a apilamientos que comprenden una pluralidad de capas funcionales, especialmente dos capas funcionales alternando con tres revestimientos, o tres capas funcionales alternando con cuatro revestimientos o incluso cuatro capas funcionales alternando con cinco revestimientos.

En el caso de un apilamiento que tenga capas funcionales múltiples, al menos una capa funcional, y preferiblemente cada capa funcional, está provista de un revestimiento bajo el bloqueador y/o de un revestimiento sobre el bloqueador según la invención, es decir, un revestimiento bloqueador que comprende al menos dos capas separadas, capas separadas que se depositan usando diferentes metas separadas.

- 45 La capa de interfaz, en contacto con la capa funcional, es un óxido de un metal seleccionado de entre al menos uno de los siguientes metales: Ti, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, W o de entre un óxido de una aleación basada en al menos uno de estos materiales. Esta capa de interfaz se deposita en forma no metálica.

- 50 La capa metálica del revestimiento bloqueador, en contacto con la capa de interfaz, está constituida por un material elegido de entre al menos uno de los siguientes metales: Ti, V, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, o de una aleación basada en al menos uno de estos materiales.

En una variante particular, esta capa metálica está basada en titanio.

La capa metálica del revestimiento bloqueador, que se deposita en forma metálica, por supuesto no es una capa metálica funcional que tenga propiedades de reflexión en el infrarrojo y/o en la radiación solar.

En otra variante particular, la capa de interfaz es un óxido de un metal (o metales) que está(n) presente(s) en la capa metálica adyacente.

- 5 En otra variante particular, la capa de interfaz está parcialmente oxidada. Por lo tanto, no se deposita en forma estequiométrica sino en forma subestequiométrica, del tipo de  $MO_x$ , donde M representa al material y x es un número menor al de la estequiometría del óxido del material. Preferiblemente, x está comprendido entre 0,75 veces y 0,99 veces la estequiometría normal del óxido.

- 10 En una variante particular, la capa de interfaz se basa en  $TiO_x$  y x puede ser en particular tal que  $1,5 \leq x \leq 1,98$  o  $1,5 < x < 1,7$  o incluso  $1,7 \leq x \leq 1,95$ .

La capa de interfaz tiene preferiblemente un grosor geométrico inferior a 5 nm y preferiblemente de entre 0,5 y 2 nm, y la capa metálica preferiblemente tiene un grosor geométrico inferior a 5 nm y preferiblemente de entre 0,5 y 2 nm.

El revestimiento bloqueador tiene preferiblemente un grosor geométrico inferior a 10 nm y preferiblemente de entre 1 y 4 nm.

- 15 La funcionalidad de una capa metálica sobre el bloqueador, por ejemplo hecha de Ti, es para proteger la capa metálica funcional subyacente durante el depósito de la siguiente capa, es decir, de la capa depositada justo después del revestimiento sobre el bloqueador, en particular cuando esta capa es un óxido tal como, por ejemplo, una capa basada en ZnO.

- 20 Se ha descubierto que una capa metálica protectora, algunas veces llamada capa "sacrificial", como una capa única de un revestimiento bloqueador y, en particular, un revestimiento sobre el bloqueador, por ejemplo hecho de Ti, mejora grandemente las propiedades de conducción de electrones de la capa funcional. Por lo tanto, se ha observado que, antes y después del tratamiento térmico, hay una ligera reducción general en la resistividad cuando aumenta el grosor de la capa metálica de titanio entre la capa funcional y este óxido, hasta un grosor óptimo.

- 25 Sin embargo, yendo más allá, el grosor óptimo resulta en un incremento en la resistividad, tanto antes como después del tratamiento térmico.

Para los especímenes antes del tratamiento térmico, este comportamiento es inesperado debido a que el aumento del grosor del material depositado favorece, en un modelo simple, el transporte de electrones. Por lo tanto, debe considerarse un mecanismo más complejo, que de hecho es desconocido hasta ahora.

- 30 Es posible demostrar que la reflectancia de electrones en la interfaz entre la capa funcional y el revestimiento bloqueador influye en este aumento inesperado en la resistividad para los grosores grandes del revestimiento bloqueador.

- 35 El efecto subyacente de la invención puede confirmarse por análisis de la química local, realizado en contacto con la capa funcional y con el revestimiento bloqueador usando microscopía de transmisión de electrones (TEM) combinada con espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS). Este análisis ha demostrado experimentalmente que se forma un gradiente de oxígeno sobre el grosor del revestimiento bloqueador.

- 40 El acristalamiento según la invención incorpora al menos el sustrato que porta al apilamiento según la invención, opcionalmente combinado con al menos otro sustrato. Cada sustrato puede ser transparente o coloreado. Al menos uno de los sustratos puede estar hecho especialmente de vidrio coloreado por volumen. La elección del tipo de coloración dependerá del nivel de transmisión de la luz y/o del aspecto colorimétrico que se deseen para el acristalamiento una vez que se ha completado su fabricación.

- 45 Por lo tanto, para acristalamientos diseñados para equipar vehículos, los estándares imponen que los parabrisas tengan una transmisión de la luz  $T_L$  de alrededor de 75% según algunos estándares o del 70% según otros estándares, no requiriéndose este nivel de transmisión para las ventanas laterales o para un techo solar, por ejemplo. El vidrio tintado que puede usarse es por ejemplo el que, para un grosor de 4 mm, tenga una  $T_L$  de 65% a 95%, una transmisión de energía  $T_E$  de 40% a 80%, una longitud de onda dominante en la transmisión de 470 nm a 525 nm, asociada con una pureza de transmisión de 0,4% a 6% bajo iluminante  $D_{65}$ , que puede "resultar", en el sistema de colorimetría ( $L, a^*, b^*$ ), en valores de  $a^*$  y  $b^*$  en la transmisión de entre -9 y 0 y entre -8 y +2, respectivamente.

- 50 Para acristalamientos diseñados para equipar edificios, el acristalamiento preferiblemente tiene una transmisión de la luz  $T_L$  de al menos 75% o mayor en el caso de las aplicaciones de "baja emisividad", y una transmisión de la luz  $T_L$  de al menos 40% o mayor para aplicaciones de "control solar".

El acristalamiento según la invención puede tener una estructura laminada, especialmente una que combine al menos dos sustratos rígidos del tipo de vidrio con al menos una hoja de polímero termoplástico, de modo que tenga

una estructura del tipo: vidrio/apilamiento de capas delgadas/hoja(s)/vidrio. El polímero puede estar basado especialmente en polivinilbutiral (PVB), vinilacetato de etileno (EVA), tereftalato de polietileno (PET) o cloruro de polivinilo (PVC).

5 El acristalamiento también puede tener lo que se llama una estructura asimétrica de acristalamiento laminado, que combina un sustrato rígido del tipo de vidrio con al menos una hoja de polímero del tipo de poliuretano que tenga propiedades absorbentes de energía, opcionalmente combinada con otra capa de polímeros que tengan propiedades de "autocurado". Para mayores detalles acerca de este tipo de acristalamiento, el lector puede referirse especialmente a las Patentes EP-0 132 198, EP-0 131 523 y EP-0 389 354. Por lo tanto, el acristalamiento puede tener una estructura del tipo: vidrio/apilamiento de capas delgadas/hoja(s) de polímero.

10 En una estructura laminada, el sustrato que porta el apilamiento está preferiblemente en contacto con una hoja de polímero.

Los acristalamientos según la invención son capaces de pasar por un tratamiento térmico sin dañar el apilamiento de capas delgadas. Estos acristalamientos, por lo tanto, posiblemente se curvan y/o templan.

15 El acristalamiento puede curvarse y/o templarse cuando está constituido por un sustrato único, provisto del apilamiento. Entonces a este acristalamiento se le llama acristalamiento "monolítico". Cuando se curva, especialmente para los propósitos de hacer ventanas para vehículos, el apilamiento de capas delgadas preferiblemente está en la cara al menos parcialmente no plana.

20 El acristalamiento también puede ser un acristalamiento múltiple, especialmente un acristalamiento doble, estando curvado y/o templado al menos el sustrato que porta el apilamiento. Es preferible, en una configuración de acristalamiento múltiple, que el apilamiento se disponga de modo que enfrente el espacio intermedio relleno de gas.

Cuando el acristalamiento es monolítico o tiene la forma de acristalamiento múltiple del tipo de acristalamiento doble o acristalamiento laminado, al menos el sustrato que porta el apilamiento puede estar hecho de vidrio curvado o templado, siendo posible que el sustrato se curve o se temple antes o después de que se haya depositado el apilamiento.

25 La invención también se refiere a un procedimiento para fabricar sustratos según la invención, que consiste en depositar el apilamiento de capas delgadas sobre su sustrato, en particular hecho de vidrio, por una técnica al vacío del tipo de pulverización catódica, opcionalmente asistida por campo magnético.

Es posible realizar entonces un tratamiento térmico de curvado/templado o recocido sobre el sustrato revestido sin degradar su calidad óptica y/o mecánica.

30 Sin embargo, no se excluye que la primera o las primeras capas puedan depositarse por medio de otra técnica, por ejemplo por una técnica de descomposición térmica de tipo de pirólisis.

En el procedimiento según la invención, cada capa del revestimiento bloqueador se deposita por pulverización catódica desde un objetivo que tiene una composición diferente de la del objetivo usado para depositar la capa adyacente hasta al menos el revestimiento bloqueador.

35 La capa de interfaz se deposita, preferiblemente, usando un objetivo de cerámica en una atmósfera no oxidante (es decir, sin la introducción intencional de oxígeno) constituida preferiblemente por un gas noble (He, Ne, Xe, Ar, Kr).

Preferiblemente, la capa metálica se deposita usando un objetivo de metal en una atmósfera inerte (es decir, sin la introducción intencional de oxígeno o nitrógeno) constituida por un gas noble (He, Ne, Xe, Ar, Kr).

40 Los detalles y características ventajosas de la invención surgirán a partir de los siguientes ejemplos no limitantes, que se ilustran por medio de las figuras adjuntas:

- la figura 1 ilustra un apilamiento de monocapa funcional, cuya capa funcional está revestida con un revestimiento bloqueador según la invención;

- la figura 2 ilustra un apilamiento de monocapa funcional, cuya capa funcional se deposita sobre un revestimiento bloqueador según la invención;

45 - la figura 3 ilustra la resistividad de tres ejemplos, el ejemplo 1 no según la invención y los ejemplos 2 y 3 según la invención, como una función del grosor de la capa de metal en el revestimiento sobre el bloqueador del apilamiento de la figura 1;

- la figura 4 ilustra la resistividad de tres ejemplos, el ejemplo 1 no según la invención y los ejemplos 4 y 5 según la invención, como una función del grosor de la capa de metal en el revestimiento sobre el bloqueador del apilamiento de la figura 1;

50 - la figura 5 ilustra la resistividad de tres ejemplos, el ejemplo 11 no según la invención y los ejemplos 12 y 13 según

la invención, como una función del grosor de la capa de metal en el revestimiento sobre el bloqueador del apilamiento de la figura 2;

5 - la figura 6 ilustra la resistividad de tres ejemplos, el ejemplo 11 no según la invención y los ejemplos 14 y 15 según la invención, como una función del grosor de la capa de metal en el revestimiento bajo el bloqueador del apilamiento de la figura 3;

- la figura 7 ilustra la transmisión de la luz antes del tratamiento térmico de los dos ejemplos, el ejemplo 11 no según la invención y el ejemplo 13 según la invención, como una función del grosor de la capa de metal en el revestimiento bajo el bloqueador del apilamiento de la figura 2;

10 - la figura 8 ilustra la transmisión de la luz después del tratamiento térmico de dos ejemplos, el ejemplo 11 no según la invención y el ejemplo 13 según la invención, como una función del grosor de la capa de metal en el revestimiento bajo el bloqueador del apilamiento de la figura 2;

- La figura 9 ilustra el cambio en la transmisión de la luz entre las mediciones realizadas antes del tratamiento térmico y las mediciones realizadas después del tratamiento térmico para los dos ejemplos 11 y 13 como una función del grosor de la capa de metal en el revestimiento bajo el bloqueador;

15 - la figura 10 ilustra un apilamiento de monocapa funcional, cuya capa funcional se deposita sobre un revestimiento sobre el bloqueador según la invención y por debajo de un revestimiento bajo el bloqueador según la invención;

- la figura 11 ilustra un apilamiento de dos capas funcionales, depositándose cada capa funcional en un revestimiento por debajo del bloqueador según la invención; y

20 - la figura 12 ilustra un apilamiento de cuatro capas funcionales, depositándose cada capa funcional en un revestimiento por debajo del bloqueador según la invención.

Las figuras de los apilamientos no respetan las proporciones entre los grosores de las diversas capas a fin de que su lectura se vea facilitada.

25 Las figuras 1 y 2 ilustran diagramas de apilamientos de monocapa funcional, cuando la capa funcional está provista de un revestimiento sobre el bloqueador y cuando la capa funcional está provista de un revestimiento bajo el bloqueador, respectivamente.

Las figuras 3 a 6, respectivamente, ilustran la resistividad de los apilamientos:

- de los ejemplos 1 a 3 para la figura 3, producidos según la figura 1;

- de los ejemplos 1, 4 y 5, para la figura 4, producidos según la figura 1;

- de los ejemplos 11 a 13, para la figura 5, producidos según la figura 2; y

30 - de los ejemplos 11, 14 y 15, para la figura 6, producidos según la figura 2,

En los ejemplos 1 a 15 que siguen, el apilamiento se deposita sobre el sustrato 10, que es un sustrato hecho de vidrio transparente de sosa-cal-sílice de 2,1 mm de grosor. El apilamiento incluye una única capa 40 funcional con base de plata.

35 Por debajo de la capa 40 funcional hay un revestimiento 20 dieléctrico constituido por una pluralidad de capas superpuestas con base de material dieléctrico con las referencias 22, 24 y sobre la capa funcional 40 hay un revestimiento dieléctrico 60 constituido por una pluralidad de capas superpuestas con base de material dieléctrico con las referencias 62, 64.

En los ejemplos 1 a 15:

- las capas 22 se basan en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y tienen un grosor físico de 20 nm;
- 40 • las capas 24 se basan en ZnO y tienen un grosor físico de 8 nm;
- las capas 62 se basan en ZnO y tienen un grosor físico de 8 nm;
- las capas 64 se basan en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y tienen un grosor físico de 20 nm; y
- las capas 40 se basan en plata y tienen un grosor físico de 10 nm;

En los diversos ejemplos 1 a 15, sólo cambian la naturaleza y el grosor del revestimiento bloqueador.

45 Para los ejemplos 1 y 11, que son contraejemplos, el revestimiento 50, 30 bloqueador, respectivamente, comprende una única capa 54, 34 de metal, respectivamente, aquí hecha de titanio metálico no oxidado ni nitrado,

depositándose esta capa en una atmósfera de argón puro. Por lo tanto, no hay capa de interfaz 52, 32 respectivamente.

5 En el caso de los ejemplos 2 y 12, que son ejemplos según la invención, el revestimiento 50, 30 bloqueador, respectivamente, comprende una capa 54, 34 de metal, respectivamente, aquí, de titanio depositado en una atmósfera de argón puro, y una capa 52, 32 de interfaz, respectivamente, de óxido, aquí, una capa de óxido de titanio con un grosor de 1 nm, depositada en una atmósfera de argón puro usando un cátodo de cerámica.

10 En el caso de los ejemplos 3 y 13, que son ejemplos según la invención, el revestimiento 50, 30 bloqueador, respectivamente, comprende una capa 54, 34 de metal, respectivamente, aquí, de titanio depositado en una atmósfera de argón puro, y una capa 52, 32 de interfaz, respectivamente, de óxido, aquí, una capa de óxido de titanio, con un grosor de 2 nm, depositada en una atmósfera de argón puro usando un cátodo de cerámica.

En el caso de los ejemplos 4 y 14, que son ejemplos según la invención, el revestimiento 50, 30 bloqueador, respectivamente, comprende una capa 54, 34 de metal, respectivamente, aquí, de titanio depositado en una atmósfera de argón puro, y una capa 52, 32 de interfaz, respectivamente, de óxido, aquí, de óxido de zinc, con un grosor de 1 nm, depositada en una atmósfera de argón puro usando un cátodo de cerámica.

15 En el caso de los ejemplos 5 y 15, que son ejemplos según la invención, el revestimiento 50, 30 bloqueador, respectivamente, comprende una capa 54, 34 de metal, respectivamente, aquí, de titanio depositado en una atmósfera de argón puro, y una capa 52, 32 de interfaz, respectivamente, de óxido, aquí, de óxido de zinc, con un grosor de 2 nm, depositada en una atmósfera de argón puro usando un cátodo de cerámica.

20 En todos estos ejemplos, las capas sucesivas del apilamiento se depositan por pulverización catódica asistida por campo magnético, pero puede contemplarse cualquier otra técnica de depósito con la condición de que las capas se depositen de una manera muy controlada con grosores muy controlados.

La instalación de depósito comprende al menos una cámara de pulverización provista de cátodos equipados con objetivos hechos de materiales adecuados, por debajo de los cuales el sustrato 1 pasa en sucesión. Estas condiciones de depósito para cada una de las capas, son las siguientes:

- 25 • las capas 40 con base de plata se depositan usando un objetivo de plata, bajo una presión de 0,8 Pa en una atmósfera de argón puro;
- las capas 24 y 62 con base de ZnO se depositan por pulverización reactiva usando un objetivo de zinc, bajo una presión de 0,3 Pa y en una atmósfera de argón/oxígeno; y
- 30 • las capas 22 y 64 basadas en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se depositan por pulverización reactiva usando un objetivo de silicio dopado con aluminio, bajo una presión de 0,8 Pa en una atmósfera de argón/nitrógeno.

Las densidades de energía y las velocidades de desplazamiento del sustrato 10 se ajustan de una manera conocida para obtener los grosores de capa deseados.

Para cada uno de los ejemplos, se depositaron varios grosores de las capas 54, 34 de metal y luego se midió la resistencia de cada apilamiento, antes de un tratamiento térmico (ATT) y después de este tratamiento térmico (DTT).

35 El tratamiento térmico aplicado consiste, en cada ocasión, en calentar a 620°C durante 5 minutos, seguido por enfriamiento rápido al aire ambiental (alrededor de 25°C).

40 Los resultados de las mediciones de resistencia se convirtieron en resistividades R en ohmios por unidad cuadrada y se han ilustrado en el caso de las mediciones de resistividad antes del tratamiento térmico en la parte izquierda de las figuras 3 y 4, y en el caso de las mediciones de resistividad después del tratamiento térmico, en la parte derecha de las figuras 3 y 4.

Los grosores E54 y E34 de las capas 54 y 34 de metal, respectivamente, se expresan en unidades arbitrarias (u.a.) que corresponden a 1000 dividido entre la velocidad del sustrato a través de la cámara de depósito en cm/min. La calibración precisa de los grosores depositados no se realizó, pero los grosores correspondientes a 25 u.a. son en cualquier caso del orden de 2 nanómetros con respecto de los parámetros usados.

45 Revestimiento 50 sobre el bloqueador

En el caso de la capa de interfaz de  $\text{TiO}_x$  adicional, en la parte izquierda de la figura 3, la comparación entre los valores de resistividad antes del tratamiento térmico del ejemplo 1 y los valores de resistividad antes del tratamiento térmico en los ejemplos 2 y 3, muestra claramente la mejora en la resistividad de los ejemplos 2 y 3, con valores de resistividad muy por debajo de los del ejemplo 1.

50 La presencia de la capa adicional de  $\text{TiO}_x$  depositada sobre la capa funcional metálica con base de plata y por debajo de la capa de titanio metálico, mejora, por lo tanto, la resistividad antes de o sin el tratamiento térmico.

Con un grosor de  $\text{TiO}_x$  de 2 nm (ej. 3), la resistividad obtenida es prácticamente constante y muy baja; con un grosor de  $\text{TiO}_x$  de 1 nm (ej. 2), la resistividad obtenida también es baja, aunque menos constante.

5 A la derecha de la figura 3, la comparación entre los valores de resistividad después del tratamiento térmico del ejemplo 1 y los valores de resistividad después del tratamiento térmico de los ejemplos 2 y 3, también muestra claramente una mejora en la resistividad en el caso de los ejemplos 2 y 3, con valores de resistividad muy por debajo de los obtenidos con el ejemplo 1 para grosores pequeños (menos de 12,5 u.a.) del titanio metálico.

Para mayores grosores del titanio metálico (mayores de 12,5 u.a.), correspondientes a la presencia residual de titanio no oxidado en la capa de interfaz, se observa un incremento en la resistividad similar a la configuración de la capa única de titanio metálico (ej. 1).

10 Para la capa adicional de interfaz de  $\text{ZnO}_x$ , a la izquierda de la figura 4, la comparación entre los valores de resistividad antes del tratamiento térmico del ejemplo 1 y los valores de resistividad antes del tratamiento térmico de los ejemplos 4 y 5, muestra claramente una mejora en la resistividad de los ejemplos 4 y 5, con valores de resistividad muy por debajo de los del ejemplo 1 en el caso de grosores pequeños (menos de 7 u.a.) de titanio metálico.

15 La presencia de la capa adicional de  $\text{ZnO}_x$  depositada en la capa funcional metálica con base de plata, y por debajo de la capa de titanio metálico, mejora por lo tanto la resistividad antes de o sin el tratamiento térmico para estos grosores pequeños.

Con un grosor de  $\text{ZnO}_x$  de 2 nm (ej. 5), la resistividad obtenida es prácticamente constante y baja; con un grosor de  $\text{TiO}_x$  de 1 nm (ej. 4), la resistividad obtenida es menos constante.

20 A la derecha de la figura 4, la comparación entre los valores de resistividad después del tratamiento térmico del ejemplo 1 y los valores de resistividad después del tratamiento térmico de los ejemplos 4 y 5, también muestra claramente una mejora en la resistividad en el caso de los ejemplos 4 y 5, con valores de resistividad muy por debajo de los obtenidos en el ejemplo 1 para grosores pequeños (menores de 5 u.a.) de titanio metálico.

25 Para grosores mayores de titanio metálico (mayores de 5 u.a.), se observa un aumento en la resistividad similar al de la configuración de la capa única de titanio metálico (ej. 1).

Estos resultados demuestran la fuerte influencia del estado de oxidación en la interfaz con la capa metálica funcional basada en plata.

Por lo tanto, en el caso del revestimiento sobre el bloqueador, un estado oxidado en esta interfaz con la capa basada en plata mejora la resistividad, mientras que un estado metálico es en detrimento de la resistividad.

30 Para asegurar que esto es así, se procede a realizar un depósito de la misma manera que la de los ejemplos 3 y 5, excepto en que se modificó la atmósfera para depositar la capa 52 de interfaz hecha de  $\text{TiO}_x$  y  $\text{ZnO}_x$ : se pasó de una atmósfera no oxidante a una atmósfera ligeramente oxidante con un flujo de oxígeno de 1 sccm para un flujo de argón de 150 sccm.

35 Observamos que, con un estado sólo muy ligeramente oxidante, la resistividad del apilamiento para grosores pequeños de titanio metálico (menores de 12,5 u.a.) de la capa de interfaz, era aún mucho mayor que en el caso del ejemplo 1.

40 Sorprendentemente, al depositar una capa de titanio metálico sobre esta capa, si se oxida en la interfaz con la capa funcional, es posible recuperar los valores de resistividad usuales. El mecanismo fundamental para esta reducción en la resistividad en la interfaz con la plata oxidada no se entiende por completo. Posiblemente hay una reacción química entre el óxido y el titanio metálico y/o una difusión del oxígeno.

45 Usando espectroscopia de pérdida de energía del electrón (EELS), se obtuvo un perfil a través de la capa bloqueadora para determinar a qué profundidad es detectable la señal de oxígeno, es decir, a qué profundidad el bloqueador se oxida. Este experimento mostró que cerca de la capa funcional se detecta una señal y que la señal de oxígeno ya no se detecta más allá de la mitad del grosor del revestimiento bloqueador al alejarse de la capa funcional.

Revestimiento 30 bajo el bloqueador

El caso del revestimiento bajo el bloqueador es más complejo que el del revestimiento sobre el bloqueador, ya que este revestimiento influye sobre la heteroepitaxia de la plata en la capa de óxido subyacente, en este caso basada en óxido de zinc.

50 A diferencia del revestimiento sobre el bloqueador, el revestimiento bajo el bloqueador no está en general expuesto a una atmósfera de plasma que contenga oxígeno. Esto significa que, cuando el revestimiento bajo el bloqueador está hecho de titanio metálico no oxidado y/o no nitrado, por supuesto no se oxidará ni se nitrará en la interfaz con la capa funcional basada en plata.

El depósito de una capa de interfaz de óxido adicional entre la capa bloqueadora metálica y la capa funcional metálica es, por lo tanto, la única forma de controlar el contenido de oxígeno en la interfaz entre el revestimiento bajo el bloqueador y la capa metálica funcional.

5 Para la capa de interfaz de  $TiO_x$  adicional, a la izquierda en la figura 5, la comparación entre los valores de resistividad antes del tratamiento térmico del ejemplo 11 y los valores de resistividad antes del tratamiento térmico de los ejemplos 12 y 13, muestra claramente una mejora en la resistividad de los ejemplos 12 y 13 en el caso de los mayores grosores de titanio metálico (superiores a 4 u.a.), con valores de resistividad muy por debajo de los del ejemplo 11.

10 La presencia de la capa adicional de  $TiO_x$  depositada sobre la capa de titanio metálico y por debajo de la capa funcional metálica basada en plata, mejora por lo tanto la resistividad antes de o sin el tratamiento térmico.

Con un grosor de  $TiO_x$  de 2 nm (ej. 13), la resistividad obtenida es prácticamente constante y muy baja; con un grosor de  $TiO_x$  de 1 nm (ej. 12), la resistividad obtenida también es baja, aunque menos constante.

15 A la derecha en la figura 5, la comparación entre los valores de resistividad después del tratamiento térmico del ejemplo 11 y los valores de resistividad después del tratamiento térmico de los ejemplos 12 y 13 también muestra una mejora en la resistividad en el caso de los ejemplos 12 y 13, con valores de resistividad muy por debajo de los obtenidos con el ejemplo 11 para grosores mayores del titanio metálico (mayores de 6 u.a.).

Para grosores más pequeños de titanio metálico (menores de 6 u.a.), se observa una resistividad similar a la de la configuración de la capa única de titanio metálico (ej. 11).

20 Para la capa de interfaz adicional de  $ZnO_x$ , a la izquierda de la figura 6, la comparación entre los valores de resistividad antes del tratamiento térmico del ejemplo 11 y los valores de resistividad antes del tratamiento térmico de los ejemplos 14 y 15 muestra claramente una mejora en la resistividad de los ejemplos 14 y 15 para los grosores mayores de titanio metálico (mayores de 5 u.a.), con valores de resistividad por debajo de los del ejemplo 11.

La presencia de la capa adicional de  $ZnO_x$  depositada sobre la capa de titanio metálico y por debajo de la capa funcional metálica con base de plata mejora, por lo tanto, la resistividad antes del o sin el tratamiento térmico.

25 Con un grosor de  $ZnO_x$  de 2 nm (ej. 15), la resistividad obtenida es prácticamente constante y baja; con un grosor de  $ZnO_x$  de 1 nm (ej. 14), la resistividad obtenida es también baja, aunque menos constante.

30 A la derecha en la figura 6, la comparación entre los valores de resistividad después del tratamiento térmico del ejemplo 11 y los valores de resistividad después del tratamiento térmico de los ejemplos 14 y 15 también muestra una mejora en la resistividad en el caso de los ejemplos 14 y 15, con valores de resistividad por debajo de los obtenidos con el ejemplo 11 en el caso de mayores grosores del titanio metálico (mayores de 8 u.a.).

Para grosores pequeños de titanio metálico (menores de 8 u.a.), se observa una resistividad bastante similar a la de la configuración de la capa única de titanio metálico (ej. 11).

Estos resultados también demuestran la fuerte influencia del estado de oxidación en la interfaz con la capa metálica funcional basada en plata.

35 Por lo tanto, también en el caso del revestimiento por debajo del bloqueador, un estado oxidado en esta interfaz con la capa basada en plata mejora la resistividad, mientras que un estado metálico es en detrimento de la resistividad.

40 Como puede verse además en las figuras 7 y 8, la presencia de la capa 32 de interfaz de  $TiO_x$  mejora la transmisión de la luz, tanto antes del tratamiento térmico (figura 7) como después de este tratamiento (figura 8), sin importar el grosor de la capa 34 subyacente de titanio metálico, excepto sobre un pequeño intervalo del grosor de titanio metálico, después del tratamiento térmico.

45 Además, para grosores pequeños de la capa 34 de titanio metálico (mayores de 0 pero menores de 18 u.a.), la diferencia en la transmisión de la luz antes y después del tratamiento térmico es pequeña, como puede verse en la figura 9. Esto significa que, en una superficie vidriada constituida por acristalamientos que incorporan los sustratos según la invención que tienen capas 34 en este intervalo de grosor, y donde sólo algunos sustratos han pasado un tratamiento térmico, será muy difícil distinguir aquellos que han pasado un tratamiento térmico de aquellos que no lo han pasado, únicamente observando la transmisión de luz de todos los acristalamientos.

50 Finalmente, las mediciones colorimétricas en reflexión del lado del apilamiento han mostrado que en el caso del ejemplo 13, los valores de  $a^*$  y  $b^*$  en el sistema LAB permanecen en la "caja de color" preferida, es decir, con valores de  $a^*$  entre 0 y 5 y valores de  $b^*$  entre -3,5 y -9 mientras que en el caso del ejemplo 11, los valores de  $a^*$  estaban comprendidos entre 0 y 9 y los valores de  $b^*$  estaban comprendidos entre -2 y -7, para los mismos intervalos de grosor de la capa 34 de titanio metálico.

Los resultados de resistencia mecánica en los diferentes ensayos aplicados habitualmente a los apilamientos de capas delgadas (ensayo Taber, ensayo de embutición de Erichsen, ...) no son muy buenos, pero estos resultados mejoran por la presencia de una capa protectora.

Revestimiento 30 bajo el bloqueador y 50 sobre el bloqueador

- 5 La figura 10 ilustra una variante de la invención correspondiente a un apilamiento de monocapa funcional, cuya capa funcional 40 está provista de un revestimiento 30 bajo el bloqueador y de un revestimiento 50 sobre el bloqueador.

Se ha comprobado que los efectos obtenidos para los apilamientos de los ejemplos 2, 3 y 12, 13 por una parte y 5, 6 y 15, 16 por otra parte, eran acumulativos, y que la resistividad del apilamiento incluso mejoraba.

- 10 Para mejorar la resistencia mecánica, el apilamiento se recubre con una capa protectora 200 con base de óxido mixto, como un óxido mixto de estaño y zinc.

Se han realizado también ejemplos con varias capas funcionales. Estos llevan a las mismas conclusiones que en el caso anterior.

- 15 La figura 11 ilustra también una variante con dos capas 40; 80 metálicas funcionales con base de plata; y tres revestimientos 20; 60; 100 dieléctricos; estando estos revestimientos compuestos de una pluralidad de capas, 22, 24; 62, 64, 66; 102, 104, respectivamente, de modo que cada capa funcional esté dispuesta entre al menos dos revestimientos dieléctricos.

- las capas 40; 80; basadas en plata se depositan usando un objetivo de plata, bajo una presión de 0,8 Pa en una atmósfera de argón puro;

- 20 • las capas 24; 62, 66; 102, están basadas en ZnO y se depositan por pulverización reactiva usando un objetivo de zinc, bajo una presión de 0,3 Pa y en una atmósfera de argón/oxígeno,

- las capas 22, 64, y 104, están basadas en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y se depositan por pulverización reactiva usando un objetivo de silicio dopado con aluminio, bajo una presión de 0,8 Pa en una atmósfera de argón/nitrógeno.

El apilamiento está cubierto con una capa 200 protectora con base de óxido mixto, tal como un óxido mixto de estaño y zinc.

- 25 Cada capa 40, 80 funcional se deposita sobre un revestimiento 30, 70 bajo el bloqueador constituido, respectivamente, por una parte de una capa 32, 72 de interfaz, hecha por ejemplo de óxido de titanio TiO<sub>x</sub>, inmediatamente en contacto con esa capa funcional y, por otra parte, una capa 34, 74 metálica, hecha de un material metálico, por ejemplo titanio metálico, inmediatamente en contacto con esa capa 32, 72 de interfaz.

- 30 La figura 12 ilustra también una variante con cuatro capas 40; 80; 120; 160 metálicas funcionales con base de plata y cinco revestimientos 20; 60; 100; 140; 180 dieléctricos, estando estos revestimientos compuestos de una pluralidad de capas 22, 24; 62, 64, 66; 102, 104, 106; 142, 144, 146; 182, 184; respectivamente, de modo que cada capa funcional está dispuesta entre al menos dos revestimientos dieléctricos:

- las capas 40, 80, 120, 160 basadas en plata se depositan usando un objetivo de plata, bajo una presión de 0,8 Pa en una atmósfera de argón puro;

- 35 • las capas 24; 62, 66; 102, 106; 142, 146; 182, están basadas en ZnO y se depositan por pulverización reactiva usando un objetivo de zinc, bajo una presión de 0,3 Pa y en una atmósfera de argón/oxígeno; y

- las capas 22, 64, 104, 144 y 184 están basadas en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y se depositan por pulverización reactiva usando un objetivo de silicio dopado con boro o dopado con aluminio, bajo una presión de 0,8 Pa en una atmósfera de argón/nitrógeno.

- 40 El apilamiento también está cubierto con una capa 200 protectora con base en un óxido mixto, tal como un óxido mixto de estaño y zinc.

- 45 Cada capa 40; 80; 120; 160 funcional se deposita sobre un revestimiento 30; 70; 110; 150 bajo el bloqueador, constituido, respectivamente, por una parte de una capa 32; 72; 112; 152 de interfaz, hecha por ejemplo de óxido de titanio TiO<sub>x</sub> inmediatamente en contacto con esa capa funcional y, por otra parte, una capa 34; 74; 114; 154 metálica, hecha de un material metálico, por ejemplo titanio metálico, inmediatamente en contacto con la capa 32; 72; 112; 152 de interfaz, respectivamente.

## REIVINDICACIONES

1. Un sustrato (10) transparente, provisto de un apilamiento de capas delgadas que comprende una alternancia de "n" capas (40) funcionales metálicas que tienen propiedades de reflexión en el infrarrojo y/o en la radiación solar, basadas en plata o en una aleación de metal que contenga plata, y "(n+1)" revestimientos dieléctricos (20, 60), donde  $n \geq 1$ , estando compuestos dichos revestimientos de una capa o de una pluralidad de capas (22, 24, 62, 64), que incluyen al menos una hecha de un material dieléctrico, de modo que cada capa (40) funcional esté dispuesta entre al menos dos revestimientos (20, 60) dieléctricos, **caracterizado por que** al menos una capa (40) funcional incluye un revestimiento (30, 50) bloqueador, constituido por:
- por una parte, una capa (32, 52) de interfaz inmediatamente en contacto con dicha capa funcional, esta capa de interfaz está hecha de un material que no sea un metal; la capa (32, 52) de interfaz está hecha de un óxido de un metal seleccionado de entre al menos los siguientes metales Ti, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, W o de entre un óxido de una aleación basada en al menos uno de estos materiales
  - por otra parte, al menos una capa (34, 54) metálica hecha de un material metálico, inmediatamente en contacto con dicha capa (32, 52) de interfaz y constituida por un material seleccionado de entre uno de los siguiente metales Ti, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, o de una aleación basada en al menos uno de estos materiales.
2. El sustrato (10) según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el apilamiento comprende dos capas funcionales (40, 80) de interfaz alternadas con tres revestimientos (20, 60, 100).
3. El sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa (34, 54) metálica se basa en titanio.
4. El sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa (32, 52) de interfaz es un óxido de un metal o metales que está(n) presente(s) en la capa (34, 54) metálica.
5. El sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa (32, 52) de interfaz está parcialmente oxidada.
6. El sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa (32, 52) de interfaz está hecha de  $TiO_x$ , donde  $1,5 \leq x \leq 1,99$ .
7. El sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa (32, 52) de interfaz tiene un grosor geométrico de menos de 5 nm y preferiblemente comprendido entre 0,5 y 2 nm.
8. El sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa (34, 54) metálica tiene un grosor geométrico de menos de 5 nm y preferiblemente comprendido entre 0,5 y 2 nm.
9. El sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el revestimiento (30, 50) bloqueador tiene un grosor geométrico de menos de 10 nm y preferiblemente comprendido entre 1 y 4 nm.
10. Un acristalamiento que incorpora al menos un sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, opcionalmente combinado con al menos otro sustrato.
11. El acristalamiento según la reivindicación anterior, montado como acristalamiento monolítico o como acristalamiento múltiple del tipo de acristalamiento doble o de acristalamiento laminado, **caracterizado por que** al menos el sustrato que porta el apilamiento está hecho de vidrio curvado o templado.
12. Un procedimiento para fabricar el sustrato (10) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** se deposita el apilamiento de capas delgadas sobre el sustrato (10) por una técnica al vacío del tipo de pulverización catódica opcionalmente asistida por campo magnético, y **por que** cada capa del revestimiento (30, 50) bloqueador se deposita por pulverización catódica desde un objetivo que tenga una composición diferente de la del objetivo usado para depositar al menos la capa adyacente.
13. El procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado por que** la capa de interfaz (32, 52) se deposita usando un objetivo de cerámica, en una atmósfera no oxidante.

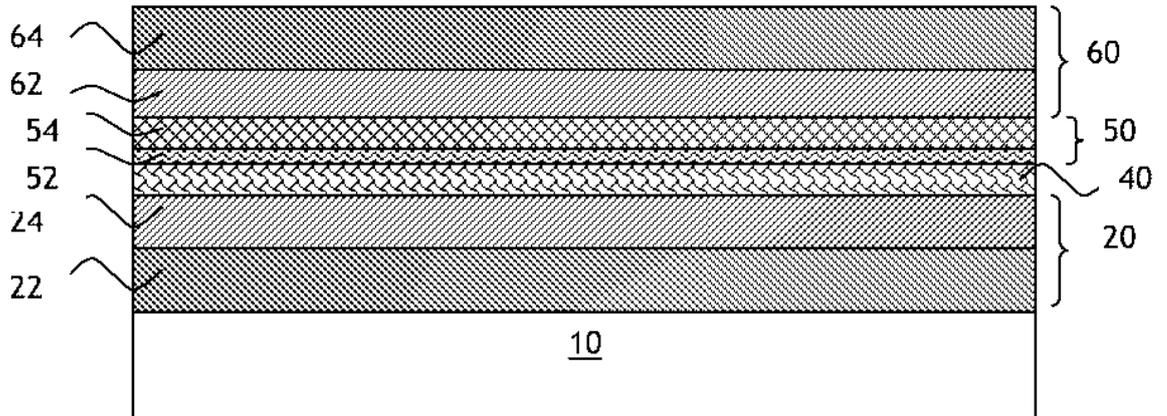


Fig. 1

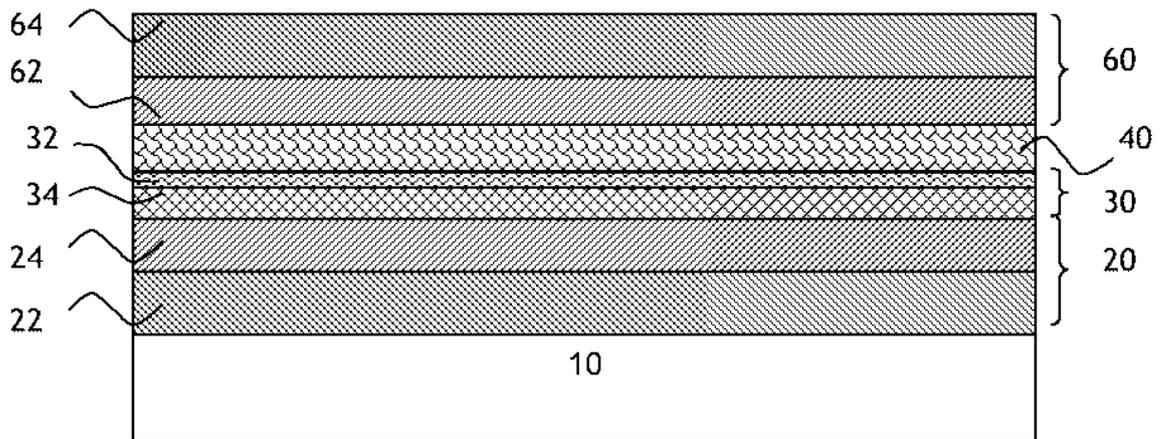


Fig. 2

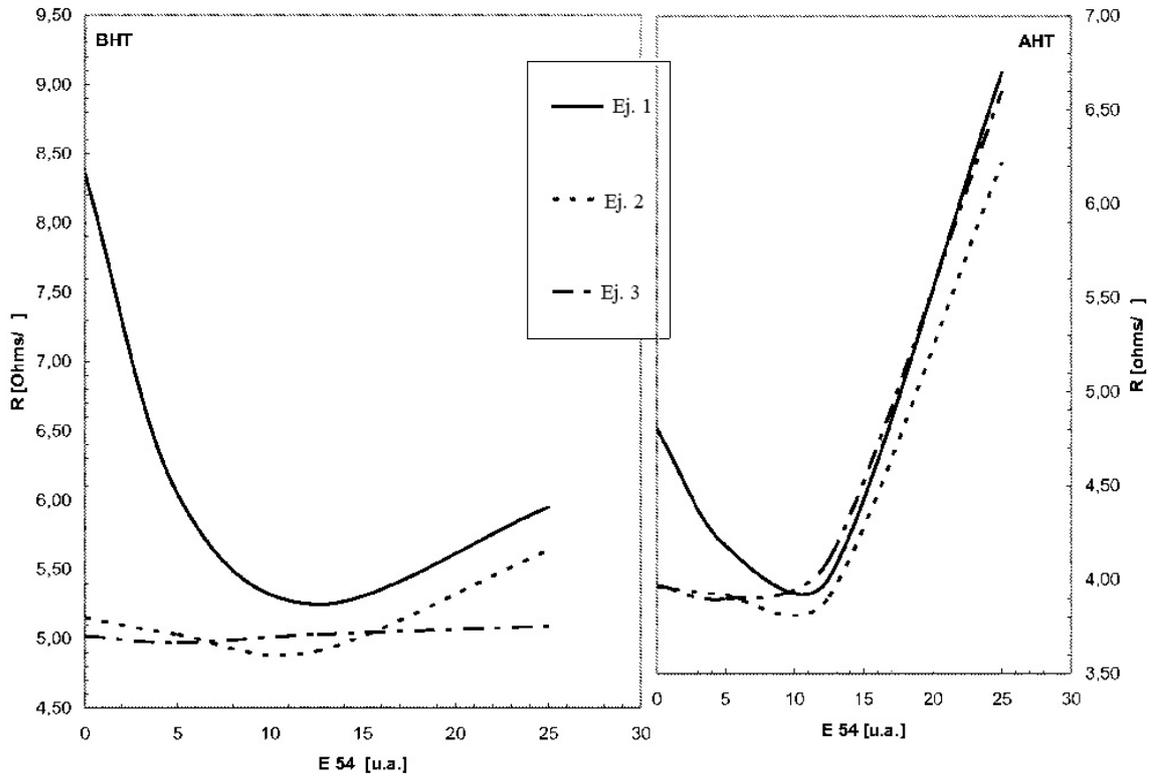


Fig. 3

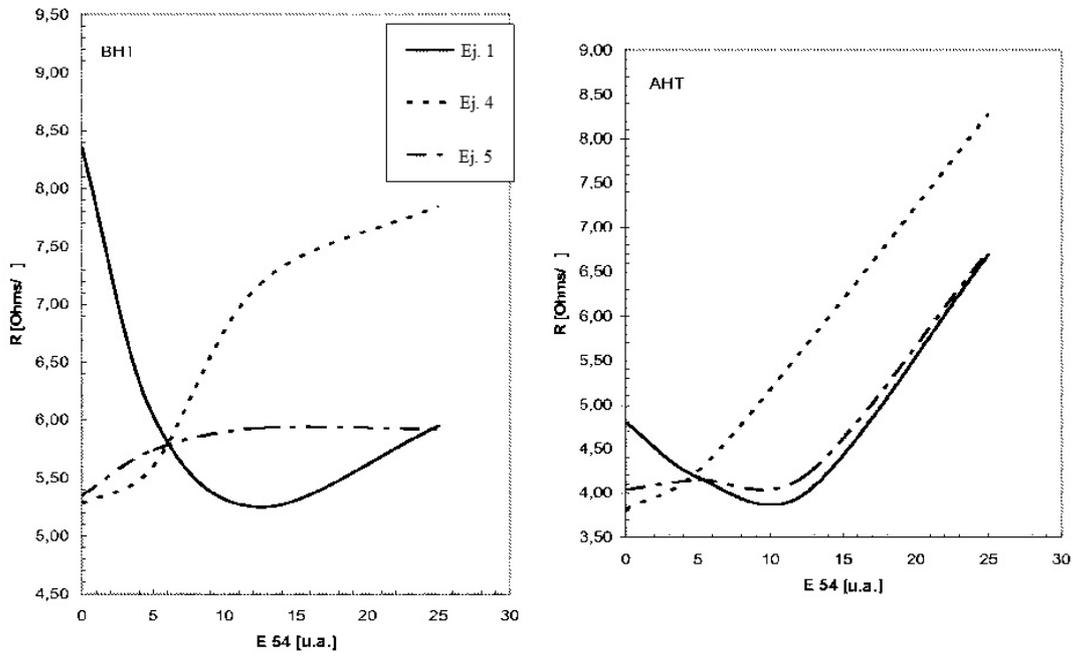
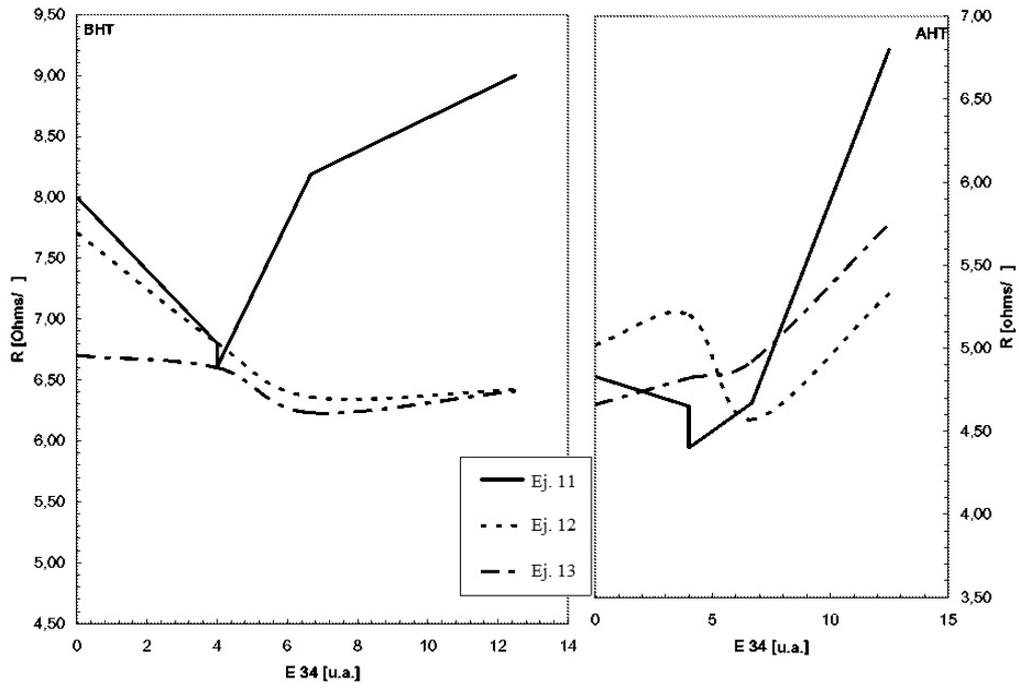
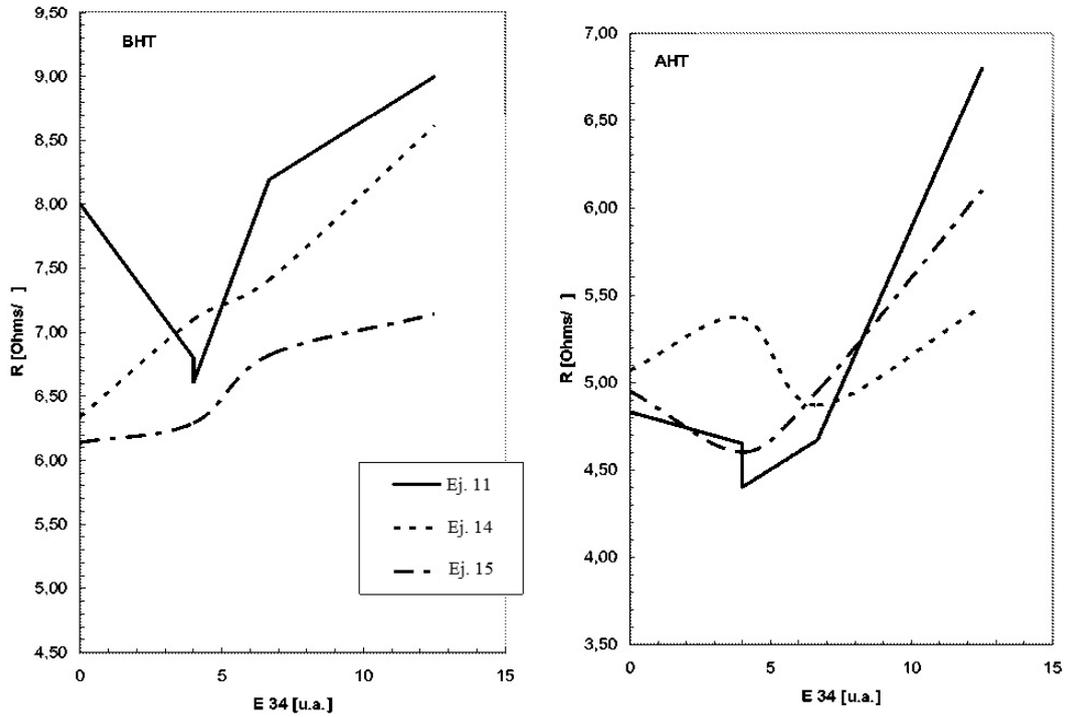


Fig. 4



**Fig. 5**



**Fig. 6**

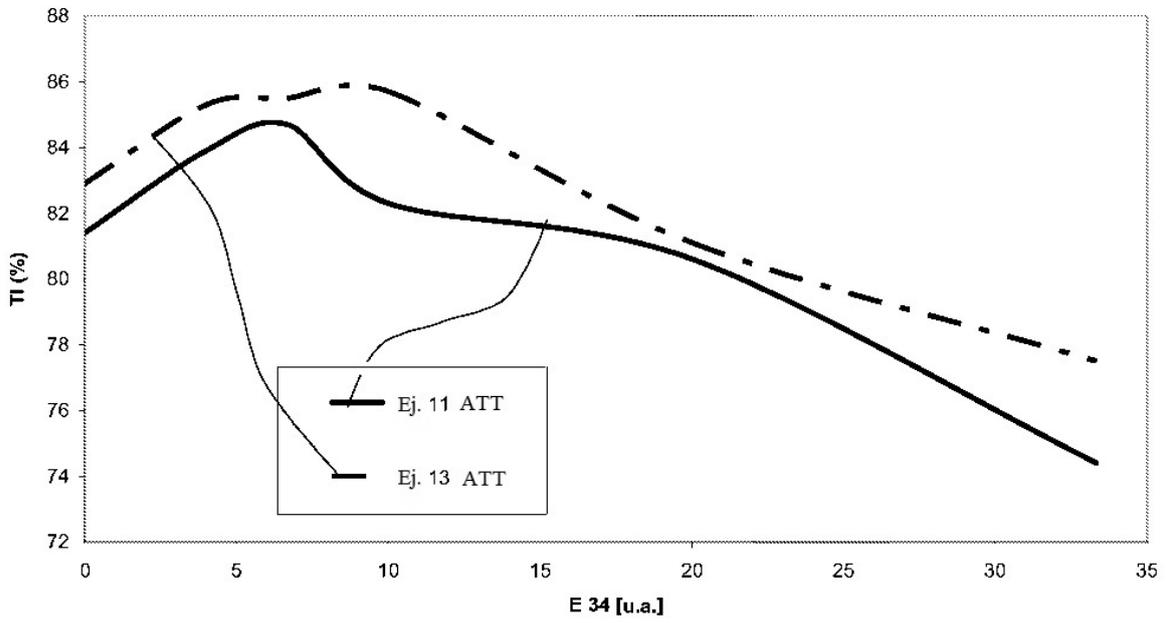


Fig. 7

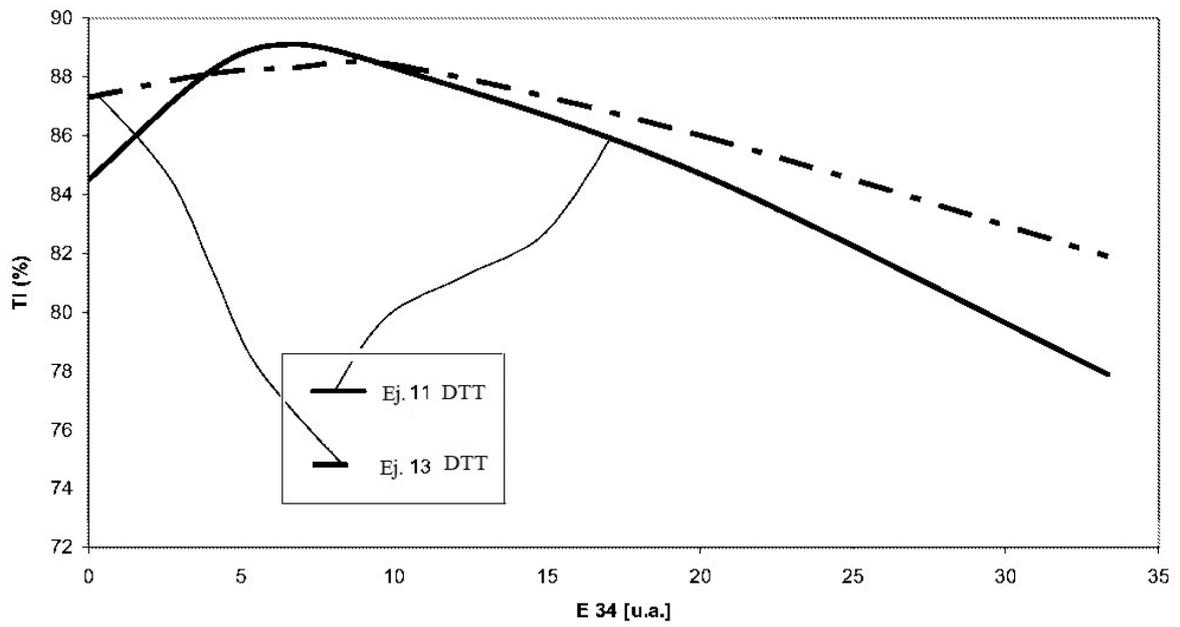


Fig. 8

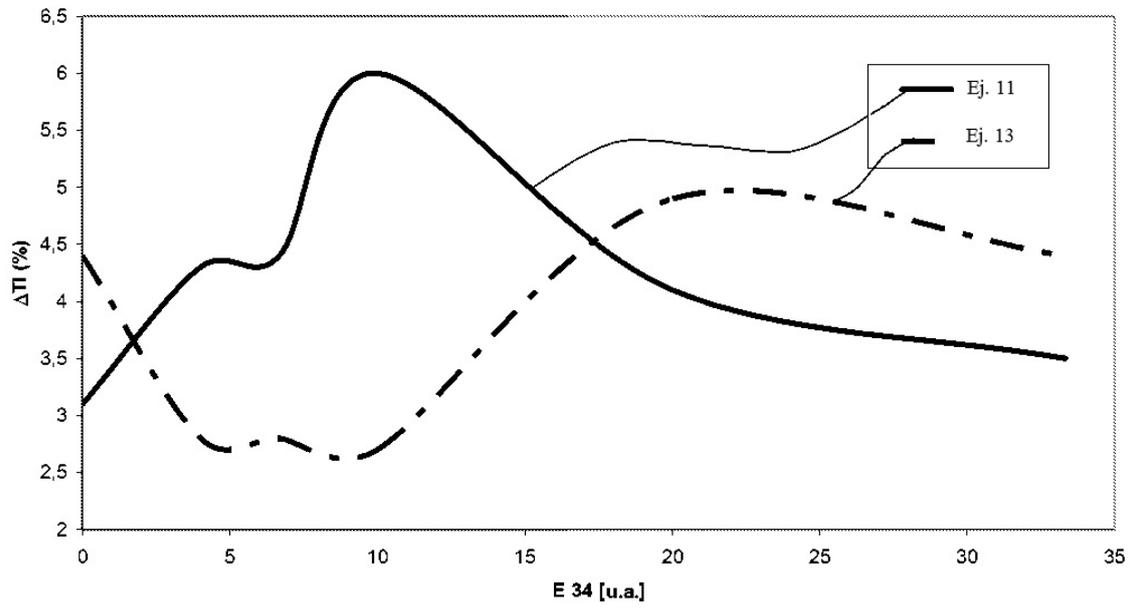


Fig. 9

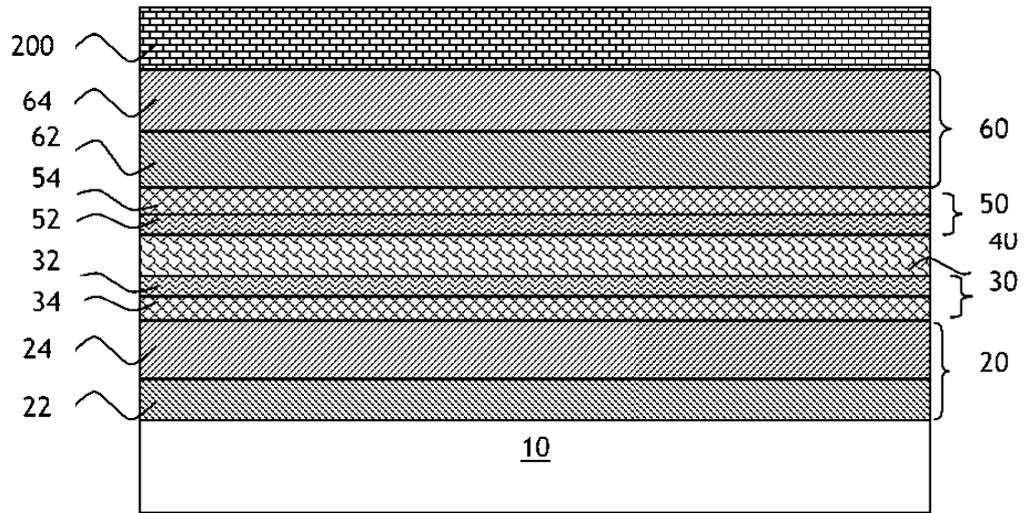


Fig. 10

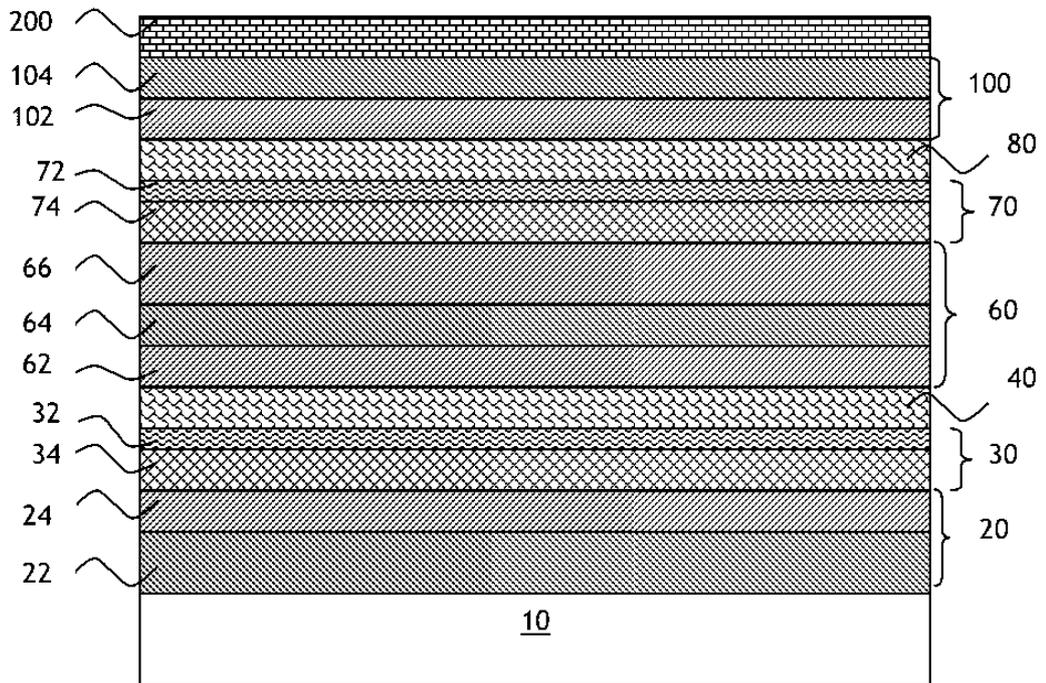


Fig. 11

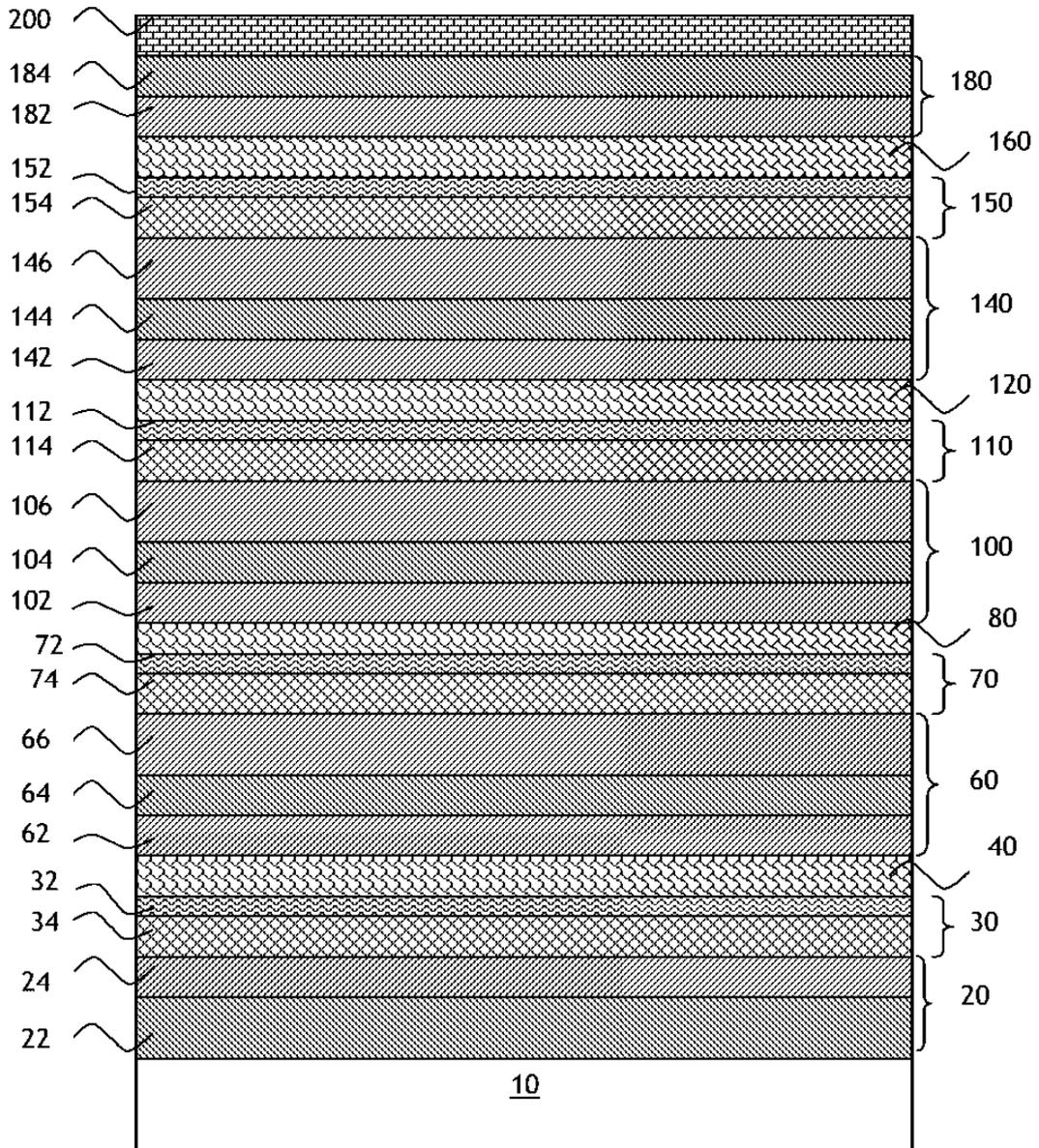


Fig. 12