

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 396**

51 Int. Cl.:

C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2015 PCT/FR2015/051403**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15181500**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2015 E 15732814 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 3148949**

54 Título: **Material que comprende una capa funcional a base de plata cristalizada sobre una capa de dióxido de níquel**

30 Prioridad:

28.05.2014 FR 1454860

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

27.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BROSSARD, SOPHIE y
MARTIN, FLORENT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 691 396 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

Material que comprende una capa funcional a base de plata cristalizada sobre una capa de dióxido de níquel

5 La invención se refiere a un material y a un procedimiento de obtención de un material, tal como un acristalamiento, que comprende un sustrato transparente revestido de un apilamiento de capas delgadas que comprenden al menos una capa metálica funcional a base de plata.

10 Las capas metálicas funcionales a base de plata (o capas de plata) tienen propiedades ventajosas de conducción eléctrica y de reflexión de los rayos infrarrojos (IR), cuya utilización en los acristalamientos denominados "de control solar" tienen como fin disminuir la cantidad de energía solar entrante y/o en los acristalamientos denominados "de baja emisividad" tienen como fin disminuir la cantidad de energía disipada hacia el exterior de un edificio o de un vehículo.

Estas capas de plata se depositan entre revestimientos anti-reflectantes que comprenden generalmente varias capas dieléctricas que permiten ajustar las propiedades ópticas del apilamiento. Estas capas dieléctricas permiten además proteger la capa de plata de agresiones químicas o mecánicas.

15 Las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas de los acristalamientos dependen directamente de la calidad de las capas de plata, tales como su estado cristalino, su homogeneidad, así como de su entorno, por ejemplo, la naturaleza de las capas situadas por encima y por debajo y de la rugosidad de la superficie de las interfaces.

20 La invención se refiere muy particularmente a un material que debe soportar un tratamiento térmico a temperatura elevada, tal como un recocido, un curvado y/o un temple. Estos tratamientos térmicos a alta temperatura provocan modificaciones en el seno de la capa de plata y principalmente generan defectos. Algunos de estos defectos se presentan en forma de orificios y abombamientos.

Los defectos de tipo "orificio" corresponden a la aparición de zonas desprovistas de plata, es decir, a un desanclaje parcial de la capa de plata. Después del tratamiento térmico, la capa de plata comprende orificios de forma circular o dendrítica correspondientes a zonas sin plata. La capa de plata observada al microscopio aparece plana. El espesor de esta capa tomado al nivel de las zonas con plata varía poco.

25 Los defectos de tipo "abombamiento" corresponden a la presencia de granos "gruesos" de plata que generan variaciones de espesor en el seno de la capa de plata, es decir, zonas engrosadas y zonas adelgazadas. La variación de espesor puede ser puntual, es decir, observada únicamente al nivel de dichos granos gruesos. La capa de plata puede tener entonces un espesor homogéneo salvo al nivel de dichos granos gruesos. La variación de espesor puede estar más extendida como consecuencia de una reordenación de la capa de plata alrededor de dichos granos gruesos. Estos defectos de tipo "abombamiento" no corresponden a un estado intermedio del defecto de tipo "orificio".

30 Los documentos de patentes US 2002/021495 A1, US 2003/175529 A1, WO 03/048060 A2, WO 2011/062574 A1, US 2009/214889 A1 y US 2004/241406 A1 divulgan una estructura de baja emisión, que comprende un sustrato transparente de vidrio revestido de un apilamiento de capas delgadas. La firma solicitante ha descubierto que la aparición y el tipo de defectos, orificio o abombamiento, son función de la naturaleza de las capas dieléctricas que constituyen los revestimientos anti-reflectantes. Por ejemplo, la presencia de una capa dieléctrica a base de óxido de estaño y de zinc en los revestimientos anti-reflectantes favorece la formación de defectos de tipo abombamiento.

35 Para mejorar la calidad de las capas metálicas funcionales a base de plata, es conocido utilizar revestimientos anti-reflectantes que comprenden capas dieléctricas con función estabilizante, destinadas a favorecer el anclaje y la nucleación de la capa de plata. Las capas dieléctricas a base de óxido de zinc cristalizado se utilizan principalmente para este fin. En efecto, el óxido de zinc depositado por el procedimiento de pulverización catódica cristaliza sin necesidad de tratamiento térmico adicional. La capa a base de óxido de zinc puede servir por tanto de capa de crecimiento epitaxial para la capa de plata.

40 Sin embargo, estas capas de óxido de zinc cristalizado situadas debajo y en contacto con una capa de plata presentan dos inconvenientes.

Por una parte, es débil la adhesión entre una capa a base de óxido de zinc y una capa de plata. En consecuencia, todos los apilamientos que comprenden la secuencia de estas dos capas tienen el riesgo de ser degradados mecánicamente y esto, con mayor motivo, cuando están sometidos a un tratamiento térmico a temperatura elevada.

45 Por otra parte, una capa de plata cristalizada por epitaxia sobre una capa a base de óxido de zinc comprende mayoritariamente granos monocristalinos de plata, que presentan los planos de la familia {111} paralelos a la superficie del sustrato. Esto se puede demostrar por análisis de difracción de rayos X en el modo Bragg-Brentano. En el caso de la plata que cristaliza en forma de una estructura cúbica centrada en las caras, los planos de la familia {111} son particularmente densos. Además, existe una diferencia importante entre los parámetros de malla del óxido de zinc cristalizado y los de la plata, principalmente de 11%. El crecimiento por epitaxia de los granos monocristalinos de plata sobre los granos de óxido de zinc engendra la formación de dislocaciones. Estas

dislocaciones son por tanto defectos puntuales que pueden degradar la resistividad.

5 Para mejorar la calidad de las capas metálicas funcionales a base de plata, se conoce igualmente utilizar capas de bloqueo cuya función es la de proteger, evitando una eventual degradación asociada al depósito de un revestimiento anti-reflectante o asociada a un tratamiento térmico. Se han propuesto numerosas posibilidades que varían principalmente por la naturaleza, el número y las posiciones de dichas capas de bloqueo.

Por ejemplo, es posible utilizar una capa de bloqueo o un revestimiento de bloqueo constituido por varias capas de bloqueo. Estas capas o revestimientos de bloqueo pueden estar situadas únicamente encima, únicamente debajo, o la vez, encima y debajo de la capa funcional.

10 La elección de la naturaleza y el espesor de las capas de bloqueo es función de los materiales que constituyen la capa funcional, de los materiales que constituyen los revestimientos anti-reflectantes situados en contacto con la capa funcional, de los eventuales tratamientos térmicos y de las propiedades pretendidas.

La complejidad de los apilamientos, así como la diversidad de los tratamientos y las propiedades pretendidas hacen necesario adaptar las características de la capa de bloqueo a cada configuración.

15 Entre las capas de bloqueo tradicionalmente utilizadas, se pueden citar las capas de bloqueo a base de un metal elegido entre niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti), cromo (Cr) o níquel (Ni) o a base de una aleación obtenida a partir de al menos dos de dichos metales, principalmente una aleación de níquel y de cromo (NiCr).

20 La utilización de una subcapa de bloqueo a base de una aleación de níquel y cromo permite limitar la aparición de falta de nitidez después del tratamiento térmico de tipo temple, limitando la formación de orificios o de abombamientos en la capa de plata. Sin embargo, la presencia de estas capas degrada la emisividad, la absorción del apilamiento y la conductividad, favoreciendo principalmente la difusión de electrones.

La utilización de una subcapa de bloqueo espesa a base de óxido de titanio permite limitar la aparición de falta de nitidez después del tratamiento térmico de tipo temple sin aumentar significativamente la absorción del apilamiento.

25 Sin embargo, estas capas de bloqueo atenúan el efecto beneficioso asociado a la presencia de una capa estabilizante destinada a favorecer la cristalización de la plata, tal como una capa de óxido de zinc, cuando estas capas de bloqueo están intercaladas entre la capa estabilizante y la capa de plata. En el caso del crecimiento epitaxial de la plata sobre el óxido de zinc, la resistencia por cuadrado (resistencia superficial) queda siempre degradada cualquiera que sea la subcapa de bloqueo utilizada.

30 El objetivo de la invención es poner a punto un material que comprende un sustrato revestido de un apilamiento que presenta una resistencia mecánica mejorada, gracias principalmente a la mejora de la adhesión de las capas de plata al resto del apilamiento. Ventajosamente, estas propiedades deben ser obtenidas conservando al mismo tiempo una baja resistividad.

El objetivo de la invención es igualmente poner a punto un material que comprende un sustrato revestido de un apilamiento destinado a soportar un tratamiento térmico que presenta una resistencia mecánica y una resistencia a la falta de nitidez mejoradas, una baja absorción y una baja emisividad.

35 Las propiedades ventajosas deben ser obtenidas incluso cuando el apilamiento comprenda revestimientos anti-reflectantes que comprendan capas dieléctricas susceptibles de generar defectos de tipo abombamiento en la capa funcional a base de plata.

La firma solicitante ha descubierto que la presencia de una capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado directamente en contacto con la capa de plata permite obtener las propiedades ventajosas de la invención.

40 Una de las características esenciales de la invención radica en el hecho de que la capa funcional a base de plata está depositada sobre una capa a base de óxido de níquel previamente cristalizado. La capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado desempeña el papel de capa de crecimiento y orienta la cristalización de la plata según un plano de la familia {200} con respecto a la superficie del sustrato.

45 La invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material que comprende un sustrato transparente revestido de un apilamiento de capas delgadas depositadas por pulverización catódica asistida eventualmente por un campo magnético, que comprende al menos una capa metálica funcional a base de plata y al menos dos revestimientos anti-reflectantes, comprendiendo cada revestimiento anti-reflectante al menos una capa dieléctrica, de manera que cada capa metálica funcional sea depositada entre dos revestimientos anti-reflectantes, comprendiendo el procedimiento la secuencia de etapas siguientes:

50 (a) se deposita un revestimiento anti-reflectante que comprende al menos una capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado, y luego

(b) se deposita al menos una capa metálica funcional a base de plata encima y en contacto con la capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado.

- La invención se refiere igualmente a un material que comprende un sustrato transparente revestido de un apilamiento de capas delgadas que comprenden al menos una capa metálica funcional a base de plata, al menos dos revestimientos anti-reflectantes, comprendiendo cada revestimiento anti-reflectante al menos una capa dieléctrica, de manera que cada capa metálica funcional está dispuesta entre dos revestimientos anti-reflectantes, caracterizado por que el apilamiento comprende al menos una capa a base de óxido de níquel cristalizado situada debajo y en contacto con una capa metálica funcional a base de plata que comprende varios granos monocristalinos orientados de modo que tengan los planos de la familia {200} paralelos a la superficie del sustrato.
- El material, es decir el sustrato transparente revestido del apilamiento, puede estar destinado a soportar un tratamiento térmico a temperatura elevada de tipo temple, recocido o curvado.
- La utilización de una capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado según la invención como capa de crecimiento es particularmente ventajosa en los apilamientos susceptibles de generar defectos de tipo abombamientos después del tratamiento térmico a temperatura elevada.
- La utilización de dicha capa delgada es del mismo modo particularmente ventajosa en apilamientos templeables para los cuales las variaciones de emisividad y de absorción deben ser mínimas en el temple y bajos los niveles de falta de nitidez.
- La presencia de una capa a base de óxido de níquel aumenta la adhesión de la capa de plata en el apilamiento. El óxido de níquel cristalizado presenta una estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras similar a la estructura cristalográfica de la plata. La diferencia entre los parámetros de malla del óxido de níquel cristalizado y los de la plata es pequeña, principalmente inferior a 2,2%. Una capa de plata cristalizada por epitaxia sobre una capa a base de óxido de níquel cristalizado comprende mayoritariamente granos monocristalinos de plata que presentan los planos de la familia {200} paralelos a la superficie del sustrato. Esta texturización de la plata según los planos de la familia {200} sobre el óxido de níquel en lugar de {111} sobre el óxido de zinc parece contribuir a la obtención de mejores resultados en términos de adhesión.
- Además, la pequeña diferencia de los parámetros de malla parece contribuir igualmente a disminuir el número de dislocaciones, es decir defectos puntuales susceptibles de alterar la resistencia por cuadrado del apilamiento.
- La presencia de la capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado permite obtener una débil resistencia por cuadrado, principalmente casi igual a la obtenida en el caso del crecimiento de la plata sobre una capa delgada a base de óxido de zinc.
- La capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado permite obtener una mejor estabilidad térmica y una mejor adhesión sin degradar la resistencia por cuadrado, contrariamente a lo que se puede observar cuando se utilizan capas de bloqueo entre la capa de plata y la capa estabilizante.
- En consecuencia, la utilización de una capa a base de óxido de níquel cristalizado reemplazando total o parcialmente a una capa de crecimiento a base de óxido de zinc cristalizado permite mejorar las propiedades mecánicas y químicas sin perjudicar a las propiedades eléctricas del apilamiento.
- La utilización de una capa a base de óxido de níquel cristalizado en contacto con la capa metálica funcional a base de plata permite impedir significativamente el desanclaje y la aparición de defectos de tipo abombamiento en la capa de plata cuando el sustrato revestido del apilamiento se somete a un tratamiento térmico de tipo temple. La solución de la invención conviene pues particularmente en el caso de acristalamientos que comprenden un revestimiento anti-reflectante que comprende una capa dieléctrica susceptible de generar defectos de tipo abombamiento situada debajo de la capa metálica funcional a base de plata.
- Según un modo de realización, el revestimiento anti-reflectante situado debajo de la capa funcional a base de plata comprende varios granos monocristalinos orientados de manera que tengan la familia de planos {200} paralelos a la superficie del sustrato, comprende una capa dieléctrica susceptible de generar defectos de tipo abombamiento elegida entre las capas a base de óxido de zinc y estaño.
- La invención permite igualmente obtener comportamientos superiores, principalmente una disminución de la falta de nitidez, de la absorción en la región visible, de la emisividad, así como una resistencia mecánica del apilamiento completo después de un tratamiento térmico. Estos resultados ventajosos se observan principalmente por comparación con los obtenidos con apilamientos que comprenden capas de bloqueo, por ejemplo, a base de aleación de níquel y cromo o con apilamientos que no comprenden capa de bloqueo.
- El óxido de níquel, contrariamente al óxido de zinc, no cristaliza en frío en las condiciones de depósito de la pulverización catódica clásica, es decir bajo vacío a temperatura ambiente, salvo que se deposite sobre una capa cristalizada, tal como una capa de óxido de zinc. La combinación en el apilamiento de una capa estabilizante de óxido de zinc debajo de una capa de óxido de níquel permite que cristalice la capa de óxido de níquel y obtener a continuación la cristalización de la plata con granos monocristalinos orientados de forma que tengan los planos de la familia {200} paralelos a la superficie del sustrato.

En consecuencia, es necesario adaptar el procedimiento de depósito por pulverización catódica para que cristalice la capa a base de óxido de níquel antes del depósito de la capa de plata.

5 La cristalización de la capa de óxido de níquel se puede obtener por crecimiento por epitaxia. Para esto, una capa dieléctrica, tal como una capa a base de óxido de zinc cristalizado, se deposita debajo de la capa a base de óxido de níquel. El procedimiento de obtención de un material según la invención es tal que durante la etapa (a):

- se deposita una capa susceptible de inducir una cristalización por epitaxia, tal como una capa a base de óxido de zinc cristalizado, y después
- se deposita encima y en contacto una capa a base de óxido de níquel,

10 Según este modo de realización el revestimiento anti-reflectante situado debajo de la capa funcional a base de plata, que comprende varios granos monocristalinos orientados de modo que tengan la familia de planos {200} paralelos a la superficie del sustrato, comprende una capa dieléctrica con función estabilizante a base de óxido de zinc situada debajo y en contacto con la capa a base de óxido de níquel cristalizado.

15 La etapa de cristalización se puede realizar igualmente por una etapa de tratamiento térmico de cristalización, por ejemplo, por un tratamiento con láser. En este caso, no es necesario que la capa a base de óxido níquel sea depositada encima de una capa a base de óxido de zinc cristalizado.

Sin embargo, estos dos modos de realización se combinan ventajosamente, la realización de un tratamiento térmico de cristalización sobre una secuencia de capas a base de óxido de zinc y a base de óxido de níquel, antes del depósito de la capa de plata, permite obtener resultados aún más excepcionales en términos de resistencia por cuadrado y adhesión del apilamiento.

20 El procedimiento de obtención de un material según la invención es tal que durante la etapa (a):

- se deposita una capa a base de óxido de níquel cristalizado o no cristalizado, y después
- se somete la capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado o no cristalizado a un tratamiento térmico de cristalización antes del depósito de la capa metálica funcional a base de plata.

25 El apilamiento se deposita por pulverización catódica, asistida principalmente por un campo magnético (procedimiento del magnetron). Cada capa de apilamiento puede ser depositada por pulverización catódica.

Salvo mención en contrario, los espesores citados en la presente memoria son espesores físicos. Se entiende por capa delgada, una capa que presenta un espesor comprendido entre 0,1 nm y 100 micrómetros.

30 En toda la descripción el sustrato según la invención se considera colocado horizontalmente. El apilamiento de capas delgadas se deposita encima del sustrato. Los sentidos de las expresiones “encima de” y “debajo de” e “inferior” y “superior” se consideran con respecto a dicha orientación. En ausencia de concreción específica las expresiones “encima de” y “debajo de” no significan necesariamente que dos capas y/o revestimientos estén dispuestos en contacto uno con el otro. Cuando se precisa que una capa está depositada “en contacto” con otra capa o con un revestimiento, esto significa que no puede haber allí una o varias capas intercaladas entre dichas dos capas.

35 La capa metálica funcional a base de plata comprende al menos 95,0%, preferiblemente al menos 96,5% y mejor al menos 98,0% en masa de plata con respecto a la masa de la capa funcional. Preferiblemente, la capa metálica funcional a base de plata comprende menos de 1,0% en masa de metales distintos de la plata con respecto a la masa de la capa metálica funcional a base de plata.

40 El espesor de las capas funcionales a base de plata es por orden preferiblemente creciente y comprende de 5 a 20 nm, de 8 a 15 nm.

45 Las capas metálicas funcionales a base de plata pueden estar en contacto con una capa de bloqueo. Una subcapa de bloqueo corresponde a una capa de bloqueo dispuesta bajo una capa funcional, posición definida respecto al sustrato. Una capa de bloqueo dispuesta sobre la capa funcional en oposición al sustrato se denomina sobre-capas de bloqueo. Las sobre-capas de bloqueo se eligen entre las capas a base de NiCr, NiCrN, NiCrO_x, NiO o NbN. El espesor de cada sobre-capas o subcapa de bloqueo es preferiblemente:

- como mínimo 0,5 nm o como mínimo 0,8 nm y/o
- como máximo 5,0 nm o como máximo 2,0 nm.

Según la invención, las capas a base de óxido de níquel cristalizado pueden asegurar la función de las subcapas de bloqueo. El espesor de cada capa a base de óxido de níquel cristalizado es preferiblemente:

50 - como mínimo 0,5 nm, como mínimo 0,8 nm, y/o comprendido entre 0,8 y 5 nm,

ES 2 691 396 T3

- como máximo 5,0 nm, de como máximo 3,0 nm o de como máximo 2,0 nm.

Las capas dieléctricas de los revestimientos anti-reflectantes presentan las características siguientes solas o en combinación:

- se han depositado por pulverización catódica asistida por un campo magnético,
- 5
- se han elegido entre las capas dieléctricas con función de barrera y/o las capas dieléctricas con función estabilizante,
 - se ha elegido entre los óxidos o nitruros de uno o varios elementos elegido(s) entre titanio, silicio, aluminio, estaño y zinc,
 - tienen un espesor superior a 5 nm, preferiblemente comprendido entre 8 y 35 nm.
- 10
- Se entiende por capas dieléctricas con función estabilizante, una capa de un material apto para estabilizar la interface entre la capa funcional y esta capa. Las capas dieléctricas con función estabilizante son preferiblemente a base de óxido cristalizado, principalmente a base de óxido de zinc, eventualmente dopado con ayuda de al menos otro elemento, como aluminio. La capa o las o dieléctricas con función estabilizante son preferiblemente capas de óxido de zinc.
- 15
- La capa o capas dieléctricas con función estabilizante pueden encontrarse encima y/o debajo de al menos una capa metálica funcional a base de plata o de cada capa metálica funcional a base de plata, ya sea directamente en contacto con ella o ya sea separadas por una capa de óxido de níquel o por una capa de bloqueo. Preferiblemente cada capa metálica funcional a base de plata está encima de un revestimiento anti-reflectante cuya capa superior es una capa de óxido de níquel según la invención depositada encima y en contacto con una capa dieléctrica con función estabilizante, preferiblemente a base de óxido de zinc.
- 20

Las capas dieléctricas con función estabilizante pueden tener un espesor de al menos 3 nm, principalmente un espesor comprendido entre 3 y 25 nm y mejor de 5 a 10 nm.

- 25
- Se entiende por capas dieléctricas con función barrera, una capa de un material apto para hacer de barrera a la difusión de oxígeno y agua a alta temperatura, procedentes de la atmosfera ambiente o del sustrato transparente, hacia la capa funcional. Las capas dieléctricas con función barrera pueden ser a base de compuestos de silicio elegidos entre los óxidos, tal como SiO_2 , nitruro de silicio (Si_3N_4) y oxinitruros de silicio (SiO_xN_y), eventualmente dopados con ayuda de al menos otro elemento, como aluminio, a base de nitruros de aluminio AlN o a base de óxido de zinc y estaño.

El sustrato transparente revestido del apilamiento destinado a soportar un tratamiento térmico puede comprender:

- 30
- un revestimiento anti-reflectante que comprende al menos una capa a base de óxido de níquel cristalizado,
 - una capa metálica funcional a base de plata,
 - eventualmente una capa de bloqueo, y
 - un revestimiento anti-reflectante.

Según un modo de realización ventajoso, el apilamiento puede comprender, partiendo del sustrato:

- 35
- un revestimiento anti-reflectante situado debajo de la capa metálica funcional a base de plata que comprende al menos una capa dieléctrica con función estabilizante a base de óxido de zinc y al menos una capa a base de óxido de níquel cristalizado situada en contacto con la capa dieléctrica con función estabilizante a base de óxido de zinc,
 - una capa metálica funcional a base de plata situada en contacto con la capa a base de óxido de níquel cristalizado,
 - eventualmente una sobre-capa de bloqueo,
- 40
- un revestimiento anti-reflectante situado encima de la capa metálica funcional a base de plata, y
 - eventualmente una capa de protección superior.

Según otro modo de realización ventajoso el apilamiento puede comprender, partiendo del sustrato:

- un revestimiento anti-reflectante que comprende al menos una capa dieléctrica con función barrera, al menos una capa dieléctrica con función estabilizante y al menos una capa a base de óxido de níquel cristalizado,
- 45
- una capa metálica funcional a base de plata situada en contacto con la capa a base de óxido de níquel cristalizado,
 - eventualmente una sobre-capa de bloqueo, y

- un revestimiento anti-reflectante que comprende al menos una capa dieléctrica con función estabilizante y una capa dieléctrica con función barrera.

5 El apilamiento puede comprender una capa superior de protección depositada como última capa del apilamiento, principalmente para conferir propiedades anti-rayaduras. Estas capas superiores de protección tienen preferiblemente un espesor comprendido entre 2 y 5 nm. Estas capas de protección pueden ser capas de óxido de titanio o de óxido de zinc y estaño.

Los sustratos transparentes según la invención son preferiblemente de un material rígido mineral, como vidrio, principalmente silico-sodo-cálcico. El espesor del sustrato varía generalmente entre 0,5 mm y 19 mm. El espesor del sustrato es preferiblemente inferior o igual a 6 mm, incluso 4 mm.

10 El tratamiento térmico de cristalización de la capa a base de óxido de níquel antes del depósito de la capa metálica funcional a base de plata se puede realizar por cualquier procedimiento de calentamiento. Este tratamiento se puede realizar colocando el sustrato en un horno o una estufa o sometiendo el sustrato a radiación.

15 El tratamiento térmico de cristalización se realiza ventajosamente sometiendo el sustrato revestido de la capa a tratar a radiación, preferiblemente radiación láser focalizada sobre dicha capa bajo la forma del al menos una línea láser.

20 El tratamiento térmico de cristalización se puede realizar aportando una energía susceptible de llevar cada punto de la capa a base de óxido de níquel a una temperatura preferiblemente de al menos 300°C, principalmente 350°C, incluso 400°C e incluso 500°C o 600°C. Cada punto del revestimiento soporta el tratamiento térmico durante un tiempo inferior o igual a 1 segundo, incluso 0,5 segundo y ventajosamente comprendido en un intervalo que va de 0,05 a 10 milisegundos, principalmente de 0,1 a 5 milisegundos o de 0,1 a 2 milisegundos.

La longitud de onda de la radiación está comprendida preferiblemente en un intervalo que va de 500 a 2000 nm, principalmente de 700 a 1100 nm, incluso de 800 a 1000 nm. Se han revelado particularmente muy apropiados diodos láser de potencia que emiten a una o varias longitudes de onda elegidas entre 808 nm, 880 nm, 915 nm, 940 nm o 980 nm.

25 El tratamiento térmico de cristalización se puede realizar igualmente sometiendo el sustrato a radiación infrarroja procedente de dispositivos de calentamiento convencionales, tales como lámparas de infrarrojos.

El tratamiento térmico se realiza ventajosamente de manera que cada punto de la capa sea llevado a una temperatura de al menos 300°C, manteniendo en todo momento la cara del sustrato opuesta a la que comprende el apilamiento a una temperatura inferior o igual a 150°C.

30 Por "punto de la capa" se entiende una zona de la capa que se somete al tratamiento térmico en un instante dado. Según la invención, la totalidad de la capa (por tanto, cada punto) es llevada a una temperatura de al menos 300°C, pero cada punto de la capa no necesariamente es tratado simultáneamente. La capa puede ser tratada en el mismo instante en su conjunto, siendo cada punto de la capa llevado simultáneamente a una temperatura de al menos 300°C. La capa se puede tratar alternativamente de manera que los diferentes puntos de la capa o los conjuntos de puntos sean llevados sucesivamente a una temperatura de al menos 300°C, siendo este segundo modo empleado más frecuentemente en el caso de una realización continua a escala industrial.

35 Estos tratamientos térmicos presentan la ventaja de no calentar más que la capa, sin calentamiento significativo de la totalidad del sustrato, calentamiento moderado y controlado de una zona limitada del sustrato, y por tanto evitar problemas de daños. Por tanto, es preferible para la puesta en práctica de la presente invención que la temperatura de la cara del sustrato opuesta a la cara que lleva la capa que presenta un salto de tensión tratada no sea superior a 150°C, preferiblemente inferior o igual a 100°C, principalmente a 50°C. Esta característica se obtiene eligiendo un modo de calentamiento especialmente adaptado al calentamiento de la capa y no del sustrato y controlando el tiempo o la intensidad de calentamiento y/o otros parámetros en función del modo de calentamiento empleado. Preferiblemente, cada punto de la capa delgada se somete al tratamiento según la invención (es decir, llevado a una temperatura superior o igual a 300°C) para una duración generalmente inferior o igual a 1 segundo, incluso 0,5 segundo.

40 Con el fin de limitar al máximo el número de daños para los sustratos más grandes (por ejemplo, de 6 m de largo por 3 m de ancho), se mantiene preferiblemente durante todo el tratamiento una temperatura inferior o igual a 100°C, principalmente 50°C, en cualquier punto de la cara del sustrato opuesta a la cara sobre la que está depositada la capa que presenta un salto de tensión.

45 Los parámetros de calentamiento, tales como la potencia de los medios de calentamiento o el tiempo de calentamiento se deben adaptar caso por caso por el experto en la técnica, en función de diversos parámetros, tales como la naturaleza del procedimiento de calentamiento, el espesor de la capa, el tamaño y el espesor de los sustratos a tratar, etc.

55 La etapa de tratamiento térmico de cristalización consiste preferiblemente en someter el sustrato revestido de la

- capa a tratar a radiación, preferiblemente radiación láser focalizada sobre dicha capa en la forma de al menos una línea láser. Los láseres no pueden irradiar más que una superficie pequeña (típicamente del orden de una fracción de mm², a algunas centenas de mm²), por lo que es necesario, con el fin de tratar toda la superficie, prever un sistema de desplazamiento del haz láser en el plano del sustrato o un sistema que forme un haz láser en línea irradiando simultáneamente todo lo ancho del sustrato, y bajo el cual este último va a pasar.
- 5
- La temperatura máxima se alcanza normalmente en el momento en el que el punto de revestimiento considerado pasa bajo la línea láser. En un instante dado, solo los puntos de la superficie del revestimiento situados bajo la línea láser y en sus inmediaciones (por ejemplo, a menos de un milímetro) están normalmente a una temperatura de al menos 300°C. Para distancias en la línea láser (medidas según la dirección de paso) superiores a 2 mm, principalmente 5 mm, comprendidas aguas abajo de la línea láser, la temperatura del revestimiento es normalmente como máximo 50°C, e incluso 40°C o 30°C.
- 10
- La radiación láser es generada preferiblemente por módulos que comprenden una o varias fuentes de radiación láser, así como ópticas de conformación y redirección.
- Las fuentes de radiación láser son típicamente diodos láser o láseres de fibra o disco. Los diodos láser permiten alcanzar de manera económica altas densidades de potencia con respecto a la potencia eléctrica de alimentación, para un pequeño volumen.
- 15
- La radiación procedente de fuentes de láser es preferiblemente continua.
- Las ópticas de conformación y redirección comprenden preferiblemente lentes y espejos, y se utilizan como medios de posicionamiento, de homogeneización y de focalización de la radiación.
- 20
- Los medios de posicionamiento tienen por objeto, llegado el caso, disponer según una línea las radiaciones emitidas por las fuentes de láser. Comprenden referiblemente espejos. Los medios de homogeneización tienen por objeto superponer los perfiles espaciales de las fuentes de radiación láser con el fin de obtener una potencia lineal homogénea a todo lo largo de la línea. Los medios de homogeneización comprenden preferiblemente lentes que permiten la separación de los haces incidentes en haces secundarios y la recombinación de dichos haces secundarios en una línea homogénea. Los medios de focalización de la radiación permiten focalizar la radiación sobre el revestimiento a tratar, bajo la forma de una línea de longitud y anchura deseadas. Los medios de focalización comprenden preferiblemente una lente convergente.
- 25
- Cuando solo se utiliza una sola línea láser, la longitud de la línea es ventajosamente igual a la anchura del sustrato.
- La potencia lineal de la línea láser es preferiblemente al menos 300 W/cm, ventajosamente 350 o 400 W/cm, principalmente 450 W/cm, incluso 500 W/cm y hasta 550 W/cm. Es incluso ventajosamente al menos 600 W/cm, principalmente 800 W/cm, incluso 1000 W/cm. La potencia lineal se mide en el sitio donde la línea láser o cada línea láser está focalizada sobre el revestimiento. Se puede medir disponiendo un detector de potencia a lo largo de la línea, por ejemplo, un potenciómetro calorimétrico, tal como el potenciómetro *Beam Finder S/N 2000716* de la sociedad Coherent Inc. La potencia se reparte ventajosamente de manera homogénea sobre toda la longitud de la línea o de cada línea. Preferiblemente, la diferencia entre la potencia más elevada y la potencia más baja es menos de 10% de la potencia media.
- 30
- La densidad de energía proporcionada al revestimiento es preferiblemente al menos 20 J/cm², incluso 30 J/cm².
- Las potencias y densidades de energía elevadas permiten calentar muy rápidamente el revestimiento, sin calentar el sustrato de manera significativa.
- 35
- Preferiblemente la línea láser o cada línea láser está fija, y el sustrato está en movimiento, si bien las velocidades de desplazamiento relativo corresponderán a la velocidad de paso del sustrato.
- 40
- El tratamiento térmico de cristalización se puede realizar durante el depósito en el recinto de depósito, o bien a la salida del depósito, fuera del recinto de depósito. El tratamiento térmico de cristalización se puede hacer bajo vacío, bajo aire y/o a presión atmosférica. No se prefiere el tratamiento térmico fuera del recinto de depósito por que puede generar problemas de contaminación.
- 45
- El tratamiento térmico de cristalización se puede realizar bajo vacío en el mismo seno del recinto de depósito por pulverización catódica. Preferiblemente, todas las capas de apilamiento y el tratamiento térmico de cristalización se realizan en el recinto de depósito por pulverización catódica.
- El dispositivo de tratamiento térmico puede estar integrado por tanto en una línea de depósito de capas, por ejemplo, una línea de depósito por pulverización catódica asistida por un campo magnético (procedimiento del magnetron). La línea comprende en general dispositivos de mantención de sustratos, una instalación de depósito, dispositivos de control óptico y dispositivos de apilamiento. Los sustratos pasan, por ejemplo, sobre rodillos transportadores, sucesivamente delante de cada dispositivo o cada instalación.
- 50
- El dispositivo de tratamiento térmico puede estar integrado en la instalación de depósito. Por ejemplo, el láser se

5 puede introducir en una de las cámaras de una instalación de depósito por pulverización catódica, principalmente en una cámara donde la atmósfera está rarificada, principalmente bajo una presión comprendida entre 10^{-6} mbar y 10^{-2} mbar. El dispositivo de tratamiento térmico puede estar dispuesto también fuera de la instalación de depósito, pero de manera que pueda tratar un sustrato situado en el interior de dicha instalación. Es suficiente prever para este fin una ventanilla transparente a la longitud de onda de la radiación utilizada, a través de la cual la radiación láser trataría la capa. De este modo es posible tratar una capa antes del depósito subsiguiente de otra capa en la misma instalación. El tratamiento térmico es preferiblemente un tratamiento con láser por radiación en un sistema, donde el láser está integrado en un dispositivo magnetrón.

10 Preferiblemente, el tratamiento térmico se realiza bajo vacío en el mismo seno del recinto de depósito de dispositivo magnetrón.

El tratamiento térmico de cristalización se puede realizar igualmente por calentamiento con ayuda de radiación infrarroja, de una antorcha de plasma o de una llama, tal como se ha descrito en la solicitud de patente WO 2008/096089.

15 Son utilizables igualmente sistemas de lámparas infrarrojas asociados a un dispositivo de focalización (por ejemplo, una lente cilíndrica) que permiten conseguir fuertes potencias por unidad de superficie.

El tratamiento térmico de cristalización es preferiblemente un tratamiento con láser integrado en un recinto de depósito por pulverización catódica.

20 Los sustratos transparentes según la invención son preferentemente de un material rígido mineral, como vidrio, principalmente silico-sodo-cálcico. El espesor del sustrato varía generalmente entre 0,5 mm y 19 mm. El espesor del sustrato es preferiblemente inferior o igual a 6 mm, incluso 4 mm.

25 El sustrato transparente revestido puede ser sometido a un tratamiento térmico a temperatura elevada elegido entre un recocido, por ejemplo, un recocido súbito, tal como un recocido con láser o llama, un temple y/o un curvado. La temperatura de tratamiento térmico es superior a 400°C, preferiblemente superior a 450°C y mejor superior a 500°C. Este tratamiento térmico realizado sobre el apilamiento completo se distingue del tratamiento térmico de cristalización. El procedimiento puede comprender además la etapa (c) durante la cual se somete el sustrato revestido del apilamiento de capas delgadas a un tratamiento térmico a una temperatura superior a 400°C, preferiblemente 500°C.

El sustrato revestido del apilamiento puede ser un vidrio curvado y/o templado.

30 El material puede estar en forma de acristalamiento monolítico, acristalamiento estratificado o un acristalamiento múltiple, principalmente un doble acristalamiento o un triple acristalamiento.

El material de la invención conviene en todas las aplicaciones que necesitan la utilización de un apilamiento de baja emisión, que comprenda capas de plata para las cuales es un parámetro clave una baja resistividad.

Ejemplos

35 Los apilamientos de capas delgadas definidos a continuación se depositaron sobre sustratos de vidrio sodo-cálcico transparentes de un espesor de 2 mm.

Para estos ejemplos las condiciones de depósito de las capas depositadas por pulverización (pulverización denominada "catódica magnetrón") se resumen en la Tabla 1 a continuación.

40 Las capas de óxido de titanio depositadas como capa dieléctrica del revestimiento anti-reflectante o como capa de bloqueo pueden estar total o parcialmente oxidadas. Para ello, se utiliza un blanco cerámico de TiO_x sub-estequiométrico y se procede al depósito bien en atmósfera oxidante para obtener una capa de TiO_2 totalmente oxidada o bien en atmósfera inerte para obtener una capa sub-estequiométrica.

Para ciertos ejemplos, se hacen variar los espesores de las capas modificando la potencia del depósito.

Tabla 1	Blancos empleados	Presión de depósito	Gas	Índice*
Si_3N_4	Si:Al (92,8% en peso)	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar 47% - N_2 53%	2,00
ZnO	Zn:Al (98,2% en peso)	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar 91% - O_2 9%	2,04
NiCr	Ni:Cr (80:20% en at.)	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar al 100%	-
Ag	Ag	$8 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar al 100%	-
TiO_2	TiO_x	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar 88% - O_2 12%	2,32

ES 2 691 396 T3

SnZnO	Sn:Zn (60:40% en peso)	1,5.10 ⁻³ mbar	Ar 39% - O ₂ 61%	2,09
NiO	Ni	2,5.10 ⁻³ mbar	Ar 97% - O ₂ 3%	-

at.: átomos; *: a 550 nm.

Las tablas siguientes enumeran los materiales y los espesores físicos en nanómetros (salvo otras indicaciones) de cada capa o revestimiento que constituye los apilamientos en función de sus posiciones frente al sustrato portador del apilamiento.

Acristalamiento		Comparativo			Según la invención				
		C1a	C1b	A1a	A1b	A2a	A2b	A3a	A3b
Revestimiento anti-reflectante	Si ₃ N ₄	10	10	10	10	10	10	10	10
	ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
Capa de bloqueo OB	NiCr	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Capa funcional	Ag	10	10	10	10	10	10	10	10
Revestimiento anti-reflectante	NiO	-	-	10	10	1	1	5	5
	ZnO	10	10	-	-	10	10	5	5
	Si ₃ N ₄	30	30	30	30	30	30	30	30
Sustrato (mm)	vidrio	2	2	2	2	2	2	2	2
Tratamiento térmico de cristalización	-	no	si	no	si	no	si	no	si

5

Acristalamiento		Comparativo					Según la invención		
		C2a	C2b	C3a	C3b	C5	A4a	A4b	A6
Capa superior de protección	TiO ₂	2	2	2	2	2	2	2	2
Revestimiento anti-reflectante	Si ₃ N ₄	30	30	30	30	30	30	30	30
	ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
Capa de bloqueo OB	NiCr	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Capa funcional	Ag	10	10	10	10	10	10	10	10
Revestimiento anti-reflectante	NiO	-	-	10	10	-	1	1	1
	ZnO	10	10	-	-	10	10	10	10
	Si ₃ N ₄	30	30	30	30	30	30	30	30
Sustrato (mm)	vidrio	2	2	2	2	4	2	2	4
Tratamiento térmico de cristalización	-	no	no	no	no	no	no	no	no
Tratamiento térmico	-	no	si	no	si	no	no	si	no
Apilamiento completo									

Un tratamiento térmico de cristalización se puede realizar antes del depósito de la capa funcional a base de plata por tratamiento con láser. Para los ejemplos descritos antes, el tratamiento térmico del apilamiento completo se realiza igualmente por tratamiento con láser.

Acristalamiento		Comparativo							Según la invención		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Capa protectora	TiO ₂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Revestimiento anti-reflectante	Si ₃ N ₄	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Capa de bloqueo	NiCr	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Capa funcional	Ag	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Capa de bloqueo	NiCr	-	0,5	1	3	-	-	-	-	-	-
	TiO _x	-	-	-	-	0,5	1	3	-	-	-
Capa de crecimiento	NiO	-	-	-	-	-	-	-	0,5	1	3
	ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Revestimiento anti-reflectante	SnZnO _x	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Sustrato (mm)	Vidrio	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Tratamiento térmico		si	si	si	si	si	si	si	si	si	si
Apilamiento completo											

Para los ejemplos antes descritos, el tratamiento térmico del apilamiento completo se realiza en un horno *Naber* que simula un temple con un recocido a 620°C o 680°C durante 10 minutos.

1. Evaluación de la resistencia por cuadrado

- 5 La resistencia por cuadrado (Rs_q), que corresponde a la resistencia de una muestra de anchura igual a la longitud (por ejemplo, 1 metro) y de cualquier espesor, se mide en un aparato de *Napson*. La primera serie de ensayos compara el efecto de la naturaleza de la capa de crecimiento y su modo de cristalización. La Tabla siguiente recoge los resultados de resistencia por cuadrado obtenidos para sustratos revestidos que han sido sometidos o no a un tratamiento térmico de cristalización.

Acristalamiento	C1a	C1b	A1a	A1b	A2a	A2b	A3a	A3b
Rs _q (± 0,05 ohm)	5,53	5,55	5,80	5,66	5,28	5,15	5,55	5,27

10 Un tratamiento térmico de cristalización realizado antes del depósito de la capa de plata sobre el material de la técnica anterior que no comprende una capa de crecimiento a base de óxido de níquel no tiene efecto positivo sobre la resistencia por cuadrado.

15 El ejemplo A1a ilustra un material que comprende una capa de óxido de níquel poco o nada cristalizado antes del depósito de la capa de plata. En efecto, esta capa no se deposita sobre una capa susceptible de inducir una cristalización por epitaxia y no se realiza ningún tratamiento de cristalización. La resistencia por cuadrado de este material es por tanto elevada. Por comparación, el ejemplo A1b según la invención difiere en que el tratamiento térmico de cristalización se ha realizado antes del depósito de la capa de plata. La resistencia por cuadrado de este material es inferior a la del ejemplo A1a. La capa de óxido de níquel cristalizado puede permitir la disminución de los valores de resistencia por cuadrado.

20 Los ejemplos A2a y A3a ilustran materiales según la invención que comprenden una capa de óxido de níquel cristalizado antes del depósito de la capa de plata. Ilustran materiales según la invención que comprenden una capa de óxido de níquel cristalizado antes del depósito de la capa de plata. En efecto, la capa de óxido de níquel se deposita sobre una capa de óxido de zinc susceptible de inducir una cristalización por epitaxia. Los dos materiales así preparados sin tratamiento térmico de cristalización tienen una baja resistencia por cuadrado y principalmente al menos tan buena como la del material C1a que comprende únicamente una capa a base de óxido de zinc. Es interesante observar que, sin tratamiento térmico de cristalización adicional, los mejores resultados se obtienen con

el material A2a que comprende la secuencia capa a base de óxido de zinc y capa a base de óxido de níquel de pequeño espesor.

Finalmente, los ejemplos A2b y A3b ilustran materiales según la invención que comprenden una capa de óxido de níquel cristalizado antes del depósito de la capa de plata. La cristalización se obtiene a la vez por epitaxia por qué la capa de óxido de níquel se deposita sobre una capa de óxido de zinc susceptible de inducir una cristalización y por tratamiento térmico de cristalización adicional con ayuda de un láser. Los dos materiales así preparados tienen una pequeña resistencia por cuadrado y principalmente más pequeña que la de los materiales A2a y A3a que no comprenden el tratamiento térmico de cristalización adicional. Esto traduce el efecto sinérgico de la cristalización a la vez por epitaxia y por tratamiento térmico sobre la obtención de un pequeño valor de resistencia por cuadrado. Finalmente, los mejores resultados se obtienen con el material A2b que comprende la secuencia de una capa a base de óxido de zinc y de una capa a base de óxido de níquel de pequeño espesor.

La segunda serie de ensayos pone de manifiesto la importancia de la cristalización de la capa a base de óxido de níquel antes del depósito de la capa de plata. La tabla siguiente, recoge los resultados de la resistencia por cuadrado obtenidos para sustratos revestidos:

- 15 - que no han sido sometidos a tratamiento térmico de cristalización,
- que han sido sometidos o no a un tratamiento térmico realizado sobre el apilamiento completo.

Para ello el tratamiento térmico con láser se realiza sobre el apilamiento completo.

Acristalamiento	C2a	C2b	C3a	C3b	A4a	A4b
Rsq ($\pm 0,05$ ohm)	4,89	3,97	6,02	4,80	5,21	4,22

Un tratamiento térmico realizado sobre el apilamiento completo conduce en todos los casos a una disminución de los valores de resistencia por cuadrado. Sin embargo, se observa que los valores de resistencia por cuadrado más bajos se obtienen con el material de la técnica anterior que no comprende una capa de crecimiento a base de óxido de níquel, sino únicamente una capa de óxido de zinc. La capa funcional a base de plata debe ser depositada imperativamente sobre una capa del crecimiento a base de óxido de níquel cristalizado para obtener un efecto positivo asociado a la presencia de esta capa. Un tratamiento térmico después del depósito de la capa de plata no permite obtener una mejora en términos de resistencia por cuadrado con respecto al apilamiento de la técnica anterior que comprende únicamente una capa de óxido de zinc.

II. Evaluación de la resistencia mecánica: ensayo de pelado

La resistencia mecánica se evaluó por un ensayo de pelado que informa sobre la cohesión de las capas que constituyen el apilamiento. Este ensayo de pelado consiste en hacer adherir una hoja de PVB bajo aplicación de calor y de presión al sustrato revestido del apilamiento. La capa de PVB colocada en contacto con el apilamiento se separa entonces por un extremo y se repliega y se tira del sustrato revestido bajo un ángulo de aplicación de fuerza de 180 grados. La fuerza necesaria para arrancar la hoja de PVB es una medida de la adherencia de la hoja de PVB al apilamiento y de la cohesión de las capas.

Acristalamiento	C5	A6
Fuerza de arranque (N)	3,2	12,5

Estos ensayos se realizaron sobre materiales que no habían sido sometidos a tratamiento térmico a temperatura elevada. Ponen claramente de manifiesto la mejor adhesión del conjunto del apilamiento asociada a la presencia de la capa de óxido de níquel cristalizado antes del depósito de la capa de plata. Esta excelente adhesión del agente sobre el óxido de níquel concuerda con la obtención de una mejor durabilidad por tratamiento térmico del apilamiento que comprende una capa a base de óxido de níquel cristalizado debajo y en contacto con una capa de plata.

III. Propiedades ópticas

Las características ópticas se midieron para acristalamientos sencillos que comprendían un vidrio de 2 mm sobre el cual estaba depositado el apilamiento.

Estos ensayos muestran la influencia de la naturaleza y del espesor de las subcapas de bloqueo sobre las propiedades ópticas antes y después del tratamiento térmico.

Las características siguientes se midieron y reagruparon en la Tabla siguiente:

- los valores de emisividad en porcentajes (ϵ) calculados según la norma EN 12898 antes y después del tratamiento térmico,
- los valores de absorción (Abs) antes del tratamiento térmico. y
- la falta de nitidez evaluada midiéndola después del tratamiento térmico.

5 La falta de nitidez se evaluó por medición de la reflexión difusa visible media por un espectrómetro Perkin-Elmer L900. La medición consiste en hallar el valor medio de la parte difusa de la reflexión en el dominio visible, excluyendo la reflexión especular de la medición y restando la línea de base tomada sobre la muestra de referencia que no tiene falta de nitidez. Se expresa en porcentaje con respecto a una reflexión total medida sobre un espejo de referencia.

Acristalamiento	Antes del tratamiento térmico		Después del tratamiento térmico	
	ϵ %	Abs %	ϵ %	Falta de nitidez, %
1	4,49	6,6	11,44	1,22
2	6,05	11,9	4,81	0,34
3	5,83	14,8	4,75	0,13
4	5,40	26,4	4,87	0,29
5	5,62	8,1	4,11	0,23
6	5,64	8,0	5,20	0,37
7	5,55	8,0	4,54	0,30
8	4,93	7,9	4,37	1,45
9	4,86	7,8	4,68	0,34
10	4,78	8,0	4,36	0,58

10 Los acristalamientos 1 a 10 comprenden una capa dieléctrica a base de óxido de estaño y zinc (SnZnO) en el revestimiento anti-reflectante situado debajo de la capa funcional metálica a base de plata. La firma solicitante ha descubierto que la presencia de una capa de esta naturaleza y en esta posición del apilamiento favorece la formación del defecto de tipo abombamiento después del tratamiento térmico. La elección de la capa de bloqueo situada debajo de la capa funcional acentúa o disminuye esta tendencia.

15 La adición de una subcapa de bloqueo provoca un aumento de la absorción en la región visible antes del temple. Sin embargo, el aumento es menos fuerte en el caso de la utilización de una subcapa de bloqueo a base de óxido. Las capas de bloqueo a base de níquel y cromo aumentan mucho la absorción en la región visible.

20 La adición de una capa según la invención a base de óxido de níquel cristalizado y de pequeño espesor no produce variación significativa de los valores de la emisividad antes y después del tratamiento térmico contrariamente a la adición de una subcapa a base de níquel y cromo.

25 Después del tratamiento térmico, los acristalamientos según la invención presentan una emisividad más pequeña que la obtenida con una subcapa de bloqueo a base de níquel y cromo. La obtención de una pequeña emisividad da cuenta de una reducción de pérdidas de energía por radiación y por tanto de una mejora del comportamiento térmico del doble acristalamiento.

En efecto, los acristalamientos que comprenden una subcapa de bloqueo a base de una aleación de níquel y cromo presentan valores de falta de nitidez correctos, pero no presentan las ventajosas propiedades de la invención en términos de emisividad y absorción.

30 La utilización de una capa de bloqueo a base de óxido de níquel cristalizado que presenta un espesor del orden de 1 nm permite una disminución de la falta de nitidez significativa con respecto a un material sin subcapa de bloqueo. Igualmente permite una disminución de la falta de nitidez, al menos equivalente a la obtenida con una subcapa de bloqueo a base de níquel y cromo de 0,5 nm utilizada habitualmente. Pero, sobre todo la capa de crecimiento según la invención permite obtener absorciones, así como los valores de emisividad más bajos, incluso antes del tratamiento térmico, con relación a las otras subcapas de bloqueo.

35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de un material que comprende un sustrato transparente revestido de un apilamiento de capas delgadas depositadas por pulverización catódica, eventualmente asistida por un campo magnético, que comprende al menos una capa metálica funcional a base de plata y al menos dos revestimientos anti-reflectantes, comprendiendo cada revestimiento anti-reflectante al menos una capa dieléctrica, de manera que cada capa metálica funcional está dispuesta entre dos revestimientos anti-reflectantes, comprendiendo el procedimiento la secuencia de etapas siguientes:
 - (a) se deposita un revestimiento anti-reflectante que comprende al menos una capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado, y después
 - 10 (b) se deposita al menos una capa metálica funcional a base de plata encima y en contacto con la capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado.
2. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 1, en el que durante la etapa (a):
 - se deposita una capa susceptible de inducir una cristalización por epitaxia, y después
 - se deposita encima y en contacto una capa a base de óxido de níquel.
- 15 3. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 1 o 2, en el que durante la etapa (a):
 - se deposita una capa a base de óxido de zinc cristalizado, y después
 - se deposita encima y en contacto una capa a base de óxido de níquel.
4. Procedimiento de obtención de un material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que durante la etapa (a):
 - 20 - se deposita una capa a base de óxido de níquel cristalizado o no cristalizado, y después
 - se somete la capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado o no cristalizado a un tratamiento térmico de cristalización antes del depósito de la capa metálica funcional a base de plata.
5. Procedimiento de obtención de un material según la reivindicación 4, en el que el tratamiento térmico de cristalización se realiza aportando una energía susceptible de llevar cada punto de la capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado o no cristalizado a una temperatura superior o igual a 300°C.
 - 25 - se somete la capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado o no cristalizado a un tratamiento térmico de cristalización antes del depósito de la capa metálica funcional a base de plata.
6. Procedimiento de obtención de un material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que todas las capas de apilamiento y el tratamiento térmico de cristalización se realizan en el recinto de depósito por pulverización catódica.
7. Procedimiento de obtención de un material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además la etapa (c) durante la cual se somete el sustrato revestido del apilamiento de capas delgadas a un tratamiento térmico a una temperatura superior a 400°C, preferiblemente 500°C.
 - 30 - se somete la capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado o no cristalizado a un tratamiento térmico de cristalización antes del depósito de la capa metálica funcional a base de plata.
8. Material que comprende un sustrato transparente revestido de un apilamiento de capas delgadas, que comprende al menos una capa metálica funcional a base de plata, y al menos dos revestimientos anti-reflectantes, comprendiendo cada revestimiento anti-reflectante al menos una capa dieléctrica, de manera que cada capa metálica funcional está dispuesta entre dos revestimientos anti-reflectantes, caracterizado por que el apilamiento comprende al menos una capa a base de óxido de níquel cristalizado situada debajo y en contacto con una capa metálica funcional a base de plata que comprende varios granos monocristalinos orientados de modo que tengan la familia de planos {200} paralelos a la superficie del sustrato.
 - 35 - se somete la capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado o no cristalizado a un tratamiento térmico de cristalización antes del depósito de la capa metálica funcional a base de plata.
9. Material según la reivindicación 8, caracterizado por que el revestimiento anti-reflectante situado debajo de la capa funcional a base de plata que comprende varios granos monocristalinos orientados de modo que tengan la familia de planos {200} paralelos a la superficie del sustrato comprende una capa dieléctrica susceptible de generar defectos de tipo abombamiento, elegida entre capas a base de óxido de zinc y estaño.
 - 40 - se somete la capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado o no cristalizado a un tratamiento térmico de cristalización antes del depósito de la capa metálica funcional a base de plata.
10. Material según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, caracterizado por que el revestimiento anti-reflectante situado debajo de la capa funcional a base de plata que comprende varios granos monocristalinos orientados de modo que tengan la familia de planos {200} paralelos a la superficie del sustrato, comprende una capa dieléctrica con función estabilizante a base de óxido de zinc situada debajo y en contacto con la capa a base de óxido de níquel cristalizado.
 - 45 - se somete la capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado o no cristalizado a un tratamiento térmico de cristalización antes del depósito de la capa metálica funcional a base de plata.
11. Material según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que la capa a base de óxido de níquel cristalizado presenta un espesor de al menos 0,5 nm, preferiblemente comprendido entre 0,8 y 5 nm.
 - 50 - se somete la capa delgada a base de óxido de níquel cristalizado o no cristalizado a un tratamiento térmico de cristalización antes del depósito de la capa metálica funcional a base de plata.
12. Material según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que la capa a base de óxido de

ES 2 691 396 T3

níquel cristalizado presenta un espesor inferior a 4 nm, preferiblemente inferior a 3 nm, y mejor inferior a 2 nm.

13. Material según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado por que el apilamiento comprende:

- 5 - un revestimiento anti-reflectante situado debajo de la capa metálica funcional a base de plata, que comprende al menos una capa dieléctrica con función estabilizante a base de óxido de zinc y al menos una capa a base de óxido de níquel cristalizado situada en contacto con la capa dieléctrica con función estabilizante a base de óxido de zinc,
- una capa metálica funcional a base de plata situada en contacto con la capa a base de óxido de níquel,
- eventualmente una sobre-capa de bloqueo,
- un revestimiento anti-reflectante situado encima de la capa metálica funcional a base de plata, y
- eventualmente una capa de protección superior.

10 14. Material según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, caracterizado por que al menos el sustrato revestido del apilamiento es un vidrio curvado y/o templado.

15. Material según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en el que el sustrato es de vidrio, principalmente silico-sodo-cálcico.