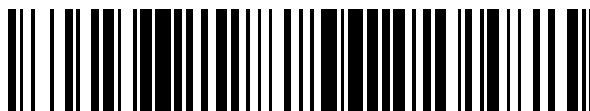


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 825**

51 Int. Cl.:

B32B 17/10 (2006.01)
C03C 17/36 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01)
C23C 14/00 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)
C23C 14/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.09.2004** **PCT/US2004/030026**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2005** **WO05034190**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2004** **E 04784024 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018** **EP 1667809**

54 Título: **Artículo recubierto tratable térmicamente con niobio y zirconio que incluye una capa reflectante de IR y método de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

29.09.2003 US 672065

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

20.03.2019

73 Titular/es:

GUARDIAN GLASS, LLC (100.0%)
2300 Harmon Road
Auburn Hills, MI 48326, US

72 Inventor/es:

STACHOWIAK, GRZEGORZ y
CHONLAMAITRI, RATCHANEEKORN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 704 825 T3

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

DESCRIPCIÓN

Artículo recubierto tratable térmicamente con niobio y zirconio que incluye una capa reflectante de IR y método de fabricación del mismo

Esta invención se refiere a artículos recubiertos que incluyen al menos una capa reflectante de infrarrojos (IR) que incluye óxido de niobio y zirconio (NbZrO_x), y/o un método de fabricación del mismo. Dichos artículos recubiertos pueden usarse en el contexto de ventanas monolíticas, unidades de ventanas de vidrio aislante (VA), ventanas laminadas y/u otras aplicaciones adecuadas.

Antecedentes y sumario de la invención

Se conocen recubrimientos de control solar que tienen una pila de capas de vidrio/ Si_3N_4 / NiCr / Si_3N_4 , donde la capa metálica de NiCr es la única capa que refleja el infrarrojo (IR) en el recubrimiento. En ciertos casos, la capa de NiCr puede estar nitrurada. Desafortunadamente, aunque tales pilas de capas con capas reflectantes de IR de NiCr proporcionan un control solar eficiente y en general son buenos recubrimientos, a veces presentan carencias en términos de: (a) resistencia a la corrosión por ácido (por ejemplo, ebullición de HCl); (b) rendimiento mecánico tal como resistencia al rayado; y/o (c) estabilidad del color tras el tratamiento térmico para el templado, la flexión por calor o similares (es decir, valores del ΔE^* demasiado altos). Por ejemplo, un artículo revestido conocido tratable térmicamente que tiene una pila de capas de vidrio/ Si_3N_4 / NiCr / Si_3N_4 tiene un valor de ΔE^* reflectante del lado del vidrio bastante alto por encima de 5,0 después del tratamiento térmico (TT) a 625°C durante aproximadamente diez minutos. Este alto valor de ΔE^* reflectante del lado del vidrio significa que el artículo recubierto cuando se produzca el TT no coincidirá aproximadamente con su contraparte no-TT con respecto al color reflectante del lado del vidrio después de dicho TT.

Por consiguiente, existe una necesidad en la técnica de un artículo recubierto que tenga características mejoradas con respecto a (a), (b) y/o (c) en comparación con una pila de capas convencional de vidrio/ Si_3N_4 / NiCr / Si_3N_4 , pero que aún sea capaz de un rendimiento térmico aceptable (por ejemplo, el bloqueo de una cantidad razonable de radiación IR y/o UV) y/o tratamiento térmico. Es un propósito de esta invención cumplir al menos una de las necesidades enumeradas anteriormente, y/u otras necesidades que serán evidentes para el experto en la materia una vez que se proporcione la siguiente descripción.

Un desarrollo reciente por el presente inventor, establecido en la Solicitud de patente estadounidense con el número de serie 10/338.878, presentada el 9 de enero de 2003, es el uso de una pila de capas de vidrio/ Si_3N_4 / NbN_x / Si_3N_4 , donde el NbN_x se usa como capa reflectante de IR. Esta pila de capas es ventajosa con respecto a la pila de capas de vidrio/ Si_3N_4 / NiCr / Si_3N_4 mencionada anteriormente, ya que los artículos recubiertos con la capa reflectante de IR de NbN_x logran una estabilidad de color mejorada en el tratamiento térmico (es decir, valores ΔE^* más bajos) y/o durabilidad mejorada.

Aunque los artículos recubiertos que tienen una pila de capas de vidrio/ Si_3N_4 / NbN_x / Si_3N_4 representan mejoras en la técnica, a veces tienen carencias con respecto a la durabilidad química. Esto se debe a que, por ejemplo, el NbN_x sufre daños cuando se expone a ciertos productos químicos como las soluciones alcalinas, por ejemplo, al exponerse a una prueba de ebullición con NaOH durante una hora para medir la durabilidad. En uso comercial, se pueden formar orificios en la capa externa del nitruro de silicio, exponiendo así el NbN_x en ciertas áreas; si resulta dañado por soluciones alcalinas, esto puede dar lugar a problemas de durabilidad. Por ejemplo, ciertas fotografías en la Solicitud de patente estadounidense con el número de serie 10/370.060, presentada el 21 de febrero de 2003 ilustran que las capas de Nb y NbN_x a menudo se dañan por una prueba de ebullición con NaOH durante una hora (una hora de ebullición en solución que incluye aproximadamente solución de NaOH 0,1 normal - 0,4 % de NaOH mezclado con agua - a aproximadamente 195°F). Para la prueba de ebullición, ver la norma ASTM D 1308-87.

Otro desarrollo reciente es el uso de CrN_x como capa reflectante de IR en dicha pila de capas. Desafortunadamente, mientras que CrN_x tiene una durabilidad química excepcional, su rendimiento térmico no es tan bueno.

Además, la patente 10/370.060 de propiedad común desvela el uso de NbCr y NbCrN_x como capas reflectantes de IR. Si bien NbCr y NbCrN_x tienen una excelente durabilidad, existe un compromiso entre la durabilidad química y el rendimiento térmico en los recubrimientos basados en NbCr y NbCrN_x . En particular, las aleaciones con mayor contenido de Cr tienen una excelente durabilidad química, pero se puede lograr un mejor rendimiento térmico para menores contenidos de Cr. Por lo tanto, se debe llegar a un compromiso entre la durabilidad química y el rendimiento térmico cuando se utilizan recubrimientos que utilizan capas reflectantes de IR de NbCr o NbCrN_x .

El documento WO 2004/101937 A2 describe un artículo recubierto con capa o capas que incluyen niobio y zirconio y un método para fabricarlo. Los artículos descritos en el presente documento pueden usarse en el contexto de unidades de ventanas de vidrio aislante, ventanas laminadas, unidades de ventanas monolíticas arquitectónicas o residenciales, unidades de ventanas de vehículos y/o similares.

El documento US2002/0086164 describe un artículo recubierto que comprende un sustrato transparente y una

película, que comprende un laminado de $2n + 1$ ($n \geq 1$) capas en las que al menos dos capas dieléctricas y al menos una capa de plata están laminadas alternativamente (reivindicación 1). Se puede usar un óxido de zirconio y niobio como capa dieléctrica (página 9, tabla 1, ejemplo 6).

- 5 Por lo tanto, será evidente que existe una necesidad en la técnica de artículos recubiertos que sean capaces de lograr un rendimiento de control solar aceptable, y que también sean duraderos tras la exposición a ciertos productos químicos tales como soluciones ácidas y/o alcalinas (por ejemplo, prueba de ebullición en NaOH).

- 10 En ciertas formas de realización ilustrativas de esta invención, se proporciona un sistema de recubrimiento o capa que incluye una capa reflectante de infrarrojos (IR) que comprende niobio y zirconio (NbZr) y/o óxido de niobio y zirconio (NbZrO_x) intercalado entre al menos un sustrato y una capa dieléctrica. Sorprendentemente, se ha encontrado que la adición de Zr al Nb hace que los artículos recubiertos resultantes obtengan una excelente durabilidad química y mecánica, y también un excelente rendimiento térmico. Además, se ha encontrado sorprendentemente que la oxidación de NbZr (para formar NbZrO_x) permite incluso una mejor estabilidad del color tras el tratamiento térmico (es decir, valores de ΔE^* más bajos) en comparación con situaciones en las que el NbZr no está oxidado.

- 20 En ciertas formas de realización ilustrativas de NbZrO_x, se ha encontrado inesperadamente que la oxidación (por ejemplo, la oxidación parcial) es particularmente beneficiosa con respecto a la reducción de los valores ΔE^* . Por ejemplo, en ciertas formas de realización ilustrativas, se ha encontrado que la oxidación parcial de NbZr es particularmente beneficiosa cuando se alcanza un intervalo particular de contenido de oxígeno a metal en la capa. Por ejemplo, la relación atómica en la capa de oxígeno a la combinación total de Nb y Zr puede representarse, en ciertas formas de realización ilustrativas, por (Nb + Zr)_xO_y, donde la relación y/x (es decir, la relación de oxígeno a Nb + Zr) es de 0,00001 a 1,0, aún más preferiblemente de 0,03 a 0,20, y aún más preferiblemente de 0,05 a 0,15. Se ha encontrado que estos rangos de contenido de oxígeno/metal, solo para fines ilustrativos y sin limitación, a menos que se indique expresamente, dan lugar a valores de ΔE^* significativamente mejorados combinados con una buena durabilidad.

- 30 En ciertos ejemplos de realizaciones no limitantes, el flujo de gas de oxígeno (O₂) cuando se pulveriza catódicamente un objetivo(s) de NbZr puede ser de aproximadamente 0,5 a 6 sccm/kW, más preferiblemente de aproximadamente 1 a 4 sccm/kW, y lo más preferiblemente de aproximadamente 2 a 3 sccm/kW (donde kW es una unidad de potencia utilizada en la pulverización catódica). Se ha encontrado que estos flujos de oxígeno, solo para fines ilustrativos y sin limitación, a menos que se indique expresamente, dan lugar a valores de ΔE^* significativamente mejorados.

- 35 Por ejemplo, el uso de NbZrO_x en una capa o capas reflectantes de infrarrojos permite que el artículo o artículos revestidos resultantes consigan al menos uno de los siguientes: (a) resistencia mejorada a la corrosión en soluciones alcalinas como NaOH (en comparación con pilas de capas de vidrio/Si₃N₄/Nb/Si₃N₄ y vidrio/Si₃N₄/NbN_x/Si₃N₄); (b) buen rendimiento térmico comparable al de Nb y NbN_x; (c) buen rendimiento mecánico tal como resistencia al rayado; y/o (d) buena estabilidad del color tras el tratamiento térmico (por ejemplo, valores de ΔE^* más bajos que los artículos recubiertos con pilas de capas de vidrio/Si₃N₄/NiCr/Si₃N₄).

- 45 Debido a su selectividad espectral, el óxido de niobio y zirconio (NbZrO_x) proporciona un rendimiento térmico (por ejemplo, bloqueo IR) similar o mejor que el NiCr y el NbN_x, pero es sorprendentemente más duradero que el NiCr y el NbN_x. Además, sorprendentemente se ha encontrado que en ciertos casos ilustrativos el uso de NbZrO_x en/como una capa o capas reflectantes de IR permite que el recubrimiento de control solar tenga una mejora significativa de la estabilidad del color tras el TT (por ejemplo, un valor ΔE^* inferior con un tiempo de TT dado) que el recubrimiento convencional mencionado anteriormente donde se utiliza NiCr metálico como capa reflectante de IR.

- 50 Un artículo recubierto de acuerdo con una forma de realización ilustrativa de esta invención utiliza tal capa o capas reflectantes de IR de NbZrO_x intercalada entre al menos un par de capas dieléctricas de un material o materiales como nitruro de silicio o algún otro material o materiales dieléctricos adecuados. En ciertas formas de realización ilustrativas de esta invención, la capa de NbZrO_x no está en contacto con ninguna capa metálica reflectante de IR (por ejemplo, no está en contacto con ninguna capa de Ag o Au).

- 55 En ciertas formas de realización ilustrativas de esta invención, los artículos recubiertos tratados térmicamente (TT) que incluyen una capa o capas reflectantes de infrarrojos que incluyen NbZr y/o NbZrO_x tienen un valor de ΔE^* reflectante del lado del vidrio debido a un tratamiento térmico no superior a 4,0, más preferiblemente no superior a 3,0, más preferiblemente no superior a 2,5, aún más preferiblemente no superior a 2,0, aún más preferiblemente no superior a 1,5, y algunas veces incluso no superior a 1,0. A modo ilustrativas, el tratamiento térmico (TT) puede durar al menos unos 5 minutos a una temperatura o temperaturas de al menos aproximadamente 580 °C (por ejemplo, diez minutos a unos 625 °C).

- 65 En ciertas formas de realización ilustrativas de esta invención, la relación Zr:Nb (% atómico) en la capa o capas reflectantes de infrarrojos que incluyen NbZr y/o NbZrO_x puede ser de aproximadamente 0,001 a 1,0, más preferiblemente de aproximadamente 0,001 a 0,60, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,004 a

0,50, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,05 a 0,2 (por ejemplo, 0,11). Solo a modo ilustrativas, si se usara un objetivo de 90/10 Nb/Zr, la relación Zr:Nb sería de aproximadamente 0,11. En ciertas formas de realización ilustrativas, la capa reflectante de IR que comprende NbZr y/o NbZrO_x puede incluir de aproximadamente el 0,1 al 60 % de Zr, más preferiblemente de aproximadamente el 0,1 al 40 % de Zr, incluso más preferiblemente del 0,1 al 20 %, aún más preferiblemente del 0,1 al 15 %, más preferiblemente de aproximadamente el 0,4 al 15 % de Zr, y lo más preferiblemente del 3 al 12 % de Zr (% atómico). También se puede usar gas nitrúro para así nitrurar al menos parcialmente el NbZrO_x en ciertas formas de realización alternativas de esta invención.

Opcionalmente, también se puede proporcionar un recubrimiento protector de un material tal como óxido de zirconio en ciertas formas de realización ilustrativas.

En ciertas formas de realización ilustrativas de esta invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un sistema de capas soportado por un sustrato, el sistema de capas que comprende: una primera capa dieléctrica; una capa que comprende un óxido de niobio y zirconio (NbZrO_x) proporcionada sobre el sustrato sobre al menos la primera capa dieléctrica; y una segunda capa dieléctrica dispuesta sobre el sustrato sobre al menos la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio.

En otras formas de realización ilustrativas de esta invención, se proporciona un método para fabricar un artículo recubierto, el método que comprende: pulverizar catiónicamente un objetivo que comprende niobio y zirconio en una atmósfera que incluye oxígeno para formar una capa que comprende un óxido de niobio y zirconio soportado por un sustrato; y pulverizar catiónicamente una capa dieléctrica sobre al menos la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio.

En los dibujos

La Figura 1 es una vista parcial en sección transversal de una forma de realización de un artículo recubierto monolítico (tratado térmicamente o no tratado térmicamente) de acuerdo con una forma de realización ilustrativa de esta invención.

La Figura 2 es un gráfico XPS de un artículo recubierto (pre-TT) de acuerdo con un ejemplo de esta invención.

La Figura 3 es un gráfico XPS del artículo recubierto de la Figura 2, post-TT.

Descripción detallada de ciertas formas de realización ilustrativas de la invención

Ciertas realizaciones de esta invención proporcionan artículos recubiertos que pueden usarse en ventanas tales como ventanas monolíticas (por ejemplo, ventanas de vehículos, residenciales y/o arquitectónicas), unidades de ventanas VA y/u otras aplicaciones adecuadas. Ciertas formas de realización ilustrativas de esta invención proporcionan un sistema de capa que se caracteriza por al menos uno de: (a) buena resistencia a la corrosión por ácidos y soluciones alcalinas tales como NaOH; (b) buen rendimiento térmico, como el bloqueo de cantidades significativas de radiación IR y/o UV; (c) buen rendimiento mecánico tal como resistencia al rayado; y/o (d) buena estabilidad del color tras el tratamiento térmico (es decir, valores de ΔE^* bajos). Con respecto a la estabilidad del color tras el tratamiento térmico (TT), esto significa un valor bajo de ΔE^* ; donde Δ es indicativo de un cambio de a^* , b^* y L^* en vista del TT, como el templado térmico, la flexión por calor, o el reforzamiento térmico por calor, monolíticamente y/o en el contexto de entornos de doble panel, como unidades VA o laminados.

La Figura 1 es una vista lateral en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con una forma de realización ilustrativa de esta invención. El artículo recubierto incluye al menos sustrato 1 (por ejemplo, sustrato de vidrio transparente, verde, bronce, gris, azul o azul-verdoso de aproximadamente 1,0 a 12,0 mm de espesor), primera capa dieléctrica opcional 2 (por ejemplo, de o que incluye nitrúro de silicio (por ejemplo, Si₃N₄), óxido de estaño o algún otro dieléctrico adecuado como óxido y/o nitrúro de metal, capa 3 reflectante de infrarrojos (IR) de o que incluye niobio y zirconio (NbZr) y/o un óxido de niobio y zirconio (NbZrO_x) y segunda capa dieléctrica 4 (por ejemplo, de o que incluye nitrúro de silicio (por ejemplo, Si₃N₄), óxido de estaño, o algún otro dieléctrico adecuado, como un óxido y/o nitrúro de metal). En ciertas realizaciones alternativas, la capa dieléctrica inferior 2 se puede omitir de modo que la capa reflectante de IR 3 se encuentre en contacto con el sustrato de vidrio. Además, es posible nitrurar la capa reflectante de IR de NbZrO_x en cierta medida en algunas realizaciones alternativas de esta invención.

Opcionalmente, puede proporcionarse un recubrimiento protector de o que incluye un material tal como óxido de zirconio (no mostrado) sobre las capas 2-4 en ciertas formas de realización ilustrativas de esta invención. Ejemplos de recubrimientos protectores que comprenden nitrúro de silicio, óxido de zirconio y/u óxido de cromo que pueden usarse opcionalmente en ciertas formas de realización ilustrativas de esta invención se describen en la Solicitud de Patente de Estados Unidos N° de serie 10/406.003, presentada el 3 de abril de 2003.

En ciertas formas de realización ilustrativas de esta invención, el recubrimiento 5 puede no incluir opcionalmente ninguna capa metálica de bloqueo o reflectante de IR de Ag o Au. En tales realizaciones, la capa o capas

reflectantes de IR que incluyen NbZr y/o NbZrO_x pueden ser las únicas capas reflectantes de IR en el recubrimiento 5, aunque en ciertos casos pueden proporcionarse muchas de dichas capas. En ciertas formas de realización ilustrativas de esta invención, la capa 3 reflectante de IR de NbZr y/o NbZrO_x refleja al menos algo de radiación IR. En ciertas formas de realización ilustrativas, es posible que la capa 3 de NbZr y/o NbZrO_x incluya otros materiales tales como dopantes.

El recubrimiento global 5 incluye al menos capas 2-4. Se observa que los términos "óxido" y "nitruro", como se usan en este documento, incluyen varias estequiometrías. Por ejemplo, el término nitruro de silicio incluye Si₃N₄ estequiométrico, así como nitruro de silicio no estequiométrico. Por supuesto, el nitruro de silicio puede doparse con Al, Zr y/o cualquier otro metal adecuado. De manera similar, un sobre-recubrimiento de óxido de zirconio se puede dopar con Si u otros materiales. Las capas 2-4 pueden depositarse sobre el sustrato 1 mediante pulverización catódica con magnetrón, cualquier otro tipo de pulverización catódica, o mediante cualquier otra técnica adecuada en diferentes realizaciones de esta invención.

Sorprendentemente, se ha encontrado que el uso de Zr y Nb en la capa 3 reflectante de IR permite que el artículo revestido resultante obtenga una excelente durabilidad química y mecánica, y también un buen rendimiento térmico. Por ejemplo, el uso de NbZr y/o NbZrO_x en la capa o capas reflectantes de IR permite que el artículo o artículos revestidos resultantes logren: (a) resistencia a la corrosión mejorada para soluciones alcalinas como NaOH (en comparación con las pilas de capas de vidrio/Si₃N₄/Nb/Si₃N₄ y vidrio/Si₃N₄/NbN_x/Si₃N₄); (b) excelente rendimiento térmico comparable al de Nb y NbN_x; (c) buen rendimiento mecánico tal como resistencia al rayado; y/o (d) buena estabilidad del color tras el tratamiento térmico (por ejemplo, valores de ΔE^* más bajos que los artículos recubiertos con pilas de capas de vidrio/Si₃N₄/NiCr/Si₃N₄). Sorprendentemente, se ha encontrado que en ciertos casos ilustrativos, el uso de NbZr en lugar de Nb permite un menor valor de ΔE^* .

Además, en ciertas formas de realización ilustrativas de NbZrO_x, se ha encontrado inesperadamente que la oxidación (por ejemplo, la oxidación parcial) es particularmente beneficiosa con respecto a la reducción de los valores de ΔE^* . Por ejemplo, en ciertas formas de realización ilustrativas, los flujos de gas oxígeno (O₂) durante la pulverización catódica de un objetivo(s) de NbZr puede ser de aproximadamente 0,5 a 6 sccm/kW, más preferiblemente de aproximadamente 1 a 4 sccm/kW, y lo más preferiblemente de aproximadamente 2 a 3 sccm/kW (donde kW es una unidad de potencia utilizada en la pulverización catódica). Se ha encontrado que estos flujos de oxígeno dan lugar a valores de ΔE^* significativamente mejorados. Como se mostrará a continuación, los valores de ΔE^* se pueden reducir aún más debido a que se oxida la capa que incluye NbZr para formar una capa que comprende NbZrO_x, en comparación con las capas no oxidadas de NbZr y NbZrN_x.

En ciertas formas de realización ilustrativas, la relación Zr:Nb (% atómico) de la capa 3 puede ser de aproximadamente 0,001 a 1,0, más preferiblemente de aproximadamente 0,001 a 0,60, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,004 a 0,50, y aún más preferiblemente de 0,05 a 0,2 (por ejemplo, 0,11). En ciertas formas de realización ilustrativas, con respecto al contenido de metal, la capa reflectante de IR puede incluir de aproximadamente el 0,1 al 60 % de Zr, más preferiblemente de aproximadamente el 0,1 al 40 % de Zr, incluso más preferiblemente del 0,1 al 20 %, aún más preferiblemente del 0,1 al 15 %, más preferiblemente de aproximadamente el 0,4 al 15 % de Zr, y lo más preferiblemente del 3 al 12 % de Zr (% atómico). Se ha observado una mejora sorprendente de la durabilidad incluso para contenidos muy bajos de Zr que se determinó que eran inferiores al 0,44 % atómico (relación Zr/Nb de 0,00438), mientras que al mismo tiempo el rendimiento térmico es comparable al uso de Nb.

En realizaciones en las que la capa 3 reflectante de IR es o incluye NbZrO_x (es decir, un óxido de NbZr), la relación atómica en la capa de oxígeno a la combinación total de Nb y Zr puede representarse, en ciertas formas de realización ilustrativas, mediante (Nb + Zr)_xO_y, donde la relación y/x (es decir, la relación de oxígeno a Nb + Zr) es de 0,00001 a 1,0, aún más preferiblemente de 0,03 a 0,20, y aún más preferiblemente de 0,05 a 0,15. Esta relación es aplicable antes y/o después del tratamiento térmico. Por lo tanto, se puede ver que en ciertas formas de realización ilustrativas de esta invención, la capa que incluye NbZr está parcialmente oxidada, aunque dicha oxidación es ciertamente material porque da como resultado ventajas significativas sobre las versiones no oxidadas.

Mientras la Figura 1 ilustra el recubrimiento 5 de una manera en la que la capa 3 de NbZr y/o NbZrO_x está en contacto directo con las capas dieléctricas 2 y 4, y en donde la capa 3 es la única capa reflectante de IR en el recubrimiento, la presente invención no está tan limitada. Se puede proporcionar otra capa o capas entre las capas 2 y 3 (y/o entre las capas 3 y 4) en algunas otras realizaciones de esta invención. Además, puede proporcionarse otra capa o capas (no mostrada) entre el sustrato 1 y la capa 2 en ciertas realizaciones de esta invención; y/o puede proporcionarse otra capa o capas (no mostrada) sobre el sustrato 1 por encima de la capa 4 en ciertas realizaciones de esta invención. Por lo tanto, mientras que el recubrimiento 5 o sus capas están "sobre" o "soportados por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), se pueden proporcionar otra capa o capas entre ellas. Así, por ejemplo, el sistema de capas 5 y sus capas que se muestran en la Figura 1 se consideran "sobre" el sustrato 1 incluso cuando se proporcionan otras capas (no mostradas) entre ellas (es decir, los términos "sobre" y "soportados por" como se usan en este documento no se limitan al contacto directo). Además, se pueden proporcionar más de una capa reflectante de IR de NbZr y/o NbZrO_x en realizaciones alternativas de esta invención.

En ciertas formas de realización ilustrativas de esta invención, la capa antirreflectante dieléctrica 2 puede tener un índice de refracción "n" de 1,7 a 2,7, más preferiblemente de 1,9 a 2,5 en ciertas realizaciones, mientras que la capa 4 puede tener un índice de refracción "n" de aproximadamente 1,4 a 2,5, más preferiblemente de 1,9 a 2,3. Mientras tanto, la capa 3 cuando comprende un óxido de NbZr puede tener un índice "n" de aproximadamente 2,0 a 3,2, más preferiblemente de 2,2 a 3,0, y lo más preferiblemente de 2,4 a 2,9; y puede tener un coeficiente de extinción "k" de 2,5 a 4,5, más preferiblemente de 3,0 a 4,0, y lo más preferiblemente de 3,3 a 3,8. En realizaciones de esta invención donde las capas 2 y/o 4 comprenden nitruro de silicio (por ejemplo, Si₃N₄), los objetivos de pulverización catódica que incluyen el Si empleado para formar estas capas pueden o pueden no mezclarse con hasta el 1-40 % en peso de aluminio, zirconio y/o acero inoxidable (por ejemplo, SS#316), con aproximadamente esta cantidad que aparece en las capas formadas de este modo. Incluso con esta cantidad de aluminio y/o acero inoxidable, dichas capas 2 y 4 todavía se consideran capas dieléctricas en este documento.

Mientras la Figura 1 ilustra un artículo recubierto de acuerdo con una forma de realización de esta invención en forma monolítica, artículos recubiertos de acuerdo con otras realizaciones de esta invención pueden comprender unidades de ventana de VA (vidrio aislante). En realizaciones de VA, el recubrimiento 5 de la Figura 1 puede proporcionarse en la pared interna del sustrato externo de la unidad de VA, y/o en la pared interna del sustrato interno, o en cualquier otra ubicación adecuada en otras realizaciones de esta invención.

Volviendo a la Figura 1, se pueden usar varios espesores consistentes con esta invención. De acuerdo con ciertas formas de realización ilustrativas no limitantes de esta invención, los espesores y materiales ilustrativos para las respectivas capas 2-4 en el sustrato de vidrio 1 son los siguientes:

Tabla 1 (Ejemplo de espesor no limitante)

Capa	Ejemplo de rango (Å)	Preferido (Å)	Mejor (Å)
Nitruro de silicio (capa 2):	0-1500 Å	20-1300 Å	50-1200 Å
NbZr o NbZrO _x (capa 3):	30-700 Å	100-500 Å	120-350 Å
Nitruro de silicio (capa 4):	10-900 Å	100-800 Å	150-500 Å

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, la estabilidad del color con el TT puede dar como resultado una compatibilidad sustancial entre las versiones del sistema de recubrimiento o capa tratadas térmicamente y no tratadas térmicamente. En otras palabras, en aplicaciones monolíticas y/o de VA, en ciertas realizaciones de esta invención, dos sustratos de vidrio que tienen el mismo sistema de recubrimiento (uno de TT después de la deposición y el otro sin TT) a simple vista parecen sustancialmente iguales.

El valor de ΔE^* es importante para determinar si existe o no compatibilidad, o una coincidencia sustancial de colores tras el TT, en el contexto de ciertas realizaciones de esta invención (es decir, el término ΔE^* es importante para determinar la estabilidad del color tras el TT). El color en el presente documento se describe con referencia a los valores convencionales a^* , b^* . Por ejemplo, el término Δa^* es indicativo de cuánto cambia el valor de color a^* debido al TT. El término ΔE^* (y ΔE) se entiende bien en la técnica. La definición del término ΔE^* se puede encontrar, por ejemplo, en el documento WO 02/090281 y/o la Patente de EE.UU. n.º 6.475.626. En particular, ΔE^* corresponde a la Escala CIE LAB L^* , a^* , b^* , y está representado por:

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

donde:

$$\Delta L^* = L^*_1 - L^*_0 \quad (2)$$

$$\Delta a^* = a^*_1 - a^*_0 \quad (3)$$

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_0 \quad (4)$$

donde el subíndice "0" representa el recubrimiento (o artículo recubierto) antes del tratamiento térmico y el subíndice "1" representa el recubrimiento (o artículo recubierto) después del tratamiento térmico; y los números empleados (por ejemplo, a^* , b^* , L^*) son los calculados por la técnica de coordenadas L^* , a^* , b^* mencionada anteriormente (CIE LAB 1976). De manera similar, ΔE se puede calcular utilizando la ecuación (1) reemplazando a^* , b^* , L^* con los valores de Hunter Lab a_h , b_h , L_h . También dentro del alcance de esta invención y de la cuantificación de ΔE^* están los números equivalentes si se convierten a los calculados por cualquier otra técnica que emplee el mismo concepto de ΔE^* como se ha definido anteriormente.

Antes del tratamiento térmico (TT), como el templado térmico, en ciertos ejemplos de realización de esta invención, los artículos recubiertos tienen las características de color que se indican a continuación en la Tabla 2 (unidad monolítica y/o VA). Se observa que el subíndice "G" significa color reflectante del lado de vidrio, el subíndice "T"

significa color transmisivo, y el subíndice "F" significa color del lado de la película. Como se conoce en la técnica, el lado de vidrio (G) significa un color reflectante cuando se ve desde el lado de vidrio (en oposición al lado de capa/película) del artículo recubierto. El lado de la película (F) significa color reflectante cuando se ve desde el lado del artículo recubierto en el que se proporciona el recubrimiento 5. La Tabla 3 expuesta a continuación ilustra ciertas características de los artículos recubiertos de acuerdo con ciertas formas de realización ilustrativas de esta invención después del TT, como el templado térmico (unidades monolíticas y/o VA). Las características a continuación en la Tabla 2 (sin TT) también son aplicables a los artículos recubiertos por TT en este documento, excepto por las adiciones que se establecen en la Tabla 3.

Tabla 2: Características ópticas/de color (sin TT)

	General	Preferido	Más preferido
T_{vis} (TY):	6-80 %	8-50 %	10-30 %
L^*_T	29-92	34-76	37-62
a^*_T	-16 a +10	-6 a +5	-3 a +3
b^*_T	-20 a +20	-15 a +10	-10 a +10
R_{GY} (lado del vidrio):	6-50 %	10-40 %	10-35 %
L^*_G	29-76	37-70	37-65
a^*_G	-20 a +10	-12 a +6	-5 a +3
b^*_G	-30 a +20	-25 a +10	-20 a +10
R_{FY} (lado de la película):	6-50 %	6-40 %	6-35 %
L^*_F	29-76	29-70	29-68
a^*_F	-20 a +20	-10 a +10	-5 a +5
b^*_F	-40 a +40	-30 a +30	-20 a +30
E_h (emisividad):	$\leq 0,5$	$\leq 0,4$	$\leq 0,38$
R_s (Ω/sq):	<250	<100	<60

Tabla 3: Características de color/ópticas (después de TT; además de la Tabla 2)

	General	Preferido	Más preferido
ΔE^*_G	$\leq 4,0$	$\leq 2,5$	$\leq 1,5$
ΔE^*_T	$\leq 5,0$	$\leq 3,0$	$\leq 2,5$
Δa^*_G	$\leq 2,5$	$\leq 1,0$	$\leq 0,8$
Δb^*_G	$\leq 4,0$	$\leq 2,0$	$\leq 0,6$
ΔL^*_G	$\leq 4,0$	$\leq 2,5$	$\leq 1,5$

Como se explica en este documento, es ventajoso oxidar la capa reflectante de IR que incluye NbZr para formar una capa que comprende $NbZrO_x$, ya que inesperadamente permite que se logre un valor de ΔE^* incluso menor. En ciertas realizaciones de $NbZrO_x$, el artículo recubierto puede tener un valor de ΔE^* reflectante del lado del vidrio debido a un tratamiento térmico no superior a 4,0, más preferiblemente no superior a 3,0, más preferiblemente no superior a 2,5, aún más preferiblemente no superior a 2,0, aún más preferiblemente no superior a 1,5, y algunas veces incluso no superior a 1,0.

A continuación, de modo ilustrativo únicamente, se exponen una pluralidad de ejemplos que representan diferentes formas de realización ilustrativas de esta invención.

Ejemplos

Los Ejemplos 1-2 y 4 son ejemplos de referencia no oxidados (es decir, capas reflectantes de IR de NbZr), mientras que los Ejemplos 3 y 5-7 son ejemplos de esta invención en los que la capa reflectante de IR se oxida a fin de incluir $NbZrO_x$.

Ejemplos 1-2

Los Ejemplos 1-2 eran artículos recubiertos monolíticos (cada uno recocido y tratado por calor, aunque no todas las realizaciones en este documento tienen que ser TT), con la pila de capas como se muestra en la Figura 1. Las capas 2 y 4 de Si_3N_4 en cada ejemplo se depositaron pulverizando un objetivo de silicón (dopado con aproximadamente el 10 % de Al) en una atmósfera que incluye nitrógeno y gases de argón. La capa 3 reflectante de IR de NbZr en cada ejemplo se depositó pulverizando un objetivo de aproximadamente el 90 % de Nb y aproximadamente el 10 % de Zr en una atmósfera que incluía gas argón. Para el Ejemplo 1, se utilizaron los siguientes parámetros del proceso de pulverización catódica para depositar el recubrimiento. La velocidad de la línea es en pulgadas por minuto (IPM) y los flujos de gas (Ar, O y N) se expresaron en unidades de sccm:

Tabla 4: Parámetros del proceso de recubrimiento del Ejemplo 1

Capa	Potencia	Tensión	Velocidad de línea	n.º de pases	Flujo de Ar	Flujo de N	Flujo de O
Capa 2 de SiN :	2,5 kW	485 V	37,4	6	40	55	0
Capa 3 de NbZr:	1,0 kW	368 V	32	1	30	0	0
Capa 4 de SiN :	2,5 kW	486 V	47	2	40	55	0

Para el Ejemplo 2, se utilizaron los siguientes parámetros del proceso de pulverización catódica para depositar el recubrimiento. Nuevamente, la velocidad de la línea es en pulgadas por minuto (IPM) y los flujos de gas se expresaron en unidades de sccm:

Tabla 5: Parámetros del proceso de recubrimiento del Ejemplo 2

Capa	Potencia	Tensión	Velocidad de línea	n.º de pases	Flujo de Ar	Flujo de N	Flujo de O
Capa 2 de SiN:	2,5 kW	485 V	42,8	2	40	55	0
Capa 3 de NbZr:	1,0 kW	369 V	31	1	30	0	0
Capa 4 de SiN:	2,5 kW	484 V	32,9	2	40	55	0

Se observa que cada uno de estos Ejemplos podría haberse transformado fácilmente en una forma de realización de NbZrN_x simplemente poniendo una cantidad apropiada de flujo de gas nitrógeno durante la deposición por pulverización catódica de la capa 3 reflectante de infrarrojos. Además, es posible que la capa 3 de NbZr se pueda nitrurar como resultado de la difusión de nitrógeno durante el tratamiento térmico, incluso si no se añade intencionadamente nitrógeno durante la pulverización catódica. El NbZr depositado sobre nitruro de silicio y/o NbZr sobre-recubierto con nitruro de silicio puede tener algo de nitrógeno debido a la difusión incluso antes del tratamiento térmico.

Después de la pulverización catódica, los Ejemplos 1-2 tenían las siguientes características (recocido y sin TT, monolítico) (III. C. observador de 2 grados):

Tabla 6: Características (sin TT)

Parámetro	Ej. 1	Ej. 2
T _{vis} (TY) (transmisión):	19,4 %	20,9 %
a* _T	-1,5	-1,4
b* _T	3,9	-4,9
L* _T	51,2	52,9
R _G Y (% de refl. del lado del vidrio):	19,0 %	30,8 %
a* _G :	-0,7	-2,9
b* _G :	-19,2	-0,9
L* _G :	50,7	62,3
R _F Y (% de refl. del lado de la película):	38,1 %	22,3 %
a* _F :	0,2	0,4
b* _F :	14,5	23,4
L* _F :	68,1	54,4
T _{sol} (TS):	15 %	15 %
Coefficiente de sombreado (SC):	0,366	0,335
SHGC:	0,315	0,288
T _{uv} (transmisión UV):	11 %	16,5 %
Emisividad (hemisférica):	0,36	0,34
R _e (resistencia de la lámina; ohms/sq.):	49,7	45,1

Cada uno de los Ejemplos 1-2 tenía una pila de capas como sigue, expuesta en la Tabla 7. Los espesores y las estequiometrías que se enumeran a continuación en la Tabla 7 para los Ejemplos 1-2 son aproximaciones y no son exactas. Los sustratos de vidrio eran transparentes y de aproximadamente 6 mm de espesor en cada Ejemplo.

Tabla 7: Recubrimientos en los Ejemplos

Ejemplo 1: Vidrio/Si₃N₄ (850 Å)/NbZr (190 Å)/Si₃N₄ (210 Å)

Ejemplo 2: Vidrio/Si₃N₄ (190 Å)/NbZr (200 Å)/Si₃N₄ (300 Å)

Ambos ejemplos se evaluaron y probaron posteriormente para determinar su durabilidad, mostrando un excelente rendimiento en pruebas mecánicas y químicas convencionales con recubrimiento y después de TT. Por ejemplo, la prueba de rayado de Teledyne con una carga de 500 g no produjo rasguños notables en ninguna de las muestras. También se pasó una prueba de abrasión de Taber después de 500 revoluciones. También se pasó una prueba de ebullición con NaOH durante una hora, aunque se observaron algunos cambios en el color. Cuando se proporcionó un recubrimiento de óxido de zirconio, se pasó la prueba de ebullición de NaOH de una manera mejorada.

Después de haber sido recubiertos por pulverización catódica, los Ejemplos 1-2 (como en las Tablas 4-7 anteriores sin recubrimiento de ZrO) se trataron térmicamente durante 10 minutos a aproximadamente 625 °C. La Tabla 8 a continuación establece ciertas características de estabilidad del color de los Ejemplos 1-2 tras/después de dicho tratamiento térmico (TT).

Tabla 8: Estabilidad del color reflectante del lado del vidrio después de TT

Parámetro	Ejemplo 1	Ejemplo 2
ΔE^*_G :	1,7	2,5

Como puede verse en la Tabla 8, los Ejemplos 1 y 2 se caracterizaron por valores de ΔE^* reflectantes del lado del vidrio satisfactorios (cuanto más bajos, mejor). Estos valores bajos ilustran lo poco que cambian las características ópticas reflectantes del lado del vidrio del recubrimiento tras el TT. Esto es indicativo de una buena estabilidad del color tras el tratamiento térmico. Además, en otros ejemplos de NbZr similares a los Ejemplos 1-2, pero con un mayor contenido de Zr de aproximadamente el 10 % en la capa 3, se ha encontrado que el ΔE^* reflectante del lado del vidrio es de aproximadamente 1,9 a 2,0.

Para fines de comparación, considere la siguiente pila de capas: vidrio/Si₃N₄/NiCr/Si₃N₄, que tiene un valor de ΔE^* reflectante del lado del vidrio superior a 5,0 después del tratamiento térmico (TT) a 625 °C durante diez minutos. Los ejemplos 1-2 anteriores ilustran claramente la ventaja comparativa de usar niobio y zirconio, a diferencia de NiCr, para la capa reflectante de infrarrojos (se puede lograr un valor de ΔE^* reflectante del lado del vidrio mucho más bajo).

Ejemplos 3-7

Los Ejemplos 3-7 ilustran el hallazgo inesperado de que la oxidación de la capa 3 reflectante de IR de NbZr reduce aún más el valor o valores de ΔE^* según ciertas realizaciones de esta invención. Aunque los recubrimientos de los Ejemplos 1-2 con capas 3 de NbZr tienen una buena estabilidad de color tras el TT, un valor de ΔE^* aún más bajo representaría una ventaja comercial significativa. El ojo humano puede notar pequeñas diferencias en la apariencia entre dos muestras que tienen un valor de ΔE^* de 2,0 (la primera muestra sin TT y la segunda muestra que ha sido sometida a TT). Sin embargo, el ojo humano normalmente no puede notar ligeras diferencias en el aspecto entre dos muestras que tienen un valor de ΔE^* inferior a aproximadamente 1,5. Por esta razón, representaría una ventaja significativa en la técnica ser capaz de lograr un valor de ΔE^* de 1,5 o menos ya que el ojo humano es capaz de notar pequeñas diferencias en el aspecto entre dos muestras que tienen por encima de este valor. Podría ser posible lograr valores tan bajos de ΔE^* utilizando una capa reflectante de IR de NbN o NbZrN; sin embargo, los nitruros a veces tienen un rendimiento térmico y/u óptico visiblemente peor que los materiales metálicos.

Sorprendentemente, como se mostrará en los Ejemplos 3-7, se ha encontrado que las capas de NbZr parcialmente oxidantes (depositadas reactivamente con bajos flujos de gas de oxígeno, siendo argón el gas principal) permiten que se alcancen valores de ΔE^* significativamente bajos sin ningún impacto negativo significativo en la selectividad espectral (por ejemplo, rendimiento térmico). También se ha encontrado que permite que se mantenga estable con un mayor contenido de Zr a flujos de oxígeno más bajos, y que las aleaciones con un mayor contenido de oxígeno generalmente sean más estables en la transmisión, dependiendo del diseño de la película. Se ha encontrado que aproximadamente el 10 % de Zr funciona muy bien en ciertas formas de realización ilustrativas de esta invención. Además, se ha encontrado que los mejores resultados se pueden lograr utilizando flujos de gas oxígeno (O₂) al pulverizar catódicamente uno o varios objetivos NbZr de aproximadamente 0,5 a 6 sccm/kW, más preferiblemente de aproximadamente 1 a 4 sccm/kW, y lo más preferiblemente de aproximadamente 2 a 3 sccm/kW (donde kW es una unidad de potencia utilizada en la pulverización catódica); véanse los ejemplos a continuación.

Los ejemplos eran artículos recubiertos monolíticos (cada uno finalmente recocido y tratado térmicamente, aunque no todas las realizaciones en este documento tienen que ser TT), con la pila de capas como se muestra en la Figura 1. Las capas 2 y 4 de Si₃N₄ en todos los Ejemplos 3-7 a continuación fueron depositadas por pulverización catódica de un blanco de silicio (dopado con aproximadamente el 10 % de Al) en una atmósfera que incluye gases de nitrógeno y argón. La capa 3 reflectante de IR de NbZrO_x en los Ejemplos 3-6 se depositó por pulverización catódica de un objetivo de aproximadamente el 90 % de Nb y aproximadamente el 10 % de Zr, mientras que la capa 3 reflectante de IR de NbZrO_x en el Ejemplo 7 se depositó por pulverización catódica de un objetivo de aproximadamente el 85 % de Nb y de aproximadamente el 15 % de Zr. Para el Ejemplo 3, se utilizaron los siguientes parámetros del proceso de pulverización catódica para depositar el recubrimiento. La velocidad de la línea es en pulgadas por minuto (IPM), y los flujos de gas (Ar, O y N) estaban en unidades de sccm:

Tabla 9: Parámetros del proceso de recubrimiento del Ejemplo 3

Capa	Potencia	Tensión	Velocidad de línea	n.º de pases	Flujo de Ar	Flujo de N	Flujo de O
Capa 2 de SiN:	1,0 kW	434 V	46,3	5	40	40	0
Capa 3 de NbZr:	1,0 kW	374 V	58	2	30	0	3
Capa 4 de SiN:	1,0 kW	437 V	46,2	7	40	55	0

Por lo tanto, se puede ver que la capa 3 reflectante de IR en el Ejemplo 3 estaba oxidada. Después de la pulverización catódica, el Ejemplo 3 tenía las siguientes características (recocido y sin TT, monolítico) (III. C, observador de 2 grados):

Tabla 10: Características del Ejemplo 3 (sin TT)

Parámetro	Ej. 3
T_{vis} (TY) (transmisión):	19,5 %
a^*_T	-1,1
b^*_T	-4,3
L^*_T	52,9
R_{GY} (% de refl. del lado del vidrio):	30,4 %
a^*_G :	-2,7
b^*_G :	-0,9
L^*_G :	62
R_{FY} (% de refl. del lado de la película):	26,5 %
a^*_F :	-0,4
b^*_F :	18,2
L^*_F :	58,5
Emisividad (hemisférica):	0,34
R_s (resistencia de la lámina; ohms/sq.):	48,1

El Ejemplo 3 tenía una pila de capas como se indica a continuación, expuesta en la Tabla 7. Los espesores y las estequiometrías se enumeran a continuación en la Tabla 11. El sustrato de vidrio era transparente y de aproximadamente 6 mm de espesor.

Tabla 11: Recubrimiento en el Ejemplo 3
Ejemplo 3: Vidrio/Si₃N₄ (230 Å)/NbZrO (175 Å)/Si₃N₄ (320 Å)

A continuación se evaluó el Ejemplo 3 y se probó su durabilidad, mostrando un excelente rendimiento en pruebas mecánicas y químicas convencionales con recubrimiento y después de TT. Por ejemplo, la prueba de rayado de Teledyne con una carga de 500 g no produjo rasguños notables en ninguna de las muestras. También se pasó una prueba de abrasión de Taber después de 500 revoluciones. También se pasó una prueba de ebullición con NaOH durante una hora, aunque se observaron algunos cambios en el color.

Después de haber sido recubierto por pulverización catódica, el Ejemplo 3 se trató térmicamente durante aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 625 °C. La Tabla 12 a continuación presenta ciertas características de la estabilidad del color de los Ejemplos 3-7. La Tabla 12 incluye la cantidad de oxígeno utilizado para pulverizar catódicamente la capa 3 reflectante de IR en cada uno de los Ejemplos 3-7, y también incluye los valores de ΔE^* reflectantes del lado del vidrio debidos al TT (las capas 3 reflectantes de IR para cada uno de los Ejemplos 3-7 se depositaron utilizando un flujo de gas Ar de 30 sccm y 1 kW de potencia).

Tabla 12: Estabilidad del color reflectante del lado del vidrio tras el TT

	Flujo de oxígeno (sccm)	ΔE^*_G
Ej. 3	3	0,9
Ej. 4	0	2,6
Ej. 5	2	1,2
Ej. 6	4	2,6
Ej. 7	3	0,8

Como puede verse en la Tabla 8, los Ejemplos 1 y 2 se caracterizaron por valores de ΔE^* reflectantes del lado del vidrio satisfactorios (cuanto más bajos, mejor). Estos valores bajos ilustran lo poco que cambian las características ópticas reflectantes del lado del vidrio del recubrimiento tras el TT. Esto es indicativo de una buena estabilidad del color tras el tratamiento térmico. Además, se ha encontrado en otros ejemplos de NbZr similares a los Ejemplos 1-2, pero con un mayor contenido de Zr de aproximadamente el 10 % en la capa 3, que el ΔE^* reflectante del lado del vidrio es de aproximadamente 1,9 a 2,0.

Por otra parte, la Tabla 12 ilustra que se pueden conseguir valores incluso inferiores de ΔE^* (lado del vidrio) mediante la oxidación de la capa 3 reflectante de IR que incluye NbZr con el fin de formar una capa que comprende NbZrO_x. Esto se demuestra por el hecho de que los ejemplos de NbZrO_x (Ejemplos 3 y 5-7) se caracterizaron por valores de ΔE^* (lado del vidrio) iguales o inferiores a los del Ejemplo 4 no oxidado, como se muestra en la Tabla 12. Además, la Tabla 12 ilustra que un flujo de gas oxígeno en el rango de aproximadamente 2 a 3 sccm/kW permitió inesperadamente que se lograsen los mejores valores de ΔE^* (lado del vidrio) (es decir, los más bajos).

Ejemplos 8-18

Los ejemplos 8-18 también ilustran el hallazgo inesperado de que la oxidación de la capa 3 reflectante de IR de NbZr reduce aún más el valor o valores de ΔE^* de acuerdo con ciertas realizaciones de esta invención. La pila de capas para cada uno de los ejemplos 8-18 era vidrio/Si₃N₄/NbZrO/Si₃N₄. En los Ejemplos 8-10, 14-16 y 18, el recubrimiento de nitruro de silicio tenía un espesor de aproximadamente 280 a 330 angstroms; y en los Ejemplos 11-13 y 17, el recubrimiento de nitruro de silicio (dopado con Al en todos los casos en estos ejemplos) tenía un espesor de

aproximadamente 800 angstroms y el recubrimiento de nitruro de silicio tenía un espesor de aproximadamente 200 a 300 angstroms. Los únicos cambios adicionales entre estos ejemplos fueron las variaciones en el flujo de oxígeno utilizado durante la pulverización catódica (flujo de gas de O_2 en unidades de sccm) de la capa 3 de NbZrO, y la variación en el contenido de Zr del objetivo de la aleación de ZrNb, y los resultados relacionados con la misma, tal como se indica en la tabla a continuación. Se utilizaron sustratos de vidrio transparente, y los datos de ΔE^* a continuación eran para artículos monolíticos tratados térmicamente. Como se muestra en la siguiente tabla, sorprendente e inesperadamente se ha encontrado que una proporción de átomos de oxígeno a metal (por ejemplo, Zr y Nb) en la capa 3 de NbZrO (es decir, $O/(Zr + Nb)$) de 0,05 a 0,15 es particularmente beneficiosa. Los Ejemplos 8-13 utilizaron objetivos de pulverización catódica para la capa 3 con un contenido de Zr del 5 %, mientras que los Ejemplos 14-17 utilizaron objetivos de pulverización catódica con un contenido de Zr del 10 %, y el Ejemplo 18 utilizó un objetivo con un contenido de Zr del 15 %.

Tabla 13 - Ejemplos 8-18

Ej.	Flujo de O_2	ΔE^*_q	Relación atómica: $O/(Nb + Zr)$
8	1 sccm	2,4	0,05 a 0,1
9	2 sccm	2,05	0,07 a 0,12
10	3 sccm	1,7	0,09 a 0,15
11	1 sccm	n/a	0,05 a 0,1
12	2 sccm	1,2	0,07 a 0,12
13	3 sccm	1,2	0,09 a 0,15
14	1 sccm	1,25	0,05 a 0,1
15	2 sccm	1,2	0,07 a 0,12
16	3 sccm	0,8	0,09 a 0,15
17	2 sccm	1,1	0,07 a 0,12
18	3 sccm	0,75	0,09 a 0,15

Las Figs. 2-3 son gráficos XPS de un artículo recubierto similar al Ejemplo 16, donde el flujo de gas oxígeno durante la deposición de la capa 3 de NbZrO fue de 3 sccm. La Figura 2 es antes del tratamiento térmico, mientras que la Fig. 3 es después del tratamiento térmico durante unos diez minutos a aproximadamente 625 °C. El pico en el contenido de Nb en el área central de cada uno de los gráficos de las Fig. 2 y Fig. 3 ilustran la posición de la capa 3 de NbZrO, mientras que el par de picos de nitrógeno en cada lado de la misma indica las capas 2 y 4 de nitruro de silicio. El mayor contenido de oxígeno en los lados derechos de las Figs. 2 y 3 es indicativo del sustrato de vidrio (es decir, la superficie exterior del artículo recubierto está a la izquierda de estas figuras, mientras que el sustrato de vidrio está a la derecha de estas figuras). Se puede ver de las Figs. 2-3 que la capa 3 de NbZrO incluye mucho más Nb que Zr, y también que la capa 3 está ligeramente nitrurada.

Todavía en referencia a las Figs. 2-3, se puede ver que para este ejemplo, la relación de oxígeno a metales en la capa 3 (es decir, $(Nb + Zr)_xO_y$, donde la relación y/x es de oxígeno a Nb + Zr) es de 0,09 a 0,15 en al menos una parte de la capa 3. Además, puede verse que la capa 3 de NbZrO se clasifica en oxidación. En particular, el contenido de oxígeno en la capa 3 de NbZrO es mayor cerca de la interfaz con, por ejemplo, la capa 4 de nitruro de silicio suprayacente en comparación con algunas otras porciones de la capa 3. Se ha encontrado que este gradiente de oxígeno es particularmente beneficioso en la interfaz con la capa 4 superior de nitruro de silicio ya que el mayor contenido de oxígeno en esta ubicación tiende a reducir la cantidad de nitrógeno que se difunde en la capa 3, antes y/o después del TT. Por lo tanto, se ha encontrado inesperadamente que este gradiente de oxígeno (es decir, un mayor contenido de oxígeno en la capa 3 próxima a la interfaz con la capa superior de nitruro de silicio) mejora la estabilidad del color del artículo recubierto, por ejemplo, tras el tratamiento térmico.

En referencia a las Figs. 2-3, el nitrógeno tiende a difundirse hacia la capa 3 de NbZrO durante la pulverización catódica de la misma y/o posteriormente, para crear una capa de gradiente 3 donde el contenido de nitrógeno disminuye hacia el centro de la capa 3. Se ha encontrado que la capa 3 puede tolerar el nitrógeno más fácilmente con un menor contenido de Zr.

Ciertos términos se utilizan prevalentemente en la técnica de recubrimiento de vidrio, particularmente cuando se definen las propiedades y las características de gestión solar del vidrio revestido. Dichos términos se usan en el presente documento de acuerdo con su significado bien conocido. Por ejemplo, como se usa en este documento: La intensidad de la luz de la longitud de onda visible reflejada, es decir, la "reflectancia" se define por su porcentaje y se presenta como $R_\lambda Y$ (es decir, el valor de Y citado a continuación en la norma ASTM E-308-85), en donde "X" es "G" para el lado del vidrio o "F" para el lado de la película. "Lado de vidrio" (por ejemplo, "G") significa, según se observa desde el lado del sustrato de vidrio opuesto al que reside el recubrimiento, mientras que "lado de película" (es decir, "F") significa, según se observa desde el lado del sustrato de vidrio sobre el que reside el recubrimiento.

Las características del color se miden y se informan en el presente documento utilizando las coordenadas y la escala CIE LAB a^* , b^* (es decir, el diagrama CIE $a^* b^*$, III. CIE-C, observador de 2 grados). Otras coordenadas similares se pueden usar de manera equivalente, como el subíndice "h" para indicar el uso convencional de Hunter Lab Scale, o III. CIE-C, observador de 10°, o las coordenadas CIE LUV u^*v^* . Estas escalas se definen en este documento de acuerdo con la norma ASTM D-2244-93 "Método de prueba patrón para el cálculo de las diferencias

de color a partir de las coordenadas de color medidas instrumentalmente" 9/15/93 según la norma ASTM E-308-85, Libro anual de normas de ASTM, vol. 06.01 "Método patrón para calcular los colores de los objetos por 10 utilizando el sistema CIE " y/o como se informa en IES LIGHTING HANDBOOK 1981 Reference Volume.

- 5 Los términos "emisión" y "transmitancia" se entienden bien en la técnica y se usan en el presente documento de acuerdo con su significado bien conocido. Así, por ejemplo, los términos transmitancia de luz visible (TY), transmitancia de radiación infrarroja y transmitancia de radiación ultravioleta (T_{uv}) son conocidos en la técnica. La transmitancia total de la energía solar (TS) se suele caracterizar como un promedio ponderado de estos valores de 300 a 2500 nm (UV, visible e IR cercano). Con respecto a estas transmitancias, la transmitancia visible (TY), como
- 10 se describe en este documento, se caracteriza por el patrón CIE Illuminant C, observador de 2 grados, técnica de 380 a 720 nm; el infrarrojo cercano es de 720 a 2500 nm; ultravioleta es de 300 a 380 nm; y el solar total es de 300 a 2500 nm. Para los propósitos de emisión, sin embargo, se emplea un rango infrarrojo particular (es decir, de 2500 a 40.000 nm).
- 15 La transmitancia visible se puede medir utilizando técnicas convencionales conocidas. Por ejemplo, al usar un espectrofotómetro, como el Perkin Elmer Lambda 900 o el Hitachi U4001, se obtiene una curva de transmisión espectral. La transmisión visible se calcula entonces utilizando la metodología ASTM 308/2244-93 mencionada anteriormente. Se puede emplear un menor número de puntos de longitud de onda de lo prescrito, si se desea. Otra técnica para medir la transmitancia visible es emplear un espectrómetro como un espectrofotómetro Spectrogard
- 20 disponible en el mercado fabricado por Pacific Scientific Corporation. Este dispositivo mide e informa directamente la transmitancia visible. Como se informa y se mide en el presente documento, la transmitancia visible (es decir, el valor de Y en el sistema triestímulo de CIE, ASTM E-308-85) utiliza el III. C., observador de 2 grados.
- Otro término empleado en este documento es "resistencia de la lámina". Resistencia de la lámina (R_s) es un término
- 25 bien conocido en la técnica y se usa en el presente documento de acuerdo con su significado bien conocido. En el presente documento se presenta en ohmios por unidades cuadradas. En términos generales, este término se refiere a la resistencia en ohmios para cualquier cuadrado de un sistema de capa en un sustrato de vidrio a una corriente eléctrica que pasa a través del sistema de capa. La resistencia de la lámina es una indicación de cómo de bien la capa o el sistema de capas está reflejando la energía infrarroja y, por lo tanto, a menudo se usa junto con la emisión
- 30 como medida de esta característica. La "resistencia de la lámina" se puede medir convenientemente, por ejemplo, usando un ohmiómetro de sonda de 4 puntos, como una sonda de resistividad de 4 puntos dispensable con una cabeza de Magnetron Instruments Corp., Modelo M-800 producida por Signatone Corp. de Santa Clara, California.
- Los términos "tratamiento térmico" y "tratamiento por calor", como se usan en este documento, significan calentar el
- 35 artículo a una temperatura suficiente para permitir el templado térmico, la flexión por calor y/o el endurecimiento térmico del artículo que incluye vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo recubierto a una temperatura de al menos aproximadamente 580 o 600 °C durante un período suficiente para permitir el templado y/o el endurecimiento térmico. En algunos casos, el TT puede durar al menos unos 4 o 5 minutos.
- 40 Una vez dada la descripción anterior, muchas otras características, modificaciones y mejoras serán evidentes para el experto en la materia. Dichas otras características, modificaciones y mejoras, por tanto, se consideran parte de esta invención, cuyo alcance se determinará mediante las siguientes reivindicaciones:

45

REIVINDICACIONES

1. Un artículo recubierto que incluye un sistema de capas soportado por un sustrato de vidrio (1), comprendiendo el sistema de capas (5):

una primera capa dieléctrica (2);

una capa que comprende un óxido de niobio y zirconio (NbZr) (3) dispuesta sobre el sustrato (1) sobre al menos la primera capa dieléctrica (2); y

una segunda capa dieléctrica (4) dispuesta sobre el sustrato sobre al menos la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio,

en donde el artículo recubierto no tiene una capa reflectante de infrarrojos (IR) metálica que comprende Ag o Au.

2. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio (3) está intercalada entre cada una de las capas dieléctricas primera (2) y segunda (4) y está en contacto con ellas.

3. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que cada una de las capas dieléctricas (2, 4) comprende al menos uno de un nitruro y un óxido metálico.

4. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que al menos una de las capas dieléctricas primera y segunda (2, 4) comprende nitruro de silicio, preferiblemente en el que cada una de las capas dieléctricas primera y segunda comprende nitruro de silicio.

5. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que se proporciona una capa de contacto o de nucleación entre la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio (3) y la primera capa dieléctrica (2).

6. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto tiene una transmisión visible del 6 al 80 %, preferiblemente del 10 al 50 %, más preferiblemente del 12 al 30 %.

7. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto es una ventana.

8. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio (3) está al menos parcialmente nitrurada.

9. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio (3) comprende $(\text{Nb} + \text{Zr})_x\text{O}_y$, donde la relación y/x es de 0,03 a 0,20, preferiblemente de 0,05 a 0,15.

10. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que en la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio (3), la proporción del % atómico de zirconio a niobio (Zr/Nb) es de 0,004 a 0,50.

11. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio (3) incluye del 0,4 al 15 % de zirconio atómico.

12. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto está tratado térmicamente y tiene un valor de ΔE^* reflectante del lado del vidrio no superior a 4,0 después de y/o debido al tratamiento térmico, preferiblemente no superior a 2,5 después de y/o debido al tratamiento térmico, más preferiblemente no superior a 1,5 después de y/o debido al tratamiento térmico y lo más preferiblemente no superior a 1,0 después de y/o debido al tratamiento térmico.

13. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el sistema de capas (5) consiste esencialmente en la primera y la segunda capas dieléctricas (2, 4) y la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio (3).

14. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto comprende una unidad de ventana de VA, una ventana monolítica o una ventana laminada.

15. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto no está tratado térmicamente.

16. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio (3) tiene un índice de refracción "n" de 2,4 a 2,9, un coeficiente de extinción "k" de 3,3 a 3,8, y comprende del 0,1 al 60 % de Zr atómico.

17. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto está tratado térmicamente y en donde la primera capa dieléctrica (2) comprende nitruro de silicio y está situada entre el sustrato de vidrio (1) y la capa que comprende un óxido de niobio y zirconio (3); y en donde el artículo recubierto está tratado térmicamente y tiene un valor de ΔE^* reflectante del lado del vidrio no superior a 3,0 después de y/o debido al tratamiento térmico.

18. El artículo recubierto de la reivindicación 17, en donde el artículo recubierto tiene un valor de ΔE^* reflectante del lado del vidrio no superior a 2,5 después de y/o debido al tratamiento térmico, preferiblemente no superior a 1,5.

5 19. El artículo recubierto de la reivindicación 17, en el que la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio (3) comprende $(Nb + Zr)_xO_y$, donde la relación y/x es de 0,03 a 0,20.

10 20. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la segunda capa dieléctrica (4) sobre al menos la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio (3) comprende nitrógeno, y en el que el contenido de oxígeno en la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio (3) es mayor en una ubicación más cercana a la segunda capa dieléctrica (4) que en otra ubicación en la capa que comprende el óxido de niobio y zirconio más alejada de la segunda capa dieléctrica.

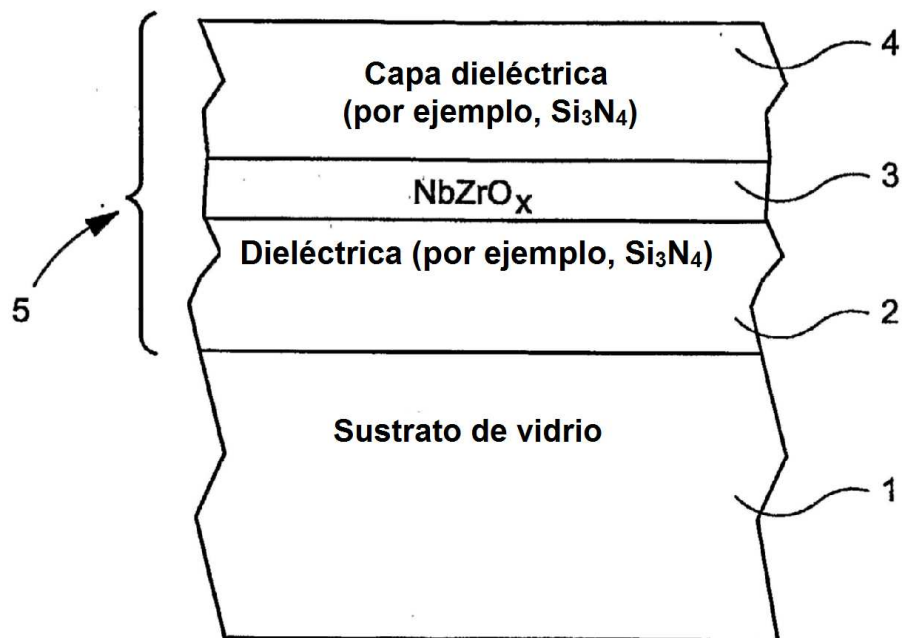


Fig. 1

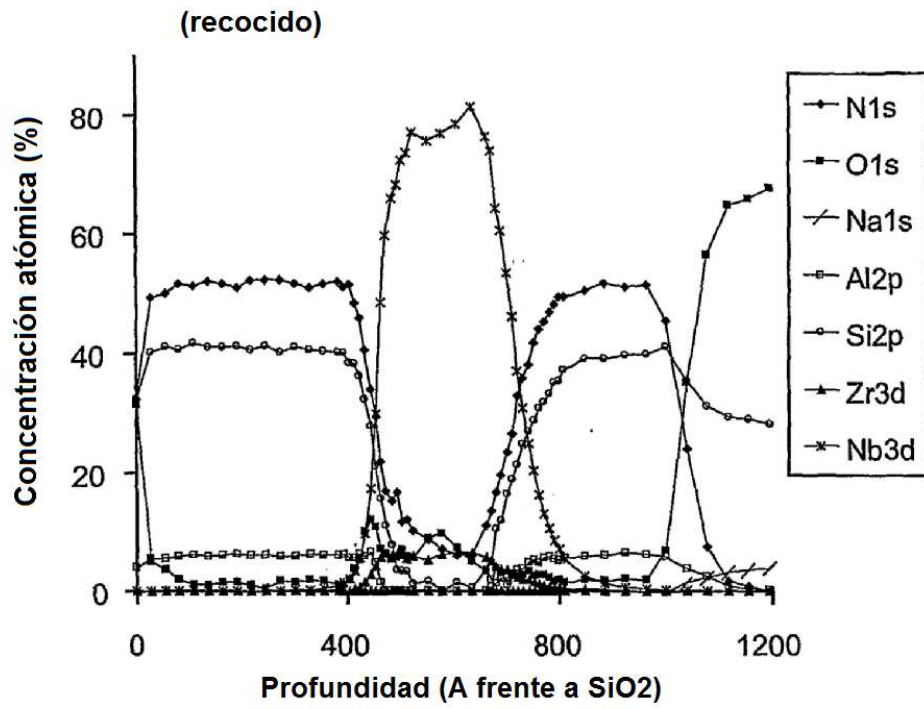


Fig. 2

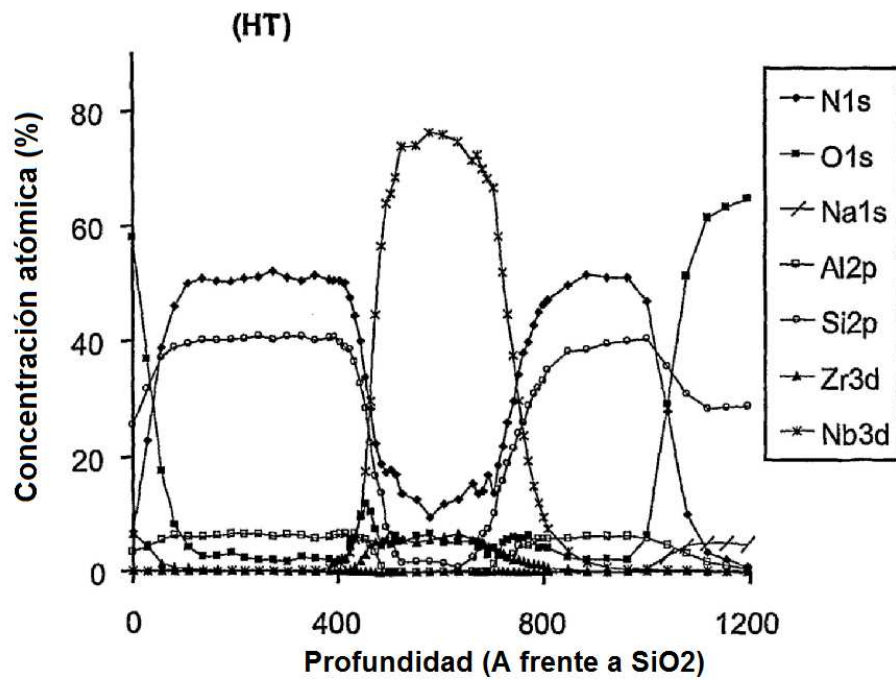


Fig. 3