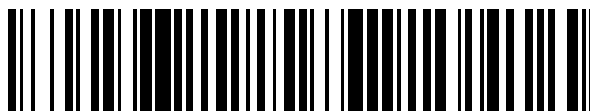


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 398**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/22** (2006.01)

**C03C 17/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2013 PCT/US2013/072721**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14088989**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2013 E 13808398 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 2928837**

54 Título: **Método para fabricar un artículo recubierto tratado térmicamente con recubrimiento de carbono y película protectora**

30 Prioridad:

**04.12.2012 US 201213693411**

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

**22.07.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MULLER, JENS-PETER;  
LAGE, HERBERT;  
FROST, THORSTEN y  
VEERASAMY, VIJAYEN, S.**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 720 398 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

Método para fabricar un artículo recubierto tratado térmicamente con recubrimiento de carbono y película protectora

5 Ciertas realizaciones de esta invención se refieren a un método para fabricar un artículo recubierto heat treated (tratado térmicamente - HT) o tratable térmicamente para usar en aplicaciones de mamparas de ducha, aplicaciones de ventana, aplicaciones para sobres de mesa, o cualesquiera otras aplicaciones adecuadas. Por ejemplo, ciertas realizaciones de esta invención se refieren a un método para fabricar un artículo recubierto que incluye una etapa de tratamiento térmico de un sustrato de vidrio recubierto con al menos una capa de carbono (p. ej., diamond-like carbon [carbono cuasi diamante - DLC]), o que lo incluye, y una película protectora superpuesta sobre ella. En ciertas realizaciones ilustrativas, la película protectora puede incluir o ser de tanto (a) una capa de bloqueo o barrera de oxígeno como (b) una capa desprendible, estando la capa desprendible situada entre al menos la capa de carbono y la capa de bloqueo de oxígeno. La capa desprendible puede incluir o ser de óxido de cinc. Sorprendentemente, se ha descubierto que tratar la capa desprendible que incluye óxido de cinc con plasma que contenga oxígeno (p. ej., mediante tratamiento con haz de iones), antes de la deposición de la capa de bloqueo o barrera de oxígeno, mejora la estabilidad térmica y/o la calidad del producto. Después y/o durante el tratamiento térmico (p. ej., templado térmico o similar) la película protectora puede eliminarse total o parcialmente. Otras realizaciones de esta invención se refieren al artículo recubierto con tratamiento térmico previo o al artículo recubierto con tratamiento térmico posterior.

#### 20 Antecedentes y sumario de la invención

Los artículos recubiertos tales como mamparas de ducha transparentes y unidades de ventana con IG suelen heat treated (tratarse térmicamente - HT), por ejemplo, se templan térmicamente, por motivos de seguridad y/o refuerzo. Por ejemplo, los sustratos de vidrio recubiertos para usar en mamparas de ducha y/o unidades de ventana se suelen tratar con calor a alta(s) temperatura(s) (p. ej., al menos aproximadamente 580 °C, más típicamente, de aproximadamente 600-650 °C) para el templado.

En algunos casos se conoce el Diamond-like carbon (Carbono cuasi diamante - DLC) por sus propiedades de resistencia a arañazos. Por ejemplo, se explican diferentes tipos de DLC en las siguientes patentes: US-6.303.226; US-6.303.225; US-6.261.693; US-6.338.901; US-6.312.808; US-6.280.834; US-6.284.377; US-6.335.086; US-5.858.477; US-5.635.245; US-5.888.593; US-5.135.808; US-5.900.342; y US-5.470.661.

En ocasiones sería deseable proporcionar una unidad de ventana u otro artículo de vidrio con un recubrimiento protector que incluya DLC para protegerla de arañazos y similares. Desafortunadamente, el DLC tiende a oxidarse y quemarse a temperaturas de aproximadamente 380 a 400 °C, ya que el tratamiento térmico se suele realizar en una atmósfera que incluye oxígeno. Por lo tanto, se apreciará que el DLC solo como un sobrerrecubrimiento protector no puede resistir los heat treatments (tratamientos térmicos - HT) a las temperaturas extremadamente altas descritas anteriormente, que son las que se suelen requerir en la fabricación de ventanas de vehículo, unidades de ventana con IG, sobres de vidrio para mesas y/o similar.

La Figura 1 de la técnica anterior ilustra una técnica convencional que se describe en la patente US-8.071.166.

Como se muestra en la Figura 1, antes del templado térmico, un artículo recubierto incluye un sustrato 1 de vidrio, una capa 11 de DLC, una capa 117a desprendible de óxido de cinc, y una capa 17b de barrera de oxígeno hecha de nitruro de aluminio (p. ej., AlN). Gran parte del espesor del sobrerrecubrimiento protector 17 consiste en un cerametal (ZnO-Zn) 117a, siendo el resto un dieléctrico denso de AlN 17b. Este artículo recubierto en el lado izquierdo de la Figura 1 se somete a continuación a heat treatment (tratamiento térmico - HT) tal como templado térmico, y la película protectora 17 protege la capa 11 de DLC durante dicho tratamiento térmico y evita que el DLC se queme completamente. Después del HT, la película protectora 17 se elimina utilizando un líquido como se describe en la patente '166. Por lo tanto, la capa 11 de DLC está protegida con una película 17 de sobrerrecubrimiento de barrera térmica que protege la capa 11 de carbono de la oxidación completa durante el templado, eliminándose después la película protectora 17.

Se ha descubierto que el cerametal (ZnO-Zn; ZnOx) 117a tiene un alto potencial electroquímico en comparación con el ZnO estequiométrico, y es por lo tanto termodinámicamente metaestable. El cerametal es susceptible a la entrada de humedad y actúa como una batería durante secuencias de alta y baja humedad/temperatura. Se cree que los granos sobreextendidos del cerametal de ZnO-Zn crean regiones de alto potencial electroquímico que son fácilmente atacadas por las moléculas de agua para iniciar un proceso de corrosión oxidativa de Zn a ZnO. Se cree que estos problemas, incluida una superficie químicamente muy activa de la capa 117a, son producidos, al menos en parte, porque el cerametal 117a no se oxida completamente en ZnO. Las capas 117a y 17b tienen que sobrevivir a la manipulación y el procesamiento antes y durante el proceso de templado térmico. Para tratar estas deficiencias producidas por el (ZnO-Zn; ZnOx) 117a, se ha intentado proteger adicionalmente la película protectora 17 con una fina Temporary Protective Film (Película protectora temporal - TPF) flexible polimérica superpuesta, que no se muestra en la Figura 1, que puede desprenderse posteriormente.

Se ha descubierto que la estequiometría del ZnO<sub>x</sub> no es un dieléctrico, ya que presenta un comportamiento semiconductor y tiene una estructura de wurtzita policristalina con ZnOx metálico y subestequiométrico. Este

material no es duro, es susceptible a la entrada de agua y se puede rayar fácilmente. Con el fin de evitar o reducir los rayones por la manipulación, que degradarían la protección térmica del DLC durante el templado y, por lo tanto, quemarían el DLC, se aplica sobre el AIN la TPF (p. ej., de polietileno, por ejemplo) recubierta con un adhesivo sensible a la presión sobre una cara. Esta TPF no está disponible para un vidrio flotante que tenga una anchura de 3,21 m. Así, cuando los productos manufacturables tienen una anchura grande, tal como 3,21 m, se solapan dos películas TPF más pequeñas para cubrir esta anchura grande, y el solapado tiende a producirse en un área del producto en donde el vidrio se recubre con DLC (p. ej., en un área aproximadamente central del producto). Por ejemplo, se puede utilizar una TPF (p. ej., la TPF A7 de Nitto) de un rollo grande de TPF de 2,56 m (100 pulgadas) y de un rollo pequeño de 66 cm de anchura, solapando la TPF de los respectivos rollos en el producto antes del HT.

Este solapamiento de películas TPF adyacentes en la costura crea un capilar. En un intento de evitar la penetración del agua en este capilar, se ha intentado cerrar la ranura con gel curable por UV, por ejemplo. Sin embargo, este gel reacciona con el cerametal reactivo ( $ZnO$   $Zn$ ;  $ZnO_x$ ) en el proceso de templado, en una reacción favorecida por el agua. Esto produce entonces una línea de DLC degradado indicada por una turbidez en la reflexión y/o marcas de quemadura donde se produjo el solapamiento. Esta turbidez y/o marcas de quemadura, que se forman en el DLC tras el HT en zonas donde se produjo el solapamiento, son perjudiciales y no deseadas por los clientes.

En ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, antes del heat treatment (tratamiento térmico - HT) y antes de la deposición de la capa que incluye AIN de la película protectora, se presenta una técnica para transformar el cerametal  $ZnO_x$  en un  $ZnO_x$  más estable mediante tratamiento de pasivación con plasma. Por ejemplo, la capa de  $ZnO_x$  puede tratarse con un plasma de oxígeno o que lo incluya, de una o varias fuentes de haces de iones. El tratamiento con haz de iones puede ser de una o varias fuentes de iones en un modo colimado en determinadas realizaciones ilustrativas. Alternativamente, el tratamiento con haz de iones puede provenir de una fuente de iones en un modo difuso. Después del tratamiento con haz de iones del  $ZnO_x$ , la capa de barrera (p. ej., la capa de AIN) se deposita, a continuación, sobre el  $ZnO_x$  tratado con haz de iones. Sorprendentemente, se ha descubierto que tratar la capa desprendible que incluye óxido de cinc con plasma que contenga oxígeno (p. ej., mediante tratamiento con haz de iones), antes de la deposición de la capa de bloqueo o barrera de oxígeno, mejora la estabilidad térmica y/o la calidad del producto. Por ejemplo, se ha descubierto que el tratamiento con haz de iones de la capa que comprende  $ZnO_x$  reduce la concentración de grupos OH en la superficie de la capa y reduce la rugosidad superficial de la capa, mejorando así la estabilidad térmica de la capa y reduciendo la probabilidad del quemado no deseable. Después y/o durante el tratamiento térmico (p. ej., templado térmico o similar) la película protectora puede eliminarse total o parcialmente.

Las ventajas ilustrativas incluyen una o más de: (i) reducción o eliminación de marcas de quemadura donde se produjo el solapamiento de la TPF; (ii) mejor estabilidad térmica y/o ante la humedad de la película protectora; y (ii) eliminación fácil de la película protectora después del templado térmico.

En ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, se proporciona un método para fabricar un artículo recubierto, comprendiendo el método: depositar una capa desprendible que comprende óxido de cinc sobre un sustrato de vidrio, en donde al menos una capa que comprende carbono está situada entre el sustrato de vidrio y la capa desprendible que comprende óxido de cinc; tratar con un haz de iones la capa que comprende óxido de cinc con al menos iones de oxígeno para proporcionar una capa tratada con un haz de iones que comprende óxido de cinc; depositar una capa de barrera de oxígeno sobre el sustrato de vidrio sobre la capa tratada con un haz de iones que comprende óxido de cinc; y en donde una película protectora que comprende la capa tratada con un haz de iones que comprende óxido de cinc y la capa de barrera de oxígeno sirven para proteger la capa que comprende carbono durante el tratamiento térmico posterior para evitar un quemado significativo de la capa que comprende carbono.

En algunas realizaciones ilustrativas, se proporciona un método para fabricar un artículo recubierto tratado térmicamente, comprendiendo el método: tratar térmicamente un sustrato de vidrio recubierto, comprendiendo el sustrato de vidrio recubierto, antes del tratamiento térmico, un sustrato de vidrio, una capa que comprende diamond-like carbon (carbono cuasi diamante - DLC) sobre el sustrato de vidrio y una película protectora sobre el sustrato de vidrio sobre al menos la capa que comprende DLC, en donde la película protectora incluye (i) una capa desprendible que comprende óxido de cinc que se ha tratado con un haz de iones con al menos iones de oxígeno, y (ii) una capa de barrera de oxígeno, siendo la capa desprendible y la capa de barrera de oxígeno de materiales diferentes; durante dicho tratamiento térmico del sustrato de vidrio recubierto con la capa que comprende DLC y la película protectora sobre ella, la película protectora evita un quemado significativo de la capa que comprende DLC, y en donde el tratamiento térmico comprende calentar el sustrato de vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el templado térmico, el reforzado térmico y/o la curvatura térmica; y exponer la película protectora a un líquido de eliminación y eliminar, al menos, parte de la película protectora durante y/o después de dicho tratamiento térmico.

En ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, se proporciona un artículo recubierto que comprende: un sustrato de vidrio que soporta un recubrimiento, comprendiendo el recubrimiento alejándose desde el sustrato de vidrio: una capa que comprende diamond-like carbon (carbono cuasi diamante - DLC); una capa que comprende óxido de cinc tratado con haz de iones, en donde la concentración de grupos OH en una superficie de la capa que comprende óxido de cinc más alejada del sustrato de vidrio no es superior a aproximadamente 40 %; y una capa que comprende nitruro de aluminio sobre el sustrato de vidrio sobre la capa que comprende óxido de cinc y en contacto directo con esta.

**Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico, según una técnica convencional.

La Figura 2 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico, según una realización ilustrativa de esta invención.

La Figura 3 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico, según una realización ilustrativa de esta invención.

Las Figuras 4(a) y 4(b) son gráficos de una Atomic Force Microscopy (Microscopía de fuerza atómica - AFM) y de la posición ( $\mu\text{m}$ ) en función de la altura (nm), donde el barrido de líneas horizontales ilustra la superficie de una capa de  $\text{ZnO}_x$  sin (Figura 4(a)) y con (Figura 4(b)) tratamiento con haz de iones de oxígeno.

Las Figuras 5(a) y 5(b) son gráficos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X que ilustran el entorno químico de los átomos de Zn con (Figura 5(a)) y sin (Figura 5(b)) tratamiento con haz de iones de oxígeno sobre la base de las señales O1s medidas en la capa de  $\text{ZnO}_x$ .

**Descripción detallada de realizaciones ilustrativas de la invención**

A continuación se hace referencia más especialmente a los dibujos adjuntos, en los cuales los números de referencia similares indican partes similares en todas las distintas vistas.

Antes del templado térmico, un artículo recubierto incluye, al menos, un sustrato 1 de vidrio, una capa 11 de carbono de un material tal como el DLC o que lo incluya, una capa 17a, 17a' desprendible de óxido de cinc  $\text{ZnO}_x$  o que lo incluya, una capa 17b de barrera de oxígeno de un material tal como nitruro de aluminio (p. ej., AlN) o que lo incluya y, opcionalmente, un sobrerrecubrimiento protector 17c de un material tal como TPF (que puede despegarse cuando se desee) o nitruro de silicio. Cuando la capa 17a de óxido de cinc se deposita por metalizado por bombardeo iónico (directa o indirectamente) sobre el sustrato 1 de vidrio, esta es de un cerametal ( $\text{ZnO-Zn}$ ) o lo incluye. Después de que la capa 17b de barrera de oxígeno se deposite sobre la capa de óxido de cinc, y opcionalmente después de que se aplique y despegue otro sobrerrecubrimiento 17c de TPF, el artículo recubierto que incluye el sustrato de vidrio y las capas 11, 17a' y 17b es sometido a un heat treatment (tratamiento térmico - HT) tal como templado térmico, y la película protectora 17 protege a la capa 11 de carbono durante este tratamiento térmico y evita que la capa de carbono (p. ej., de DLC) se queme completamente. Después del HT, la película protectora 17 se elimina utilizando un líquido, ya que la capa desprendible 17a' es fácilmente susceptible de eliminarse usando un líquido tal vinagre y/o agua. Por lo tanto, la capa 11 de DLC está protegida con una película 17 de sobrerrecubrimiento de barrera térmica que protege la capa 11 de carbono de la oxidación completa durante el templado, eliminándose después la película protectora 17.

En ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, antes del heat treatment (tratamiento térmico - HT) y antes de la deposición de la capa 17b que incluye AlN de la película protectora 17, se presenta una técnica para transformar el cerametal  $\text{ZnO}_x$  17a en un  $\text{ZnO}_x$  17a' más estable mediante tratamiento de pasivación con plasma. Por ejemplo, la capa 17a de  $\text{ZnO}_x$  depositada por metalizado por bombardeo iónico puede tratarse con un plasma de oxígeno o que lo incluya, p. ej., de una o varias fuentes (30) de haces de iones. El tratamiento con haz 31 de iones puede ser de una o varias fuentes 30 de iones en un modo colimado en determinadas realizaciones ilustrativas. Después del tratamiento con haz de iones del  $\text{ZnO}_x$ , se deposita una capa de barrera (p. ej., una capa de AlN) 17b sobre el  $\text{ZnO}_x$  17a' tratado con haz de iones. Sorprendentemente, se ha descubierto que tratar la capa 17a desprendible que incluye óxido de cinc con plasma que contenga oxígeno (p. ej., mediante tratamiento con haz de iones), antes de la deposición de la capa 17b de bloqueo o barrera de oxígeno, mejora la estabilidad térmica y/o la calidad del producto. Por ejemplo, se ha descubierto que el tratamiento con haz de iones de la capa que comprende  $\text{ZnO}_x$  17a reduce la concentración de grupos OH en la superficie de la capa y reduce la rugosidad superficial de la capa, mejorando así la estabilidad térmica de la capa y reduciendo la probabilidad del quemado no deseable. Las ventajas ilustrativas incluyen una o más de: (i) reducción o eliminación de marcas de quemadura donde se produjo el solapamiento de la TPF opcional; (ii) mejor estabilidad térmica y/o ante la humedad de la película protectora 17; y (ii) eliminación fácil de la película protectora 17 después del templado térmico.

En algunos casos, el HT puede implicar calentar un sustrato 1 de vidrio de soporte, con el carbono (p. ej., DLC) 11 sobre el mismo y las capas 17a' y 17b sobre el mismo, a temperatura(s) de 550 a 800 °C, y más preferiblemente de 580 a 800 °C (que están muy por encima de la temperatura de quemado del DLC). La película 17 protectora sacrificial permite que el DLC 11 soporte dicho HT sin quemarse significativamente y/o sin oxidarse significativamente durante el mismo. La película 17 protectora sacrificial se forma sobre el sustrato 1 de vidrio sobre el DLC 11 para reducir la probabilidad de que el DLC se queme durante el HT. Por lo tanto, la mayoría (si no todo) el DLC 11 permanece en el sustrato 1 de vidrio y no se quema durante el HT. Después del HT, la película 17 protectora sacrificial puede eliminarse o no en diferentes realizaciones de esta invención.

En ciertas realizaciones ilustrativas, la película 17 protectora sacrificial incluye tanto (a) una capa 17b de bloqueo o barrera de oxígeno como (b) una capa desprendible. La capa desprendible se deposita por metalizado por bombardeo iónico

como 17a, y luego se somete a tratamiento con haz de iones para transformarla en 17a'. Una ventaja ilustrativa de usar capas desprendibles y de bloqueo de oxígeno separadas y diferentes en la película 17 es que cada capa (17a y 17b) puede optimizarse para su función prevista. En consecuencia, el comportamiento optimizado de la película sacrificial 17 puede mejorarse y puede hacerse más fina si se desea. En determinadas realizaciones ilustrativas, después del HT y de la eliminación de la película 17, la capa 11 que incluye DLC protege al sustrato 1 de vidrio contra la abrasión y la corrosión y frente a la adhesión de minerales en agua dura (p. ej., tiene buena capacidad de limpieza de agua dura).

La Figura 2 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico, según una realización ilustrativa de esta invención. El artículo recubierto mostrado en el extremo izquierdo de la Figura 2 incluye un sustrato 1 de vidrio, una capa 11 que incluye DLC y una capa 17a desprendible depositada por metalizado por bombardeo iónico de  $ZnO_x$  o que lo incluye. Al depositarse por metalizado por bombardeo iónico, la capa 17a de  $ZnO_x$  tiene una superficie externa químicamente activa que se cree que se debe, al menos en parte, a que el cerametal ( $ZnO$ - $Zn$ ;  $ZnO_x$ ) no se oxida completamente. En ciertas realizaciones ilustrativas, la capa 17a de  $ZnO_x$  puede modificarse con pequeñas cantidades de aluminio y/o nitrógeno. El sustrato 1 de vidrio es, normalmente, de vidrio sílico-sodo-cálcico o lo incluye, aunque pueden usarse otros tipos de vidrio en ciertos casos.

La capa 11 que incluye DLC puede ser de aproximadamente 0,5 a 100 nanómetros (de aproximadamente 5 a 1000 angstroms) (nm (Å)) de espesor en ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, más preferiblemente de 1-30 nm (de 10-300 Å) de espesor y con máxima preferencia de 2 a 6,5 nm (de 20 a 65 Å) de espesor, posiblemente de aproximadamente 2,5-5 nm (de aproximadamente 2,5-5 nm (de aproximadamente 25-50 Å)) de espesor, siendo un espesor ilustrativo aproximadamente 3 nanómetros (aproximadamente 30 angstroms). En algunas realizaciones ilustrativas de esta invención, la capa 11 de DLC puede tener una dureza media de al menos aproximadamente 10 GPa, más preferiblemente al menos aproximadamente 20 GPa y con máxima preferencia de aproximadamente 20-90 GPa. Dicha dureza hace a la(s) capa(s) 11 resistente(s) al rayado, a ciertos disolventes y/o similares. En algunas realizaciones ilustrativas, la capa 11 puede ser de un tipo especial de DLC conocido como carbono amorfo altamente tetraédrico (t-aC), o incluirlo, y puede ser hidrogenado (t-aC:H) en determinadas realizaciones. En ciertas realizaciones hidrogenadas, el DLC de tipo t-aC o de cualquier otro tipo adecuado puede incluir de 1 a 30 % de hidrógeno, más preferiblemente de 5-20 % de H, y con máxima preferencia de 10-20 % de H. Este tipo t-aC de DLC incluye más enlaces de carbono-carbono (C - C) con hibridación  $sp^3$  que enlaces de carbono-carbono (C - C) con hibridación  $sp^2$ . En ciertas realizaciones ilustrativas, al menos aproximadamente 30 % o 50 % de los enlaces de carbono-carbono en la capa 11 de DLC pueden ser enlaces de carbono-carbono (C - C) con hibridación  $sp^3$ , más preferiblemente al menos aproximadamente 60 % de los enlaces de carbono-carbono en la capa 11 pueden ser enlaces de carbono-carbono (C - C) con hibridación  $sp^3$ , y con mayor preferencia al menos aproximadamente 70 % de los enlaces de carbono-carbono en la capa 11 pueden ser enlaces de carbono-carbono (C - C) con hibridación  $sp^3$ . En ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, el DLC puede tener una densidad media de al menos aproximadamente 2400 kg/m<sup>3</sup> (al menos aproximadamente 2,4 g/cm<sup>3</sup>), más preferiblemente al menos aproximadamente 2700 kg/m<sup>3</sup> (al menos aproximadamente 2,7 g/cm<sup>3</sup>). Las fuentes de haces de iones lineales ilustrativas que pueden utilizarse para depositar la capa 11 que incluye DLC sobre el sustrato 1 incluyen cualquiera de aquellas de las patentes US-6.261.693, US-6.002.208, US-6.335.086 o US-6.303.225. Cuando se usa una fuente de haces de iones para depositar la(s) capa(s) 11, se pueden usar gases de alimentación de hidrocarburo (p. ej.,  $C_2H_2$ ), HMDSO, o cualquier otro gas adecuado, en la fuente de haces de iones para hacer que la fuente emita un haz de iones hacia el sustrato 1 para formar la(s) capa(s) 11. Se observa que la dureza y/o densidad de la(s) capa(s) 11 pueden ajustarse variando la energía de los iones del aparato de deposición. La capa 11 de DLC permite que sea más fácil limpiar el agua dura del artículo recubierto y que sea más resistente al rayado que si no se proporcionara el DLC 11. Se observa que mientras que la capa 11 está sobre el sustrato 1 de vidrio en ciertas realizaciones de esta invención, puede haber o no una o más capas adicionales debajo de la capa 11 entre el sustrato 1 y la capa 11 en ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención. Por lo tanto, la frase "sobre", como se utiliza en la presente memoria, no se limita a estar en contacto directo con el sustrato, ya que también se puede(n) proporcionar otra(s) capa(s) en medio. Por lo tanto "sobre" y "soporte", como se utiliza en la presente memoria, significan tanto directa como indirectamente encima con otra(s) capa(s) en medio.

Por ejemplo y sin limitación, la capa 11 de DLC, o que lo incluye, puede ser cualquiera de las capas que incluyen DLC de cualquiera de las patentes US-6.592.993; US-6.592.992; US-6.531.182; US-6.461.731; US-6.447.891; US-6.303.226; US-6.303.225; US-6.261.693; US-6.338.901; US-6.312.808; US-6.280.834; US-6.284.377; US-6.335.086; US-5.858.477; US-5.635.245; US-5.888.593; US-5.135.808; US-5.900.342 o US-5.470.661, o de forma alternativa puede ser cualquier otro tipo adecuado de capa que incluya DLC. El DLC 11 puede incluir o no aproximadamente 5-30 % de Si, con mayor preferencia, aproximadamente 5-25 % de Si y, posiblemente, aproximadamente 10-20 % de Si en ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención. En ciertos casos, también se puede proporcionar hidrógeno en la DLC.

La película 17 protectora sacrificial se proporciona para proteger la capa 11 de DLC durante el HT. Si no se proporcionara la película 17, el DLC 11 se oxidaría significativamente durante el HT y se quemaría, haciendo así el producto final vulnerable al rayado. Sin embargo, la presencia de la película 17 protectora sacrificial evita o reduce la cantidad de oxígeno que puede alcanzar el DLC 11 durante el HT de la atmósfera que lo rodea, impidiendo así que el DLC se oxide significativamente durante el HT. Como resultado, después del HT, la capa 11 que incluye DLC permanece en el sustrato 1 de vidrio para que sea más fácil de limpiarla de agua dura y proporcionar resistencia al

rayado y/o similares. En ciertas realizaciones ilustrativas, la película protectora 17 incluye tanto una capa 17b de bloqueo o barrera de oxígeno como una capa 17a' desprendible debajo. La capa desprendible 17a, 17a' puede estar en contacto directo con la capa 11 de DLC en ciertas realizaciones ilustrativas, p. ej., como se muestra en la Figura 2.

5 Como se muestra en el extremo izquierdo de la Figura 2, después de que la capa 17a de ZnO<sub>x</sub> se deposite por metalizado por bombardeo iónico sobre el sustrato 1 de vidrio, se usa al menos una fuente 30 de iones para tratar con haz de iones la capa 17a de ZnO<sub>x</sub> con al menos iones de oxígeno con el fin de transformar el cerametal ZnO<sub>x</sub> 17a en un ZnO<sub>x</sub> 17a' más estable mediante este tratamiento de pasivación con plasma. El tratamiento con haz 31 de iones puede ser de una o varias fuentes 30 de iones en un modo colimado en determinadas realizaciones ilustrativas. El  
10 tratamiento con haz 31 de iones del ZnO<sub>x</sub> 17a, que oxida más la capa 17, se realiza, preferiblemente, justo después de que el ZnO<sub>x</sub> 17a haya sido depositado por metalizado por bombardeo iónico (antes de depositar por metalizado por bombardeo iónico cualquier otra capa), en un compartimento/una cámara adyacente de un aparato de deposición, provisto o no de una sección de bombeo entre la(s) cámara(s) de metalizado por bombardeo iónico al vacío donde se deposita el ZnO<sub>x</sub> 17a y la cámara de vacío donde la(s) fuente(s) 30 de haces de iones se ubica(n) para tratar el óxido de cinc con uno o varios haces 31 de iones. En realizaciones ilustrativas, se introduce gas de oxígeno puro o prácticamente puro en la fuente 30 de iones para generar el haz 31 de iones que se usa para tratar con haz de iones la capa desprendible de óxido de cinc. Por ejemplo, el gas introducido en la fuente 30 de iones para generar el haz 31 de iones puede ser O<sub>2</sub>, y puede estar exento o prácticamente exento de carbono. Por ejemplo, el gas introducido en la fuente de iones puede tener 0-15 % de carbono, más preferiblemente 0-10 % o 0-5 % de carbono (% atómico), de manera que se implante poco o ningún carbono en la capa 17a, 17a' mediante el haz de iones desde la fuente 30. Sin embargo, es posible que otro u otros gases (p. ej., argón y/o nitrógeno) estén presentes en la cámara de vacío donde se produce el tratamiento con haz de iones de manera que acaben por introducirse cantidades de dichos materiales (p. ej., Ar y/o N) en la capa desprendible en la cámara de tratamiento con haz de iones. El tratamiento con haz de iones puede ser del tipo "densificación por bombardeo de partículas" que se realiza después de que la capa 17a ha sido depositada por metalizado por bombardeo iónico, o del tipo de ion beam assisted deposition (deposición asistida por haz de iones - IBAD) que se realiza durante la deposición de la capa desprendible de óxido de cinc. En ciertas realizaciones ilustrativas. Se utiliza una tensión del ánodo-cátodo relativamente alta en la(s) fuente(s) 30 de iones en las realizaciones ilustrativas de esta invención para el tratamiento con haz de iones de la capa desprendible de óxido de cinc, preferiblemente al menos aproximadamente 1000 V, más preferiblemente al menos aproximadamente 1500 V, y a veces al menos aproximadamente 3000 V. Una tensión demasiado baja hace que las marcas de quemadura en áreas de solapamiento de la TPF no desaparezcan. Una tensión preferida es de aproximadamente 1500-5000 V, más preferiblemente de 1500-3500 V, siendo ejemplos 1500 V y 3000 V.

Las Figuras 4(a) y 4(b) son gráficos de una Atomic Force Microscopy (Microscopía de fuerza atómica - AFM) y de la posición (μm) en función de la altura (nm), donde el barrido de líneas horizontales ilustra la superficie de una capa de ZnO<sub>x</sub> sin (Figura 4(a) – capa 17a) y con (Figura 4(b) – capa 17a' tratada con haz de iones) tratamiento con haz de iones de oxígeno. Por lo tanto, las diferencias de la superficie del ZnO se analizaron con AFM. La Figura 4 muestra una reconstrucción en 3D de una imagen topográfica y un barrido lineal correspondiente, con y sin el tratamiento con haz de iones. Como se muestra en las Figuras 4(a)-(b), los parámetros S<sub>y</sub>, S<sub>t</sub> y S<sub>z</sub>, de rugosidad superficial de la capa de óxido de cinc se pueden reducir mediante un tratamiento con haz de iones lineal con iones de oxígeno utilizando 1500 V de aproximadamente 200 nm para la capa sin tratar (Figura 4(a)) a aproximadamente 105 nm para la capa 17a' de ZnO tratada con haz de iones. Así, en ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, el tratamiento 31 con haz de iones de la capa de óxido de cinc hace que la rugosidad superficial media de la capa desprendible de óxido de cinc se reduzca en al menos aproximadamente 20 nm, más preferiblemente en al menos aproximadamente 50 nm, y con la máxima preferencia en al menos aproximadamente 75 nm.

Las Figuras 5(a) y 5(b) son gráficos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X que ilustran el entorno químico de los átomos de Zn con (Figura 5(a) – capa 17a' tratada con haz de iones) y sin (Figura 5(b) – capa 17a' sin tratar con haz de iones) tratamiento con haz de iones de oxígeno sobre la base de las señales O1s medidas en la capa de ZnO<sub>x</sub>. El efecto del tratamiento con haz de iones, con iones de oxígeno en el haz 31 de iones desde la fuente 30, en la composición química de la superficie de ZnO puede verse especialmente en el pico O1s en los espectros de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X correspondientes en las Figuras 5(a)-(b). Puede observarse en las Figuras 5 (a)-(b) que el proceso de tratamiento con haz de iones usando iones de oxígeno a 1500 V redujo la concentración de grupos OH en la superficie exterior de la capa de ZnO de 45 % a 32 %. La superficie más externa (la superficie más alejada del sustrato de vidrio) de la capa de óxido de cinc tratado con haz de iones contendrá menos grupos OH, porque la profundidad de información de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es de aproximadamente 5 nm. Por lo tanto, el tratamiento con haz de iones de la capa desprendible de óxido de cinc hace a la capa desprendible de óxido de cinc menos reactiva químicamente y proporciona una estabilidad térmica mejorada y la reducción/eliminación de solapamientos que se quemaron tras un HT. En ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, el tratamiento 31 con haz de iones de la capa de óxido de cinc hace que la concentración de grupos OH en la superficie externa de la capa disminuya en al menos 5 %, más preferiblemente, al menos 10 %. En ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, después del tratamiento con haz de iones y después de haber depositado la capa 17b, la concentración de grupos OH en la superficie de la capa 17a' de óxido de cinc más alejada del sustrato de vidrio no es superior a aproximadamente 40 %, más preferiblemente no superior a aproximadamente 35 % y, con máxima preferencia, no superior a aproximadamente 33 % (% atómico, como con otros porcentajes en la presente memoria).

Por consiguiente, puede observarse que el tratamiento con haz de iones de la capa desprendible de óxido de cinc, p. ej., en modo colimado con el uso de iones de oxígeno, pasiva la superficie de la capa desprendible de óxido de cinc. Por ejemplo, las macropartículas sobre la superficie de la capa serán pasivadas y ya no dominarán el comportamiento del producto en términos de durabilidad química. El tratamiento con haz de iones reduce la rugosidad de la superficie de la capa desprendible de óxido de cinc, así como la cantidad de grupos OH, mejorando así la estabilidad térmica del producto especialmente en la región de solapamiento en la que podrían solaparse películas TPF. Por lo tanto, sorprendentemente, se ha descubierto que tratar la capa 17a desprendible que incluye óxido de cinc con plasma que contenga oxígeno (p. ej., mediante tratamiento con haz de iones), antes de la deposición de la capa 17b de bloqueo o barrera de oxígeno, mejora la estabilidad térmica y/o la calidad del producto. El tratamiento con haz de iones de la capa 17a que comprende  $ZnO_x$  reduce la concentración de grupos OH en la superficie de la capa y reduce la rugosidad superficial de la capa, mejorando así la estabilidad térmica de la capa y reduciendo la probabilidad del quemado no deseable.

Después del tratamiento con haz de iones del  $ZnO_x$  en el extremo izquierdo de la Figura 2, se deposita una capa 17b de barrera (p. ej., capa de AlN) (p. ej., se deposita mediante metalizado por bombardeo iónico) sobre el sustrato 11 sobre el  $ZnO_x$  17a' tratado con haz de iones en la sección central de la Figura 2. Así, la capa 17a' desprendible de óxido de cinc tratada con haz de iones con reactividad química reducida se cubre después con una capa 17b de barrera de un material tal como AlN o que lo incluye. A continuación, en el sustrato 1 se puede formar una o varias películas TPF 17c opcionales sobre las capas 17a', 17b en determinadas realizaciones ilustrativas.

Por tanto, en la realización ilustrativa de esta invención de la Figura 2, la película protectora 17 incluye una primera capa 17a, 17a' que incluye óxido de cinc, que es la capa desprendible, y una capa 17b que incluye nitruro de aluminio que es una capa de barrera de oxígeno. Una capa de "bloqueo" o "barrera" de oxígeno significa que la capa bloquea cantidades significativas de oxígeno para que no alcancen el DLC durante el HT. Las diferentes composiciones de las capas 17a' y 17b provocan diferentes tensiones en las capas 17a' y 17b, cuyas tensiones se manipulan para permitir que la película 17 se pueda eliminar con mayor facilidad durante y/o después del HT. La capa 17a, 17a' de óxido de cinc o que lo incluye (que puede doparse o no con de aproximadamente 1-12 % de Al, más preferiblemente aproximadamente 1-6 % de Al, y/o doparse posiblemente con nitrógeno) puede considerarse una capa desprendible para permitir que la película 17 se elimine con facilidad del DLC o del sustrato durante y/o después del HT, mientras que la capa 17b más densa de un material tal como nitruro de aluminio, o que lo incluye, puede considerarse una capa de bloqueo o de barrera de oxígeno que reduce o evita que el DLC 11 se queme y/o se oxide durante el HT. Debe observarse, además, que cualquier capa de absorbencia metálica puede considerarse una capa de barrera de oxígeno en ciertos casos ilustrativos. La capa 17b más densa también se puede considerar una capa de bloqueo/protección para proteger la capa 17a' desprendible más blanda durante el tratamiento térmico, el almacenamiento, y de cualquier otro modo. El óxido de cinc es un material sumamente ventajoso para usar en la capa desprendible 17a, 17a' porque se puede eliminar con facilidad (p. ej., utilizando agua y/o vinagre) durante y/o después del HT de una manera que no es tóxica. En ciertas realizaciones ilustrativas, la capa desprendible es una capa dieléctrica o semiconductor. Una o ambas capas 17a, 17b pueden depositarse por metalizado por bombardeo iónico sobre el sustrato 1 sobre la capa 11 de carbono en ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención. Cabe señalar que una o ambas capas 17a y 17b pueden doparse con otros materiales tales como Zr, Ni, Fe, Cr, Ti, Mg, mezclas de estos o similares, en ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención.

En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, la capa desprendible 17a se puede depositar (p. ej., mediante metalizado por bombardeo iónico) de manera que sea de aproximadamente 5-2000 nm (de aproximadamente 50-20.000 Å) de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 5-300 nm (de aproximadamente 50-3000 Å) de espesor, aún más preferiblemente de aproximadamente 10-200 nm (de aproximadamente 100-2000 Å) de espesor, siendo un espesor ilustrativo de aproximadamente 100-200 nm (de aproximadamente 1000-2000 Å) (p. ej., aproximadamente 160 nanómetros (aproximadamente 1600 angstroms) de espesor). En ciertas realizaciones, la capa 17b de barrera que incluye nitruro de aluminio puede depositarse (p. ej., mediante metalizado por bombardeo iónico) de manera que sea de aproximadamente 20-1000 nm (de aproximadamente 200-10.000 Å) de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 30-500 nm (de aproximadamente 300-5000 Å) de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 40-80 nm (de aproximadamente 400-800 Å) de espesor, siendo un espesor ilustrativo aproximadamente 60 nm (aproximadamente 600 Å). La capa desprendible 17a, 17a' puede ser más espesa que la capa 17b de barrera en ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención; p. ej., la capa 17a, 17a' puede ser al menos 25 % más espesa que la capa 17b en ciertos casos ilustrativos antes del HT. Un espesor preferido de la película 17 sacrificial total, en determinadas realizaciones ilustrativas, es inferior a aproximadamente 1000 nm (inferior a aproximadamente 10.000 Å), más preferiblemente inferior a aproximadamente 300 nm (inferior a aproximadamente 3000 Å), y con máxima preferencia inferior a aproximadamente 250 nm (inferior a aproximadamente 2500 Å).

El artículo recubierto en la sección central de la Figura 2 (salvo que se ha eliminado la TPF 17c) es después sometido a HT, tal como templado térmico, y la película protectora 17 compuesta por 17a' y 17b protege el DLC 11 de quemarse durante el HT como se describe en la presente memoria. La película protectora 17 puede entonces eliminarse mediante la aplicación de un líquido, tal como vinagre y/o agua, y cepillado/frotado para llegar al artículo recubierto en la parte derecha de la Figura 2.

La Figura 3 es aplicable a cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria. La realización de la Figura 3 es igual que la realización de la Figura 2, excepto por la capa 6 dieléctrica adicional de un material tal como nitruro de silicio y/u óxido de silicio, o que lo incluye, que se ubica entre la capa 11 de carbono y el sustrato

1 de vidrio. Después del tratamiento térmico o HT (p. ej., templado), el producto se expone a un líquido ligeramente reactivo (p. ej., agua, vinagre, amoníaco diluido y/o lejía), como en otras realizaciones de la presente memoria, y el líquido penetra a través de la capa desprendible 17a' a través de los poros o las juntas intergranulares en la(s) capas(s) superpuestas y hace que la capa desprendible se separe del DLC 11. Así, la capa desprendible 17a', la capa 17b de barrera de oxígeno y la capa protectora 17c pueden eliminarse. El vinagre es un buen líquido de eliminación para usar con los materiales mostrados, aunque puede(n) utilizarse otro(s) líquido(s) también o en su lugar, tal como agua, para eliminar la película sacrificial 17. Al igual que con otras realizaciones en la presente memoria, se puede usar el cepillado (p. ej., mediante cepillos giratorios, tales como cepillos de nylon o similares) para eliminar la película 17 cuando se humedece con agua, vinagre o similares, en determinados casos ilustrativos. Los espesores ilustrativos para la capa 6 son los siguientes en esta realización ilustrativa: capa 6 de barrera de nitruro de silicio, o que lo incluye, de aproximadamente 10-30 nm (de aproximadamente 100-300 Å) de espesor (p. ej., de aproximadamente 20 nm (aproximadamente 200 Å) de espesor). También se señala que la TPF 17c puede proporcionarse como capa 17c durante el almacenamiento y/o transporte, y que se puede despegar antes, durante, o después del HT. Esta capa o capas 17c protectoras de TPF sobre la capa 17b de barrera pueden utilizarse en cualquier realización de la presente memoria.

En determinadas realizaciones de esta invención, se pueden usar otros materiales. Por ejemplo, no es necesario que la capa 17b de bloqueo/barrera de oxígeno sea de nitruro de aluminio. Se puede proporcionar o no una capa 6 de barrera (descrita anteriormente en la Figura 3) entre el vidrio y el DLC. La capa 17b de bloqueo/barrera de oxígeno comprende nitruro de aluminio.

Los materiales preferidos para la capa 17b de bloqueo o barrera de oxígeno son nitruro de aluminio, oxinitruro de aluminio y carburo de silicio en ciertas realizaciones ilustrativas. En ciertas realizaciones ilustrativas, la capa 17b está diseñada para ser al menos tan dura y/o duradera como el vidrio. La capa desprendible 17a puede ser de un material (p. ej., óxido de cinc, oxinitruro de cinc u oxinitruro de aluminio y cinc, cada uno de los cuales puede doparse con Al) que se disuelva o reaccione rápidamente con agua, vinagre y/o lejía. La capa desprendible 17a preferiblemente tiene un punto de fusión (o temperatura de disociación) por encima de 580 o 600 °C en determinadas realizaciones ilustrativas. Cabe señalar que el término "óxido" en la presente memoria es lo suficientemente amplio para abarcar subóxidos. La capa desprendible 17a, 17a' es, normalmente, más soluble en agua, vinagre, lejía y/o similar que la capa 17b. Además, en ciertas realizaciones ilustrativas, la capa 17b de barrera de oxígeno es más de una barrera al oxígeno y/o es más dura que la capa desprendible 17a, 17a'. Los recubrimientos ilustrativos pueden producir un DLC de alta calidad después del HT y después de la eliminación, con buena capacidad de limpieza de agua dura y una buena resistencia a los rayones. La capa desprendible 17a y/o la capa 17b de barrera de oxígeno pueden depositarse mediante metalizado por bombardeo iónico o cualquier otra técnica adecuada, en diferentes realizaciones ilustrativas de esta invención.

A continuación se describe un proceso ilustrativo de fabricación de un artículo recubierto haciendo referencia a las Figuras 2-3. Inicialmente, se proporciona un sustrato 1 de vidrio y, se puede metalizar por bombardeo iónico al menos una capa 6 de barrera (p. ej., de óxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, o similares) sobre su superficie. Opcionalmente, se puede depositar un recubrimiento de control solar multicapa (no mostrado) (p. ej., mediante metalizado por bombardeo iónico) sobre la superficie del sustrato 1 de vidrio opuesta a la capa 6 de barrera. Se deposita al menos una capa 11 de DLC, o que lo incluya (p. ej., mediante deposición por haz de iones) sobre el sustrato 1 de vidrio, sobre al menos la capa 6 de barrera opcional, si está presente. A continuación se deposita la película protectora 17, p. ej., incluidas las capas 17a y 17b, sobre el sustrato 1 sobre la capa 11 que incluye DLC. Después de haber depositado la capa 17a de óxido de cinc, pero antes de depositar la capa 17b, se trata la capa desprendible de óxido de cinc con haz de iones como se explicó anteriormente. La película protectora 17 puede depositarse mediante metalizado por bombardeo iónico, deposición química de vapor, deposición por haz de iones, o cualquier otra técnica adecuada. Opcionalmente se pueden proporcionar una o varias capas protectoras finas que comprendan TPF, DLC, nitruro de silicio o nitruro de silicio y aluminio (no mostrado) sobre la película sacrificial 17 antes del HT a efectos de durabilidad y/o barrera de oxígeno. Como se muestra en las Figuras 2-3, el sustrato 1 de vidrio con las películas 6 (opcional), 11 y 17 sobre el mismo es heat treated (tratado térmicamente - HT) a continuación para el templado térmico, la curvatura térmica, el refuerzo térmico y/o similares. Al menos parte de este HT puede realizarse, por ejemplo, en una atmósfera que incluya oxígeno, como se conoce en la técnica, a temperatura(s) de 550 a 800 °C, más preferiblemente de 580 a 800 °C (es decir, temperaturas por encima de la temperatura de quemado del DLC). El HT puede durar al menos un minuto, más preferiblemente de 1-10 minutos, en determinadas realizaciones ilustrativas no limitativas de esta invención. Durante el HT, la presencia de la película protectora 17 protege la capa 11 que incluye DLC del HT y evita que la capa 11 se oxide y/o quemé significativamente debido a una oxidación significativa durante el HT. Aunque en algunos casos se puede quemar parte de la capa 11 durante el HT, la mayor parte si no toda la capa 11 que incluye DLC permanece en el sustrato 1 incluso después del HT debido a la presencia de la película protectora 17. Una ventaja significativa asociada al uso de óxido de cinc en la capa desprendible 17a, 17a' es su facilidad de eliminación después del HT. Solo las capas de nitruro de silicio, por ejemplo, requieren una mordedura compleja para eliminarla después del HT. Por otra parte, se ha descubierto que cuando la capa desprendible 17a, 17a' es de óxido de cinc, o lo incluye, la aplicación de vinagre y/o agua permite que las partes de película 17 que quedan después del HT puedan ser eliminadas con facilidad (p. ej., junto con un cepillado/frotado) de una manera que no es tóxica. En determinados casos ilustrativos, el frotado con estos líquidos puede ser especialmente ventajoso para eliminar la película 17 después del HT del artículo recubierto mientras aún está caliente (p. ej., cuando la película 17 está aproximadamente a 80-200 °C, más



preferiblemente a aproximadamente 100-180 °C; aunque la eliminación de la película 17 también puede tener lugar a temperatura ambiente en ciertas realizaciones ilustrativas). Después de eliminar la película 17, el artículo recubierto restante se muestra en el lado derecho de las Figuras 2-3, e incluye una capa exterior que comprende DLC 11 resistente a la rayadura. Los procesos ilustrativos antes mencionados son ventajosos porque proporcionan una técnica para permitir que un artículo recubierto que incluya una capa 11 protectora que incluya DLC se trate térmicamente sin que la capa 11 de DLC se queme o se oxide significativamente durante dicho HT. En otras palabras, es posible proporcionar una capa 11 protectora de DLC u otro carbono en un producto tratado térmicamente (p. ej., templado térmicamente) de una manera comercialmente aceptable. Según determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, los artículos recubiertos monolíticos de la presente memoria tienen preferiblemente una transmisión visible después del HT de al menos aproximadamente 40 %, más preferiblemente de al menos aproximadamente 50 o 60 %.

En ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, se proporciona un método para fabricar un artículo recubierto, comprendiendo el método: depositar una capa desprendible que comprende óxido de cinc sobre un sustrato de vidrio, en donde al menos una capa que comprende carbono está situada entre el sustrato de vidrio y la capa desprendible que comprende óxido de cinc; tratar con un haz de iones la capa que comprende óxido de cinc con al menos iones de oxígeno para proporcionar una capa tratada con un haz de iones que comprende óxido de cinc; depositar una capa de barrera de oxígeno sobre el sustrato de vidrio sobre la capa tratada con un haz de iones que comprende óxido de cinc; y en donde una película protectora que comprende la capa tratada con un haz de iones que comprende óxido de cinc y la capa de barrera de oxígeno sirven para proteger la capa que comprende carbono durante el tratamiento térmico posterior para evitar un quemado significativo de la capa que comprende carbono.

En el método del párrafo inmediatamente anterior, dicho tratamiento con haz de iones puede comprender dirigir un haz de iones que incluye iones de oxígeno hacia la capa desprendible que comprende óxido de cinc, en donde el haz de iones está sustancialmente exento de iones de carbono.

En el método de cualquiera de los dos párrafos anteriores, dicho tratamiento con haz de iones puede comprender dirigir un haz de iones que consiste prácticamente en iones de oxígeno hacia la capa desprendible que comprende óxido de cinc.

En el método de cualquiera de los tres párrafos anteriores, la capa desprendible puede consistir esencialmente en óxido de cinc, que opcionalmente puede doparse con aluminio y/o nitrógeno.

En el método de cualquiera de los cuatro párrafos anteriores, dicho tratamiento con haz de iones de la capa que comprende óxido de cinc puede hacer que la concentración de grupos OH en una superficie exterior de la capa que comprende óxido de cinc descienda en al menos 5 %, más preferiblemente en al menos 10 %.

En el método de cualquiera de los cinco párrafos anteriores, la capa de barrera de oxígeno comprende o consiste esencialmente en nitruro de aluminio.

En el método de cualquiera de los seis párrafos anteriores, la capa de barrera de oxígeno puede estar en contacto directo con la capa tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc.

En el método de cualquiera de los siete párrafos anteriores, la capa que comprende carbono puede comprender diamond-like carbon (carbono cuasi diamante - DLC).

El método de cualquiera de los ocho párrafos anteriores puede comprender además tratar térmicamente el sustrato de vidrio con al menos las siguientes capas encima: la capa que comprende carbono, la capa tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc y la capa de barrera de oxígeno; y en donde dicho tratamiento térmico puede comprender calentar el sustrato de vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el templado térmico, el refuerzo térmico, y/o la curvatura térmica del sustrato de vidrio. El tratamiento térmico puede comprender calentar el sustrato de vidrio a temperatura(s) de al menos 550 °C, más preferiblemente al menos 580 °C.

El método de cualquiera de los nueve párrafos anteriores puede también comprender exponer la película protectora a un líquido de eliminación y eliminar al menos parte de la película protectora durante y/o después del tratamiento térmico.

El método de cualquiera de los diez párrafos anteriores puede también comprender adherir la primera y segunda capas poliméricas solapadas (p. ej., capas de TPF) a una superficie superior de la capa de barrera de oxígeno.

El método de cualquiera de los once párrafos anteriores puede también comprender depositar por metalizado por bombardeo iónico una capa que comprende nitruro de silicio en el sustrato de vidrio, en donde la capa que comprende nitruro de silicio puede estar situada entre el sustrato de vidrio y la capa que comprende carbono.

En el método de cualquiera de los doce párrafos anteriores, al menos antes del tratamiento térmico, la capa tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc puede estar situada entre la capa que comprende carbono y la capa de barrera de oxígeno y en contacto directo con ellas.

En el método de cualquiera de los trece párrafos anteriores, la capa que comprende carbono puede comprender DLC amorfo y tener más enlaces de carbono-carbono con hibridación  $sp^3$  que enlaces de carbono-carbono con hibridación  $sp^2$ . El DLC puede ser hidrogenado.

5 En el método de cualquiera de los catorce párrafos anteriores, el artículo recubierto puede ser sustancialmente transparente al menos después del tratamiento térmico y la eliminación de la película protectora.

10 En el método de cualquiera de los quince párrafos anteriores, después de eliminar la capa de barrera de oxígeno y la capa tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc, la capa que comprende carbono puede quedar expuesta de manera que sea la capa más externa del artículo recubierto.

15 En algunas realizaciones ilustrativas, se proporciona un método para fabricar un artículo recubierto tratado térmicamente, comprendiendo el método: tratar térmicamente un sustrato de vidrio recubierto, comprendiendo el sustrato de vidrio recubierto, antes del tratamiento térmico, un sustrato de vidrio, una capa que comprende diamond-like carbon (carbono cuasi diamante - DLC) sobre el sustrato de vidrio y una película protectora sobre el sustrato de vidrio sobre al menos la capa que comprende DLC, en donde la película protectora incluye (i) una capa desprendible que comprende óxido de cinc que se ha tratado con un haz de iones con al menos iones de oxígeno, y (ii) y una capa de barrera de oxígeno, siendo la capa desprendible y la capa de barrera de oxígeno de materiales diferentes; durante dicho tratamiento térmico del sustrato de vidrio recubierto con la capa que comprende DLC y la película protectora sobre ella, la película protectora evita un quemado significativo de la capa que comprende DLC, y en donde el tratamiento térmico comprende calentar el sustrato de vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el templado térmico, el reforzado térmico y/o la curvatura térmica; y exponer la película protectora a un líquido de eliminación y eliminar, al menos, parte de la película protectora durante y/o después de dicho tratamiento térmico.

25 En el método del párrafo anterior, la capa de barrera al oxígeno comprende o consiste esencialmente en nitruro de aluminio.

30 En el método de cualquiera de los dos párrafos anteriores, la capa de barrera de oxígeno puede estar en contacto directo con la capa tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc.

El método de cualquiera de los tres párrafos anteriores puede también comprender adherir la primera y segunda capas poliméricas solapadas a una superficie superior de la capa de barrera de oxígeno.

35 En el método de cualquiera de los cuatro párrafos anteriores, la capa que comprende carbono puede comprender DLC amorfo y tener más enlaces de carbono-carbono con hibridación  $sp^3$  que enlaces de carbono-carbono con hibridación  $sp^2$ . El DLC puede ser hidrogenado.

40 En el método de cualquiera de los cinco párrafos anteriores, después de eliminar la capa de barrera de oxígeno y la capa tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc, la capa que comprende DLC puede quedar expuesta de manera que sea la capa más externa del artículo recubierto.

45 Aunque la invención se ha descrito en relación con lo que actualmente se consideran como las realizaciones más prácticas y preferidas, debe entenderse que la invención no está limitada a las realizaciones descritas, sino que por el contrario se pretende cubrir varias modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas en el ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

A continuación se describen otras realizaciones para facilitar la comprensión de la invención:

50 1. Un método para fabricar un artículo recubierto, comprendiendo el método:

depositar una capa desprendible que comprende óxido de cinc sobre un sustrato de vidrio, en donde al menos una capa que comprende carbono está situada entre el sustrato de vidrio y la capa desprendible que comprende óxido de cinc;

55 tratar con un haz de iones la capa que comprende óxido de cinc con al menos iones de oxígeno para proporcionar una capa tratada con un haz de iones que comprende óxido de cinc;

depositar una capa de barrera de oxígeno sobre el sustrato de vidrio sobre la capa tratada con un haz de iones que comprende óxido de cinc; y

60 en donde una película protectora que comprende la capa tratada con un haz de iones que comprende óxido de cinc y la capa de barrera de oxígeno sirven para proteger la capa que comprende carbono durante el tratamiento térmico posterior para evitar un quemado significativo de la capa que comprende carbono.

65 2. El método de la realización 1, en donde dicho tratamiento con haz de iones comprende dirigir un haz de iones que incluye iones de oxígeno hacia la capa desprendible que comprende óxido de cinc, en donde el haz de iones está sustancialmente exento de iones de carbono.

3. El método de cualquier realización anterior, en donde dicho tratamiento con haz de iones comprende dirigir un haz de iones que consiste prácticamente en iones de oxígeno hacia la capa desprendible que comprende óxido de cinc.
- 5 4. El método de cualquier realización anterior, en donde la capa desprendible consiste esencialmente en óxido de cinc, que opcionalmente puede doparse con aluminio y/o nitrógeno.
- 10 5. El método de cualquier realización anterior, en donde dicho tratamiento con haz de iones de la capa que comprende óxido de cinc hace que la concentración de grupos OH en una superficie exterior de la capa que comprende óxido de cinc descienda en al menos 5 %.
- 15 6. El método de cualquier realización anterior, en donde dicho tratamiento con haz de iones de la capa que comprende óxido de cinc hace que la concentración de grupos OH en una superficie exterior de la capa que comprende óxido de cinc descienda en al menos 10 %.
- 17 7. El método de cualquier realización anterior, en donde la capa de barrera de oxígeno comprende nitruro de aluminio.
- 20 8. El método de cualquier realización anterior, en donde la capa de barrera de oxígeno consiste esencialmente en nitruro de aluminio.
- 22 9. El método de cualquier realización anterior, en donde la capa de barrera de oxígeno está en contacto directo con la capa tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc.
- 25 10. El método de cualquier realización anterior, en donde la capa que comprende carbono comprende diamond-like carbon (carbono cuasi diamante - DLC).
- 27 11. El método de cualquier realización anterior, que además comprende tratar térmicamente el sustrato de vidrio con al menos las siguientes capas encima: la capa que comprende carbono, la capa tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc y la capa de barrera de oxígeno; y
- 30 en donde dicho tratamiento térmico comprende calentar el sustrato de vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el templado térmico, el refuerzo térmico, y/o la curvatura térmica del sustrato de vidrio.
- 32 12. El método de la realización 11, en donde el tratamiento térmico comprende calentar el sustrato de vidrio a temperatura(s) de al menos 550 °C.
- 35 13. El método de cualquier realización anterior, que además comprende exponer la película protectora a un líquido de eliminación y eliminar al menos parte de la película protectora durante y/o después del tratamiento térmico.
- 40 14. El método de cualquier realización anterior, que además comprende adherir la primera y segunda capas poliméricas solapadas a una superficie superior de la capa de barrera de oxígeno.
- 42 15. El método de cualquier realización anterior, que además comprende depositar por metalizado por bombardeo iónico una capa que comprende nitruro de silicio en el sustrato de vidrio, en donde la capa que comprende nitruro de silicio se sitúa entre el sustrato de vidrio y la capa que comprende carbono.
- 45 16. El método de cualquier realización anterior, en donde al menos antes del tratamiento térmico, la capa tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc se sitúa entre la capa que comprende carbono y la capa de barrera de oxígeno y en contacto directo con ellas.
- 50 17. El método de cualquier realización anterior, en donde la capa que comprende carbono comprende DLC amorfo y tiene más enlaces de carbono-carbono con hibridación  $sp^3$  que enlaces de carbono-carbono con hibridación  $sp^2$ .
- 52 18. El método de cualquier realización anterior, en donde la capa que comprende carbono comprende DLC hidrogenado.
- 54 19. El método de cualquier realización anterior, en donde el artículo recubierto es sustancialmente transparente al menos después de tratar térmicamente y eliminar la película protectora.
- 60 20. El método de cualquier realización anterior, en donde después de eliminar la capa de barrera de oxígeno y la capa tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc, la capa que comprende carbono queda expuesta de manera que sea la capa más externa del artículo recubierto.
- 65 21. Un método para fabricar un artículo recubierto tratado térmicamente, comprendiendo el método:

- 5 tratar térmicamente un sustrato de vidrio recubierto, comprendiendo el sustrato de vidrio recubierto, antes del tratamiento térmico, un sustrato de vidrio, una capa que comprende diamond-like carbon (carbono cuasi diamante - DLC) sobre el sustrato de vidrio y una película protectora sobre el sustrato de vidrio sobre al menos la capa que comprende DLC, en donde la película protectora incluye (i) una capa desprendible que comprende óxido de cinc que se ha tratado con un haz de iones con al menos iones de oxígeno, y (ii) y una capa de barrera de oxígeno, siendo la capa desprendible y la capa de barrera de oxígeno de materiales diferentes;
- 10 durante dicho tratamiento térmico del sustrato de vidrio recubierto con la capa que comprende DLC y la película protectora sobre ella, la película protectora evita un quemado significativo de la capa que comprende DLC, y en donde el tratamiento térmico comprende calentar el sustrato de vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el templado térmico, el reforzado térmico, y/o la curvatura térmica; y
- 15 exponer la película protectora a un líquido de eliminación y eliminar, al menos, parte de la película protectora durante y/o después de dicho tratamiento térmico.
22. El método de la realización 21, en donde la capa de barrera de oxígeno comprende nitruro de aluminio.
23. El método de cualquiera de las realizaciones 21-22, en donde la capa de barrera de oxígeno está en contacto directo con la capa tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc.
- 20 24. El método de cualquiera de las realizaciones 21-23, que además comprende adherir la primera y segunda capas poliméricas solapadas a una superficie superior de la capa de barrera de oxígeno.
- 25 25. El método de cualquiera de las realizaciones 21-24, en donde la capa que comprende carbono comprende DLC amorfo y tiene más enlaces de carbono-carbono con hibridación  $sp^3$  que enlaces de carbono-carbono con hibridación  $sp^2$ .
26. El método de cualquiera de las realizaciones 21-25, en donde la capa que comprende DLC comprende DLC hidrogenado.
- 30 27. El método de la realización 26, en donde después de eliminar la capa de barrera de oxígeno y la capa tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc, la capa que comprende DLC queda expuesta de manera que sea la capa más externa del artículo recubierto.
- 35 28. Un artículo recubierto que comprende:  
un sustrato de vidrio que soporta un recubrimiento, comprendiendo el recubrimiento alejándose del sustrato de vidrio:  
una capa que comprende diamond-like carbon (carbono cuasi diamante - DLC);
- 40 una capa que comprende óxido de cinc, en donde la concentración de grupos OH en una superficie de la capa que comprende óxido de cinc más alejada del sustrato de vidrio no es superior a aproximadamente 40 %; y  
una capa que comprende nitruro de aluminio sobre el sustrato de vidrio sobre la capa que comprende óxido de cinc y en contacto directo con esta.
- 45 29. El artículo recubierto de la realización 28, que además comprende una capa que comprende nitruro de silicio situada entre el sustrato de vidrio y la capa que comprende DLC.
- 50 30. El artículo recubierto de cualquiera de las realizaciones 28-29, en donde la capa que comprende óxido de cinc está en contacto directo con la capa que comprende DLC.
31. El artículo recubierto de cualquiera de las realizaciones 28-30, en donde la concentración de grupos OH en la superficie de la capa que comprende óxido de cinc no es superior a aproximadamente 35 %.
- 55 32. El artículo recubierto de cualquiera de las realizaciones 28-31, en donde la capa que comprende óxido de cinc es tratada con haz de iones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un artículo recubierto, comprendiendo el método:
  - 5 depositar una capa desprendible (17a) que comprende óxido de cinc sobre un sustrato (1) de vidrio, en donde al menos una capa (11) que comprende carbono es situada entre el sustrato (1) de vidrio y la capa desprendible (17a) que comprende óxido de cinc;
  - tratar con haz de iones la capa (17a) que comprende óxido de cinc con al menos iones de oxígeno para proporcionar una capa (17a') tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc;
  - 10 depositar una capa (17b) de barrera de oxígeno sobre el sustrato (1) de vidrio sobre la capa (17a') tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc; y
  - en donde una película protectora (17) que comprende la capa (17a') tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc y la capa (17b) de barrera de oxígeno sirven para proteger la capa (11) que comprende carbono durante el tratamiento térmico posterior para evitar un quemado significativo de la capa (11) que comprende carbono.
2. El método de la reivindicación 1, en donde dicho tratamiento con haz de iones comprende dirigir un haz de iones que incluye iones de oxígeno hacia la capa desprendible (17a) que comprende óxido de cinc, en donde el haz de iones está sustancialmente exento de iones de carbono.
- 20 3. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho tratamiento con haz de iones comprende dirigir un haz de iones que consiste prácticamente en iones de oxígeno hacia la capa desprendible (17a) que comprende óxido de cinc.
- 25 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa desprendible (17a) consiste esencialmente en óxido de cinc, que opcionalmente puede doparse con aluminio y/o nitrógeno.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa (11) que comprende carbono comprende diamond-like carbon (carbono cuasi diamante - DLC).
- 30 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende tratar térmicamente el sustrato (1) de vidrio con al menos las siguientes capas encima: la capa que comprende carbono (11), la capa (17a') tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc, y la capa (17b) de barrera de oxígeno; y
  - 35 en donde dicho tratamiento térmico comprende calentar el sustrato (1) de vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el templado térmico, el refuerzo térmico, y/o la curvatura térmica del sustrato de vidrio.
- 40 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende adherir la primera y segunda capas poliméricas solapadas a una superficie superior de la capa (17b) de barrera de oxígeno.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende depositar por metalizado por bombardeo iónico una capa (6) que comprende nitruro de silicio en el sustrato (1) de vidrio, en donde la capa (6) que comprende nitruro de silicio se sitúa entre el sustrato (1) de vidrio y la capa (11) que comprende carbono.
- 45 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos antes del tratamiento térmico la capa (17a') tratada con haz de iones que comprende óxido de cinc se sitúa entre la capa (11) que comprende carbono y la capa (17b) de barrera de oxígeno y en contacto directo con ellas.
- 50 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa (11) que comprende carbono comprende DLC amorfo y tiene más enlaces de carbono-carbono con hibridación  $sp^3$  que enlaces de carbono-carbono con hibridación  $sp^2$ .
- 55 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa (11) que comprende carbono comprende DLC hidrogenado.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo recubierto es sustancialmente transparente al menos después de tratar térmicamente y eliminar la película protectora.
- 60 13. Un método para fabricar un artículo recubierto tratado térmicamente, comprendiendo el método:
  - 65 tratar térmicamente un sustrato de vidrio recubierto, comprendiendo el sustrato de vidrio recubierto, antes del tratamiento térmico, un sustrato (1) de vidrio, una capa (11) que comprende diamond-like carbon (carbono cuasi diamante - DLC) sobre el sustrato (1) de vidrio, y una película protectora (17) sobre el sustrato (1) de vidrio sobre al menos la capa (11) que comprende DLC, en donde la película protectora (17) incluye (i) una capa desprendible (17a')

que comprende óxido de cinc que se ha tratado con haz de iones con al menos iones de oxígeno, y (ii) y una capa (17b) de barrera de oxígeno, siendo la capa desprendible y la capa de barrera de oxígeno de materiales diferentes;

5 durante dicho tratamiento térmico del sustrato de vidrio recubierto con la capa (11) que comprende DLC y la película protectora (17) sobre ella, la película protectora (17) evita un quemado significativo de la capa (11) que comprende DLC, y en donde el tratamiento térmico comprende calentar el sustrato de vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el templado térmico, el reforzado térmico, y/o la curvatura térmica; y  
10 exponer la película protectora (17) a un líquido de eliminación y eliminar al menos parte de la película protectora (17) durante y/o después de dicho tratamiento térmico.

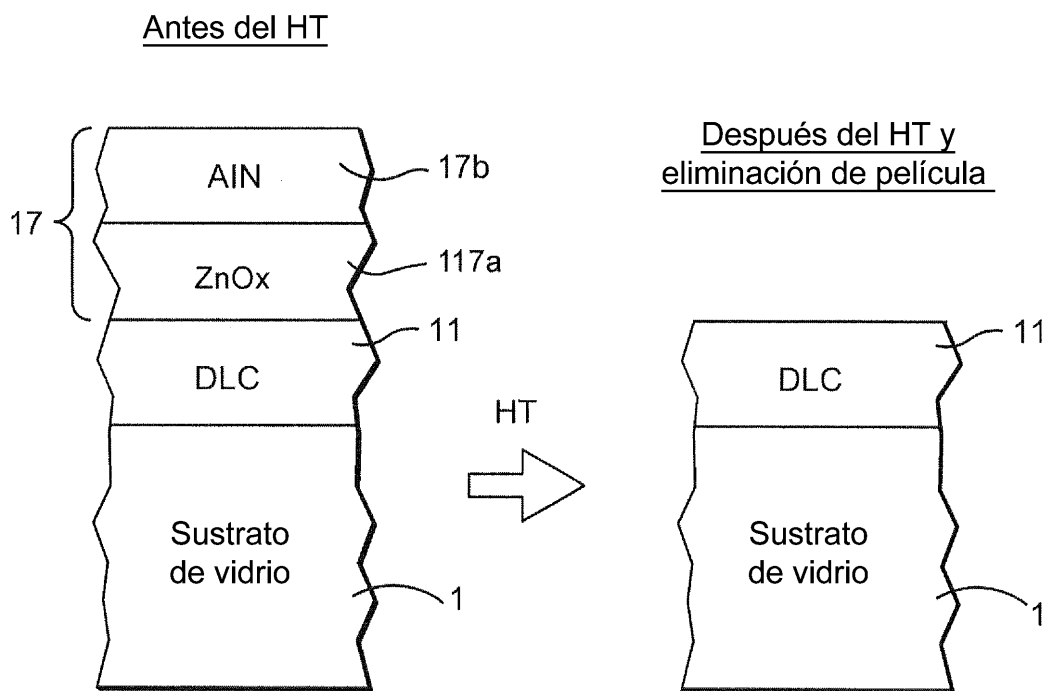
14. El método de la reivindicación 13, en donde la capa (17b) de barrera de oxígeno comprende nitruro de aluminio.

15. Un artículo recubierto que comprende:

un sustrato (1) de vidrio que soporta un recubrimiento, comprendiendo el recubrimiento alejándose del sustrato de vidrio:

20 una capa (11) que comprende diamond-like carbon (carbono cuasi diamante - DLC);  
una capa (17a') que comprende óxido de cinc; y  
una capa (17b) que comprende nitruro de aluminio sobre el sustrato (1) de vidrio sobre la capa (17a') que comprende óxido de cinc y en contacto directo con esta;

25 en donde, después de depositar la capa (17b) que comprende nitruro de aluminio, una concentración de grupos OH en una superficie de la capa que comprende óxido de cinc más alejada del sustrato de vidrio no es superior a aproximadamente 40 % medido por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.



**FIG. 1**  
(Estado de la técnica)

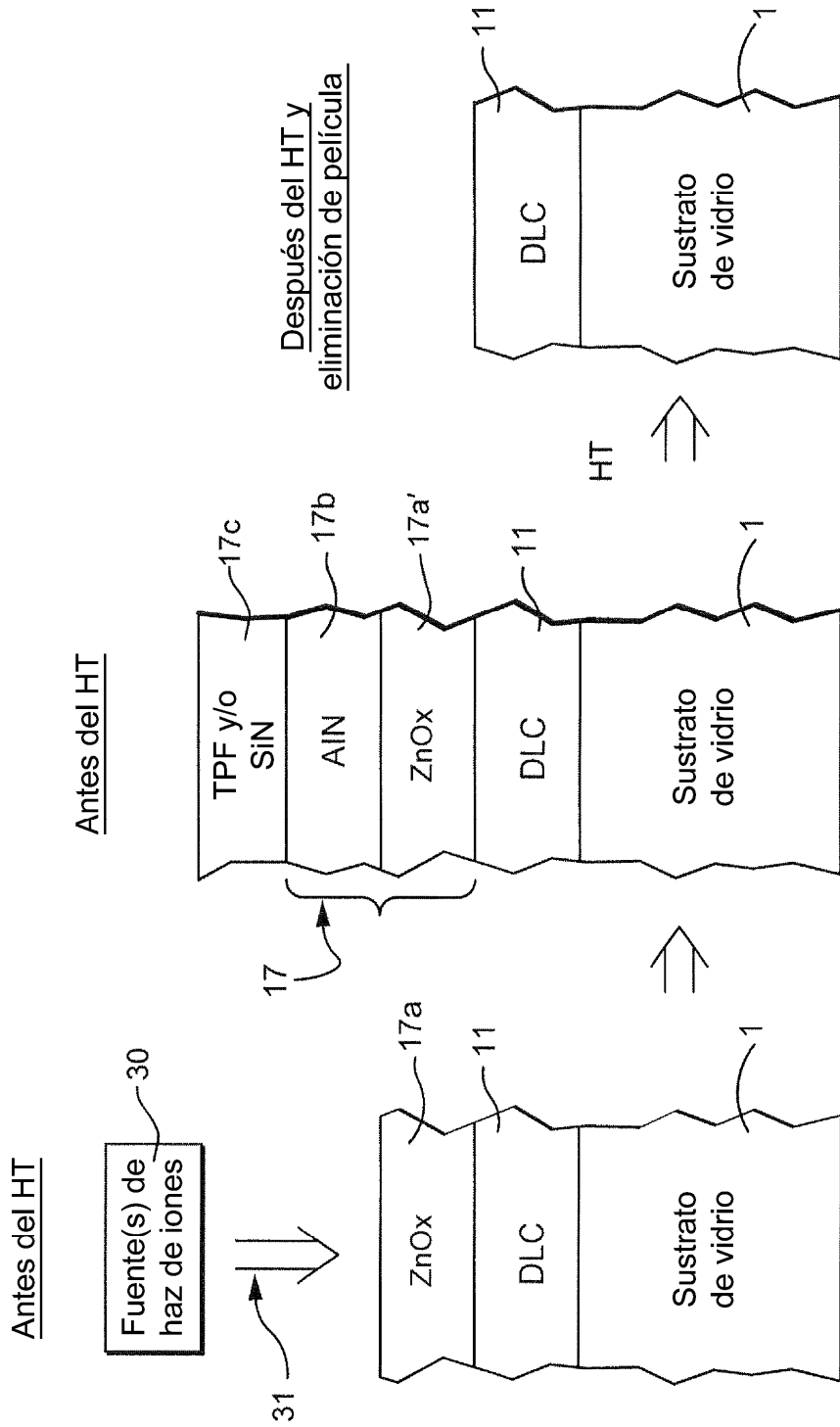


FIG. 2



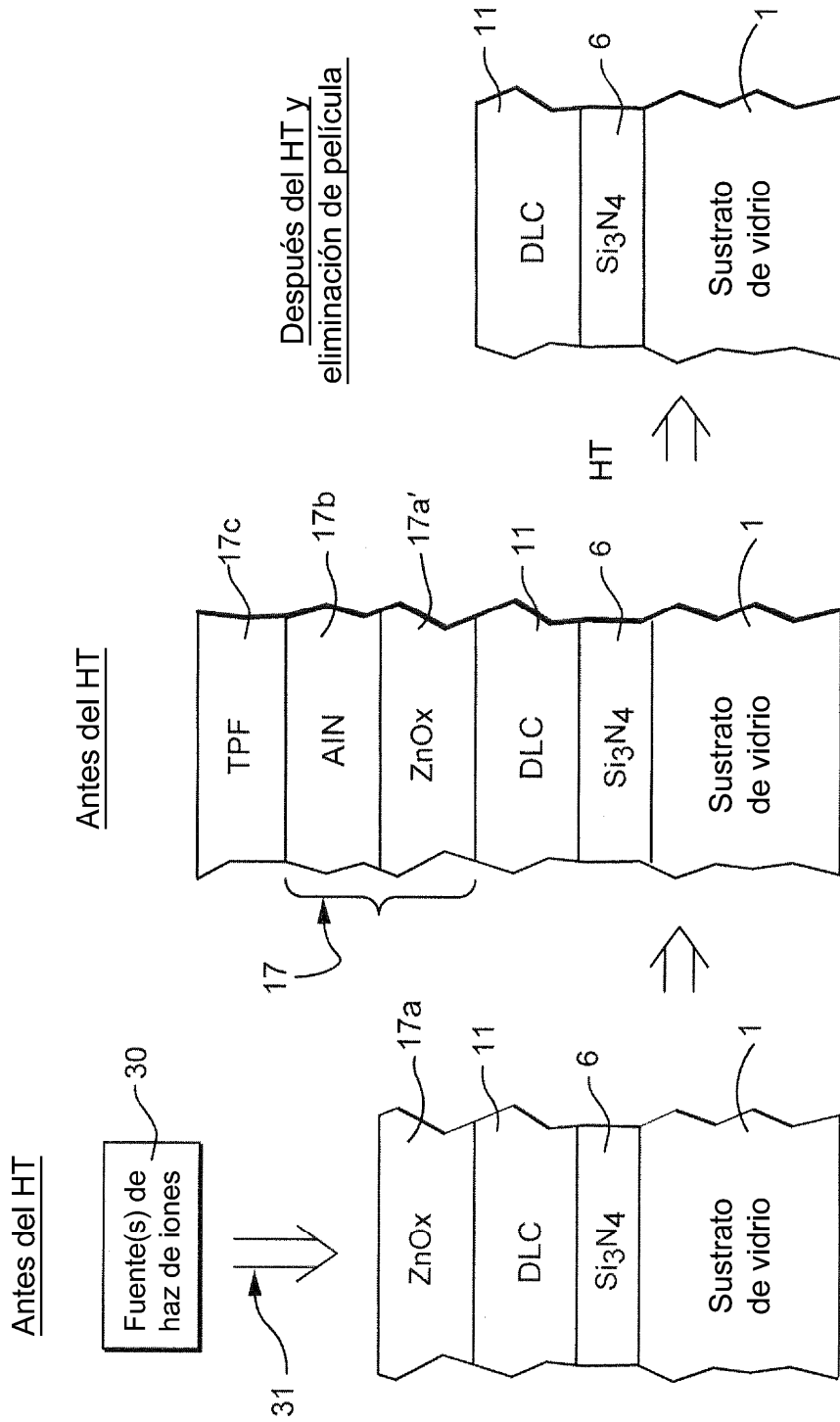


FIG. 3

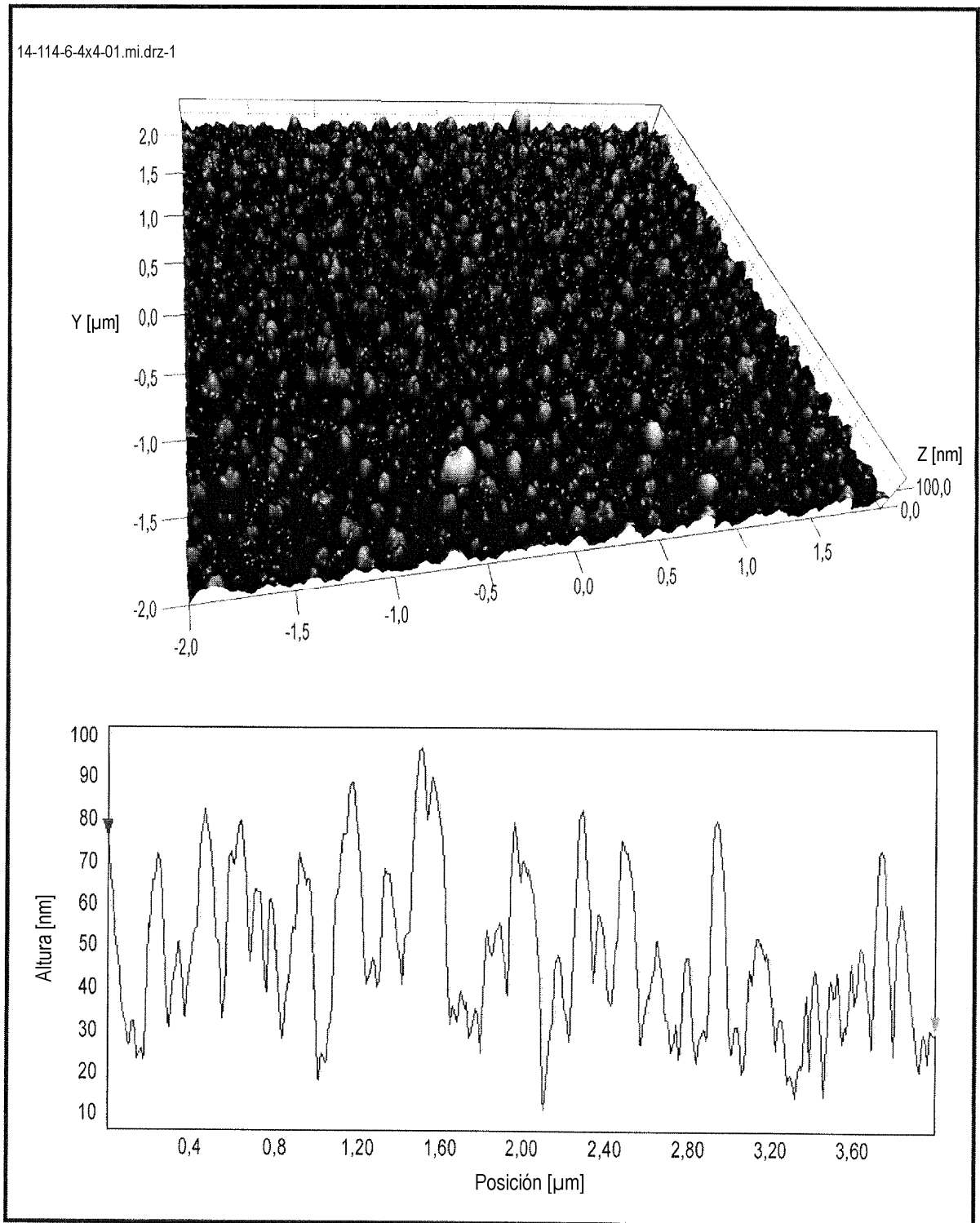


FIG. 4(a)

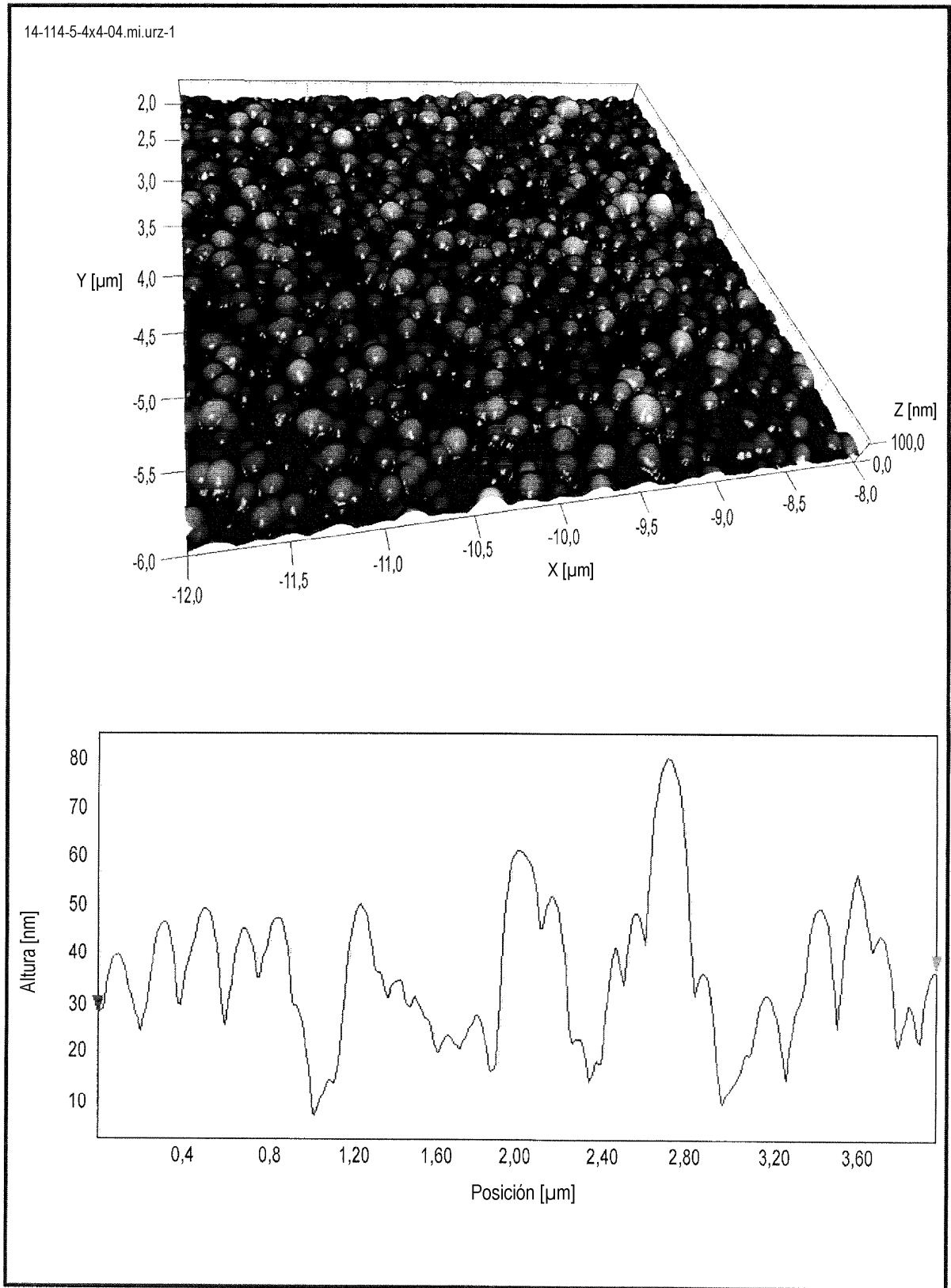
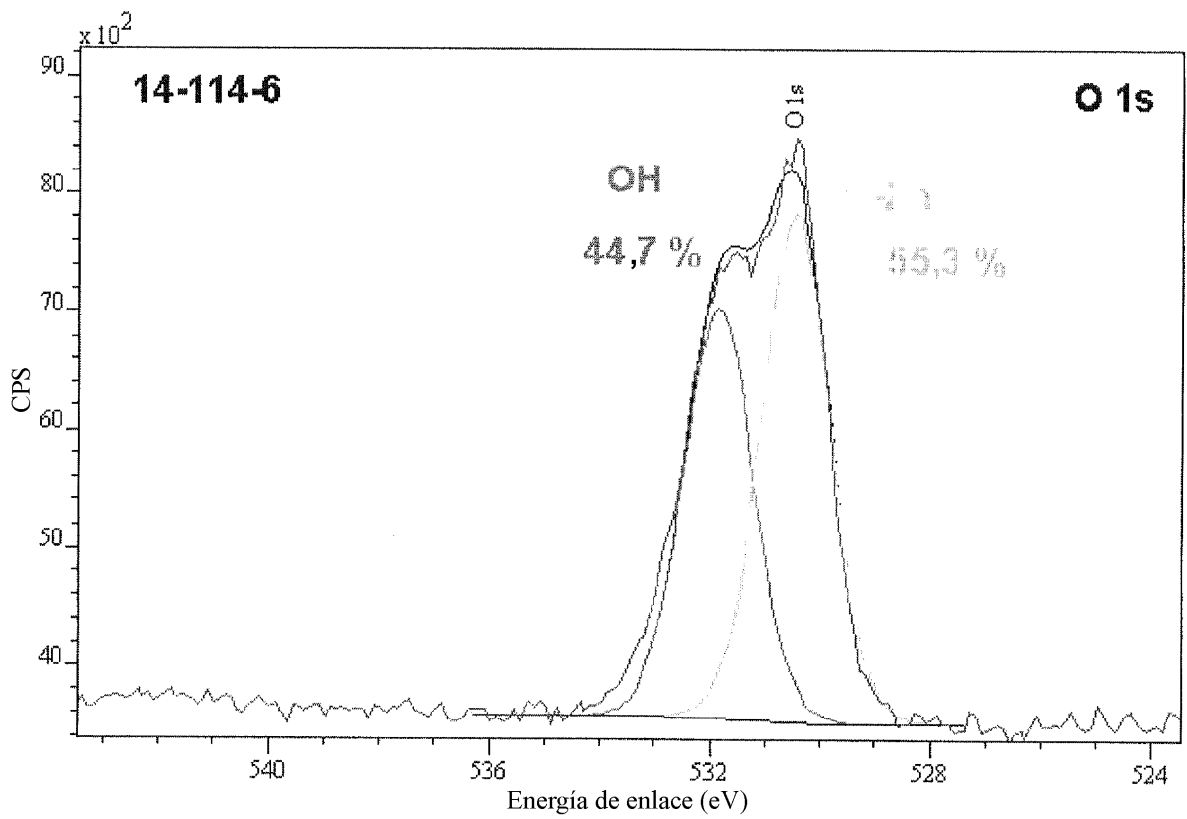
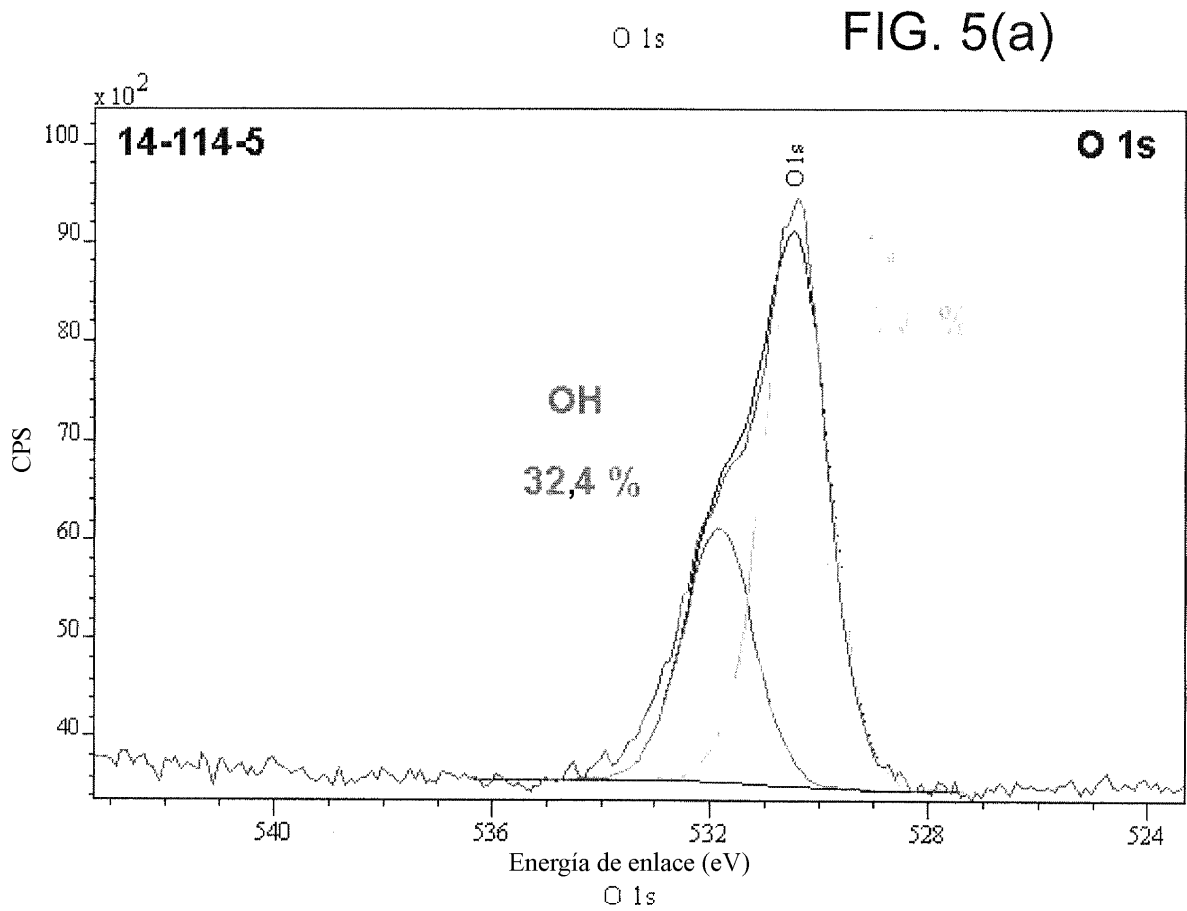


FIG. 4(b)



**FIG. 5(b)**