

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 923**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2012** **PCT/FR2012/052622**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013** **WO13072623**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2012** **E 12795542 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019** **EP 2780294**

54 Título: **Capa barrera para metales alcalinos a base de SiOC y procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

16.11.2011 FR 1160418

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.01.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

THOUMAZET, CLAIRE;
MELCHER, MARTIN;
HUIGNARD, ARNAUD y
LANTE, RAPHAEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 736 923 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

Capa barrera para metales alcalinos a base de SiOC y procedimiento de fabricación

La presente invención se refiere a una capa transparente delgada a base de oxycarburo de silicio que forma una barrera para la difusión de iones de metales alcalinos. La invención se refiere también a un procedimiento para fabricar dicha capa sobre un sustrato de vidrio mineral.

Es conocido que la difusión de iones de metales alcalinos, en particular de iones de sodio, desde sustratos de vidrio (vidrio de borosilicato, vidrio sódico-cálcico) hacia y en capas funcionales delgadas, tales como capas fotocatalíticas a base de TiO_2 , capas de óxidos conductores transparentes (TCO) o capas orgánicas hidrófobas deteriora las propiedades ventajosas inherentes a estas capas funcionales.

También se conoce interponer, entre el sustrato de vidrio mineral rico en iones de metales alcalinos y dicha capa funcional que se ha de proteger, una capa delgada de un óxido mineral como una barrera contra la difusión de iones de metales alcalinos. Puede mencionarse, como ejemplos de tales óxidos, sílice, alúmina, zirconia, óxido de zinc/estaño, óxido de titanio y oxycarburo de silicio (SiOC). Las propiedades de barrera para iones de metales alcalinos de capas de oxycarburo de silicio se mencionan, por ejemplo, en las solicitudes EP 1708812, EP 1686595, EP 275 662 y US 2003/162033.

Según el conocimiento de la firma solicitante, no existe en la actualidad ningún estudio que haga referencia a la influencia del contenido de carbono de las capas de SiOC sobre el poder de bloqueo o de captura de iones de metales alcalinos. En el contexto de sus estudios que tienen como objetivo optimizar las subcapas de oxycarburo de silicio en vista de su funcionalización subsiguiente por agentes hidrófobos, la firma solicitante ha observado que las capas de oxycarburo de silicio más ricas en carbono presentaban las mejores propiedades de barrera para iones de metales alcalinos e igualmente eran excelentes capas de anclaje para los agentes funcionales hidrófobos.

El aumento de contenido de carbono de las capas delgadas de oxycarburo de silicio dio como resultado, sin embargo, la aparición no deseada de una coloración amarilla de los acristalamientos. Tal coloración es problemática desde un punto de vista estético, en particular en el campo de acristalamientos para automóviles y acristalamientos para viviendas. Incluso es un problema más difícilmente aceptable en el campo de las pilas fotovoltaicas, en donde se reduce significativamente el rendimiento energético filtrando los componentes azul y verde de la luz visible.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que era posible reducir significativamente el color amarillo de las capas delgadas de oxycarburo de silicio ricas en carbono depositando directamente sobre estas capas una capa de oxycarburo de silicio significativamente más pobre en carbono que la capa subyacente.

La presente invención se refiere por lo tanto a un sustrato de vidrio que contiene iones de metales alcalinos y que está provista de una primera capa delgada transparente de oxycarburo de silicio rica en carbono y de una segunda capa delgada transparente, depositada directamente sobre la primera capa, y la cual es significativamente menos rica en carbono que la primera capa.

Como, sin embargo, es imposible frecuentemente determinar, en el producto final, el límite entre la capa de SiOC rica en carbono y la capa pobre en carbono o sin carbono, estas dos capas se definen en la presente solicitud como una capa única con una zona profunda rica en carbono (que corresponde a la primera capa mencionada anteriormente) y una zona superficial pobre en carbono (que corresponde a la segunda capa mencionada anteriormente).

La presente invención tiene por objeto, por consiguiente, un acristalamiento que comprende un sustrato de vidrio transparente que contiene iones de al menos un metal alcalino y una capa transparente de oxycarburo de silicio (SiO_xC_y) que tiene un espesor total E con:

- una zona profunda rica en carbono, que se extiende desde una profundidad P_3 hasta una profundidad P_4 , en donde la relación atómica C/Si es superior o igual a 0,5, y
- una zona superficial pobre en carbono, que se extiende desde una profundidad P_1 hasta una profundidad P_2 , en donde la relación atómica C/Si es inferior o igual a 0,4,

siendo $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ y $(P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E$

representando la distancia entre P_1 y P_2 de 10% a 70%, de preferencia de 15% a 50% y en particular de 25% a 40%, del espesor total E de la capa de oxycarburo de silicio ($0,1 \leq (P_2 - P_1)/E \leq 0,7$) y

representando la distancia entre P_3 y P_4 de 10% a 70%, de preferencia de 25% a 60%, en particular de 35% a 50%, del espesor total E de la capa de oxycarburo de silicio ($0,1 \leq (P_4 - P_3)/E \leq 0,7$).

La suma de la distancia entre P_1 y P_2 y de la distancia entre P_3 y P_4 es por supuesto siempre inferior al espesor global E de la capa de oxycarburo de silicio, debido a que existe, entre P_2 y P_3 , una zona donde la relación C/Si es

intermedia entre 0,4 y 0,5, y, más allá de P_4 , una zona en donde la relación C/Si es inferior a 0,5. Además, la zona más superficial, situada a una profundidad inferior a P_1 , presenta generalmente una relación C/Si extremadamente alta debido a la presencia de CO_2 que proviene de la atmósfera o de los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie.

- 5 La capa de oxycarburo de silicio del acristalamiento de la presente invención es una capa densa, no porosa, que tiene un índice de refracción comprendido entre 1,45 y 1,9.

Su espesor total E está comprendido preferentemente entre 10 y 200 nm, más preferentemente entre 20 y 100 nm, y en particular entre 40 y 70 nm.

- 10 Los métodos absolutos que permiten determinar el valor del espesor total de la capa de oxycarburo de silicio son la reflectometría de rayos X y la microscopía electrónica por transmisión (MET).

En las figuras de los dibujos adjuntos, este espesor total de la capa de SiO_xC_y se indica sistemáticamente por una flecha. En estas figuras y en particular para determinar las relaciones $(P_2-P_1)/E$ y $(P_4-P_3)/E$, se determina no por uno de los métodos absolutos mencionados anteriormente, sino por espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS, del inglés *Secondary Ion Mass Spectroscopy*), la cual permite obtener la variación en el contenido de sílice (SiO_2) como una función del tiempo de análisis y por lo tanto la profundidad de la muestra analizada.

- 15 En la presente invención, la interfaz entre el sustrato y la capa de oxycarburo de silicio se define como la profundidad donde la concentración de sílice es exactamente intermedia entre la del sustrato de vidrio y la del mínimo local en la proximidad de la interfaz. La determinación de esta profundidad, que corresponde al espesor total E de la capa, se ilustra en la figura 2, la cual muestra la variación del contenido de sílice (SiO_2) de la muestra de la figura 1. El contenido de sílice del sustrato de vidrio mineral es igual a SiO_{2S} , el que corresponde al mínimo local en la proximidad de la interfaz es igual a SiO_{2M} . La interfaz entre el sustrato de vidrio y la capa depositada por CVD se define como la situada en la profundidad donde el contenido de sílice ($\text{SiO}_{2\text{intermedio}}$) está a igual distancia entre SiO_{2S} y SiO_{2M} . Esta profundidad E que corresponde a $\text{SiO}_{2\text{intermedio}}$ ha sido representada en la figura 1.

- 25 El contenido de carbono de la capa de oxycarburo de silicio se determina también por SIMS. Se expresa en la presente solicitud por medio de la relación entre el número de átomos de carbono y el número de átomos de silicio (relación atómica C/Si).

- La figura 1 muestra, a modo de ejemplo, la relación C/Si como una función del tiempo de abrasión (durante el análisis por SIMS) de una muestra de acuerdo con la invención. Como es sabido, el tiempo de abrasión (indicado en el eje de abscisas) es proporcional a la profundidad analizada, dependiendo el factor de proporcionalidad de las condiciones experimentales y de la naturaleza y propiedades de la muestra. Se observa en esta figura que la relación C/Si es muy alta en la superficie debido a los posibles contaminantes que contienen carbono y/o CO_2 adsorbido procedente de la atmósfera. En las capas poco profundas, entre P_1 y P_2 , es relativamente bajo (del orden de 0,2) y luego aumenta con la profundidad para exceder el valor de 0,4 a una profundidad P_2 , y luego el valor de 0,5 a partir de una profundidad P_3 . Permanece por encima de este valor hasta una profundidad P_4 y tiende luego hacia cero cuando llega al sustrato de vidrio.

- 35 Como ya se explicó en la introducción, la presente invención se basa en el descubrimiento de que el color amarillo de las capas delgadas de oxycarburo de silicio ricas en carbono, puede ser atenuado o incluso suprimido por el depósito de una capa delgada de oxycarburo de silicio pobre en carbono.

- 40 En la presente solicitud, este color amarillo está cuantificado de manera conocida, utilizando sistema colorimétrico el CIE $L^*a^*b^*$ (en lo sucesivo CIELab) a partir de mediciones realizadas sobre el acristalamiento, después de la deposición de las capas. El sistema CIELab define un espacio colorimétrico en forma de una esfera con un eje L^* que caracteriza la luminosidad, un eje a^* rojo/verde y un eje b^* azul/amarillo. Un valor de a^* superior a 0 corresponde a colores con un componente rojo, un valor de a^* negativo a colores con un componente verde, un valor de b^* positivo a colores con un componente amarillo y un valor de b^* negativo a colores con un componente azul.

- 45 Generalmente se buscará obtener capas de color gris o incoloras que tengan valores de a^* y b^* bajos, es decir valores próximos a 0.

- Los acristalamientos de la presente invención de preferencia tienen un valor b^* (CIELab, iluminante D65) comprendido entre -2 y +3, en particular entre -1,5 y +2,0; y un valor de a^* (CIEBab, iluminante D65) comprendido entre -2 y +2, en particular entre -1,5 y +1,5. Estos valores se usan para acristalamientos con capas depositadas sobre un sustrato transparente incoloro fabricado de vidrio flotado claro vendido por la sociedad Saint-Gobain Glass France bajo el nombre comercial SGG Planilux®.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para fabricar los acristalamientos descritos anteriormente.

Este procedimiento comprende esencialmente las dos etapas sucesivas siguientes:

- (a) una primera etapa de deposición química de vapor (CVD) de una capa de oxycarburo de silicio rica en

carbono sobre al menos una parte de la superficie de un sustrato de vidrio mineral, poniendo en contacto dicha superficie con una corriente de gas que contiene etileno (C_2H_4), silano (SiH_4), dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2), a una temperatura comprendida entre $600^\circ C$ y $680^\circ C$, siendo la relación en volumen de etileno/silano (C_2H_4/SiH_4) durante la etapa (a) inferior o igual a 3,3,

- 5 (b) un segunda etapa de deposición química de vapor (CVD) de una capa de oxycarburo de silicio pobre en carbono sobre la capa rica en carbono obtenida en la etapa (a), con una corriente de gas que contiene etileno (C_2H_4), silano (SiH_4), dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2), a una temperatura comprendida entre $600^\circ C$ y $680^\circ C$, siendo la relación en volumen de etileno/silano (C_2H_4/SiH_4) durante la etapa (b1) superior a 3,4.

- 10 La primera etapa (etapa (a)) se lleva a cabo preferiblemente en el vidrio flotado en el interior del horno sobre un baño de estaño o inmediatamente después de la salida del horno. Un modo de realización particularmente ventajoso consiste en llevar a cabo la deposición por CVD en el interior del horno, en donde es relativamente fácil crear una atmósfera confinada indispensable para un control satisfactorio de la composición química de la mezcla reactiva y de la capa depositada.

- 15 Las temperaturas de deposición indicadas anteriormente son las temperaturas del baño de estaño medidas en la proximidad inmediata (menos de 20 cm) de la tobera a través de la cual llegan los reactivos gaseosos.

Cuando las dos capas (etapas (a) y (b)) se depositan por CVD, se colocan dos toberas paralelas entre sí, a una distancia comprendida generalmente entre 2 y 5 m, formando la situada corriente arriba en la dirección del desplazamiento de la cinta la capa/zona más profunda y formando la situada corriente abajo la capa/zona menos profunda.

- 20 Cada una de las toberas de preferencia cubre todo el ancho de la cinta de vidrio.

Es importante notar que, aunque el procedimiento comprende dos etapas de formación de una capa de oxycarburo de silicio, estas "capas" son imposibles de distinguir una de la otra en el producto final, en cuanto a si corresponden a zonas ricas y pobres en carbono de la única capa de oxycarburo de silicio.

- 25 La deposición de las capas delgadas de oxycarburo de silicio por CVD es conocida y una persona con experiencia en la técnica sabrá como ajustar los caudales de los gases reactivos en función de la velocidad de desplazamiento del vidrio, de las temperaturas del horno, y del espesor de las capas que se desea obtener. En la presente invención, las condiciones experimentales de la etapa (a) y eventualmente (b1) se ajustan de preferencia de tal manera que el espesor de la capa de SiO_xC_y , depositada esté comprendida, después de la etapa (b1), entre 10 y 200 nm, en particular entre 20 y 100 nm y particular y preferiblemente entre 40 y 70 nm. También se prefieren estos intervalos de espesores totales cuando se deposita una capa de sílice por debajo de la zona de SiO_xC_y rica en carbono por un método distinto de CVD.

La relación en volumen de etileno/silano (C_2H_4/SiH_4) durante la etapa (a) está comprendida preferiblemente entre 1 y 3,3, en particular entre 1,5 y 3,3. La relación entre gas oxidante (CO_2) y silano (SiH_4) está comprendida generalmente entre 1 y 50, de preferencia entre 1,5 y 10 y, en particular entre 2 y 6.

- 35 Para la deposición de la capa de oxycarburo de silicio pobre en carbono (etapa (b)), la relación en volumen de etileno/silano (C_2H_4/SiH_4) está comprendida de preferencia entre 3,5 y 6, en particular entre 3,7 y 5,5.

- 40 El procedimiento para fabricar los acristalamientos de la presente invención también comprende de preferencia, después de la etapa (b), una tercera etapa (etapa (c)) de recocido y/o conformación del sustrato que lleva la capa de oxycarburo de silicio. Durante esta etapa (c), el sustrato se lleva a una temperatura comprendida entre $580^\circ C$ y $700^\circ C$, de preferencia entre $600^\circ C$ y $680^\circ C$.

Ejemplos

- 45 Se prepara un acristalamiento de acuerdo con la invención por CVD (C_2H_2 , SiH_4 , CO_2 , N_2) con dos toberas de CVD paralelas que tienen una anchura de 3,3 m cada una, sobre un sustrato de vidrio flotado claro (Planilux®), respectivamente a una temperatura de $648^\circ C$ y $638^\circ C$ (temperatura del baño de estaño en la proximidad inmediata de la tobera); la anchura de la cinta es 3,6 m, su espesor es 2,5 mm y su velocidad de desplazamiento es 15 m/min. Las dos toberas se encuentran dentro del horno de fabricación de vidrio a una distancia de 3 m una de la otra.

La primera tobera corriente arriba suministra la mezcla de gases reactivos siguiente:

SiH_4 : 14 nL/min, CO_2 : 30 nL/min, C_2H_4 : 39 nL/min (en diluyente N_2) (relación en volumen de $C_2H_4/SiH_4 = 2,79$).

La segunda tobera, corriente abajo de la primera, suministra la mezcla de gases reactivos siguiente:

- 50 SiH_4 : 14 nL/min, CO_2 : 30 nL/min, C_2H_4 : 52 nL/min (en diluyente N_2) (relación en volumen $C_2H_4/SiH_4 = 3,71$).

En las mismas condiciones experimentales se fabrica un acristalamiento comparativo. Este ejemplo comparativo se distingue simplemente del ejemplo de acuerdo con la invención por el hecho de que la segunda tobera suministra

una mezcla de gases idéntica a la de la segunda tobera, es decir, la mezcla siguiente:

SiH₄: 14 nL/min, CO₂: 30 nL/min, C₂H₄: 39 nL/min (en diluyente N₂) (relación en volumen C₂H₄/SiH₄ = 2,79).

Todos los acristalamientos se someten a una etapa de recocido a una temperatura de 640°C durante 8 minutos.

5 La figura 1 muestra el espectro de SIMS del acristalamiento de acuerdo con la invención donde la relación $(P_2-P_1)/E$ es igual a alrededor de 29% y la relación $(P_4-P_3)/E$ es igual a alrededor de 46%.

La figura 3 muestra el espectro de SIMS del ejemplo comparativo. La capa de oxycarburo de silicio de esta muestra presenta un contenido alto en carbono ($C/Si > 0,4$) tanto en la zona superficial como en la zona más profunda. Es imposible determinar los valores de P_1 , P_2 y P_3 .

10 La Tabla 1 presenta los valores de los parámetros a^* y b^* (CIELab) para los acristalamientos obtenidos de acuerdo con el ejemplo y el ejemplo comparativo.

Puede observarse que la muestra del ejemplo comparativo que carece de una capa superficial sin carbono o pobre en carbono tiene un color amarillo bastante significativo ($b^* = 3,52$). Este valor está reducido significativamente para el ejemplo de acuerdo con la invención ($b^* = 1,39$) debido a la presencia de la capa pobre en carbono del ejemplo de acuerdo con la invención.

15 Tabla 1

	Ejemplo de acuerdo con la invención	Ejemplo comparativo
Transmisión luminosa	82,08 %	78,57 %
a^*	-0,95	-1,09
b^*	1,39	3,52
Espesor total determinado por MET	60,8 nm	54 nm

REIVINDICACIONES

1. Un acristalamiento que comprende un sustrato de vidrio transparente que contiene iones de al menos un metal alcalino y una capa transparente de oxycarburo de silicio (SiO_xC_y) que tiene un espesor total E con:
 - (a) una zona profunda rica en carbono, que se extiende desde una profundidad P_3 hasta una profundidad P_4 , en donde la relación atómica C/Si es superior o igual a 0,5, y
 - (b) una zona superficial pobre en carbono, que se extiende desde una profundidad P_1 hasta una profundidad P_2 , en donde la relación atómica C/Si es inferior o igual a 0,4,siendo $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ y $(P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E$ representando la distancia entre P_1 y P_2 de 10 a 70%, del espesor total E de la capa de oxycarburo de silicio yrepresentando la distancia entre P_3 y P_4 de 10 a 70%, del espesor total E de la capa de oxycarburo de silicio.
2. El acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el espesor total E de la capa de SiO_xC está comprendido entre 10 y 200 nm, de preferencia entre 20 y 100 nm, en particular entre 40 y 70 nm.
3. El acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la capa transparente de oxycarburo de silicio es una capa no porosa que tiene un índice de refracción comprendido entre 1,45 y 1,9.
4. El acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que tiene un valor de b^* (CIELab) comprendido entre -2 y +3, en particular entre -1,5 y +2,0.
5. Un procedimiento para fabricar un acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende:
 - (a) una primera etapa de deposición química de vapor (CVD) de una capa de oxycarburo de silicio rica en carbono, sobre al menos una parte de la superficie de un sustrato de vidrio mineral, poniendo en contacto dicha superficie con una corriente de gas que contiene etileno (C_2H_4), silano (SiH_4), dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2), a una temperatura comprendida entre 600°C y 680°C, siendo la relación en volumen de etileno/silano ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) durante la etapa (a) inferior o igual a 3,3,
 - (b) una segunda etapa de CVD de una capa de oxycarburo de silicio pobre en carbono sobre la capa rica en carbono obtenida en la etapa (a), con una corriente de gas que contiene etileno (C_2H_4), silano (SiH_4), dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2), a una temperatura comprendida entre 600°C y 680°C, siendo la relación en volumen de etileno/silano ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) durante la etapa (b) superior a 3,4.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que comprende además una etapa de recocido y/o de conformación a una temperatura comprendida entre 580°C y 700°C, de preferencia entre 600°C y 680°C.

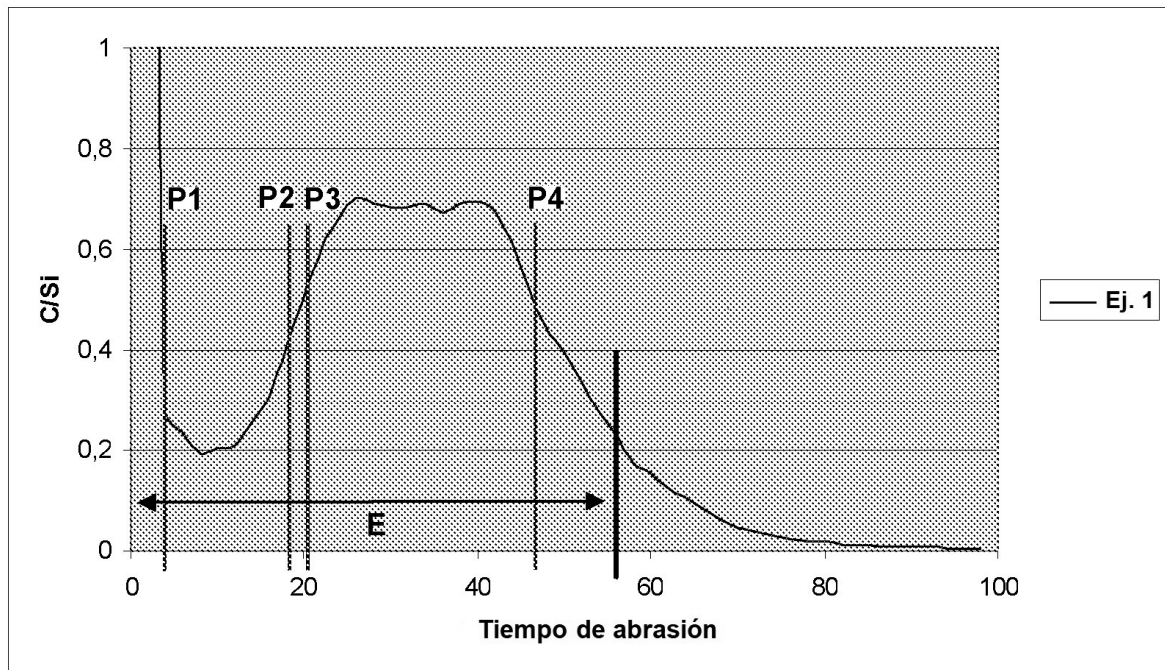


Figura 1

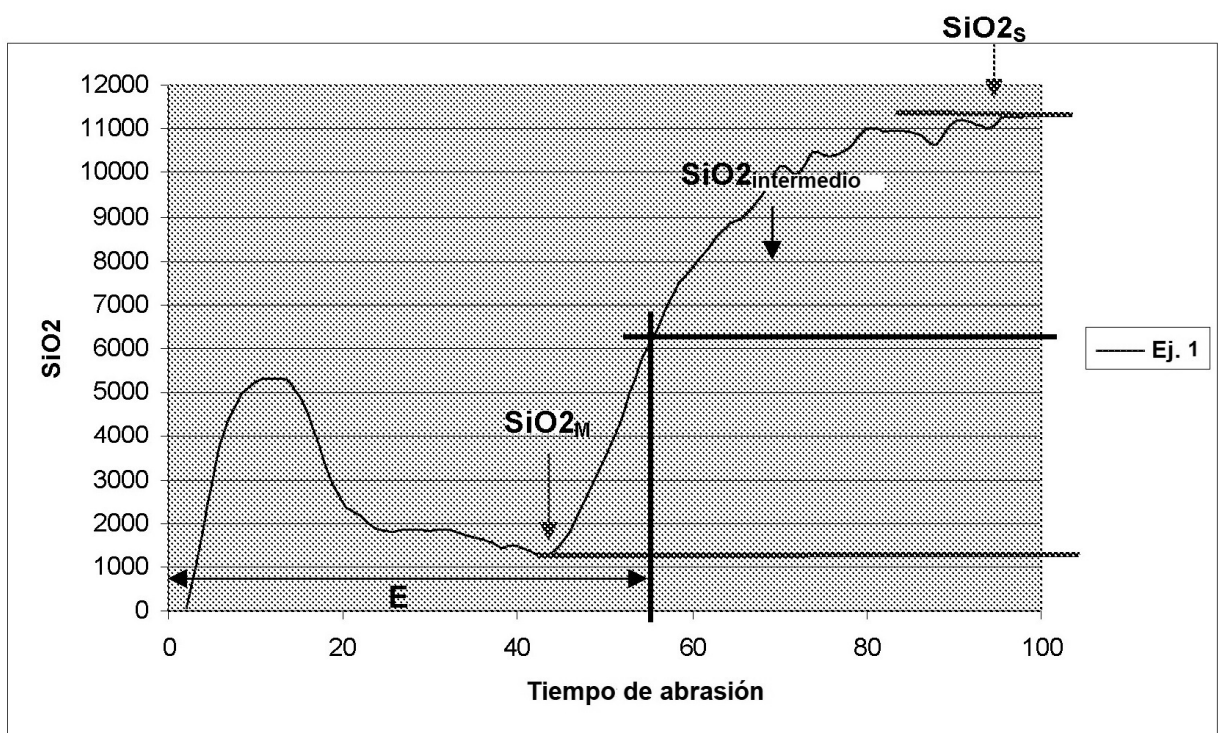


Figura 2

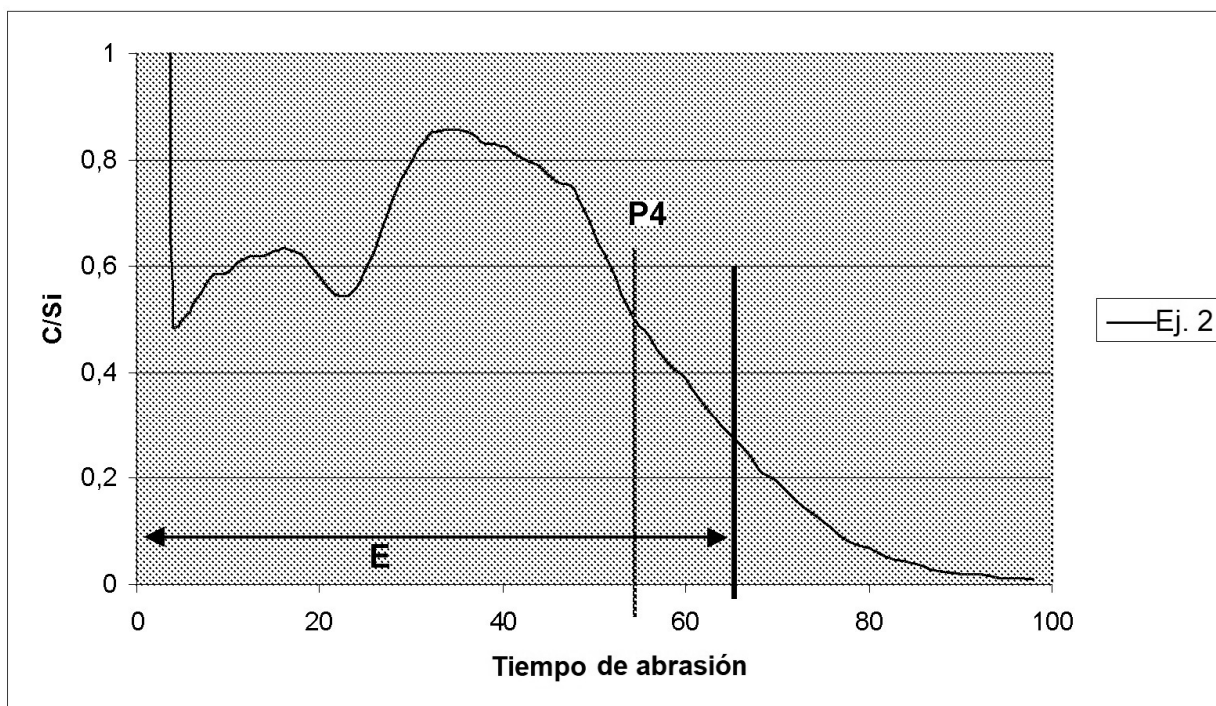


Figura 3