

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 551**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)

C03C 17/36 (2006.01)

B32B 17/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2003** **E 10183842 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019** **EP 2289856**

54 Título: **Capas protectoras para recubrimientos ópticos**

30 Prioridad:

25.01.2002 US 54973

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

11.02.2020

73 Titular/es:

**AGC FLAT GLASS NORTH AMERICA, INC.
(100.0%)
1400 Lincoln Street
Kingsport TN 37662, US**

72 Inventor/es:

**HUKARI, KYLE W.;
MASCHWITZ, PETER A. y
DANNENBERG, RAND D.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 741 551 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

Capas protectoras para recubrimientos ópticos

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención.

- 5 Esta invención se refiere a capas protectoras aplicadas a recubrimientos ópticos sobre sustratos transparentes. En particular, la invención se refiere al uso de una capa protectora temporal de carbono. Además, la invención se refiere a una capa protectora bloqueadora de propagación de arañazos (SPB) aplicada a la capa más externa de distintos recubrimientos ópticos.

Exposición de los antecedentes.

- 10 Los recubrimientos ópticos se depositan sobre sustratos transparentes para reflejar o alterar de otro modo la transmisión de parte o toda la radiación incidente sobre los sustratos. Por ejemplo, el recubrimiento óptico de un espejo está diseñado para reflejar luz visible. Los recubrimientos ópticos de baja emisividad están diseñados para reducir la transmisión de radiación infrarroja. Los recubrimientos ópticos generalmente incluyen dos o más capas diferentes, cada una con un grosor situado en un intervalo de menos de 1 nm a más de 500 nm.
- 15 Los recubrimientos ópticos se dañan con frecuencia durante el envío y la manipulación al ser arañados y expuestos a ambientes corrosivos. Los recubrimientos de baja emisividad a base de plata, en particular, han estado plagados de problemas de corrosión desde su introducción en el mercado de las ventanas hace décadas. Los intentos de mejorar la durabilidad de los recubrimientos ópticos han incluido la aplicación de una capa protectora temporal, tal como una película con el dorso de plástico adhesivo. Se han formado otras capas protectoras aplicando y curando polímeros a base de disolventes sobre vidrio.
- 20

- 25 Sin embargo, una serie de problemas están asociados con el uso de películas adhesivas y películas de polímero como capas protectoras sobre recubrimientos ópticos. Se requiere un equipo costoso y especializado para aplicar las películas adhesivas y las películas de polímero a los recubrimientos ópticos. Cuando se retira una película adhesiva de un recubrimiento óptico, la película adhesiva corre el riesgo de retirar partes del recubrimiento óptico. Incluso si no se han retirado partes del recubrimiento óptico, la fuerza sobre el recubrimiento óptico asociada con la eliminación de la película adhesiva puede dañar el recubrimiento óptico. Una película de polímero a base de disolvente aplicada a un recubrimiento óptico debe ser secada y el disolvente retirado de una manera respetuosa con el medio ambiente. La retirada de la película de polímero de un recubrimiento óptico requiere un lavado especializado que puede dañar fácilmente al recubrimiento óptico.

- 30 Para la protección contra la corrosión, la mayoría de los apilamientos de baja emisividad a base de plata que se usan hoy en día utilizan capas de barrera o de revestimiento en contacto directo y en uno o ambos lados de las capas de plata. Es bien conocido en la técnica que varias capas de película delgada pueden funcionar como barrera para el movimiento de fluidos corrosivos tales como vapor de agua y oxígeno. Se sabe que las capas metálicas son barreras de difusión particularmente eficaces debido a su capacidad para inhibir física y químicamente la difusión de fluidos corrosivos. Las capas metálicas tienden a ser barreras físicas más efectivas para la difusión que las capas dieléctricas tales como los óxidos, ya que tanto las capas metálicas evaporadas como las pulverizadas tienden a contener menos defectos de orificios de alfiler que las capas de óxido. Las capas metálicas también tienden a bloquear químicamente la difusión al reaccionar con fluidos que se difunden a través de un agujerito para detener el movimiento de todas las moléculas de fluidos químicamente unidas. Las moléculas de fluidos unidas a su vez restringen el paso de fluido adicional a través del agujerito. Los metales más reactivos son particularmente efectivos para el bloqueo químico.
- 35
- 40

El templado reduce en gran medida los problemas de corrosión asociados con los recubrimientos de baja emisividad a base de plata. El templado da como resultado una reestructuración de nivel atómico a un estado de menor energía y hace que la plata sea mucho menos propensa a la corrosión. El templado también mejora la dureza y la resistencia a los arañazos de los recubrimientos ópticos.

- 45 Sin embargo, hasta que se templan los recubrimientos ópticos, los recubrimientos siguen siendo particularmente susceptibles a daños por arañazos y corrosión. Incluso después del templado, los recubrimientos ópticos no son inmunes a los arañazos y a la corrosión.

Los arañazos en un recubrimiento óptico con frecuencia no resultan visibles hasta que alteran el recubrimiento que se calienta y se temple, lo que puede hacer que los arañazos crezcan y se propaguen.

- 50 El carbono se ha utilizado como recubrimiento protector sobre sustratos de vidrio. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 6.303.226 describe el uso de una capa protectora amorfa, de carbono similar a un diamante (DLC), sobre un sustrato de vidrio. El documento WO01/02496A2 describe un método y recubrimiento para proteger temporalmente un sustrato por pulverización catódica de un recubrimiento de carbón sobre el sustrato.

El documento GB2031756A se refiere a estructuras de vidrio que soportan un recubrimiento inorgánico, delgado, funcional Por ejemplo un recubrimiento de óxido de estaño que forma medios para promover la reflectividad de luz infrarroja) cuyas estructuras tienen una apariencia mejorada como consecuencia de la iridiscencia reducida históricamente asociada con dichos recubrimientos delgados, y métodos para conseguir las estructuras antes mencionadas. El documento US6284377B1 describe un sustrato recubierto con una capa o capas hidrófobas que incluye, por ejemplo, carbono que es una forma de carbono similar al diamante, que incluye enlaces sp³.

Existe la necesidad de métodos y capas mejorados para proteger recubrimientos ópticos.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un método para fabricar un artículo transparente con un número reducido de arañazos y otros defectos superficiales. El artículo transparente incluye un recubrimiento óptico sobre un sustrato transparente. De acuerdo con la invención, se forma un recubrimiento protector sobre el recubrimiento óptico que mejora la durabilidad y la resistencia a los arañazos del recubrimiento óptico, particularmente durante la fabricación.

El recubrimiento protector puede incluir una capa que consiste esencialmente de carbono de acuerdo con las reivindicaciones independientes. La capa protectora de carbono se forma sobre el recubrimiento óptico antes del templado. Durante el transporte y manipulación del recubrimiento óptico no templado, la capa de carbono sirve como una capa protectora de baja fricción contra arañazos. Calentar y templar el recubrimiento óptico y/o el sustrato transparente en una atmósfera reactiva al carbono consume la capa protectora de carbono, eliminando así cualquier arañazo u otros defectos superficiales en el carbono. La capa protectora de carbono se convierte en un gas que contiene carbono, dejando detrás un recubrimiento óptico relativamente libre de arañazos.

El recubrimiento protector también incluye una delgada capa protectora de un material bloqueador de propagación de arañazos (SPB) de acuerdo con las reivindicaciones independientes.

El material SPB inhibe la propagación de arañazos en la capa frágil, vítrea, más externa de distintos recubrimientos ópticos durante el templado. Los materiales SPB tales como Ti, Si, Zn, Sn, In, Zr, Al, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta y W, y sus óxidos y nitruros, son adecuados para usar sobre una capa más externa de nitruro de silicio (por ejemplo, Si₃N₄). La capa SPB puede formarse depositando sobre la capa más externa de un recubrimiento óptico una capa de barrera de difusión de al menos un metal, un sub-óxido metálico o un sub-nitruro metálico de Ti, Si, Zn, Sn, In, Zr, Al, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta o W; y luego haciendo reaccionar la capa de barrera de difusión con una atmósfera que contiene oxígeno, tal como el aire, para formar una capa SPB de óxido metálico que incluye al menos uno de TiO₂, SiO₂, ZnO, SnO₂, In₂O₃, ZrO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, Nb₂O₅, MoO₃, HfO₂, Ta₂O₅ y WO₃.

El uso de la capa protectora de carbono temporal cuando se fabrica un artículo transparente que tiene un recubrimiento óptico reduce significativamente el número y la severidad de los arañazos introducidos en el recubrimiento óptico por el proceso de fabricación. Debido a que la capa de carbono se elimina durante el templado, la capa de carbono no afecta a las propiedades ópticas del recubrimiento óptico. Si bien la capa SPB no se elimina durante el templado y puede afectar las propiedades ópticas de un recubrimiento óptico, la capa SPB, al inhibir la propagación de arañazos, es particularmente útil para proteger una capa frágil, vítrea más externa de un recubrimiento óptico de la formación de arañazos visibles. Una capa de metal, de sub-óxido metálico o de sub-nitruro metálico es particularmente útil en proporcionar protección contra la corrosión antes de templar y puede convertirse mediante templado en una atmósfera que contiene oxígeno en una capa SPB de óxido metálico que es esencialmente transparente a la luz visible.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Las realizaciones preferidas de esta invención se describirán en detalle con referencia a las siguientes figuras.

Las figs. 1A-1C muestran la deposición de una capa protectora de carbono sobre un recubrimiento óptico sobre un sustrato de vidrio y la posterior eliminación de la capa protectora de carbono (no de acuerdo con la invención).

La fig. 2 muestra un sustrato de vidrio recubierto con un recubrimiento óptico, una capa bloqueadora de propagación de arañazos y una capa protectora de carbono.

La fig. 3. muestra la propagación de un arañazo a través de una capa de Si₃N₄.

Las figs. 4A-4C muestran la deposición de una capa metálica sobre un revestimiento óptico sobre un sustrato de vidrio y la posterior conversión de la capa metálica a una capa bloqueadora de propagación de arañazos de óxido metálico (no de acuerdo con la invención).

La fig. 5 compara sustratos de vidrio, que tienen el mismo recubrimiento óptico pero con y sin una capa protectora de carbono, cuando resultan arañados.

La fig. 6 compara los sustratos de vidrio, que tienen el mismo recubrimiento óptico pero con y sin una capa protectora de carbono, cuando resultan arañados.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

La presente invención proporciona un recubrimiento protector sobre un recubrimiento óptico depositado sobre un sustrato transparente para inhibir la formación de arañazos y la corrosión del recubrimiento óptico.

5 El sustrato transparente puede ser un plástico o un vidrio. Preferiblemente, el sustrato transparente es un vidrio que puede ser templado calentando y enfriando de manera repentina.

10 El recubrimiento protector incluye una capa protectora de carbono de acuerdo con las reivindicaciones independientes. El carbono es un material clásico de baja fricción. Incluso si un abrasivo logra inicialmente arañar el carbono, el abrasivo a menudo queda recubierto con carbono. El contacto posterior entre el abrasivo recubierto de carbono y el carbono se caracteriza por uno de los coeficientes de fricción más bajos, $\mu_{\text{estático}} \approx \mu_{\text{cinético}} = 0,1$ a $0,2$. Por lo tanto, el abrasivo recubierto de carbono tiende a deslizar fuera del carbono, sin causar más daño al carbono. El carbono también es inerte en muchos ambientes corrosivos y exhibe buena resistencia a los álcalis y a la mayoría de los ácidos. Por lo tanto, una capa de carbono sobre un recubrimiento óptico puede proteger el recubrimiento óptico contra arañazos y corrosión ambiental durante la manipulación.

15 Las figs. 1A-1C ilustran realizaciones de la invención en las que se forma una capa de carbono temporal sobre un recubrimiento óptico para proteger el recubrimiento óptico contra arañazos y contra corrosión ambiental durante la fabricación. La fig. 1A muestra un sustrato 1 de vidrio recubierto con un recubrimiento óptico 2. La fig. 1B muestra que para proteger el recubrimiento óptico contra arañazos y contra corrosión ambiental durante el transporte y manipulación, se deposita una capa protectora 3 de carbono sobre el recubrimiento óptico 2. La fig. 1C muestra que después de templar el recubrimiento óptico 2 y/o el sustrato 1 de vidrio a temperaturas elevadas en una atmósfera reactiva al carbono, la capa protectora 3 de carbono se convierte en un gas que contiene carbono, eliminando cualesquiera rasguños u otros defectos que hayan estado presentes en la capa protectora 3 de carbono.

20 La capa protectora de carbono es una capa que consiste esencialmente de carbono. El término "que consiste esencialmente de", aunque no excluye las impurezas inevitables, excluye otros elementos y compuestos no especificados que serían dejados como un residuo sólido cuando el carbono reacciona hasta su terminación con una atmósfera reactiva para formar un gas que contiene carbono. En realizaciones, la capa de carbono consiste de carbono e impurezas inevitables.

30 La capa de carbono se puede depositar sobre el recubrimiento óptico mediante un proceso de deposición de vapor. Las técnicas y los procesos para depositar carbono por vapor son bien conocidos en la técnica. Los procesos de deposición de vapor adecuados incluyen procesos de evaporación y deposición de plasma tales como deposición química por vapor de plasma, implantación de iones y pulverización catódica. La pulverización catódica puede ser de CC o de RF. Se puede usar un gas inerte tal como Ar, con o sin pequeñas cantidades de gases adicionales tales como hidrógeno y nitrógeno, en los procesos de deposición de plasma para formar la capa de carbono. La presencia de 1 a 10% de nitrógeno en el gas inerte favorece la deposición de carbono grafitico. El nitrógeno en el gas inerte se puede usar para dopar el carbono con nitrógeno.

35 La capa de carbono consistente esencialmente de carbono consiste de carbono grafitico que tiene enlace sp². El carbono en forma de diamante tiene enlace sp³. El carbono amorfo incluye generalmente tanto enlaces sp² como sp³, pero no tiene un orden de largo alcance. El carbono tipo diamante también incluye los enlaces sp² y sp³, y muestra una dureza que se parece a la del diamante.

40 La capa de carbono puede tener un grosor de 1 a 10 nm. Una capa de carbono de menos de 1 nm de grosor no proporciona una resistencia adecuada a los arañazos. Una capa de carbono de más de 10 nm de grosor resulta difícil de eliminar completamente en una atmósfera reactiva al carbono.

45 La atmósfera reactiva utilizada para convertir la capa protectora de carbono en un gas que contiene carbono puede incluir varios gases conocidos en la técnica que son reactivos con el carbono de acuerdo con la reivindicación 1. Por ejemplo, la atmósfera reactiva puede incluir hidrógeno, que puede convertir el carbono en gas metano. Se puede usar un halógeno, tal como flúor o cloro, para formar a temperaturas elevadas un gas tetra-halometano, tal como CF₄ o CCl₄. El oxígeno en una atmósfera reactiva se puede usar para formar gases de monóxido de carbono y de dióxido de carbono. Debido a que los recubrimientos ópticos y los vidrios generalmente contienen varios óxidos que son inertes en el oxígeno, la atmósfera reactiva con carbono contiene preferiblemente oxígeno. Debido a que el aire, que contiene O₂ es económico y está fácilmente disponible, la atmósfera reactiva es aire más preferiblemente.

50 El templado es un proceso que consiste en calentar un material a temperaturas elevadas y luego enfriarlo repentinamente. Se sabe que el templado aumenta significativamente la resistencia mecánica y la dureza del vidrio y de los recubrimientos ópticos sobre vidrio. El vidrio se puede templar calentando a una temperatura del orden de 400 a 650 °C, seguido de enfriamiento repentino a temperatura ambiente. Los recubrimientos ópticos que incluyen capas de Ag se pueden templar calentando a una temperatura de un orden inferior al punto de fusión de 960 °C de la Ag seguido de enfriamiento repentino a temperatura ambiente. Por ejemplo, un recubrimiento óptico de baja emisividad que incluye una capa de Ag puede templarse calentando a unos 730 °C durante unos pocos minutos y luego enfriando repentinamente. Preferiblemente, el vidrio y los recubrimientos ópticos se templan a una temperatura de al menos 400

5 °C. En realizaciones de la invención, tanto el vidrio como el recubrimiento óptico son templados en un horno mantenido a una temperatura elevada. En otras realizaciones, para evitar tener que calentar toda la masa del vidrio, solo se temple el recubrimiento óptico. Por ejemplo, en lugar de ser calentado en un horno, el recubrimiento óptico puede calentarse con una llama o una lámpara de alta intensidad a una temperatura suficiente tanto para templar el recubrimiento óptico como para quemar la capa protectora de carbono.

Por lo tanto, el templado de un revestimiento óptico cubierto con una capa protectora de carbono en una atmósfera reactiva con el carbono hace que el carbono forme un gas que contiene carbono y deje la superficie del revestimiento óptico. Cualesquiera arañazos en la capa de carbono desaparecen junto con la capa de carbono. Preferiblemente, el templado en atmósfera reactiva elimina toda la capa protectora de carbono del recubrimiento óptico.

10 La capa protectora de carbono puede proteger un recubrimiento óptico de los arañazos causados durante la fabricación del recubrimiento, por ejemplo, en el envío y manipulación. Además, la capa protectora de carbono puede proteger un recubrimiento óptico de ambientes corrosivos que podrían desarrollarse cuando el recubrimiento óptico con la capa protectora de carbono se almacena en aire durante uno o más días o se lava. Preferiblemente, el número de arañazos en el recubrimiento óptico inmediatamente después de que se retire la capa protectora de carbono no es más del 110% del número de arañazos en el recubrimiento óptico inmediatamente antes de que el carbón se depositara en el recubrimiento óptico.

En realizaciones de la presente invención, entre la capa protectora de carbono y el recubrimiento óptico, se puede formar una capa SPB. Preferiblemente, la capa SPB tiene una composición uniforme y es homogénea toda ella. Una capa SPB está hecha de un material que tiene la propiedad de inhibir durante el templado la propagación de arañazos y grietas en la capa más externa de un recubrimiento óptico. Las diferentes capas más externas requieren diferentes materiales en una capa SPB. El material que forma la capa SPB debe ser menos frágil y similar al vidrio que la capa más externa del recubrimiento óptico. Preferiblemente, la resistencia a la fractura del material SPB es mayor que la de la capa más externa.

20 La fig. 2 muestra realizaciones de la invención en las que una capa SPB 4 se intercala entre una capa protectora 3 de carbono y una capa 2a más externa de Si_3N_4 de un recubrimiento óptico 2. Tanto la capa SPB 4 como la capa protectora 3 de carbono proporcionan protección contra arañazos al recubrimiento óptico 2. En particular, la capa 4 de SPB inhibe la propagación de arañazos en la capa protectora 3 de carbono hacia abajo y al interior de la capa 2a de Si_3N_4 .

Preferiblemente, la capa más externa de nitruro de silicio tiene una composición uniforme y es homogénea en su totalidad.

25 De acuerdo con la invención, una capa más externa de nitruro de silicio amorfo (por ejemplo, Si_3N_4 amorfo) es utilizada en un recubrimiento óptico sobre vidrio sometido a templado. El nitruro de silicio amorfo no sufre un cambio de fase al calentarse a las temperaturas necesarias para templar el vidrio. Además, la densidad del nitruro de silicio amorfo es la misma antes y después del templado, por lo que el templado no deja tensiones en la interfaz del nitruro de silicio y el resto del recubrimiento óptico que pudieran conducir al desestratificado.

35 El nitruro de silicio amorfo también inhibe la formación de turbidez en el recubrimiento óptico. La turbidez se desarrolla cuando los materiales se mezclan juntos para formar un sistema bifásico que hace que el índice de refracción varíe en función de la posición a lo largo de una capa. Debido a que la estabilidad de fase del nitruro de silicio evita la mezcla, la turbidez en los recubrimientos ópticos con un nitruro de silicio más externo es baja después del templado.

40 Dado que el nitruro de silicio permanece amorfo, hay menos movimiento atómico en las interfaces entre las capas del recubrimiento óptico del que existiría si hubiera un cambio de fase, lo que da como resultado una mejor retención de la adhesión inicial entre las capas.

Un problema con una capa más externa de nitruro de silicio amorfo en un recubrimiento óptico es que el enlace covalente y la estructura amorfa del nitruro de silicio dan como resultado un material rígido con propiedades de propagación de grietas similares a las del vidrio. Las pequeñas grietas se propagan fácilmente a través de materiales rígidos y vítreos.

45 La fig. 3 ilustra un posible mecanismo por el cual las grietas pueden propagarse a través de un recubrimiento óptico 2 que tiene una capa más externa de nitruro de silicio. Inicialmente, los pequeños arañazos son someros y no son detectables por los métodos de inspección "a simple vista" utilizados en la mayoría de las líneas de templado. Esto se debe a que los arañazos no penetran completamente a través del nitruro de silicio más externo. Sin embargo, al calentarse, las pequeñas grietas se propagan a través del nitruro de silicio a las capas subyacentes de, por ejemplo, Ag. Una vez expuesta por la grieta, la Ag puede aglomerarse en su superficie sin restricciones. Cuando la Ag se aglomera, la grieta se hace visible y la pieza debe ser rechazada.

55 En las realizaciones mostradas en la fig. 2, las grietas en recubrimientos ópticos templados con capas más externas de nitruro de silicio se minimizan depositando antes de templar una capa SPB sobre el nitruro de silicio y una capa C sobre la capa de SPB. Se puede utilizar el mismo equipo de pulverización catódica para depositar la combinación de SPB/C y el recubrimiento óptico sobre el vidrio.

Como se mencionó anteriormente, el carbono proporciona una superficie clásica de baja fricción. Incluso cuando un abrasivo roza inicialmente el carbono, el abrasivo se recubre con carbono, lo que lleva a un deslizamiento de carbono sobre carbono con una fricción extremadamente baja.

- 5 Si un abrasivo logra perforar la capa protectora de carbono, entonces el abrasivo encontrará la capa SPB. Sin embargo, la mayoría de los arañazos o grietas formados por el abrasivo no se propagarán a través de la capa SPB después de templar. Aunque, a diferencia de la capa protectora de carbono, la capa SPB permanece después del templado, la mayoría de los arañazos en la SPB permanecen invisibles a simple vista.

Materiales adecuados para formar una capa SPB según la reivindicación 1 incluyen metales tales como Ti, Si, Zn, Sn, In, Zr, Al, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta y W; óxidos de estos metales; y nitruros de estos metales.

- 10 El término "óxidos" como se usa en el presente documento incluye óxidos estequiométricos; súper óxidos, que contienen más de una cantidad estequiométrica de oxígeno; y sub-óxidos, que contienen menos de una cantidad estequiométrica de oxígeno. El término "sub-óxido metálico" como se usa en este documento incluye metales dopados con pequeñas cantidades, por ejemplo, 0,1-10% atómico, de oxígeno.

- 15 El término "nitruros" tal como se usa en este documento incluye nitruros estequiométricos; súper nitruros, que contienen más de una cantidad estequiométrica de nitrógeno; y sub-nitruros, que contienen menos de una cantidad estequiométrica de nitrógeno. El término "sub-nitruro metálico", como se usa en el presente documento, incluye metales dopados con pequeñas cantidades, por ejemplo, 0,1-10% atómico, de nitrógeno.

- 20 Óxidos estequiométricos adecuados para formar una capa SPB según la reivindicación 1 incluyen TiO_2 , SiO_2 , ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 y WO_3 . Nitruros estequiométricos adecuados para formar una capa de SPB incluyen TiN. El TiO_2 en particular es muy bueno para inhibir los arañazos. La capa SPB puede formarse mediante técnicas de deposición por vapor conocidas en la técnica.

- 25 La capa SPB puede tener un grosor de 2 a 8 nm. Cuando la capa SPB es un óxido o nitruro estequiométrico, la capa SPB es preferiblemente de 2 a 8 nm, más preferiblemente de 3 a 6 nm, de grosor. Cuando la capa SPB es un metal, la capa SPB es preferiblemente de 4 a 8 nm, más preferiblemente de 4 a 6 nm, de grosor. Si la capa SPB de óxido o nitruro estequiométrico es más delgada de 2 nm, o la capa de SPB metálica es más delgada de 4 nm, entonces el material SPB exhibe una tendencia reducida a inhibir la propagación de arañazos. Hay poca ventaja de un grosor de capa SPB de más de 8 nm, ya que la inhibición de la propagación de los arañazos resultante de la capa SPB se satura a un grosor de aproximadamente 8 nm y la influencia de la capa SPB en las características ópticas de un recubrimiento óptico, que hay que tener en cuenta, aumenta con el grosor de la capa SPB. Sin embargo, como se ha expuesto más adelante, los metales sub-óxidos metálicos y sub-nitruros metálicos pueden ser utilizados como capas barrera de difusión mayores de 30 2 nm de grosor que, después de ser oxidados durante el templado, pueden formar capas SPB de óxido metálico que pueden ser sustancialmente invisibles.

Como se ha expuesto anteriormente, la capa SPB se combina con una capa protectora de carbono en la parte superior de la capa SPB. Una capa SPB puede ayudar a impedir los arañazos y la propagación de arañazos en la manipulación,

- 35 En realizaciones de la invención, la capa SPB se forma según la reivindicación 1 oxidando una capa de barrera de difusión usada para proporcionar protección contra la corrosión a un recubrimiento óptico antes del templado. La capa de barrera de difusión es un material metálico, sub-óxido metálico o sub-nitruro metálico que incluye un elemento metálico seleccionado de Ti, Si, Zn, Sn, In, Zr, Al, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta y W. La capa de barrera de difusión se deposita en la capa más externa de un recubrimiento óptico antes de templar el recubrimiento óptico. El templado del recubrimiento óptico en una atmósfera que contiene oxígeno convierte la capa de barrera de difusión en una capa SPB de óxido metálico. Preferiblemente, la capa de barrera de difusión contiene Ti, Zr o Al, que al calentarse en aire se puede convertir en capas SPB de los óxidos metálicos TiO_2 , ZrO_2 o Al_2O_3 , respectivamente. Preferiblemente, el sub-óxido metálico contiene aproximadamente el 80% o menos del oxígeno presente en el óxido estequiométrico del metal más completamente oxidado. Las películas de sub-óxido metalizado depositadas con aproximadamente el 80% o menos de oxidación completa tienden a formar mejores barreras de difusión que las películas depositadas de manera reactiva con 45 más de aproximadamente el 80% de la oxidación completa.

- 50 Como se ha expuesto anteriormente, se sabe que las capas metálicas son barreras particularmente efectivas para el movimiento difusivo de fluidos corrosivos. Los sub-óxidos metálicos y los sub-nitruros metálicos funcionan de manera similar a los metales como barreras de difusión. Los sub-óxidos metálicos y los sub-nitruros metálicos tienden a formar capas densas cuando se pulverizan catódicamente o se evaporan e inhiben químicamente la difusión de oxígeno y vapor de agua en mayor medida que los metales completamente oxidados correspondientes.

Los sub-óxidos metálicos y los sub-nitruros metálicos pueden formarse por métodos de deposición por vapor conocidos en la técnica. Por ejemplo, los sub-óxidos metálicos y los sub-nitruros metálicos se pueden formar al depositar por vapor un metal en una atmósfera que contiene una cantidad controlada de oxígeno y nitrógeno.

- 55 Los sub-óxidos y sub-nitruros metálicos tienden a absorber ópticamente y reducir la transmisión visible de un recubrimiento óptico hasta que se calientan y reaccionan a un estado completamente oxidado.

El enlace entre nitrógeno y metal en un sub-nitruro metálico no suele ser tan fuerte como el enlace entre oxígeno y metal en un sub-óxido metálico. El calentamiento de un sub-nitruro metálico en una atmósfera que contiene oxígeno generalmente convertirá el sub-nitruro metálico en el óxido metálico correspondiente o al menos en un oxi-nitruro metálico que es sustancialmente transparente.

- 5 La capa de barrera de difusión puede tener un grosor de aproximadamente 4 a 8 nm, preferiblemente de 4 a 6 nm. Normalmente, las capas metálicas reactivas se oxidarán completamente en aire a temperatura ambiente si el metal tiene un grosor de 2 nm o menos. Las capas de metal más gruesas a menudo se oxidarán a una profundidad de 2 nm, mientras que el resto de la capa sigue siendo metálico. El proceso de oxidación se puede impulsar más profundamente si el metal está expuesto a una fuente de energía tal como calor o a un ambiente más reactivo químicamente que el aire. En realizaciones de la invención, la capa de barrera de difusión se deposita más gruesa que el grosor que permite la oxidación completa en aire a temperatura ambiente. De esta manera, la capa permanece metálica y funciona como una barrera efectiva contra la corrosión antes del templado. Para proporcionar la resistencia a la propagación de arañazos expuesta anteriormente antes de la oxidación, preferiblemente, la capa de barrera de difusión se deposita a un grosor de 4 nm o más. Para garantizar que la capa de barrera de difusión se oxida completamente durante el proceso de templado, la capa de barrera de difusión se deposita a un grosor de 8 nm o menos, preferiblemente de 6 nm o menos.

Cuando una capa de metal, sub-óxido de metal o sub-nitruro de metal de 4 a 6 nm de grosor se oxida completamente, tiende a tener poco efecto óptico en el apilamiento óptico. Debido a que los óxidos metálicos son más transparentes a la luz visible que los metales, los sub-óxidos metálicos y los sub-nitruros metálicos, la oxidación total de la capa de barrera de difusión produce una capa SPB de óxido metálico que es efectivamente invisible ópticamente.

- 20 El uso del proceso de templado para formar una capa SPB de óxido metálico desde una barrera de difusión en un recubrimiento óptico que se puede templar de baja emisividad protege al recubrimiento de la corrosión antes del templado y elimina muchos efectos ópticos indeseables asociados con tener una capa de barrera de difusión como la capa SPB en el recubrimiento óptico de baja emisividad después del templado. Se deposita una capa de carbono sobre la capa de barrera de difusión sobre el recubrimiento óptico que se puede templar de baja emisividad como protección adicional para el recubrimiento óptico. El templado de los recubrimientos ópticos calentando en aire puede entonces quemar la capa de carbono y convertir la capa de barrera de difusión en una capa transparente SPB de óxido metálico.

- Las figs. 4A-4C ilustran realizaciones de la invención en las que una capa SPB de óxido metálico se forma depositando una capa de metal sobre un recubrimiento óptico y después haciendo reaccionar el metal en una atmósfera que contiene oxígeno para formar el óxido. La fig. 4A muestra un sustrato 1 de vidrio provisto de un revestimiento óptico 2. La fig. 4B muestra una capa metálica 5 depositada sobre el recubrimiento óptico 2. La fig. 4C muestra que al calentar la capa metálica 5 en una atmósfera que contiene oxígeno, tal como aire, la capa metálica 5 se convierte en una capa bloqueadora 4 de la propagación de arañazos de óxido metálico.

EJEMPLOS

- Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar el fondo de la invención adicionalmente, pero no limitar el campo de uso como se define en las reivindicaciones de patente adjuntas.

Ejemplo 1 (no está de acuerdo con la invención)

- Las figs. 5(1)-5(4) son fotografías de microscopio óptico que muestran la disminución significativa de los arañazos que se obtienen de acuerdo con la presente invención al depositar una capa protectora de carbono temporal sobre un recubrimiento óptico antes del templado, y luego la eliminación de la capa protectora de carbón al templarla en una atmósfera reactiva. Cada muestra tenía el mismo recubrimiento óptico. El recubrimiento óptico incluía múltiples capas de Zn, Ag y NiCr, junto con una capa más externa de Si de 36 nm de grosor. Se depositó una capa protectora de carbono de 1 nm de espesor sobre los recubrimientos ópticos de las muestras mostradas en las figs. 5(1) y 5(2), pero no sobre los recubrimientos ópticos de las muestras mostradas en las figs. 5(3) y 5(4). Las muestras se arañaron luego en las mismas condiciones utilizando la misma rueda de abrasión comercial (una rueda TABER®). Las figs. 5(1) y 5(2) muestran diferentes áreas de muestras protegidas contra el carbono representativas de los peores arañazos. Los arañazos en la fig. 5(1) tiene aproximadamente 10-15 nm de ancho. Las figs. 5(1) y 5(3) muestran muestras arañadas antes del templado. Las figs. 5(2) y 5(4) ilustran muestras arañadas después de templar al aire a 730 °C durante cuatro minutos. Durante el templado al aire, el ancho de los arañazos se duplicó aproximadamente. La capa protectora de carbono en la muestra mostrada en la fig. 5(2) se quemó durante el templado junto con la mayoría de los arañazos.

- La fig. 5 muestra que la presencia de una capa protectora de carbono en un recubrimiento óptico antes del templado reduce en gran medida el número de arañazos que aparecen en los recubrimientos ópticos después del templado en aire cuando la capa de carbono se ha quemado.

Ejemplo 2 (no está de acuerdo con la invención)

- La fig. 6 muestra nueve muestras (numeradas del 1 al 9) que comparan el efecto de diferentes grosores de capa protectora de carbono en los arañazos que quedan en los recubrimientos ópticos después del templado. Cada muestra tenía el mismo recubrimiento óptico. El recubrimiento óptico incluía múltiples capas de Zn, Ag y NiCr, junto con una capa

más externa de Si de 36 nm de grosor. Se depositaron capas protectoras de carbono de diversos grosores sobre las muestras como se ilustra en la siguiente Tabla 1. Las muestras 1-2 no contenían capa protectora de carbono.

Tabla 1

MUESTRA	ESPESOR DEL CARBONO (nm)
1	ninguno
2	ninguno
3	1
4	1,2
5	1,8
6	5
7	5
8	10
9	15

5 Las muestras se arañaron en las mismas condiciones utilizando la misma rueda de abrasión comercial (una rueda TABER®). Las nueve muestras se templaron en aire a 730 °C durante cuatro minutos. La fig. 6 ilustra las Muestras 1-9 después del templado.

10 Como se muestra en la fig. 6, las Muestras 3-9, que incluían capas protectoras de carbono temporales, tuvieron significativamente menos arañazos después del templado en aire que las Muestras 1-2, que no incluían capas protectoras de carbono. El color de las Muestras 3-8 después del templado fue el mismo que el de las Muestras 1-2 antes del templado, lo que indica que la capa de carbono en las Muestras 3-8 se eliminó por completo. Un rastro de carbono permaneció en la Muestra 9 después del templado.

Ejemplo 3 (no está de acuerdo con la invención)

15 Se depositaron capas protectoras individuales de diversos materiales SPB y carbono sobre recubrimientos ópticos idénticos sobre vidrio. Las capas protectoras se arañaron en las mismas condiciones utilizando la misma rueda de abrasión comercial (una rueda TABER®). La Tabla 2 muestra las capacidades relativas de los materiales SPB individuales y del carbono para disminuir el daño por arañado.

Tabla 2

CAPA PROTECTORA (SPB o C)	GROSOR (nm)	DAÑO (%)
desprotegida (estándar)	—	100
SiO ₂	2	60
TiN	2	30
TiO ₂	2	30
ZnO	2	10
C	1	10
C	10	2

En la Tabla 1, el "% de Daño" es el número aproximado de arañazos por unidad de longitud perpendicular a la dirección de la herramienta abrasiva.

20 La Tabla 2 muestra que una capa SPB puede ayudar a impedir los arañazos y la propagación de arañazos en la manipulación, incluso sin una capa protectora de carbono, no estando de acuerdo con la invención. Combinadas, las capas SPB y C de acuerdo con la invención pueden tener un efecto aún mayor en inhibir los arañazos. Los grosores de cada capa SPB y C pueden variar según sea necesario.

Ejemplo 4 (no está de acuerdo con la invención)

25 Las capas de Zr de diferentes grosores se depositan sobre recubrimientos ópticos idénticos de baja emisividad a base de plata sobre sustratos de vidrio. Los recubrimientos ópticos recubiertos con Zr se exponen a aire a temperatura ambiente con una humedad relativa del 80% durante 24 horas. Los recubrimientos ópticos se templan entonces a 730 °C en aire. Se ha encontrado que las capas de Zr de 2 nm y 3 nm de grueso no proporcionan protección contra la corrosión a los recubrimientos de baja emisividad a base de plata. En contraste, se ha encontrado que las capas de Zr de 4 nm y 8

nm de grueso proporcionan una protección sustancial contra la corrosión a los recubrimientos de baja emisividad a base de plata.

5 Aunque la presente invención se ha descrito con respecto a realizaciones específicas, no está limitada a los detalles específicos establecidos, sino que incluye varios cambios y modificaciones que pueden sugerir por sí mismos a los expertos en la técnica, todo lo que cae dentro del alcance de la invención según es definida por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para hacer un artículo transparente, comprendiendo el método proporcionar un sustrato que tiene un recubrimiento óptico que comprende más de una capa, incluyendo además del sustrato una capa homogénea más externa; y
- 5 formar una capa bloqueadora de propagación de arañazos sobre la capa más externa, en donde la capa más externa es de nitruro de silicio amorfo; y la capa bloqueadora de propagación de arañazos es una capa homogénea que comprende un material seleccionado del grupo que consiste de TiO_2 , SiO_2 , ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 y WO_3 , y mezclas de los mismos;
- 10 y en donde la formación comprende deposición por vapor de la capa bloqueadora de propagación de arañazos sobre la capa más externa; y en donde la formación comprende depositar sobre la capa más externa una capa de barrera de difusión de metal, sub-óxido metálico o sub-nitruro metálico que comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de Ti, Si, Zn, Sn, In, Zr, Al, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta y W;
- 15 calentar la capa de barrera de difusión en una atmósfera que contiene oxígeno; y hacer reaccionar la capa de barrera de difusión con el oxígeno para formar la capa bloqueadora de propagación de arañazos
- 20 depositar una capa que consiste esencialmente de carbono sobre la capa de barrera de difusión antes de calentar la capa barrera de difusión; y hacer reaccionar la capa que consiste esencialmente de carbono con el oxígeno para formar un gas que contiene carbono en donde la capa que consiste esencialmente de carbono tiene un grosor de 1 nm a 10 nm y consiste de carbono grafitico que tiene un enlace sp^2 .
- 25 2. El método según la reivindicación 1, en el que la capa de barrera de difusión tiene un grosor de desde 4 nm a 6 nm.
3. El método según la reivindicación 1, en el que la atmósfera que contiene oxígeno es aire.
4. El método según la reivindicación 1, en el que el calentamiento comprende elevar la temperatura del recubrimiento óptico al menos a 400 °C.
5. El método según la reivindicación 1, en el que el calentamiento temple el recubrimiento óptico.
- 30 6. El método según la reivindicación 1, en el que el calentamiento temple el sustrato.
7. El método según la reivindicación 1, en el que el gas que contiene carbono comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de monóxido de carbono y dióxido de carbono.
8. El método según la reivindicación 1, en el que el sustrato comprende un vidrio.
9. El método según la reivindicación 8, en el que el vidrio es transparente a la luz visible.
- 35 10. Un artículo transparente que comprende un sustrato; un recubrimiento óptico que comprende más de una capa sobre el sustrato, donde las más de una capas incluyen además del sustrato una capa homogénea más externa de nitruro de silicio amorfo; y un recubrimiento protector sobre la capa más externa, en donde
- 40 el recubrimiento protector consiste de una capa bloqueadora de propagación de arañazos sobre la capa más externa, y una capa que consiste esencialmente de carbono sobre la capa bloqueadora de propagación de arañazos; y

la capa bloqueadora de propagación de arañazos es una capa homogénea que comprende un material seleccionado del grupo que consiste de

Ti, Si, Zn, Sn, In, Zr, Al, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta y W;

óxidos de Ti, Si, Zn, Sn, In, Zr, Al, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta y W;

- 5 nitruros de Ti, Si, Zn, Sn, In, Zr, Al, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta y W; y
mezclas de los mismos.

y en donde la capa que consiste esencialmente de carbono tiene un grosor de 1 nm a 10 nm y consiste de carbono gráfico que tiene un enlace sp².

- 10 11. El artículo transparente según la reivindicación 10, en el que la capa que consiste esencialmente de carbono es dopada con nitrógeno.

12. El artículo transparente según la reivindicación 10, en el que la capa que consiste esencialmente de carbono consiste de carbono e impurezas inevitables.

- 15 13. El artículo transparente según la reivindicación 10, en el que la capa bloqueadora de propagación de arañazos comprende un material seleccionado del grupo que consiste de óxidos de Ti, Si, Zn, Sn, In, Zr, Al, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta y W; y mezclas de los mismos.

14. Utilización de una capa bloqueadora de propagación de arañazos para inhibir la propagación de arañazos a la capa más externa de un recubrimiento óptico de un sustrato a partir de una capa protectora de carbono, durante el templado,

en donde dicha capa bloqueadora de propagación de arañazos está intercalada entre dicha capa protectora de carbono y dicha capa más externa de dicho recubrimiento óptico,

- 20 en donde el recubrimiento óptico comprende más de una capa,

en donde la capa más externa es de nitruro de silicio, y

en donde la capa bloqueadora de propagación de arañazos es una capa homogénea que comprende un material seleccionado del grupo que consiste de

Ti, Si, Zn, Sn, In, Zr, Al, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta y W;

- 25 óxidos de Ti, Si, Zn, Sn, In, Zr, Al, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta y W;

nitruros de Ti, Si, Zn, Sn, In, Zr, Al, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta y W; y

mezclas de los mismos.

en donde la capa protectora de carbono que consiste esencialmente de carbono tiene un grosor de 1 nm a 10 nm y consiste de carbono gráfico que tiene un enlace sp².

- 30

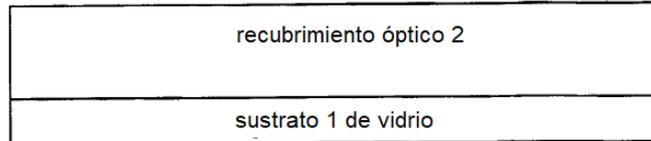


FIG. 1A

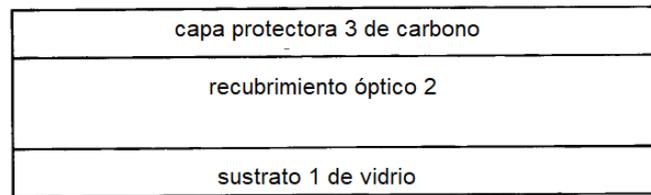


FIG. 1B

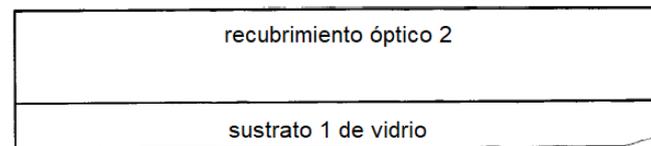


FIG. 1C

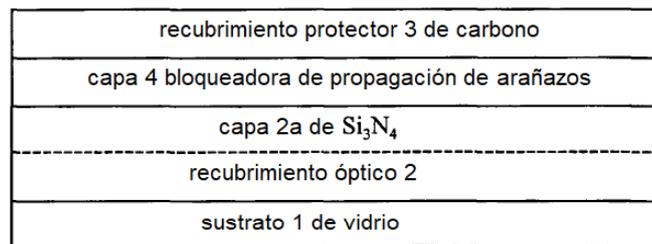


FIG. 2

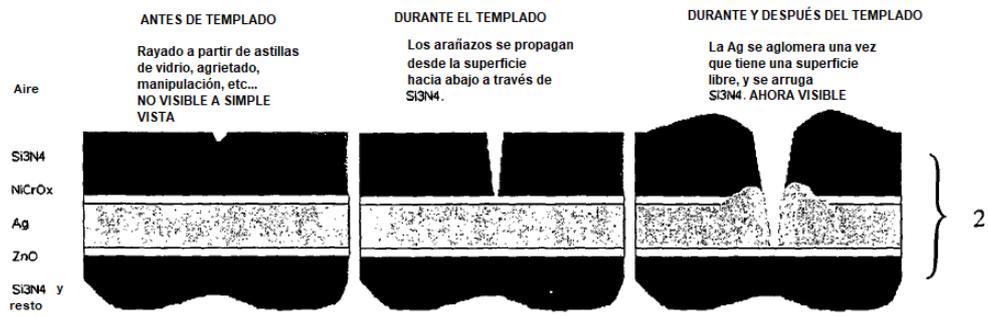


FIG. 3

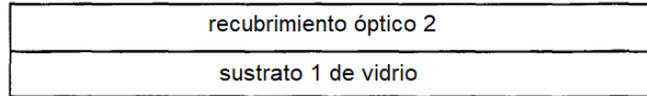


FIG. 4A

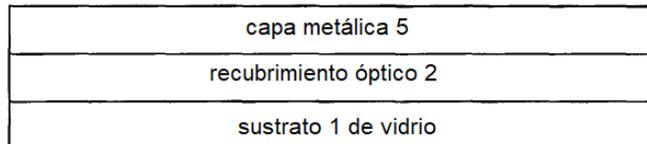


FIG. 4B

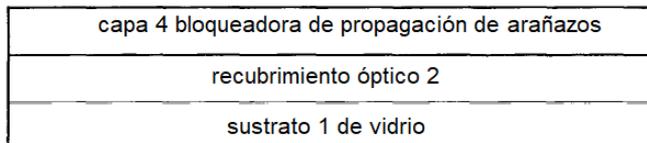


FIG. 4C

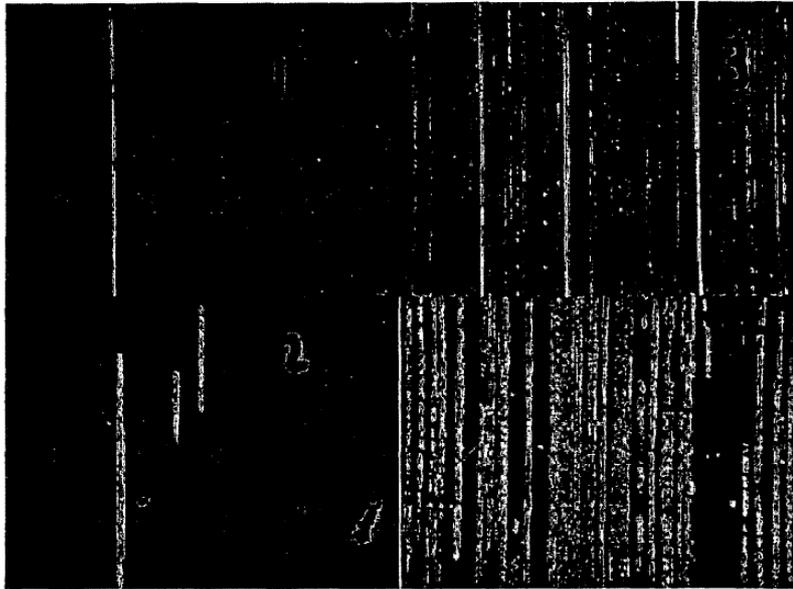


FIG. 5

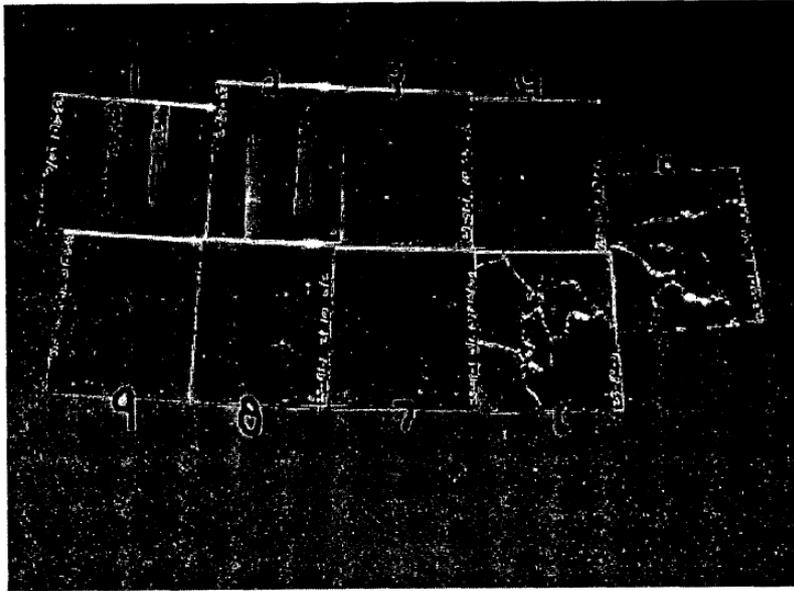


FIG. 6