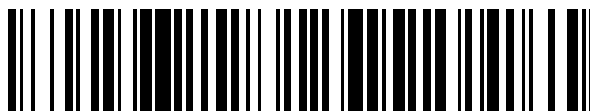


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 300**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/245** (2006.01)

**C03C 17/00** (2006.01)

**C23C 14/00** (2006.01)

**C23C 14/06** (2006.01)

**C23C 14/08** (2006.01)

**C23C 14/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2012 PCT/FR2012/051348**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12172266**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2012 E 12738500 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 2720986**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un acristalamiento que comprende una capa porosa**

30 Prioridad:

**17.06.2011 FR 1155329**

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

**17.06.2020**

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)  
Tour Saint-Gobain 12 place de l'Iris  
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**KHARCHENKO, ANDRIY;  
ROUSSEAU, JEAN-PAUL;  
JUNG, ANTJE y  
PETERSEN, CHRISTIAN BERNHARD**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 767 300 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

Procedimiento de fabricación de un acristalamiento que comprende una capa porosa

- 5 La invención se refiere a un procedimiento de obtención de un acristalamiento que comprende una capa porosa, particularmente de propiedades antirreflejantes, o antiincrustantes, constituido por un material poroso constituido esencialmente por un metal como silicio o titanio, oxígeno y, ocasionalmente, en cantidades minoritarias, carbono e hidrógeno. El acristalamiento es de aplicación particularmente en el campo de la edificación o del automóvil. Tiene aplicación también en dispositivos utilizados para el revestimiento de energía luminosa solar, particularmente en el campo de las celdas fotovoltaicas o los colectores solares o incluso alternativamente, en el campo de los acristalamientos autolimpiables con propiedades fotocatalíticas.
- 10 Es bien conocido que una parte de la luz que atraviesa un sustrato, particularmente de vidrio, es reflejada por la superficie del mismo. Esta reflexión disminuye de forma sensible el rendimiento de los sistemas fotovoltaicos o de los colectores solares protegidos por el sustrato. En el campo de la edificación o del automóvil, se busca también a veces una disminución de la reflexión luminosa.
- 15 El principio del depósito de un revestimiento antirreflejante sobre un sustrato transparente, normalmente vidrio, es bien conocido en la técnica: se trata de disponer sobre el sustrato con un índice de refracción de aproximadamente  $n = 1,5$ , una capa o una acumulación de capas interferenciales que permiten disminuir el porcentaje de luz  $R_L$  reflejada por la superficie del sustrato y aumentar el factor de transmisión luminosa  $T_L$ .
- 20 Mediante el ajuste del número, de la naturaleza química (y, por tanto, de su índice óptico) y de los grosores de las diferentes capas sucesivas de la acumulación, es posible llevar la reflexión luminosa a valores extremadamente bajos, ya sea en el campo visible (de 350 a 800 nm) o en el campo infrarrojo cercano (de 800 a 2500 nm).
- 25 Por ejemplo, ya se han descrito por la empresa solicitante, particularmente en la solicitud de patente EP 1206715 A1, acumulaciones antirreflejantes que comprenden una sucesión de capas con bajos y altos índices, que permiten la obtención de acristalamientos con propiedades antirreflejantes. Las diferentes capas delgadas interferenciales que constituyen las acumulaciones son depositadas habitualmente mediante técnicas de depósito bajo vacío de tipo pulverización catódica.
- 30 Según otra técnica, se han propuesto también, particularmente en la patente EP 1.181.256 B1, revestimientos antirreflejantes constituidos por una capa única de un material esencialmente constituido por óxido de silicio poroso. Según esta técnica anterior, la realización de este material poroso, cuyo grosor de la capa es ajustado en función de la longitud de la radiación incidente, permite disminuir el índice de refracción hasta valores próximos a 1,22 y obtener seguidamente una reflexión casi nula en la superficie de un sustrato de vidrio de índice 1,5, manteniendo esta capa lo esencial de su porosidad durante una sinterización de al menos 630°C. El procedimiento de síntesis de esta capa comprende la etapa esencial de la condensación hidrolítica por vía sol-gel de un compuesto de silicio de tipo  $RSiX_4$ .
- 35 La solicitud de patente EP 1.676.291 describe, siempre para la obtención de una capa de óxido de silicio poroso con un índice de refracción inferior al del vidrio, procedimientos que comprenden, según una primera etapa, el depósito sobre el sustrato, en fase vapor (CVD o Chemical Vapor Deposition, en inglés) de una capa primaria de un material que contiene oxígeno, silicio, carbono e hidrógeno. Según una segunda etapa, la capa primaria es sometida a un tratamiento térmico (calentamiento) que permite la obtención, mediante la eliminación de al menos una parte del carbono y del hidrógeno presentes en la capa primaria, de una capa porosa que presenta una porosidad de magnitud nanométrica.
- 40 Según el procedimiento CVD, se pone sobre el sustrato un gas que contiene el reactivo, en presencia de aporte de calor procedente lo más frecuentemente del sustrato llevado a una temperatura, y reacciona así en la superficie del mismo para formar el producto de reacción.
- 45 Los procedimientos PVD abarcan de forma diferente procedimientos de revestimiento bajo alto vacío, en los que el material que va a ser depositado o sus precursores son introducidos en fase gaseosa mediante métodos físicos como plasma o haz de iones, para ser seguidamente depositados sobre los sustratos. Entre estos procedimientos, la pulverización catódica por magnetrón (o sputtering en inglés) es el más utilizado para el depósito de capas delgadas sobre un sustrato: según este procedimiento, en una cámara a vacío bajo presión constante de un gas generador de plasma, por ejemplo, argón, se genera un plasma entre dos electrodos, por medio de una tensión continua a frecuencia elevada. Los iones positivos de gas producidos en el plasma son acelerados y se provoca que impacten sobre un sólido dispuesto sobre el cátodo, denominado diana. Los átomos desprendidos del sólido por el impacto de los iones de argón se difunden en el plasma, depositándose sobre el sustrato dispuesto sobre el ánodo. Los átomos del sólido del cátodo pueden reaccionar también con especies complementarias introducidas en el plasma. Se habla entonces de pulverización reactiva. La capa final está constituida así por un material resultante de una reacción química entre los elementos desprendidos de la diana y el gas contenido en el plasma.
- 50 Muy particularmente, la solicitud EP 1.676.291 describe como posible modo de este procedimiento PVD el cual comprende la pulverización en la que se utiliza una diana de silicio metálico o de sílice, en una atmósfera reactiva que comprende una mezcla de alcanos o una mezcla de alqueno/oxígeno, en un gas plasma de argón o de una
- 55

mezcla de argón/oxígeno. Puede ser introducida una fuente complementaria de silicio en el gas plasma, con el fin de aumentar la velocidad de depósito de la capa sobre el sustrato.

5 No obstante, esta realización plantea problemas sobre la capa finalmente obtenida: si se escoge utilizar una diana de silicio puro, los ensayos realizados han mostrado que no era posible obtener capas de bajo índice óptico, con referencia al índice óptico del material no poroso. Mediante material poroso con "bajo" índice óptico se entiende, en el contexto de la presente invención, un material cuya porosidad implica una rebaja de dicho índice de al menos 3%, 5% o incluso 10% con respecto al conocido del material no poroso. Se entiende por índice óptico, en el contexto de la presente invención, el índice óptico (de refracción) medido a 550 nm.

10 La publicación de E. Koep et al.: "Nanoporous films obtained by sacrificial layer pulsed laser deposition", Thin film Solid, vol. 518, 2009, pag. 383-386, describe un procedimiento de depósito en el que se utiliza una diana compuesta de manganato de lantano y estroncio con carbono.

Igualmente, la utilización de una diana de óxido de silicio es problemática ya que al no ser conductor el material, constituye un cátodo de muy mala calidad, acarreando velocidades de depósito muy bajas y la presencia de arcos eléctricos en la instalación.

15 Además, cualquiera que sea la diana utilizada (óxido de silicio o silicio metálico), una parte necesariamente considerable del material depositado es de dióxido de silicio denso cuyo índice de refracción es elevado (1,47). Debido a esto, no parece posible según estas técnicas de fabricación obtener al final una capa porosa en su totalidad y, por consiguiente, los valores más bajos teóricamente posibles del índice de refracción.

20 Según otra ventaja, en el caso de una capa única depositada sobre un sustrato de vidrio, es útil disponer de materiales fáciles y poco costosos de depositar, cuyo índice de refracción sea inferior al del sustrato de vidrio, de forma que se limite la reflexión en la superficie del sustrato. Alternativamente, en el caso de una acumulación de capas con función antirreflejante, la realización de la disposición en la acumulación de al menos una capa porosa obtenida según la invención y de índice de refracción ajustable, es decir, en particular, cuyo índice puede ser inferior en varios porcentajes al del material no poroso que la constituye, permite la obtención de grados de libertad complementarios para ajustar el efecto antirreflejante.

25 Alternativamente, puede ser útil también obtener revestimientos externos que presenten una funcionalidad distinta del efecto antirreflejante. En particular, la empresa solicitante ha descubierto que el procedimiento objeto de la invención permite también la obtención de capas porosas que comprenden al menos titanio como elemento metálico, oxígeno y ocasionalmente carbono y que presenta porosidades fotocatalíticas, en el contexto descrito, por ejemplo, en la patente EP 850 204 B1.

30 De forma conocida, una capa fotocatalítica basada en óxido de titanio constituida por óxido de titanio puede ser obtenida, particularmente cristalizada en forma de anatasa, que es la forma más activa. Es igualmente concebible una mezcla de fases de anatasa y rutilo. La obtención de una capa porosa según la invención presenta además el interés de aumentar la superficie de contacto entre las incrustaciones que se depositan sobre la superficie del acristalamiento y las partículas fotocatalíticas de TiO<sub>2</sub>.

35 El óxido de titanio puede ser puro o dopado, por ejemplo, por metales de transición (particularmente W, Mo, V, Nb), iones lantánidos o metales nobles (como, por ejemplo, platino o paladio) o incluso flúor. Estas diferentes formas de dopado permiten aumentar la actividad fotocatalítica del material o bien desplazar el espacio del óxido de titanio hacia longitudes de onda más cercanas al campo visible o comprendidas en este campo. Preferentemente, la capa fotocatalítica basada en óxido de titanio no contiene átomos de nitrógeno, ya que esto contribuye a disminuir la transmisión óptica de la capa.

40 La capa basada en óxido de titanio es normalmente la última capa de una acumulación depositada sobre el sustrato, dicho de otro modo, la capa de la acumulación más alejada del sustrato. En efecto, es importante que la capa fotocatalítica esté en contacto con la atmósfera y sus contaminantes. No obstante, es posible depositar sobre la capa fotocatalítica una capa muy delgada, generalmente discontinua o porosa.

45 Según técnicas ya descritas, pueden ser depositadas diferentes capas, de forma acumulativa o alternativa, bajo la capa basada en óxido de titanio:

50 - una o varias capas que hacen la función de barrera a la migración de los iones alcalinos procedentes del sustrato. Estas capas pueden ser depositadas mediante DVD antes de la capa fotocatalítica. Están preferentemente basadas o constituidas por un óxido, un nitruro, un oxinitruro o un oxicarburo de uno al menos de los elementos siguientes: Si, Al, Sn, Zn, Zr. Entre estos materiales, la sílice o el oxicarburo de silicio son preferidos debido a su facilidad de depósito mediante la técnica CVD;

55 - una o varias capas de baja emisividad, como capas de óxido de estaño dopado con flúor o antimonio. Estas capas permiten limitar la condensación (vaho o escarcha) sobre la superficie de acristalamientos múltiples, en

particular cuando están inclinados (por ejemplo, cuando están integrados en azoteas o terrazas). La presencia de una capa de baja emisividad en la cara 1 permite limitar los intercambios de calor con el exterior durante la noche y, por tanto, mantener una temperatura de la superficie de vidrio superior al punto de rocío. La aparición de vaho o de escarcha se ve por tanto considerablemente atenuada o incluso completamente suprimida. La capa fotocatalítica puede ser depositada directamente sobre la capa de óxido de estaño dopado. Esto último impone habitualmente la forma de rutilo, menos activo, pero la cristalización en fase gaseosa obtenida mediante el procedimiento según la invención permite paliar este inconveniente. Una ventaja complementaria del procedimiento según la invención en este caso, por tanto, es que permite el depósito de capas en las que el óxido de titanio es cristalizado en forma de anatasa (la más activa) y es depositado directamente sobre una capa de óxido de estaño dopado.

La presente invención, en su forma más general, propone un procedimiento de fabricación de un acristalamiento que comprende un sustrato, en particular vidrio, provisto de un revestimiento que comprende al menos una capa porosa, particularmente cuyo índice de refracción es así disminuido, que comprende las etapas siguientes:

- depósito sobre el sustrato, mediante un procedimiento de depósito físico en fase de vapor PVD en un recinto bajo vacío, de un revestimiento que comprende una capa de un material que comprende al menos un elemento escogido entre Si, Ti, Sn, Al, Zr, In, Zn, Nb, W, Ta, Bi y, en particular, si o Ti, o una mezcla de al menos dos de estos elementos, oxígeno, carbono, comprendiendo dicha capa además ocasionalmente hidrógeno, siendo realizado dicho depósito sobre el sustrato pasando por dicho recinto mediante pulverización catódica una diana de carbono, en una atmósfera de un plasma reactivo, preferentemente oxidante, que comprende al menos un precursor de o de los elementos,
- tratamiento térmico de la capa así depositada, en condiciones que permitan la eliminación de al menos una parte del carbono y la obtención de dicha capa porosa.

Mediante índice de refracción disminuido se entiende que el índice de refracción del material poroso que constituye la capa es inferior en al menos 3% y, preferentemente, en al menos 5% y, de forma más preferida, en al menos 10% con respecto al índice de refracción del mismo material no poroso.

Mediante precursor del o de los elementos, se entiende cualquier compuesto que pueda ser vaporizado en la atmósfera de plasma reactivo y que contiene dicho(s) elemento(s).

Mediante tratamiento térmico se entiende, en el contexto de la presente invención, cualquier procedimiento que permita la elevación local de la temperatura en la capa hasta la eliminación de al menos una parte del carbono inicialmente presente en dicha capa.

Sin que esto pueda ser considerado como una norma general, los ensayos de porosimetría efectuados por la empresa solicitante han mostrado que el tamaño medio de los poros en el material así obtenido es inferior a 10 nm, incluso inferior a 5 nm en la capa porosa depositada mediante las técnicas según la invención.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo ventajosamente según uno de los modos de realizaciones preferidos que siguen, debiendo entenderse que estos modos pueden ser combinados entre ellos, en su caso:

- La potencia aplicada sobre el cátodo de carbono está comprendida entre 0,5 y 20 kW/m, particularmente entre 0,5 y 5 kW/m. La polarización aplicada sobre el cátodo puede ser de corriente continua o de corriente alterna.
- La presión total de los gases en el recinto bajo vacío está comprendida entre 0,1 y 2 Pa.
- La presión parcial del o de los precursores en el recinto está comprendida entre 0,05 y 1,5 Pa.
- Según un primer modo, la atmósfera de plasma reactivo está constituida esencialmente por un gas neutro como argón y al menos uno de los precursores comprende oxígeno.
- Según un modo alternativo, la atmósfera del plasma reactivo comprende la mezcla de un gas neutro como argón y un gas oxidante como oxígeno.
- Según otro modo alternativo, la atmósfera de plasma reactivo está constituida esencialmente por precursores de los que al menos uno contiene oxígeno.
- La etapa de tratamiento térmico se lleva a cabo en condiciones que permitan la eliminación de al menos una parte del carbono y del hidrógeno, hasta la obtención de una capa porosa en la que la proporción de carbono residual es inferior a un 15% atómico, preferentemente inferior a un 10% atómico y de forma muy preferida es inferior a un 5% atómico.
- El tratamiento térmico de la capa se realiza entre 300 y 800°C, durante un período inferior a 1 hora.
- El tratamiento térmico se realiza según las modalidades definidas en la solicitud de patente EP 2 118 031.

- Se utiliza como elemento silicio o una mezcla de elementos que incluye mayoritariamente silicio. Mediante "que incluye mayoritariamente" se entiende más de un 50% de la suma de dichos elementos presentes y preferentemente más de un 80% o incluso más de un 90% atómico de la suma de dichos elementos presentes.
- 5 - Se utiliza como elemento silicio o una mezcla de elementos que incluye mayoritariamente silicio y el tratamiento térmico se lleva a cabo en condiciones que permitan la eliminación de al menos una parte del carbono y del hidrógeno, hasta la obtención de una capa porosa con un índice de refracción inferior a 1,42, preferentemente inferior a 1,40 o incluso inferior a 1,35.
- Se utiliza como elemento silicio o una mezcla de elementos que incluye mayoritariamente silicio y el grosor de la capa porosa, después de un tratamiento térmico, está comprendido entre 30 y 150 nm, preferentemente entre 50 y 10 120 nm.
- Se utiliza como elemento titanio o una mezcla de elementos que incluye mayoritariamente titanio. Por que incluye mayoritariamente se entiende más de un 50% de la suma de dichos elementos presentes y preferentemente más de un 80% o incluso más de un 90% atómico de la suma de dichos elementos presentes.
- 15 - Se utiliza como elemento titanio o una mezcla de elementos que incluye mayoritariamente titanio y el tratamiento térmico se lleva a cabo en condiciones que permiten la eliminación de al menos una parte del carbono y del hidrógeno, hasta la obtención de una capa porosa con un índice de refracción inferior a 2,30, preferentemente inferior a 2,20.
- Se utiliza como elemento titanio o una mezcla de elementos que incluye mayoritariamente titanio y el grosor de la capa porosa, después de un tratamiento térmico, está comprendido entre 5 y 120 nm y, particularmente, entre 5 y 20 25 nm o entre 80 y 120 nm.
- Se utiliza como elemento titanio o una mezcla de elementos que incluye mayoritariamente el titanio y la capa porosa presenta una actividad fotocatalítica de tipo antiincrustación.

De forma general es posible, según la invención, utilizar como precursor cualquier compuesto organometálico que comprende al menos un átomo del o de los elementos seleccionados en la lista que antecede y al menos un grupo escogido entre los alquilos (en particular metilos y etilos), cloro, oxígeno, hidrógeno, alcoxis, anillos aromáticos (fenilos), alquénilos o alquínilos.

En particular, según ciertos modos de realización particulares de la invención:

- Se utiliza como elemento silicio o una mezcla de elementos que incluye mayoritariamente el silicio y el o los precursores se escogen entre compuestos organometálicos de silicio, en particular escogido(s) entre siloxanos, por ejemplo, hexametildisiloxano (HMDSO) o TDMSO (tetrametildisiloxano).
- 30 - Se utiliza como elemento silicio o una mezcla de elementos que incluye mayoritariamente el silicio y el o los precursores se escogen entre alquil-silanos y alcoholatos de silicio, por ejemplo, dietoximetilsilano (DEMS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS),  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  (TMOS),  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (HMDS),  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  (TMS),  $(\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)_4$ ,  $(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2$ .
- Se utiliza como elemento silicio o una mezcla de elementos que incluye mayoritariamente silicio y el o los precursores se escogen entre hidruros de silicio, en particular  $\text{SiH}_4$  o  $\text{Si}_2\text{H}_6$ .
- 35 - Se utiliza como elemento de silicio o una mezcla de elementos que incluye mayoritariamente silicio y el o los precursores se escogen entre cloruros de silicio, en particular  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ .

Según otros modos de realizaciones particulares de la invención:

- Se utiliza como elemento titanio o una mezcla de elementos que incluye mayoritariamente titanio y el o los precursores de titanio se escogen entre compuestos organometálicos de titanio o alquiltitanatos y/o alcoholatos de titanio, en particular tetrakisopropilato de Ti, diisopropoxi-diacetilacetato de titanio, tetraoctileno-glicolato de titanio, acetilacetato de titanio, metilacetoacetato de titanio, etilacetoacetato de titanio o cloruro de titanio  $\text{TiCl}_4$ .

La invención se refiere también al acristalamiento que puede ser obtenido según el procedimiento anteriormente expuesto.

- 45 En particular, la invención se refiere a un acristalamiento que comprende un revestimiento constituido por al menos una capa de un material poroso constituido esencialmente por silicio, oxígeno y ocasionalmente carbono e hidrógeno, con un índice de refracción inferior a 1,40, que puede ser obtenido mediante un procedimiento como se describe con anterioridad.

- 50 La invención se refiere además a un acristalamiento que comprende un revestimiento constituido por al menos una capa de un material poroso constituido esencialmente por titanio, oxígeno y ocasionalmente carbono e hidrógeno, que presenta propiedades fotocatalíticas y que puede ser obtenido mediante un procedimiento como se describe con anterioridad.

La invención y sus ventajas se comprenderán mejor con la lectura de los ejemplos no limitativos que siguen.

**Ejemplos**

5 Se depositaron diferentes capas según la invención sobre sustratos de vidrio sodocálcico con un grosor de 4 mm, comercializado bajo la referencia PLANILUX® por la empresa solicitante, en recintos de pulverización catódica asistida por campo magnético (magnetron). Antes de cada depósito se efectuó un vacío residual en el recinto, hasta alcanzar un valor de 0,5 milipascales (mPa), según técnicas bien conocidas en el sector técnico. Se instaló una diana de carbono a nivel del cátodo según la invención. Se introdujeron en el recinto diferentes mezclas gaseosas que comprendían el compuesto organometálico de silicio (HMDSO: hexametildisiloxano) fuente de silicio, mezclado  
10 ocasionalmente con argón o una mezcla de argón/oxígeno como gases portadores, hasta alcanzar una presión total de gases que varían entre 2 y 10 mTorr (0,27 a 1,33 Pascales).

Los caudales de gas Ar o O<sub>2</sub> se proporcionan en la tabla 1 siguiente. El caudal de precursor se ajusta de forma que su presión parcial en el recinto se mantenga entre 0,05 y 1 Pascal.

Se enciende el plasma y se aplica una potencia de 520 W/m a 1110 W/m sobre el cátodo de carbono, con una frecuencia de pulsaciones de 50 kHz y 10 µs de duración de los impulsos invertidos.

15 La cinta de vidrio pasa frente al cátodo. Se deposita finalmente sobre el sustrato una capa del material producido mediante la reacción de los átomos de carbono pulverizados desde la diana con el HMDSO en el plasma reactivo, cuya velocidad se ajusta para conseguir un grosor de la capa de algunas decenas de nanómetros.

El sustrato así revestido es seguidamente sometido a un tratamiento térmico consistente en un calentamiento a 620°C durante 10 minutos.

20 La tabla 1 que sigue resume los datos experimentales para cada uno de los acristalamientos realizados según la invención:

Tabla 1

Ejemplo	Caudal (sccm)		Presión total (mTorr)	Potencia cátodo Wat/m	Frecuencia (kHz)	Velocidad sustrato (mm/s)
	O <sub>2</sub>	Ar				
1	0	50	5	520	50	1
2	0	50	2	520	50	0,5
3	0	50	10	550	50	1
4	0	20	5	1110	50	1
5	0	20	5	1110	50	1
6	5	20	5	1110	50	1
7	5	2	3	1110	50	1
8	0	0	5,5	1110	50	1
9	0	0	3	1110	50	1
10	0	0	5,5	1110	50	1,6
11	5	20	5	1110	50	1,3
12	0	20	5	1110	50	1,3
13	0	50	2	520	50	0,25

25 Para todos los ejemplos, se midió el índice de refracción de la capa depositada sobre el sustrato antes y después de la etapa de tratamiento térmico a 620°C. Los índices de refracción se midieron según la presente invención a 550 nm, según la norma DIN 67507.

Los resultados se proporcionan en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2

Ejemplo	Índice n antes de cocción	Índice n después cocción	Grosor de capa antes de cocción (nm)	Grosor de capa después de cocción (nm)
1	1,47	1,26	54	45
2	1,50	1,28	58	51
3	-	1,34	-	40
4	1,59	1,31	61	47
5	1,53	1,32	151	123
6	1,44	1,31	119	91
7	1,46	1,33	103	82
8	-	1,32	-	100
9	-	1,34	-	52
10	1,49	1,32	138	77
11	1,48	1,37	140	101
12	1,54	1,33	126	105
13	1,56	1,36	109	92

5 Los resultados reflejados en la tabla 2 muestran de forma sorprendente que la utilización de un procedimiento mediante las técnicas de pulverización catódica según la invención, en el cual, de forma completamente novedosa, se utiliza una diana de carbono en combinación con un plasma que contiene un compuesto organometálico de silicio, permite la obtención de capas esencialmente de sílice porosa de bajo índice de refracción, es decir, de un índice de refracción inferior a 1,42, incluso inferior a 1,40 o incluso inferior a 1,35.

10 La presente invención se ha descrito en lo que antecede a modo de ejemplo. Debe entenderse que el experto en la técnica por sí mismo puede realizar diferentes variantes de la invención sin por ello apartarse del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un acristalamiento que comprende un sustrato, en particular vidrio, provisto de un revestimiento que comprende al menos una capa constituida por un material poroso, particularmente cuyo índice de refracción resulta así disminuido, que comprende las etapas siguientes:
- 5 - depósito sobre el sustrato, mediante un procedimiento de depósito físico en fase de vapor PVD en un recinto bajo vacío, de un revestimiento que comprende una capa de un material que comprende al menos un elemento escogido entre Si, Ti, Sn, Al, Zr, In o una mezcla de al menos dos de estos elementos, oxígeno, carbono, comprendiendo dicha capa además ocasionalmente hidrógeno,
- 10 - tratamiento térmico de la capa así depositada, en condiciones que permitan la eliminación de al menos una parte del carbono y la obtención de dicha capa de material poroso,
- caracterizándose dicho procedimiento por que dicho depósito se realiza sobre el sustrato pasando por dicho recinto, mediante pulverización catódica de una diana de carbono, en una atmósfera de un plasma reactivo, preferentemente oxidante, que comprende al menos un precursor del o de los elementos.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la potencia aplicada sobre el cátodo está comprendida entre 0,5 y 20 kW/m.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la presión total de los gases en el recinto bajo vacío está comprendida entre 0,1 y 2 Pascales.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión parcial del o de los precursores en el recinto está comprendida entre 0,05 y 1,5 Pa.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la atmósfera de plasma reactivo está constituida esencialmente por un gas neutro como argón y al menos uno de los precursores comprende oxígeno.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la atmósfera del plasma reactivo comprende la mezcla de un gas neutro como argón y un gas oxidante como oxígeno.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la atmósfera del plasma reactivo está constituida esencialmente por precursores de los que al menos uno contiene oxígeno.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de tratamiento térmico se lleva a cabo en condiciones que permiten la eliminación de al menos una parte del carbono, hasta la obtención de una capa porosa en la que la proporción de carbono es inferior a un 15% atómico, preferentemente inferior a un 10% atómico y de forma preferida inferior a un 5% atómico.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se utiliza como elemento silicio o una mezcla de elementos que incluye mayoritariamente silicio, llevándose a cabo el tratamiento en condiciones que permiten la eliminación de al menos una parte del carbono y el hidrógeno, hasta la obtención de una capa porosa con un índice de refracción inferior a 1,42, preferentemente inferior a 1,40 o incluso inferior a 1,35.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el o los precursores se escogen entre compuestos organometálicos de silicio, en particular escogido(s) entre siloxanos, por ejemplo, hexametildisiloxano (HMDSO) o TDMSO (tetrametildisiloxano), alquilsilanos, por ejemplo, dietoximetilsilano (DEMS),  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (HMDS),  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  (TMS),  $(\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)_4$ ,  $(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2$ , alcoholatos de silicio, por ejemplo,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS),  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  (TMOS), o incluso hidruros de silicio, en particular  $\text{SiH}_4$  o  $\text{Si}_2\text{H}_6$  o cloruros de silicio, en particular  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ .
- 40 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se utiliza como elemento titanio o una mezcla de elementos que incluyen mayoritariamente titanio.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el tratamiento térmico se lleva a cabo en condiciones que permiten la eliminación de al menos una parte del carbono y el hidrógeno, hasta la obtención de una capa porosa con un índice de refracción inferior a 2,30, preferentemente inferior a 2,20.
- 45 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 o 12, en el que el o los precursores de titanio se escogen entre compuestos organometálicos de titanio o alquil-titanios y/o alcoholatos de titanio, en particular tetraisopropilato de Ti, diiso-propoxi-diacetilacetato de titanio y tetraoctileno-glicolato de titanio, acetilacetato de titanio, metilacetoacetato de titanio o etilacetoacetato de titanio.
14. Acristalamiento, que comprende un revestimiento constituido por al menos una capa de un material poroso que puede ser obtenido mediante una de las reivindicaciones 1 a 13.
- 50 15. Acristalamiento, que comprende un revestimiento constituido por al menos una capa de un material poroso constituido esencialmente por silicio, oxígeno y ocasionalmente carbono e hidrógeno residuales, con un índice de



refracción inferior a 1,40, que puede ser obtenido mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 9 o 10.

16. Acristalamiento, que comprende un revestimiento constituido por al menos una capa de un material poroso constituido esencialmente por titanio, oxígeno y ocasionalmente carbono e hidrógeno residuales, que puede ser obtenido mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13.