

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 909**

51 Int. Cl.:

C03C 17/00 (2006.01)
C23C 14/00 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)
C23C 14/10 (2006.01)
C23C 14/18 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01)
C23C 16/00 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)
C23C 16/513 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.12.2016 PCT/FR2016/053277**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.06.2017 WO17098166**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2016 E 16819622 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3386929**

54 Título: **Proceso y planta para obtener un acristalamiento de color**

30 Prioridad:

09.12.2015 FR 1562045

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MAGDENKO-SAVOUREY, LIUBOV y
AGUIAR, ROSIANA**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 807 909 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

Proceso y planta para obtener un acristalamiento de color

5 La presente invención se relaciona con un proceso y una planta en el campo del tratamiento de superficie de un sustrato de vidrio para depositar en el mismo un revestimiento que le otorga una coloración adecuada, sin tener que agregar óxidos de metal adicionales a la composición inicial del vidrio. En general, dicho tratamiento pretende modificar la apariencia de superficie de un acristalamiento, en particular de un cristal plano sin color que resulta de un proceso industrial del tipo de vidrio flotado, para otorgarle una coloración después de que ha sido formado, simplemente al depositar un revestimiento de capa delgada, este revestimiento consiste en un material que tiene un pico de absorción de plasmón en el campo de lo visible.

15 En el campo de los acristalamientos para edificios, muchas investigaciones se han dedicado al desarrollo de acristalamientos innovadores con varias propiedades: acristalamientos para controlar la luz solar, acristalamientos autolimpiables, o también vidrios de color. Cada vez más, también han habido investigaciones sobre acristalamientos que combinan varias propiedades, y en particular acristalamientos de color que tienen una o más funcionalidades tales como control de la luz solar, aislamiento térmico (acristalamientos de baja emisión), blindaje electromagnético, calentamiento, funciones hidrofílica o hidrofóbica, fotocatalisis (acristalamientos autolimpiables), modificación del nivel de reflexión en lo visible (acristalamientos anti-reflejantes o espejos).

20 Cuando se desea obtener vidrios de color, el proceso industrial existente consiste en agregar pigmentos - generalmente óxidos de metal - al baño fundido del vidrio flotado. Durante la fabricación del vidrio, varios óxidos de metal pueden de este modo utilizarse dependiendo del color final deseado para el acristalamiento: CuO para una coloración roja, MnO para violeta, o también CoO para azul. Esto proporciona al vidrio coloración en su volumen.

25 Aunque este proceso tiene una implementación relativamente simple, tiene un inconveniente importante. El uso de pigmentos durante la elaboración del vidrio contamina el baño fundido y significa que un color particular debe ser fabricado en un baño específico.

30 En particular, un cambio de color siempre requiere la fabricación de un vidrio fotocromático: una gran cantidad de vidrio se pierde de este modo hasta que se obtiene la coloración deseada. Esto implica una pérdida sustancial a nivel de producción, así como de productividad de la planta, finalmente con un apreciable incremento en el costo del acristalamiento si deseamos alterar la coloración. Este proceso, por lo tanto, carece de flexibilidad para adaptarse a los requerimientos constantemente cambiantes de los clientes.

35 Una solución ventajosa que permite una mayor flexibilidad en la producción de tales vidrios de color consiste en depositar un revestimiento del mismo en capa(s), y en este caso, las características colorimétricas de dicho revestimiento se pueden ajustar y modificar fácilmente.

40 El objetivo de la presente invención, por lo tanto, según un primer aspecto, es proponer un proceso simple y una planta para implementarlo, este método hace posible depositar tal revestimiento cuya colorimetría es fácilmente ajustable.

45 Como se conoce, un sustrato se puede revestir en la fase de vapor con una o más capas delgadas de un material específico según varias técnicas diferentes:

50 De acuerdo con un primer método llamado pirólisis, los precursores de los productos que se van a depositar, suministrados en forma gaseosa, líquida o sólida se descomponen en el sustrato caliente ($T > 500$ °C). En el caso de precursores gaseosos, el método se designa AP-CVD (Deposición química de vapor a presión atmosférica) o más generalmente CVD térmico. La presente invención no se relaciona con tales procesos.

55 De acuerdo con un segundo método de deposición, se utilizan los procesos llamados pulverización catódica o también "pulverización por magnetrón", los cuales consisten en realizar la deposición en ultra alto vacío y bajo un campo magnético, al pulverizar el material o un precursor del material que se va a depositar. Un ejemplo de realización, de tal dispositivo se describe por ejemplo en la patente US 6.214.183.

60 Se ha descrito un tercer proceso, que se desarrolló originalmente en el campo de la microelectrónica y se llama PE-CVD (por Deposición química de vapor asistida con plasma). De acuerdo con este proceso, en lugar de usar un objetivo hecho del material que se va a depositar, unos precursores de este último se inyectan en la forma de un gas y se descomponen en la descarga eléctrica del plasma. Este proceso generalmente se lleva a cabo a presiones que oscilan entre 10 mtorr a 500 mbar (1 torr = 133 Pa, 1 bar = 0,1 MPa). El sustrato generalmente se usa a temperatura ambiente o se calienta a temperaturas relativamente bajas (por ejemplo, por debajo de los 350 °C) para proporcionar las propiedades mecánicas y de adherencia de la capa depositada. Debido a la temperatura moderada a la que se somete el sustrato, esta técnica puede usarse para sustratos de revestimiento que son sensibles a la temperatura, por ejemplo, que consisten en polímeros plásticos. Se describe un proceso de esta clase, por ejemplo, en la solicitud EP 0 149 408.

65

Los procesos de pulverización por magnetrón y a menor grado de PE-CVD tienen que llevarse a cabo en una planta bajo vacío y, por lo tanto, tomados individualmente, tienen una flexibilidad muy limitada.

5 Como se observa en lo anterior, uno de los objetivos de la presente invención es rectificar los problemas descritos en lo anterior, al proponer un proceso de fabricación que se puede modular y que permite una adaptación rápida y flexible de la colorimetría requerida para el acristalamiento, y por otra parte dicho proceso es económico y no conduce a una apreciable pérdida de la producción de vidrio flotado.

10 De acuerdo con la presente invención, se describe un proceso que combina los principios de pulverización por magnetrón y de PE-CVD, para depositar un revestimiento en un sustrato que en principio es inicialmente incoloro (a menudo llamado en la técnica vidrio transparente), para otorgarle un color adaptable.

15 La aplicación de la presente invención ofrece varias ventajas. Primero, la coloración se produce de manera completamente independiente de la fabricación del vidrio, que en principio es incoloro de acuerdo con la invención (vidrio incoloro). Por lo tanto, el vidrio se puede fabricar sin tener que definir su coloración por adelantado. Las capas delgadas también hacen posible obtener vidrios de color en pequeñas cantidades; el presente proceso, por lo tanto, es mucho más flexible y adaptable a la demanda. Debido a la presente invención, se hace posible producir capas de diferentes colores y en diferentes proporciones sin pérdidas intermedias de grandes cantidades de vidrio.

20 Se conocen procesos de deposiciones que hacen posible producir pilas de capas que principalmente consisten en nanopartículas de metal y capas dieléctricas, por las técnicas llamadas pulverización por magnetrón de un objetivo bajo vacío. Por ejemplo, la publicación "Preparation and optical characterization of Au/SiO₂ composite films with multilayer structure, H. B. Liao, Weijia Wen, G. K. L. Wong, Journal of Applied Physics, 2003, Vol. N.º 93, 4485" describe la fabricación de una pila de SiO₂/Au que absorbe una longitud de onda de alrededor de 530 nm y que tiene un color rojo en la transmisión.

30 La solicitud WO2010/106370 describe un método para depositar un revestimiento en un sustrato, en el cual se deposita una solución de un precursor por CVD, AP-CVD o también pirólisis en un sustrato calentado a 330-370 °C, para obtener una película de matriz de óxido de estaño, de titanio o de zinc dopado con aluminio, en el que se incorporan unas nanopartículas de oro. Este proceso no parece lo suficientemente flexible, ni es tan apropiado para una aplicación en una escala industrial, en particular para colorear el vidrio de gran dimensión en sustratos de vidrio planos obtenidos por un proceso de flotación, los cuales tienen a menudo un ancho del orden de varios metros.

35 El documento Chan Kee Wah et al., Materials Chemistry and Physics, 2013, 140, 37-41 describe un método de obtención de dos películas de SiO_x depositadas sucesivamente. Una capa de oro se inserta entre las dos capas de SiO_x.

El documento Beyene H et al., Plasmonics, 2011, 6, 255-260 describe un sistema multicapa que comprende una sucesión de capas de óxido de silicio y de capas de partículas de plata.

40 El documento Miewon Jung et al., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, 19, 563-568 describe un proceso en el que una película de un óxido mixto TiO₂/SiO₂ dopado con oro se obtiene por medio de un proceso del tipo sol-gel.

45 Los documentos US 5 876 854 A, US 5 976 678 A y US 2001/018393 describen sustratos de vidrio que comprenden capas de color.

El presente proceso permite obtener de manera simple y económica revestimientos en capas de color, que absorben la radiación visible incidente de acuerdo con una longitud de onda que es fácilmente ajustable que consisten en nanopartículas de metal incrustadas en una matriz dieléctrica, en particular de óxido.

50 Más particularmente, la presente invención se relaciona con un proceso para depositar un revestimiento en un sustrato de vidrio para modificar su colorimetría, este proceso se caracteriza porque comprende al menos las siguientes etapas:

- a) pasar dicho sustrato a través de un dispositivo para deposición al vacío por pulverización catódica,
- b) introducir un gas en dicho dispositivo para deposición al vacío y generar un plasma a partir de dicho gas,
- 55 c) pulverización simultánea, en una y la misma cámara del dispositivo para deposición al vacío,
 - un primer componente hecho de un material que consiste en un óxido, un nitruro o un oxinitruro de un primer elemento, de preferencia un óxido del primer componente, y
 - un segundo componente que consiste en la forma metálica de un segundo elemento,
 dicha co-pulverización se obtiene por medio de dicho plasma,
- 60 d) introducir un hidruro, un haluro o un compuesto orgánico de un tercer elemento, diferente del primer elemento, en dicho plasma,
- e) recuperar dicho sustrato, cubierto con dicho revestimiento que comprende dichos primer, segundo y tercer elementos, en la salida del dispositivo, el revestimiento consiste en nanopartículas de metal del segundo elemento dispersas en una matriz inorgánica de dichos primer y tercer elementos, en particular en la forma de un
- 65 óxido, un nitruro o un oxinitruro de dichos primer y tercer elementos, el revestimiento muestra un pico de absorción de plasmón en el campo de lo visible,

o
e') recuperar dicho sustrato, cubierto con dicho revestimiento que comprende dichos primer, segundo y tercer elementos en la salida del dispositivo y calentar todo a una temperatura adecuada (de preferencia por arriba de los 400° y por debajo de la temperatura de ablandamiento del vidrio) y durante un tiempo suficiente para obtener un revestimiento consistente en nanopartículas de metal del segundo elemento dispersas en una matriz inorgánica de dichos primer y tercer elementos, en particular en la forma de un óxido, un nitruro o un oxinitruro de dichos primer y tercer elementos, el revestimiento muestra un pico de absorción de plasmón en el campo de lo visible.

La presente invención se relaciona por lo tanto, con un proceso para depositar un revestimiento en un sustrato de vidrio, el proceso comprende una etapa en la que un primer componente hecho de un material que consiste en un óxido, un nitruro o un oxinitruro (de preferencia un óxido) de un primer elemento y de un segundo componente que consiste en la forma metálica de un segundo elemento se co-pulveriza simultáneamente por un plasma, en una y la misma cámara del dispositivo para deposición al vacío. De acuerdo con la invención, un hidruro, un haluro o un compuesto orgánico de un tercer elemento, diferente del primer elemento, se introduce en dicho plasma, de manera que se recupere dicho sustrato cubierto con un revestimiento que comprende dichos primer, segundo y tercer elementos en la salida del dispositivo. De acuerdo con la invención, dicho revestimiento obtenido de esta manera consiste en nanopartículas de metal del segundo elemento dispersas en una matriz inorgánica de dichos primer y tercer elementos y muestra un pico de absorción de plasmón en el campo de lo visible, el cual confiere una coloración final al acristalamiento obtenido de esa manera, dicha coloración final se puede obtener por medio de una etapa adicional de tratamiento térmico, de ser necesario.

Dicha coloración se ajusta fácilmente, en particular al modificar las condiciones de dicha pulverización y en particular de la cantidad del precursor del tercer elemento introducido en el plasma.

De acuerdo con una realizaciones particulares y preferidas de la presente invención, que pueden por supuesto, combinarse entre sí:

- El primer elemento se selecciona de titanio, circonio, estaño, indio, aluminio, estaño o silicio, zinc.
- El tercer elemento, diferente del primer elemento, se selecciona de titanio, circonio, estaño, indio, aluminio, estaño o silicio, zinc.
- El primer, segundo y tercer elementos son diferentes entre sí.
- El primer componente comprende, comprende esencialmente, o consiste en un óxido del primer elemento.
- La matriz inorgánica es un óxido de dichos primer y tercer elementos.
- El segundo elemento se selecciona del grupo que consiste en: Ag, Au, Ni, Cr, Cu, Pt, Pd, de preferencia se selecciona de Ag, Ni, Cu, de mayor preferencia de Ag o Au.
- El gas plasma es un gas neutro seleccionado de argón, kriptón o helio.
- un gas reactivo que comprende oxígeno y/o nitrógeno, en particular dióxígeno y/o dinitrógeno, se mezcla con el gas neutro y se introduce en el dispositivo.
- De acuerdo con una primera posible realización, la etapa c) comprende la pulverización, en dicho dispositivo para deposición al vacío por pulverización catódica, de un objetivo que comprende partes que consisten en una mezcla de un óxido, un nitruro o un oxinitruro del primer componente, de preferencia un óxido del primer componente, y partes que consisten en el metal del segundo elemento.
- La forma metálica del segundo componente, de acuerdo con esta realización, representa entre 10 % y 40 % del peso total del objetivo.
- De acuerdo con una posible pero menos preferida realización alternativa, la etapa c) comprende la pulverización, en dicho dispositivo para deposición al vacío por pulverización catódica, de un primer objetivo que consiste en un óxido, un nitruro o un oxinitruro del primer componente, de preferencia un óxido del primer componente, y de un segundo objetivo que consiste en el metal del segundo elemento.
- El primer componente es un óxido de titanio, y dicho segundo componente se selecciona del grupo que consiste en Au, Cu, Ag, o Ni en el que el gas neutro es argón, mezclado con oxígeno y en el que el segundo elemento es silicio. De acuerdo con esta realización, el segundo elemento se puede introducir ventajosamente en dicho dispositivo en la forma de un compuesto organometálico de silicio, de preferencia TEOS o HMDSO.
- El proceso comprende, en la etapa e), calentar el sustrato a una temperatura por encima de 400° y por debajo de la temperatura de ablandamiento. Tal calentamiento se emplea en particular si es útil o necesario para mejorar la absorción del revestimiento en lo visible por el efecto de plasmón.
- El espesor del revestimiento está entre 10 y 70 nm, en particular entre 15 y 50 nm.

La invención también se relaciona con un acristalamiento que se obtiene por el proceso descrito en lo anterior y que comprende un sustrato de vidrio en el cual se deposita un revestimiento, dicho revestimiento consiste en un material que consiste en nanopartículas dispersas en una matriz inorgánica de un óxido, un nitruro o un oxinitruro de al menos dos elementos diferentes, dicho material muestra un pico de absorción de plasmón en el campo de lo visible.

En particular, en tal acristalamiento que es preferido de acuerdo con la invención:

- Los dos elementos se seleccionan del grupo que consiste en titanio, circonio, estaño, zinc o silicio y las nanopartículas de metal consisten en al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en: Ag, Au, Ni, Cr, Cu, Pt, Pd, de mayor preferencia en Ag, Ni o Au, de mayor preferencia en Ag o Au.

- Las nanopartículas de metal representan entre 1 y 10 % del peso total del material que constituye el revestimiento, de preferencia entre 2 y 10 % del peso total del material que constituye el revestimiento y de mayor preferencia entre 2 y 5 % del peso total del material que constituye el revestimiento.

- El espesor del revestimiento está entre 10 y 50 nm, en particular entre 15 y 50 nm.

5 - El primer elemento es silicio y el segundo elemento se selecciona del grupo que consiste en silicio, circonio, estaño, indio, zinc, titanio y las nanopartículas de metal consisten en al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en: Ag, Au, Ni, Cr, Cu, Pt, Pd, de mayor preferencia en Ag, Cu, Ni o Au, de mayor preferencia en Ag o Au. De preferencia, de acuerdo con esta realización, el tercer elemento es silicio.

10 - El primer elemento es titanio y un segundo elemento se selecciona del grupo que consiste en silicio, circonio, estaño, indio, zinc, y las nanopartículas de metal consisten en al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en: Ag, Au, Ni, Cr, Cu, Pt, Pd, de mayor preferencia en Ag, Cu, Ni o Au, de mayor preferencia en Ag o Au. De preferencia, de acuerdo con esta realización, el segundo elemento es titanio.

Además, la invención se relaciona con una planta para realizar el proceso que se describe en lo anterior.

15 De acuerdo con una primera realización, dicha planta comprende en combinación:

- un dispositivo de pulverización catódica que comprende al menos una cámara bajo vacío,

20 - un objetivo que consiste en una mezcla de un primer componente hecho de un material dieléctrico que consiste en un óxido, un nitruro o un oxinitruro de un primer elemento y en un segundo componente que consiste en la forma metálica de un segundo elemento, dicho objetivo se instala en la cámara bajo vacío,

- medios para pulverización de dicho objetivo que comprenden medios para introducir un gas plasma y medios para generar un plasma a partir de dicho gas, dicho plasma sirve para pulverizar dicho objetivo,

25 - medios para introducir, en dicho plasma, un tercer elemento diferente del primer elemento, en la forma de un hidruro, un haluro, o un compuesto orgánico de dicho tercer elemento,

- medios para pasar el sustrato a través de dicho dispositivo, de acuerdo con una velocidad adecuada para depositar, en una superficie del mismo, una capa de un revestimiento que consiste en nanopartículas de metal del segundo elemento dispersas en una matriz inorgánica de un óxido, un nitruro o un oxinitruro de dichos primer y tercer elementos,

30 - medios para recuperar dicho sustrato cubierto con dicho revestimiento en la salida del dispositivo.

De acuerdo con una segunda realización, dicha planta comprende en combinación:

- un dispositivo de pulverización catódica que comprende al menos una cámara bajo vacío,

35 - un primer objetivo que consiste en una mezcla de un primer componente hecho de un material dieléctrico que consiste en un óxido, un nitruro o un oxinitruro de un primer elemento, dicho primer objetivo se instala en la cámara bajo vacío,

- un segundo objetivo hecho de un segundo componente que consiste en la forma metálica de un segundo elemento, dicho segundo objetivo se instala en la cámara bajo vacío,

40 - medios para co-pulverización simultánea de los dos objetivos que comprenden medios para introducir un gas plasma y medios para generar un plasma a partir de dicho gas, dicho plasma sirve para pulverizar dichos objetivos,

- medios para introducir, en dicho plasma, un tercer elemento diferente del primer elemento, en la forma de un hidruro, un haluro o un compuesto orgánico de dicho elemento,

45 - medios para pasar el sustrato a través de dicho dispositivo, de acuerdo con una velocidad adecuada para depositar, en una superficie del mismo, una capa de un revestimiento que consiste en nanopartículas de metal del segundo elemento dispersas en una matriz inorgánica de un óxido, un nitruro o un oxinitruro de dichos primer y tercer elementos,

- medios para recuperar dicho sustrato cubierto con dicho revestimiento en la salida del dispositivo.

50 Finalmente, la invención se relaciona con el uso de una planta como se describe en lo anterior para la fabricación de sustratos de vidrio de color que comprenden un revestimiento que consiste en nanopartículas de metal del segundo elemento dispersas en una matriz inorgánica de un óxido, un nitruro o un oxinitruro de dichos primer y tercer elementos.

De acuerdo con la invención, para crear el plasma, al cátodo se le puede proporcionar un suministro de RF (radiofrecuencia) o un suministro de CD (corriente directa) opcionalmente en pulsos, o también un suministro de CA (corriente alterna). Como se conoce, un suministro de RF normalmente proporciona una corriente alterna de 13,56 MHz. El uso de este suministro requiere de un sintonizador para sintonizar la señal generada al objetivo.

60 En la práctica para pulverizar un objetivo que tiene poca o ninguna conductividad, de preferencia se utilizará un suministro de RF.

De acuerdo con el proceso de deposición de acuerdo con la invención, es también posible, o incluso preferido, usar un suministro de CD, lo que hace posible que se obtenga un índice más alto de pulverización, o evitar la acumulación de suciedad en el cátodo por los compuestos inyectados en la cámara.

65

La invención, sus diversos aspectos y ventajas se comprenderán mejor al leer los ejemplos no limitantes que se dan a continuación, proporcionados únicamente para propósitos de ilustración.

5 En estos ejemplos, el objetivo es depositar, de acuerdo con el proceso de la invención, una capa de color que consiste en una matriz de óxidos de los elementos Ti y Si, en la que se dispersan partículas metálicas de oro.

10 Las deposiciones de las capas de color de acuerdo con la invención se llevan a cabo en un alojamiento de pulverización catódica de tipo de magnetrón que delimita una cámara en la que se puede crear un ultra alto vacío. En este alojamiento (que constituye el ánodo), el objetivo (que constituye el cátodo) se instala en la cámara de tal manera que, durante la deposición, un suministro de RF o CD permite que se genere un plasma de un gas plasma, en la mayoría de los casos argón, kriptón o helio, frente al objetivo con el sustrato viajando en forma paralela a este objetivo. De acuerdo con esta planta, es posible seleccionar la velocidad de viaje del sustrato y por lo tanto el tiempo de deposición y el espesor de la capa.

15 Para constituir el objetivo de acuerdo con la invención se utiliza inicialmente un objetivo de óxido de titanio comercial (TiOx). Se fijan unos gránulos de oro metálico (por ejemplo, pegados con un adhesivo de plata) y espaciados regularmente en el objetivo de óxido de titanio para constituir el objetivo de dos componentes de acuerdo con la invención, de tal manera que el plasma pulverice los dos componentes de dicho objetivo al mismo tiempo.

20 La energía requerida para generar un plasma del gas en el dispositivo se aplica al cátodo. Para depositar de forma conjunta el elemento Si en el sustrato de vidrio, se inyecta HMDSO (hexametildisiloxano), un precursor organometálico del silicio, en el plasma que se ha generado. La deposición tiene lugar bajo una atmósfera esencialmente de argón (gas plasma neutro) y una pequeña proporción de dióxígeno en la cámara del alojamiento. De forma más precisa, para todos los ejemplos que se proporcionan a continuación, el flujo de argón que se inyecta en la cámara es de 25 sccm (centímetros cúbicos por minuto estándar) y el flujo de oxígeno que se inyecta en la cámara es de 10 sccm. El tiempo de deposición es de cerca de 6 minutos para todos los ejemplos. El espesor de las capas obtenidas de esta manera varía de entre 10 a 30 nm.

30 Se depositan varias capas de acuerdo con los mismos principios, variando el flujo del precursor de silicio para obtener diferentes matrices dieléctricas que consisten en un óxido mezclado de titanio y silicio y en la que la relación de los dos elementos Si y Ti se ajusta como se muestra en la Tabla 1 a continuación. Variar esa relación proporciona una variación del índice de refracción de la matriz dieléctrica, así como del espesor de la capa depositada. Finalmente, al medir el índice de refracción del revestimiento obtenido, es posible estimar la cantidad de silicio presente en el material que constituye dicho revestimiento (la capa depositada), con un índice medido de 2,4 que corresponde a un material cuya composición es cercana a TiO₂, un índice medido de aproximadamente 1,5 que corresponde a un material cuya composición es cercana a SiO₂. La tabla 1 a continuación presenta los parámetros principales de la etapa para depositar la capa de revestimiento de acuerdo con el presente proceso.

Ejemplo	Argón (sccm)	O ₂ (sccm)	HMDSO (sccm)	Energía (W)	Presión total (µbar)	Tiempo de deposición (min)
1	25	10	1	500	3,47	6
2	25	10	6	500	3,6	6
3	25	10	8	500	3,66	6
4	25	10	9	500	3,68	6
5	25	10	10	500	3,7	6
6	25	10	12	500	3,74	6
7	25	10	15	500	3,82	6
8	25	10	20	500	4,10	6

40 Tabla 1

Después de la deposición, los sustratos proporcionados con los diversos revestimientos se recuecen a 650 °C en aire y a presión normal.

45 Para cada ejemplo, las propiedades de los revestimientos depositados de esta forma se miden entonces de acuerdo con los siguientes protocolos:

50 Unos espectros ópticos de las muestras se registraron usando un espectrofotómetro Lambda 900 por encima del intervalo de longitudes de onda que van de 250 nm a 2500 nm. Unas mediciones se llevaron a cabo en transmisión en el lado de la capa y en reflexión en el lado del vidrio y el lado de la capa. El espectro de absorción y la posible presencia de un pico de absorción de plasmón se deducen de las mediciones usando la siguiente relación: $A = 100 - T - R$ (lado de la capa).

55 Las propiedades colorimétricas de las capas se midieron también usando el dispositivo anterior con los acristalamientos obtenidos (lado de la capa). Los valores L*, a* y b* (Sistema internacional), que caracterizan la representación de los colores, se miden a partir del espectro obtenido.

Los índices de refracción y los espesores del material que constituye los revestimientos depositados en la forma de una capa delgada se midieron de acuerdo con las técnicas clásicas de elipsometría usando un elipsómetro de ángulo variable (VASE).

5

Para cada uno de los ejemplos, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 2 a continuación.

Además, la figura anexa muestra los espectros de absorción en lo visible de los acristalamientos obtenidos de acuerdo con los ejemplos anteriores (longitud de onda proporcionado en nanómetros en la abscisa).

10

Ejemplo	Índice de refracción	HMDSO (sccm)	Colorimetría	Posición de pico de plasmón	Color percibido
1	2,10	1	L* = 80,3 a* = -5,9 b* = -3,9	650 nm	Cian
2	1,80	6	L* = 55,7 a* = -5,0 b* = -10	580 nm	Azul claro
3	1,69	8	L* = -54,8 a* = -2,2 b* = -12,1	550 nm	Azul Cielo
4	1,65	9	L* = 52,4 a* = -0,6 b* = -11,9	540 nm	Índigo
5	1,63	10	L* = 44,9 a* = 1,80 b* = -14,4	525 nm	Índigo
6	1,59	12	L* = 37,7 a* = 0,4 b* = -21,3	520 nm	Azul de medianoche
7	1,54	15	L* = 41,8 a* = 8,7 b* = -19,8	520 nm	Violeta
8	1,54	20	L* = 53,6 a* = 18,3 b* = -10,6	520 nm	Magenta

Tabla 2

Los resultados presentados en la Tabla 2 anterior muestran las ventajas relacionadas con la presente invención. En particular, de manera sorprendente, y no descrita previamente, de acuerdo con un proceso de acuerdo con la invención, el control simple del flujo de HMDSO (precursor del elemento silicio) inyectado durante la deposición proporciona, por lo tanto, control de la colorimetría final del acristalamiento.

15

De acuerdo con el proceso de acuerdo con la invención, es por lo tanto posible controlar perfectamente, y variar sobre un amplio intervalo, el color del acristalamiento de manera muy fácil y económica, sin pérdida de la producción.

20

En particular, simplemente al depositar una capa de revestimiento, es posible de acuerdo con la invención, mediante ajuste simple del flujo del gas precursor en el dispositivo de acuerdo con la invención, alterar la coloración del acristalamiento final (substrato cubierto con el revestimiento) rápidamente y sin ninguna dificultad, de acuerdo con un color que varía del cian a diversos tonos e intensidades de azul, así como tonos de violeta o magenta.

25

Se observaron resultados de la misma clase cuando se utilizaron gránulos de plata metálica en el objetivo TiOx en lugar de gránulos de oro, y se obtuvieron varias coloraciones adicionales con tal reemplazo.

30

Como un ejemplo, también podemos mencionar la siguiente combinación posible: un objetivo de óxido de silicio que comprende una pequeña cantidad de aluminio (por ejemplo, entre 4 y 12 %molar de aluminio con base en la cantidad de silicio presente) y un precursor de titanio tal como TiPT (tetrakispropóxido de titanio), el segundo constituyente del objetivo se selecciona del grupo de los metales que consiste en Ag, Au, Ni, Cr, Cu, de preferencia se selecciona de Ag, Au.

35

Por supuesto, de acuerdo con la invención, es posible depositar otras capas u otras pilas en la parte superior (como referencia en el sustrato de vidrio), o incluso por debajo del revestimiento de color de acuerdo con la invención, para otorgar al acristalamiento una funcionalidad adicional, por ejemplo de control de la luz solar, bajas emisiones, blindaje electromagnético, calentamiento, hidrofilia, hidrofobia, fotocatalisis, antirreflejante o espejo, electrocromía, electroluminiscencia, fotovoltaica.

5 De acuerdo con una realización preferida de la invención, se deposita una capa protectora de material dieléctrico para incrementar la durabilidad mecánica y/o química de dicho revestimiento, por ejemplo, de nitruro u óxido de silicio, o también de óxido de titanio, en la parte superior del revestimiento de color de acuerdo con la invención, o incluso por debajo del revestimiento de color. El espesor de esta capa protectora puede ser por ejemplo, del orden de 1 a 15 nm, o incluso de 1 a 10 nm, o incluso de 1 a 5 nm.

REIVINDICACIONES

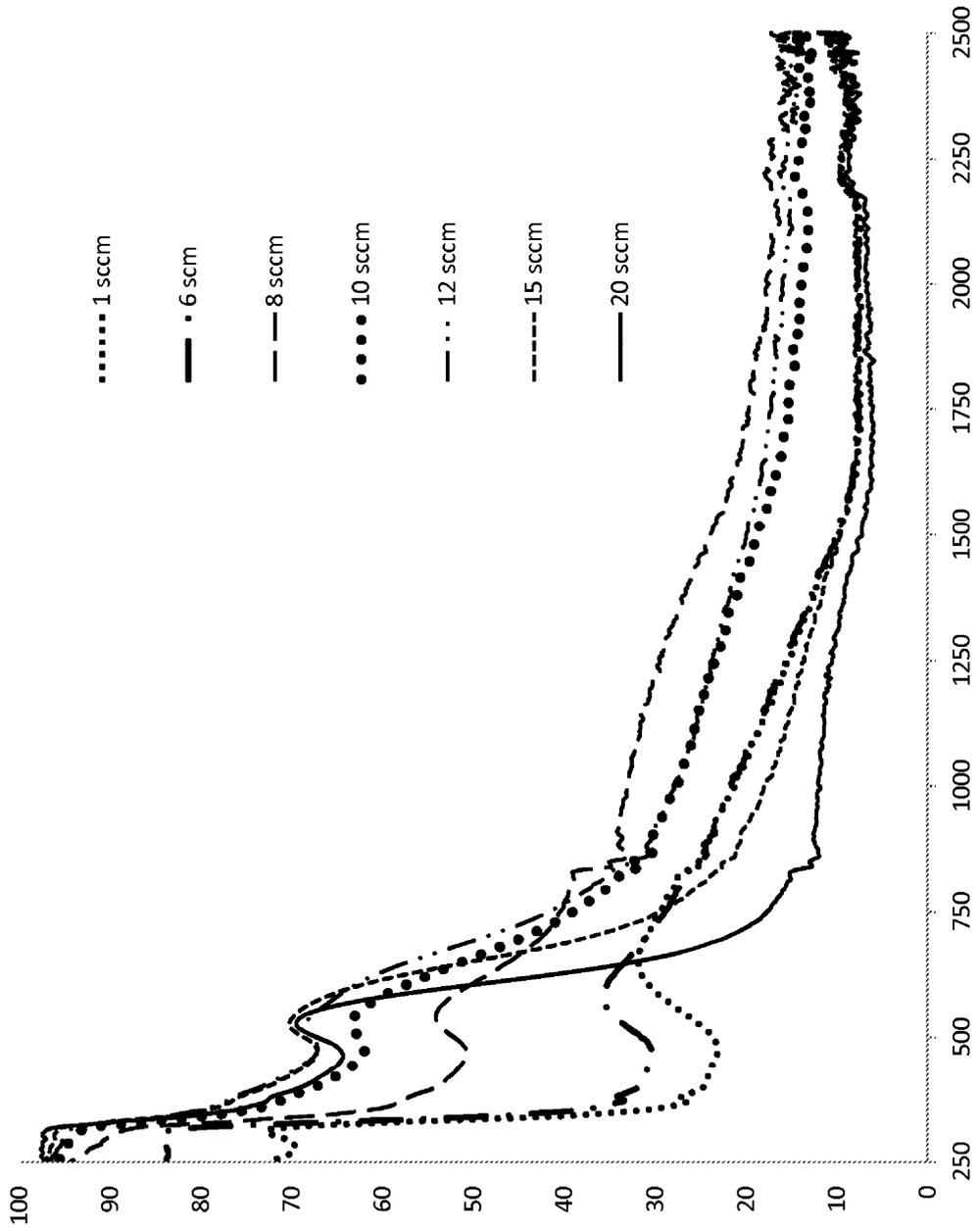
1. Proceso para depositar un revestimiento en un sustrato de vidrio, dicho proceso estando caracterizado porque comprende las siguientes etapas sucesivas:
 - a) pasar dicho sustrato a través de un dispositivo para deposición al vacío por pulverización catódica,
 - b) introducir un gas en dicho dispositivo para deposición al vacío y generar un plasma a partir de dicho gas,
 - c) co-pulverización simultáneamente, en una y la misma cámara del dispositivo para deposición al vacío,
 - de un primer componente hecho de un material que consiste en un óxido, un nitruro o un oxinitruro de un primer elemento y
 - de un segundo componente que consiste en la forma metálica de un segundo elemento,
 dicha co-pulverización obteniéndose por medio de dicho plasma,
 - d) introducir un hidruro, un haluro o un compuesto orgánico de un tercer elemento, diferente del primer elemento, en dicho plasma,
 - e) recuperar dicho sustrato, cubierto con dicho revestimiento que comprende dichos primer, segundo y tercer elementos, en la salida del dispositivo, consistiendo dicho revestimiento en nanopartículas de metal del segundo elemento dispersas en una matriz inorgánica de dichos primer y tercer elementos, mostrando dicho revestimiento un pico de absorción de plasmón en el campo de lo visible,
 - o
 - recuperar dicho sustrato, cubierto con dicho revestimiento que comprende dichos primer, segundo y tercer elementos en la salida del dispositivo y calentar todo a una temperatura adecuada y durante un tiempo suficiente para obtener un revestimiento que consiste en nanopartículas de metal del segundo elemento dispersas en una matriz inorgánica de dichos primer y tercer elementos, mostrando dicho revestimiento un pico de absorción de plasmón en el campo de lo visible.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que durante la etapa e), la temperatura está por encima de 400° y por debajo de la temperatura de ablandamiento del vidrio.
3. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que en particular, la matriz inorgánica es un óxido, un nitruro o un oxinitruro de dichos primer y tercer elementos.
4. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el primer elemento se selecciona de titanio, circonio, estaño, indio, aluminio, estaño o silicio, zinc.
5. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el tercer elemento se selecciona de titanio, circonio, estaño, indio, aluminio, estaño o silicio, zinc.
6. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el primer componente es un óxido del primer elemento.
7. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el segundo componente se selecciona del grupo de los metales que consiste en: Ag, Au, Ni, Cr, Cu, Pt, Pd, de preferencia se selecciona de Ag, Ni, Cu, Au.
8. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el gas plasma es un gas neutro seleccionado de argón, kriptón o helio.
9. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que un gas reactivo que comprende oxígeno y/o nitrógeno, en particular dióxido y/o dinitrógeno, se mezcla con el gas neutro y se introduce en el dispositivo.
10. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa c) comprende la pulverización, en dicho dispositivo para deposición al vacío por pulverización catódica, de un objetivo que comprende partes que consisten en una mezcla de un óxido, un nitruro o un oxinitruro del primer componente y partes que consisten en la forma metálica del segundo componente.
11. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa c) comprende la pulverización, en dicho dispositivo para deposición al vacío por pulverización catódica, de un primer

objetivo que consiste en un óxido, un nitruro o un oxinitruro del primer componente un segundo objetivo que consiste en la forma metálica del segundo componente.

- 5 12. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el primer componente es un óxido de titanio, en el que el segundo componente se selecciona del grupo que consiste en Au, Ni, Cu, Ag, en el que el gas neutro es argón, mezclado con oxígeno y en el que el tercer elemento es silicio, introduciéndose dicho silicio de preferencia en dicho dispositivo en la forma de un compuesto organometálico de silicio, de preferencia TEOS o HMDSO.
- 10 13. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende la etapa adicional que consiste en calentar el sustrato a una temperatura por encima de 400° y por debajo de la temperatura de ablandamiento del vidrio durante la etapa e).
- 15 14. Acristalamiento obtenible por el proceso según una de las reivindicaciones precedentes y que comprende un sustrato de vidrio en el que se deposita un revestimiento, consistiendo dicho revestimiento en un material que comprende nanopartículas de metal dispersas en una matriz inorgánica de un óxido, un nitruro o un oxinitruro, de preferencia un óxido, de al menos dos elementos diferentes, mostrando dicho material un pico de absorción de plasmón en el campo de lo visible, en el que dichos dos elementos pertenecen al grupo que consiste en titanio, circonio, estaño, zinc o silicio, en el que las nanopartículas de metal consisten en al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en: Ag, Au, Ni, Cr, Cu, Pt, Pd y en el que las nanopartículas de metal representan entre 1 y 10 % del peso total del material que constituye el revestimiento, de preferencia entre 2 y 10 % del peso total del material que constituye el revestimiento y de mayor preferencia entre 2 y 5 % del peso total del material que constituye el revestimiento, estando el espesor del revestimiento comprendido entre 10 y 50 nm.
- 20 15. Acristalamiento según la reivindicación precedente, en el que un primer elemento es silicio y un segundo elemento se selecciona del grupo que consiste en titanio, circonio, estaño, zinc, y las nanopartículas de metal consisten en al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en: Ag, Au, Ni, Cr, Cu, Pt, Pd, de mayor preferencia de Ag, Cu, Ni o Au, de mayor preferencia de Ag o Au.
- 25 16. Acristalamiento según la reivindicación precedente, en el que un primer elemento es titanio y un segundo elemento se selecciona del grupo que consiste en silicio, circonio, estaño, indio, zinc, y las nanopartículas de metal consisten en al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en: Ag, Au, Ni, Cr, Cu, Pt, Pd, de mayor preferencia de Ag, Cu, Ni o Au, de mayor preferencia de Ag o Au.
- 30 17. Planta para realizar el proceso según una de las reivindicaciones 1 a 13, comprendiendo dicha planta en combinación:
- 35 - un dispositivo de pulverización catódica que comprende al menos una cámara bajo vacío,
- 40 - un objetivo que consiste en una mezcla de un primer componente hecho de un material dieléctrico que consiste en un óxido, un nitruro o un oxinitruro de un primer elemento y de un segundo componente que consiste en la forma metálica de un segundo elemento, instalándose dicho objetivo en la cámara bajo vacío,
- 45 - medios para pulverización de dicho objetivo que comprenden medios para introducir un gas plasma y medios para generar un plasma a partir de dicho gas,
- medios para introducir, en dicho plasma, un tercer elemento diferente del primer elemento, en la forma de un hidruro, un haluro o un compuesto orgánico de dicho tercer elemento,
- 50 - medios para pasar el sustrato a través de dicho dispositivo, según una velocidad adecuada para depositar, en una superficie del mismo, una capa de un revestimiento que consiste en nanopartículas de metal del segundo elemento dispersas en una matriz inorgánica de un óxido, un nitruro o un oxinitruro de dichos primer y tercer elementos,
- medios para recuperar dicho sustrato cubierto con dicho revestimiento en la salida del dispositivo.
- 55 18. Planta para realizar el proceso según una de las reivindicaciones 1 a 13, comprendiendo dicha planta en combinación:
- un dispositivo de pulverización catódica que comprende al menos una cámara bajo vacío,
- 60 - un primer objetivo que consiste en una mezcla de un primer componente hecho de un material dieléctrico que consiste en un óxido, un nitruro o un oxinitruro de un primer elemento, instalándose dicho primer objetivo en la cámara bajo vacío,
- un segundo objetivo hecho de un segundo componente que consiste en la forma metálica de un segundo elemento, instalándose dicho segundo objetivo en la cámara bajo vacío,
- 65 - medios para co-pulverización simultánea de los dos objetivos que comprenden medios para introducir un gas plasma y medios para generar un plasma a partir de dicho gas,
- medios para introducir, en dicho plasma, un tercer elemento diferente del primer elemento, en la forma de un hidruro, un haluro o un compuesto orgánico de dicho elemento,

- medios para pasar el sustrato a través de dicho dispositivo, según una velocidad adecuada para depositar, en una superficie del mismo, una capa de un revestimiento que consiste en nanopartículas de metal del segundo elemento dispersas en una matriz inorgánica de un óxido, un nitruro o un oxinitruro de dichos primer y tercer elementos,
- medios para recuperar dicho sustrato cubierto con dicho revestimiento en la salida del dispositivo.

- 5
19. Uso de la planta según una de las reivindicaciones 17 o 18 para la fabricación de sustratos de vidrio de color que comprende un revestimiento que consiste en una matriz inorgánica de un óxido, un nitruro o un oxinitruro de un primer y un tercer elemento, en la que unas nanopartículas de metal de un segundo elemento se encuentran dispersas.
- 10



FIGURE