



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 170**

51 Int. Cl.:
C03C 17/22 (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01)
C01B 21/06 (2006.01)
C01B 21/076 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99107159 .8**
86 Fecha de presentación : **11.08.1994**
87 Número de publicación de la solicitud: **0933340**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.08.1999**

54 Título: **Procedimiento de depósito de una capa de nitruro metálico sobre un sustrato transparente.**

30 Prioridad: **12.08.1993 FR 93 09916**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2007

73 Titular/es: **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE**
18, avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es: **Boire, Philippe y**
Testulat, Bertrand

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 265 170 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 depósito de una capa de nitruro metálico sobre un sustrato transparente.

5 La invención se refiere al depósito de una capa a base de nitruro metálico sobre un sustrato transparente, particularmente de vidrio, muy particularmente para la fabricación de vitrales con propiedades de protección frente a los rayos solares.

10 En efecto, tales vitrales, gracias a la presencia de capas de nitruro como el nitruro de titanio, permiten de reducir en un local o habitáculo el aporte térmico debido a los rayos solares, actuando por absorción y reflexión.

15 Existen diferentes técnicas para realizar el depósito de capas de nitruro metálico. Las técnicas de depósito bajo vacío de tipo pulverización catódica asistida por campo magnético dan buenos resultados y permiten la obtención de capas de nitruro de composición perfectamente controlable, y de colorimetría satisfactoria, particularmente con un color en transmisión en los grises. Pero estas técnicas no pueden ser utilizadas más que manera discontinua y necesitan aparatos complejos, por lo que resulta un coste de fabricación elevado.

20 Igualmente es conocido utilizar técnicas de pirólisis, particularmente en fase gaseosa, igualmente denominadas CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Estas técnicas consisten, de manera esquemática, en poner en contacto el sustrato llevado a alta temperatura con precursores metálicos y nitrogenados, que, bajo el efecto del calor, se descomponen en su contacto en forma de nitruro.

25 Estas técnicas presentan la ventaja de ser aplicables en continuo, directamente sobre la cinta de vidrio flotante, particularmente en el mismo recinto del baño de flotación donde el vidrio está ya a la temperatura adecuada de pirólisis, y esto sin tener que recurrir a condiciones operatorias constrictivas, en término de presión por ejemplo.

30 El documento CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, nº 24, 16 diciembre 1991, Columbus, Ohio, US: Abstract nº 261805t, página 363; XP002107567 & JP 03137039 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 11 junio 1991, enseña la obtención de una capa de oxinitruro de titanio por reacción de una mezcla de argón, nitrógeno y oxígeno (85:12:3).

35 La patente EP-B-0128169 describe así la obtención de capas de nitruro de titanio por pirólisis en fase gaseosa, a partir de un precursor de titanio en forma de tetracloruro de titanio y un precursor nitrogenado en forma de amoníaco. Sin embargo, el procedimiento descrito impone un control riguroso de las condiciones de temperatura en las cuales se efectúa el depósito, con el fin de evitar, cuando los dos precursores entran mutuamente en contacto, que no se forme un producto secundario de reacción en forma pulverulenta lo que provoca el atasco del dispositivo de distribución y eventualmente disminución de la calidad de la película de nitruro obtenida por creación de picaduras o velo en su superficie.

40 Por otra parte se ha observado que utilizar estos dos precursores sin situarse en las condiciones operatorias muy rigurosas, particularmente en términos de trazas de impurezas, de humedad o de compuestos oxidantes del tipo oxigenado en los dispositivos de distribución o cuando la temperatura de depósito no es suficientemente elevada, conducía a la obtención de capas de nitruro que confieren al sustrato (tipo sustrato de vidrio) que recubren una coloración amarillo-parduzca en transmisión, y no la coloración gris que se obtiene por ejemplo cuando se utilizan técnicas de depósito por pulverización catódica. Esta modificación del color sería debida al hecho de que la capa de nitruro sería un poco diferente, en particular químicamente y/o electrónicamente, debido particularmente a un cierto contenido en impurezas o elementos distintos del nitrógeno o el metal en cuestión. Ahora bien este color amarillo o pardo es poco apreciado por los arquitectos de los edificios, porque da una percepción muy deformada del color del cielo a una persona situada en el interior de un local equipado con dicho sustrato como vital.

50 Se conoce además por la patente de EE.UU. 5.194.642 utilizar, siempre para depositar sobre un sustrato de vidrio una capa de nitruro de titanio, un único precursor órgano-metálico que contiene a la vez los átomos de titanio y de nitrógeno necesarios. Este producto, que se presenta en forma pulverulenta es el resultado de una reacción entre un halógeno de titanio y una amina, reacción efectuada en dos etapas, la primera a relativamente baja temperatura a presión atmosférica, la segunda bajo vacío parcial a temperatura mucho más elevada. Es verosímil que el rendimiento de dicha reacción no es extremadamente elevado, y además es necesario tener en cuenta una etapa adicional de sublimación de este precursor antes de proyectarlo sobre el sustrato de vidrio. El uso de dicho precursor tiende pues, globalmente, a disminuir el rendimiento de la pirólisis con respecto a los dos constituyentes de partida, a complicar el procedimiento de depósito y encarecer el coste.

60 Así pues el objeto de la invención es paliar estos inconvenientes proponiendo otro tipo de procedimiento de depósito en fase gaseosa de una capa de nitruro metálico, procedimiento que conjuga un buen rendimiento, simplicidad de puesta en práctica a escala industrial y colorimetría favorable de las capas obtenidas, muy particularmente en transmisión.

65 La invención tiene pues por objeto un procedimiento de depósito por pirólisis en fase gaseosa de una capa de oxinitruro metálico, particularmente de oxinitruro de titanio, sobre un sustrato transparente, particularmente de vidrio, consistente en poner simultáneamente en contacto el sustrato llevado a alta temperatura, al menos un precursor metálico y al menos un precursor nitrogenado en forma de amina.

ES 2 265 170 T3

La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de depósito por pirólisis en fase gaseosa de una capa a base de nitruro u oxinitruro metálico, particularmente de nitruro u oxinitruro de titanio, que consiste en poner simultáneamente en contacto el sustrato llevado a alta temperatura, al menos un precursor metálico y precursores nitrogenados en forma de amina(s) asociada(s) a amoniaco, jugando la proporción relativa amina/amoniaco sobre el color en transmisión del amarillo al azul.

Se entiende por precursores compuestos susceptibles de descomponerse combinándose a alta temperatura.

Este procedimiento está muy particularmente adaptado al depósito de capas de nitruro metálico sobre una cinta de vidrio flotante, en continuo, particularmente en el mismo recinto del baño de flotación.

El hecho de elegir un precursor nitrogenado en forma de amina permite obtener capas de nitruro que confieren a sus sustrato portador transparente un color en transmisión en la gama de los azules, color muy apreciado por los arquitectos actualmente, particularmente en el campo de la construcción. Lo que es notable del procedimiento según la invención, es que la obtención de esta colorimetría no necesita colocarse en las condiciones operatorias muy estrictas, que serían difíciles y costosas de conseguir a escala industrial, por ejemplo en una línea de flotación de vidrio.

La razón por la cual el color en transmisión del sustrato portados se modifica favorablemente cuando se utiliza una amina, y no amoniaco, como precursor nitrogenado, en condiciones operatorias idénticas, reposa verdaderamente en una modificación de los mecanismos de reacción empleados cuando el precursor nitrogenado y el precursor metálico entran en contacto a alta temperatura. Los mecanismos son complejos y todavía no están perfectamente aclarados, pero parecería que, curiosamente, la utilización de amina como precursor nitrogenado cambiaría el esquema de ruptura de los enlaces químicos en el seno del precursor metálico.

La elección del precursor nitrogenado según la invención tendría una incidencia cierta sobre la estructura y/o la proporción de constituyentes minerales distintos del metal y el nitrógeno en la capa de nitruro metálico obtenida, y podría así en cierta medida modificar las propiedades y características.

Así, se ha observado que la formación de nitruro de titanio a partir de tetracloruro de titanio, $TiCl_4$, y de amina del tipo metilamina en lugar de amoniaco conducía un aumento significativo de la proporción de cloro residual en la capa de nitruro y modificaba en consecuencia su comportamiento eléctrico, particularmente aumentando su conductividad, y óptico.

Por otra parte, un precursor amínico tiene sensiblemente menos tendencia que el amoniaco a formar con el precursor metálico un producto secundario pulverulento, lo que es ventajoso porque así puede disminuir la frecuencia de las limpiezas de los dispositivos de traída del gas y conservar la calidad de la capa obtenida, sin disminuir el rendimiento del procedimiento.

El modo de realización preferido de la invención consiste en efectuar el depósito con ayuda de un solo tubo de distribución para llevar los dos precursores de manera independiente sin pre-mezcla, de manera que no entren en contacto más que a la salida del tubo en la proximidad del sustrato. Se ha podido constatar en efecto que el rendimiento y la calidad de la capa se encuentran mejorados.

En lo que concierne a la elección de los precursores metálicos, se prefiere en el marco de la invención utilizar halogenuros, muy particularmente cloruros del tipo tetracloruro de titanio, $TiCl_4$.

En cuanto al precursor nitrogenado, las aminas que mejor se prestan a la reacción de pirólisis son sobre todo las aminas primarias y, en menor medida, las aminas secundarias, que presentan radicales alquilo que tienen particularmente de 1 a 4 átomos de carbono cada uno. Se puede citar metilamina $(CH_3)NH_2$, etilamina $(C_2H_5)NH_2$, dimetilamina $(CH_3)_2NH$, terc.butilamina $(C_4H_9)NH_2$ o cualquier mezcla de al menos dos de estas aminas. La metilamina es particularmente preferida, porque presenta un débil impedimento estérico, factor que parece favorecer una mejor reacción sobre la superficie del sustrato, un mejor "anclaje" que conduce a capas duraderas, de buena calidad (uniformidad de espesor y ausencia de aspecto borroso) y con un buen rendimiento de materia. Por otra parte, el hecho de que estén poco "cargadas" en carbono reduce el riesgo de ensuciamiento del tubo de distribución por depósito carbonado. Sin embargo las otras aminas, también son interesantes, adaptando las condiciones del depósito.

Parecería de hecho que la reacción de pirólisis que hace intervenir al precursor nitrogenado se efectúa mejor y más rápido cuando éste presenta enlaces N-C que presentarían la propiedad de romperse muy fácilmente bajo el efecto del calor, sin que este no presente sin embargo un impedimento estérico demasiado importante debido a sus radicales carbonados, de donde el interés por las aminas primarias, donde subsisten enlaces NH. Igualmente se ha comprobado que, muy afortunadamente, la utilización de aminas portadoras de tales radicales carbonados no ha implicado la presencia de trazas detectables de carbono en la capa de nitruro, lo que habría podido temerse, sabiendo que el carbono tiende a disminuir las características eléctricas de los nitruros y a alterar su color.

El procedimiento según la invención permite igualmente adaptar la colorimetría en transmisión de los sustratos portadores según las necesidades. Así, el o los precursores nitrogenados pueden estar todos en forma de amina(s), de modo que se garantice un color azul en transmisión. Otra posibilidad consiste en asociar a este o estos precursores amínicos otros precursores nitrogenados, y muy particularmente amoniaco. Modulando la proporción relativa entre

ES 2 265 170 T3

amina(s) y amoniaco, se pueden obtener casi todos los tonos de color en transmisión comprendidos entre el amarillo y el azul pasando por el verde. Se puede así, por ejemplo, asociar en proporciones relativas modulables, la metilamina y el amoniaco.

5 La asociación de dos precursores de nitrógeno plantea por tanto menos problemas, puesto que las condiciones operatorias pueden ser las mismas para introducir aminas o amoniaco.

Preferiblemente, el procedimiento por pirólisis según la invención se efectúa sobre un sustrato calentado a una temperatura comprendida entre 400 y 700°C, particularmente al menos 500°C, más particularmente aproximadamente 10 500 a 680°C, es decir las temperaturas encontradas en, por ejemplo, la parte aguas abajo del recinto de flotación o incluso entre el recinto de flotación y el horno de recocido.

Se ha revelado eficaz trabajar con un exceso de los precursores nitrogenados con respecto a los precursores metálicos, pero se considera cualquier proporción relativa entre los dos tipos de precursores.

15 El procedimiento según la invención se aplica muy particularmente a la fabricación de vitrales de múltiples del tipo doble vitral, con el fin de reducir, en los locales que equipan, la transmisión de energía procedente de la radiación solar.

20 Las capas de nitruro u oxinitruro de titanio, gracias a la elección de los precursores según la invención, contienen pues una proporción residual de cloro completamente detectable, particularmente en una proporción atómica de 0,1 a 15%, particularmente de 0,5 a 11%, por ejemplo de alrededor de 5+/-2% con respecto a los otros elementos. Y es pues esta proporción de cloro la que parece poder regular el color en transmisión del sustrato del amarillo-verdoso hacia los azules. Se le puede controlar seleccionando las condiciones de depósito del tipo temperatura, pero también 25 modulando la proporción respectiva de amoniaco y de amina cuando se elige asociarlos.

Por tanto, se puede fabricar la capa sin colocarse en situaciones draconianas referentes a la atmósfera de depósito, sin temor a obtener colores en transmisión poco estéticos, actuando el cloro en algún modo como en un “corrector de color” si la capa contiene “impurezas” que serían susceptibles, por si solas, de modificar de manera no favorable el 30 color en transmisión.

En efecto, si se deposita la capa en continuo sobre una cinta de vidrio de una instalación de flotación, sea en el recinto de flotación, sea aguas debajo de éste, la atmósfera del depósito tiene más o menos tendencia a contener un cierto contenido de oxígeno y de humedad. También es posible que el oxígeno del vidrio pueda migrar a la superficie. 35 Existen diversas razones de este tipo que pueden explicar el hecho de que la capa se deposite o se encuentre finalmente en forma de un oxinitruro, con una proporción atómica de oxígeno que puede ser de 0,1 a 25%, particularmente de 4 a 14% con respecto a los otros elementos de la capa.

En función de las condiciones de depósito, y particularmente de la proporción más o menos significativa de oxígeno en la capa que implican, entonces se puede ventajosamente, según la invención, ajustar la proporción de cloro necesaria para conservar en la capa un color azulado en transmisión.

Concretamente, la invención permite pues conservar en el sustrato un color azulado en transmisión muy reproducible, cualquiera que sea la zona donde se efectúe el depósito sobre la cinta en la línea de flotación.

45 Hay que advertir además, que el hecho de que la capa contenga cloro no tiene consecuencias penalizantes si se efectúa, después del depósito de la capa, un recocido en atmósfera neutra (N₂) o reductora (N₂/H₂) del sustrato de vidrio. En efecto, el cloro queda en la capa y no se elimina en el curso del tratamiento térmico, esto es lo que habría podido temerse, y lo que habría provocado muy verdaderamente el “retorno” del color en transmisión a las tonalidades amarillo-pardas. Se puede subrayar igualmente que los vitrales que incorporan estos sustratos con capa presentan una 50 buena durabilidad.

Las capas de nitruro u oxinitruro, particularmente de titanio, depositadas sobre sustratos de vidrio par fabricar vitrales tienen de preferencia un espesor comprendido entre 15 y 80 nanómetros, especialmente 20 a 50 nanómetros, 55 por ejemplo alrededor de 25 a 30 nanómetros, y esto con el fin de conciliar las propiedades de transparencia y las propiedades de reflexión/absorción de los rayos solares.

Un modo de realización preferido según la invención consiste en colocar sobre la capa a base de nitruro u oxinitruro una capa de material dieléctrico como óxido, oxicarbonuro u oxinitruro de silicio, que tiene un espesor de geométrico 60 comprendido de preferencia entre 10 y 150 nm, particularmente entre 40 y 80 nm, y un índice de refracción de preferencia comprendido entre 1,5 y 1,9, particularmente entre 1,6 y 1,8.

El interés de dicha sobre-capa es particularmente colorimétrico: el color en transmisión del vitral depende esencialmente de las características intrínsecas a la capa funcional absorbente que es la capa de nitruro u de oxinitruro. 65 Por el contrario, una sobre-capa de características apropiadas en términos de espesor y de índice permite regular, ajustar el aspecto en reflexión, particularmente en colores agradables del tipo azul, sin modificar o perturbar el color en transmisión.

ES 2 265 170 T3

Además, si el contenido en cloro u oxígeno de la capa de nitruro o de oxinitruro no es demasiado elevado, esta simple sobre-capa permite efectuar sobre el sustrato de vidrio tratamientos térmicos a alta temperatura en atmósfera ambiente, por tanto oxidante, del tipo doblado o temple, sin deteriorar la capa de nitruro o de oxinitruro, preservando por tanto sus propiedades ópticas, protegiendo la sobre-capa eficazmente de la oxidación.

5 El sustrato recubierto según la invención se puede incorporar en vitrales de todos los tipos, como vitrales múltiples, tales los dobles vitrales, que presentan entonces un color en transmisión en los azules o en los azules-verdes con una longitud de onda dominante en transmisión comprendida entre 475 y 520 nm. Los dobles vitrales tienen entonces transmisiones luminosas T_L comprendidas entre por ejemplo 40 y 60% y una transmisión energética T_E comprendida entre 35 y 55%. Se pueden entonces obtener selectividades definidas por el cociente T_L/T_E , superiores a 1,1, particularmente del orden de 1,20 a 1,45.

15 Los detalles y características ventajosas de la invención están contenidos en descripción detallada siguiente de ejemplos de realización no limitativos.

Este ejemplos se refieren al depósito de capas de nitruro de titanio de aproximadamente 25 a 30 nanómetros de espesor con ayuda de un precursor de titanio de fórmula $TiCl_4$, sobre un sustrato de vidrio sílico-sodo-cálcico de 6 milímetros de espesor.

20 El depósito se efectuó en atmósfera de un recinto de flotación, sea una mezcla H_2/N_2 a presión atmosférica, por introducción simultánea con ayuda de un tubo de distribución estándar del precursor metálico y del precursor nitrogenado sobre el sustrato de vidrio.

25 Los precursores se introducen en el tubo a presión y temperatura ambientes. Se prefiere prever en el tubo dos canales distintos para introducir cada uno de los dos precursores, los cuales no se mezclan más que a la salida de dicho tubo en la proximidad del vidrio. Para asegurar que la reacción/descomposición de los precursores no se efectúa más que sobre la superficie del vidrio, y evitar así cualquier depósito de nitruro o de derivados carbonados en las aberturas de salida de los gases del tubo, se prefiere prever entre los dos canales distintos un tercer canal que genera una cortina de gas inerte del tipo N_2 que "separa" más durante algunos milímetros los dos gases precursores a la salida del tubo.

30 El gas vector de los dos precursores es aproximadamente 95% de N_2 y 5% de H_2 en volumen, la velocidad de paso del sustrato de vidrio es aproximadamente 3 a 25 metros por minuto, particularmente de 8 a 12 metros por minuto y la temperatura del sustrato es aproximadamente 500 a 700°C.

35 Ejemplos 1 y 2

Estos son ejemplos comparativos: el precursor nitrogenado es amoníaco en gran exceso, con una proporción de 1 mol de amoníaco para aproximadamente $2 \cdot 10^{-2}$ moles de $TiCl_4$.

40 Ejemplos 3 y 4

Estos son ejemplos según la invención: el precursor nitrogenado es metilamina CH_3NH_2 en la misma proporción molar con respecto al $TiCl_4$ que en los ejemplos 1 y 2.

45 La Tabla 1 siguiente reagrupa, para cada uno de los dos ejemplos, diferentes características de los sustratos así recubiertos: los espesores de las capas en nanómetros, las transmisiones luminosas T_L y energéticas T_E en porcentaje %, los valores de longitud de onda dominante en transmisión λ en nanómetros y los valores de pureza de coloración en transmisión $p(t)$ en porcentaje % (valores medidos según el agente iluminante D_{65}).

50

TABLA 1

| | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 |
|----------------------|--------------|-----------|-----------|-----------|
| e | 30 +/-5 | 25 +/-5 | 30 +/-5 | 25 +/-5 |
| T_L | 50 | 58 | 50 | 54 |
| T_E | 40 | 49 | 40 | 43 |
| Lambda (λ) | 570 | 574 | 490-500 | 498 |
| $p(t)$ | ≈ 10 | 11 | 3 – 10 | 5 |

65

ES 2 265 170 T3

Hay que advertir por otra parte que la capa de nitruro según el ejemplo 3 es más conductora que la del ejemplo 1, y presenta particularmente una resistividad de aproximadamente $2 \cdot 10^{-3}$ ohm.cm.

Se ha efectuado un análisis por sonda electrónica en una capa obtenida conforme al ejemplo 1, pero de un espesor de 100 nanómetros y sobre una capa obtenida conforme al ejemplo, pero de un espesor de 92 nanómetros, dando este tipo de análisis resultados más débiles en espesores relativamente importantes.

Se ha encontrado que, en la capa obtenida conforme al ejemplo 1, el porcentaje atómico de cloro es aproximadamente 2%, mientras que es de aproximadamente 11% en la capa obtenida conforme al ejemplo 2.

El análisis no detectó carbono en las dos capas.

Ejemplos 5 a 7

Estos son tres ejemplos según la invención en donde se utiliza como precursor nitrogenado una mezcla de amoníaco y de metilamina, siempre con $TiCl_4$ como precursor de titanio, en proporciones molares diferentes, y particularmente una proporción molar entre los dos precursores nitrogenados que va de 25/75 a 75/25.

En el ejemplo 5, se utiliza aproximadamente 0,5 mol de NH_3 y 0,5 mol de CH_3NH_2 para $2 \cdot 10^{-2}$ mol de $TiCl_4$.

En el ejemplo 6, se utiliza aproximadamente 0,25 mol de NH_3 y 0,75 mol de CH_3NH_2 para $2 \cdot 10^{-2}$ mol de $TiCl_4$.

En el ejemplo 7, se utiliza aproximadamente 0,75 mol de NH_3 y 0,25 mol de CH_3NH_2 para $2 \cdot 10^{-2}$ mol de $TiCl_4$.

Las capas depositadas tiene un espesor de aproximadamente 25 ± 5 nanómetros. Se han fabricado capas netamente más gruesas con el fin de hacer fiables los análisis por sonda electrónica. La Tabla 2 siguiente reagrupa para cada uno de los ejemplos la longitud de onda dominante en transmisión λ en nanómetros, la pureza de coloración correspondiente $p(t)$ en porcentaje y la proporción atómica de cloro residual con relación a los otros elementos de la capa en porcentaje, % de Cl.

TABLA 2

| | Lambda (λ) | p (t) | % de Cl |
|-----------|----------------------|-------|---------|
| Ejemplo 5 | 520 | 6 | 6 |
| Ejemplo 6 | 504 | 5 | 8 |
| Ejemplo 7 | 550 | 6 | 4 |

La proporción atómica de oxígeno de estas tres capas está por otra parte comprendida en un intervalo de 4 a 11%. Esta proporción es de hecho bastante variable y su cuantificación por análisis queda relativamente aproximativa a causa de la presencia del sustrato de vidrio del que contiene mucho. Es débil, incluso muy débil, si el depósito se efectúa en el recinto del baño de flotación, será más elevada si el depósito se hace después del recinto. Modular la proporción de cloro permite compensar variaciones de la proporción de oxígeno para mantener constante el aspecto colorimétrico en transmisión del sustrato.

Ejemplos 8 a 11

Se depositaron sobre sustratos recubiertos según el ejemplo 4 precedente una sobre-capa en SiO_2/SiO_xC_y de manera conocida, particularmente por una técnica de pirólisis en fase gaseosa a partir de silano y de etileno. Se hará referencia para más detalles particularmente a la enseñanza de la solicitud de patente EPA-0518755.

Las sobre-capas tienen, para estos cuatro ejemplos, todas un índice de refracción de aproximadamente 1,7, pero espesores geométricos variables. Una vez recubiertos los sustratos de dos capas, se les monta en dobles vitrales asociándoles a otro sustrato de vidrio sílico-sodo-cálcico de 6 milímetros de espesor, encontrándose las capas delgadas de preferencia en la cara 2, una vez que el doble vitral esté montado en un edificio (las caras de un vitral múltiple se numeran convencionalmente a partir de la cara más exterior del edificio).

Le Tabla 3 siguiente reagrupa para cada uno de los dobles vitrales los valores de espesor en nanómetros de sobre-capas SiO_xC_y e (SiO_xC_y) , los valores de T_L , T_E , λ y $p(t)$ con los mismos significados que precedentemente, así el factor solar (FS) que es el cociente entre la energía total entrante en el local a través del vitral y la energía solar incidente, factor medido según la norma ISO 9050.

ES 2 265 170 T3

TABLA 3

| | $e(\text{SiO}_x\text{C}_y)$ | FS | TE | TL | Lambda (λ) | p(t) | |
|----|-----------------------------|---------|------|----|----------------------|------|---|
| 5 | Ejemplo 8 | 50 +/-2 | 0,44 | 37 | 51 | 499 | 3 |
| | Ejemplo 9 | 53 +/-2 | 0,44 | 37 | 51 | 492 | 4 |
| 10 | Ejemplo 10 | 57 +/-2 | 0,44 | 37 | 50 | 493 | 3 |
| | Ejemplo 11 | 60 +/-2 | 0,46 | 39 | 52 | 486 | 7 |

15 La Tabla 4 siguiente reagrupa, siempre para cada uno de los dobles vitrales:

- los valores asociados al aspecto en reflexión exterior de los vitrales, con la reflexión luminosa exterior $R_{L_{ext}}$ en porcentaje, la longitud de onda dominante lambda (R_{ext}) y la pureza p (R_{ext}) que están asociadas,
- 20 - Los valores asociados al aspecto en reflexión interior con la reflexión luminosa interior $R_{L_{int}}$, y los valores de longitud de onda dominantes lambda (R_{int}) y de pureza y p (R_{int}) que están asociados.

25 El aspecto en reflexión denominado exterior corresponde al que observa desde el exterior una persona mirando el vitral montado en la fachada. El aspecto en reflexión denominado interior corresponde al que observa una persona que mira el vitral desde el interior del local, cuando hace sombra en el exterior y que es el local que está equipado con medios de iluminación.

TABLA 4

| | R_{ext} | Lambda ($R_{L_{ext}}$) | p(R_{ext}) | R_{int} | Lambda ($R_{L_{int}}$) | p(R_{int}) | |
|----|------------|--------------------------|----------------|-----------|--------------------------|----------------|---|
| 30 | Ejemplo 8 | 24 | 489 | 7 | 15 | 489 | 5 |
| 35 | Ejemplo 9 | 23 | 497 | 3 | 11 | 493 | 3 |
| | Ejemplo 10 | 25 | 534 | 2 | 11 | 503 | 2 |
| 40 | Ejemplo 11 | 25 | 558 | 5 | 13 | 488 | 4 |

45 De estos datos pueden sacarse las siguientes conclusiones: el depósito de capas de nitruro a partir de precursores amínicos permite obtener vitrales azules en transmisión, puesto que según la Tabla 1, la longitud de onda dominante en transmisión de los vitrales de los ejemplos 3 y 4 se sitúa en el intervalo de 475-500 nm, mientras que los vitrales de los ejemplos 1 y 2 obtenidos a partir de amoniaco conservan una fuerte coloración amarilla (longitud de onda dominante de 570-575 nm).

50 Por otra parte, el color azul en transmisión obtenido según la invención está asociado a un valor de pureza p (t) débil, particularmente del orden de 5%, denominado un tono atenuado, "lavado de blanco" y estético.

55 El procedimiento por si mismo es muy sencillo, puesto que los precursores en forma gaseosa se introducen en el tubo a presión y temperatura ambientes, sin necesitar un control muy fino de la proporción de humedad, oxígeno o impurezas residuales.

La ausencia de pre-mezcla de los precursores en el tubo es un punto favorable que disminuye fuertemente el riesgo de formación de compuestos pulverulentos antes de la reacción del depósito

60 Respecto a las características intrínsecas que las capas de nitruro, dichas capas de nitruro según la invención presentan después de los análisis por microsonda una proporción de cloro más importante que las capas obtenidas a partir de amoniaco, cuyo efecto era imprevisible. Es esta proporción superior de cloro la que permite obtener este color azulado en transmisión muy estético, y evitar obtener colores amarillos poco agradables debidos al hecho de que las capas de nitruro depositadas no son de una pureza extrema, y pueden contener particularmente un poco de oxígeno.

65 Por el contrario, no se registran trazas carbonadas detectables en las capas según la invención, lo que es muy ventajoso.

ES 2 265 170 T3

El hecho de que estas capas presenten además una conductividad eléctrica más elevada, particularmente cuando tienen un espesor de al menos 50 nm, traduce una calidad superior y permite obtener valores del factor solar más débiles en el caso de montajes de este tipo de capa en el interior de un vitral aislante.

5 Por supuesto que se puede variar el espesor de las capas de nitruro con el fin de modificar los valores de transmisión luminosa de los vitrales que las llevan según las necesidades. Pero se conserva este aspecto azulado en transmisión si se modifica un poco el espesor de la capa (véanse los ejemplos 3 y 4), lo que es muy ventajoso. Sin embargo, la selectividad, es decir el cociente T_R/T_E , permanece más o menos constante del orden de 1,20 a 1,45, lo que conserva en el vitral unas buenas prestaciones anti-solares cualquiera que sea el nivel de transparencia requerido.

10 En los ejemplos 3, 4 y 8 a 11, se constata que el color en transmisión es inherente en gran parte a la propia capa de nitruro o de oxinitruro. Añadir otras capas delgadas no absorbentes, tales como una sobre-capa de óxido permite entonces conservar este aspecto azulado en transmisión adaptando al mismo tiempo el aspecto en reflexión de los vitrales. Así la longitud de onda dominante en transmisión de los vitrales con sobre-capa de los ejemplos 8 a 11
15 permanece en el intervalo de 475-500 nm. Por el contrario, el aspecto en reflexión exterior, según el espesor de la sobre-capa, puede variar a voluntad desde el azul (ejemplo 8) al amarillo-verdoso (ejemplo 11).

En los ejemplos 5 a 7, se ve que modular la proporción entre amoniaco y amina permite de hacer variar la proporción de cloro residual, así como el color en transmisión, que se aproxima al amarillo con fuerte proporción de amoniaco (ejemplo 7) o al azul con fuerte proporción de amina (ejemplo 6). Allí incluso, hay pues una posibilidad de elección controlada del aspecto en transmisión. Hay que advertir que también se puede regular la proporción de cloro residual de otras maneras, conservando un precursor nitrogenado 100% bajo forma de amina, pero jugando con las condiciones de depósito de tipo temperatura, etc... (se tiene en efecto tendencia igualmente a disminuir la proporción de cloro aumentando la temperatura del depósito).

20 En conclusión, el procedimiento según la invención ofrece la posibilidad de controlar la colorimetría del vitral, tanto en reflexión como en transmisión, y es particularmente flexible en cuanto a su puesta en práctica. Permite también "restituir" a la capa de nitruro metálico características colorimétricas muy satisfactorias, con un técnica (y condiciones) de depósito muchos más sencillas y económicas que las técnicas de depósito del tipo de pulverización catódica.

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 265 170 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de depósito por pirólisis en fase gaseosa de una capa a base de oxinitruro metálico, particularmente oxinitruro de titanio, sobre un sustrato transparente, particularmente de vidrio, **caracterizado** porque consiste en poner simultáneamente en contacto el sustrato llevado a alta temperatura, al menos un precursor metálico y al menos un precursor nitrogenado en forma de amina.
- 10 2. Procedimiento de depósito por pirólisis en fase gaseosa de una capa a base de nitruro u oxinitruro metálico, particularmente de nitruro u oxinitruro de titanio, **caracterizado** porque consiste en poner simultáneamente en contacto el sustrato llevado a alta temperatura, al menos un precursor metálico y precursores nitrogenados en forma de amina(s) asociada(s) al amoníaco, influyendo la proporción relativa amina/amoniaco sobre el color en transmisión desde el amarillo al azul.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el depósito se efectúa sobre un sustrato constituido por una cinta de vidrio flotante, particularmente en el recinto del baño de flotación.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el depósito se efectúa con un solo tubo de distribución para proyectar los dos tipos de precursores, sin mezcla previa, los cuales no entran en contacto más que al salir del tubo en la proximidad del sustrato.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el precursor metálico es un halogenuro, particularmente tetracloruro de titanio, TiCl_4 .
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el precursor nitrogenado en forma de amina es una amina primaria o secundaria, particularmente con radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono cada uno.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque la amina es metilamina (CH_3) NH_2 , etilamina (C_2H_5) NH_2 , dimetilamina (CH_3) $_2\text{NH}$, terc.butilamina (C_4H_9) (NH_2) o una mezcla de dos o más de ellas.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque todos los precursores nitrogenados están en forma de una amina o una mezcla de aminas.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque a el(los) precursor(es) nitrogenado(s) en forma de amina(s) está asociado un precursor nitrogenado en forma de amoníaco, con por ejemplo una asociación de tipo metilamina y amoníaco.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el sustrato está a una temperatura comprendida entre 400 y 700°C, particularmente superior a 500°C, más particularmente comprendida entre 500 y 680°C.
- 55 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se opera con un exceso de precursores nitrogenados con respecto al (a los) precursor(es) metálico(s).
- 60 12. Aplicación del procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes a la fabricación de vitrales, particularmente vitrales múltiples del tipo dobles vitrales, para la protección frente a los rayos solares.
- 65 13. Sustrato transparente recubierto de una capa a base de nitruro u oxinitruro de titanio obtenido conforme al procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 y que confiere al sustrato un color que va del amarillo al azul verdoso, **caracterizado** porque la capa a base de nitruro u oxinitruro de titanio presenta trazas de cloro, particularmente en una proporción atómica de 0,1 a 15%, y particularmente de 0,5 a 11% con respecto a los otros elementos de la capa.
14. Sustrato según la reivindicación precedente, **caracterizado** porque la capa es un oxinitruro que contiene trazas de cloro, y además oxígeno en una proporción atómica de oxígeno de 0,1 a 25%, particularmente de 4 a 14% con respecto a los otros elementos de la capa.
15. Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes de sustrato, **caracterizado** porque el espesor geométrico de la capa a base de nitruro u oxinitruro de titanio está comprendido entre 15 y 80 nm, particularmente entre 20 y 50 nm, por ejemplo aproximadamente de 25 a 30 nm.
16. Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes de sustrato, **caracterizado** porque la capa a base de nitruro u oxinitruro de titanio está coronada por una capa de material dieléctrico como óxido, oxiacarburo y/o oxinitruro de silicio, que tiene un espesor geométrico de preferencia comprendido entre 10 y 150 nm, particularmente entre 40 y 80 nm y un índice de refracción de preferencia comprendido entre 1,5 y 1,9, particularmente 1,6 a 1,8.
17. Doble vitral que incorpora el sustrato según una de las reivindicaciones precedentes de sustrato.