

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 955 229**

51 Int. Cl.:

<b>C03C 17/00</b>	(2006.01)
<b>C23C 14/06</b>	(2006.01)
<b>C23C 14/24</b>	(2006.01)
<b>C23C 14/34</b>	(2006.01)
<b>C23C 14/35</b>	(2006.01)
<b>C03C 17/34</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2018 PCT/FR2018/051075**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2018 WO18197821**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2018 E 18726523 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2023 EP 3615485**

54 Título: **Acristalamiento coloreado y método para obtener el mismo**

30 Prioridad:

**28.04.2017 FR 1753796**

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

**29.11.2023**

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**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 955 229 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**

Acristalamiento coloreado y método para obtener el mismo

5 La presente invención se refiere a una unidad de acristalamiento coloreada y al proceso para obtener la misma. La invención encuentra su aplicación en particular en el campo del tratamiento superficial de un sustrato de vidrio, para así depositar sobre el mismo un recubrimiento que le proporcione un coloreado adecuado, sin la necesidad de añadir óxidos metálicos adicionales a la composición inicial de vidrio. En general, dicho tratamiento está orientado a la modificación del aspecto superficial de una unidad de acristalamiento, especialmente de un vidrio incoloro plano  
10 derivado de un proceso industrial del tipo de vidrio flotado, para darle una coloración tras haberse formado, mediante una simple deposición de un recubrimiento en una capa delgada, formándose dicho recubrimiento a partir de un material que tenga un pico de absorción en el rango visible.

15 En el campo de las unidades de acristalamiento para edificios, se han dedicado estudios considerables de cara al desarrollo de nuevas unidades de acristalamiento con propiedades variadas: unidades de acristalamiento de control solar, unidades de acristalamiento autolimpiables, o similares. También se busca cada vez más encontrar unidades de acristalamiento que combinen varias propiedades y, especialmente, unidades de acristalamiento coloreadas que tengan una o más funcionalidades, tales como control solar, aislamiento térmico (unidades de acristalamiento de baja emisividad), tamizado electromagnético, calentamiento, funciones hidrófilas o hidrófobas, funciones fotocatalíticas  
20 (unidades de acristalamiento autolimpiables), modificación del nivel de reflexión en el rango visible (unidades de acristalamiento o espejos antirreflectantes).

25 Cuando se desee obtener vidrios coloreados que puedan tener una funcionalidad específica, el proceso industrial actual consiste en añadir pigmentos (generalmente, óxidos metálicos) al baño de fundido del vidrio flotado. En el momento de la fabricación del vidrio, se pueden utilizar, por tanto, óxidos metálicos variados, dependiendo del color final deseado de la unidad de acristalamiento: CuO para un color rojo, MnO para violeta, o CoO para azul. Por lo tanto, se obtienen vidrios que se colorean a granel.

30 Aunque este proceso es relativamente sencillo de realizar, tiene un inconveniente importante. El uso de pigmentos en el momento de producir el vidrio contamina el baño de fundido, e implica que se deba fabricar un color adecuado en un baño específico.

35 En particular, un cambio de color siempre requiere la fabricación de un vidrio de transición: por lo tanto, se pierde una gran cantidad de vidrio hasta que se obtiene el color deseado. Esto implica una pérdida sustancial de producción, y también de productividad de la instalación, dando como resultado un aumento sustancial en el coste de la unidad de acristalamiento, si se desea modificar su color. Por lo tanto, este proceso carece de la flexibilidad de poder adaptarse a las demandas constantemente cambiantes del cliente.

40 Una solución ventajosa para aumentar la flexibilidad en la producción de dichos vidrios coloreados consistiría en depositar sobre los mismos un recubrimiento que consista en o que comprenda una capa coloreada, precisándose que las características colorimétricas de dicho recubrimiento sean, en este caso, fácilmente ajustables y modificables.

45 Según un primer método conocido para obtener dicho recubrimiento, se utiliza un proceso sol-gel de polimerización de un alcóxido metálico en presencia de partículas metálicas de plata o de otro metal precioso. Sin embargo, este proceso es costoso y es imposible depositar capas homogéneas de unos pocos nanómetros o de unas pocas decenas de nanómetros sobre sustratos de vidrio de gran tamaño, tales como los PLF, que son típicamente de tamaño "jumbo" (6000 mm x 3210 mm).

50 De una manera conocida, el recubrimiento de un sustrato con una o más capas delgadas de un material dado, también puede realizarse en la fase de vapor según varias técnicas diferentes:

55 Según un primer método, conocido como pirólisis, los precursores de los productos a depositar, proporcionados en forma gaseosa, líquida o sólida, se descomponen en el sustrato caliente ( $T > 500$  °C). En el caso de los precursores gaseosos, el método se denomina con el término AP-CVD (Deposición de vapor químico a presión atmosférica) o, más generalmente, CVD térmico. La presente invención no se refiere a dichos procesos.

60 Según un segundo método de deposición, se utilizan procesos de pulverización catódica o pulverización catódica por magnetrón, que consisten en depositar el material o un precursor del material a depositar, mediante pulverización catódica, bajo un vacío secundario y en un campo magnético. Un ejemplo de implementación de dicho dispositivo se describe, por ejemplo, en la patente US-6.214.183.

65 Se ha descrito un tercer proceso, desarrollado inicialmente en el sector de la microelectrónica, y conocido como PE-CVD (Deposición de vapor químico mejorada en plasma). Según este proceso, en lugar de utilizar un objetivo hecho del material a depositar, los precursores del mismo se inyectan en forma de gas, y se descomponen en la descarga eléctrica del plasma. Este proceso se realiza generalmente a presiones del orden de 10 mTorr a 500 mbar (1 Torr = 133 Pa, 1 bar = 0,1 MPa). El sustrato se utiliza generalmente a temperatura ambiente o se calienta a temperaturas

relativamente bajas (por ejemplo, por debajo de 350 °C), para asegurar las propiedades mecánicas y de adhesión de la capa depositada. Esta técnica puede utilizarse, como resultado de la temperatura moderada impuesta sobre el sustrato, para el recubrimiento de sustratos sensibles al calor formados, por ejemplo, de polímeros plásticos. Un proceso de esta naturaleza se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente EP 0 149 408.

La pulverización catódica por magnetrón y, en menor medida, los procesos PE-CVD, requieren ser realizados en una instalación al vacío y, como resultado, por separado, tienen una flexibilidad muy limitada.

Los procesos de deposición son conocidos por realizar pilas de capas formadas principalmente a partir de nanopartículas metálicas y capas dieléctricas, mediante técnicas conocidas como pulverización catódica por magnetrón al vacío, de un objetivo. Por ejemplo, la publicación "Preparation and optical characterization of Au/SiO<sub>2</sub> composite films with multilayer structure, H. B. Liao, Weijia Wen, G. K. L. Wong, Journal of Applied Physics, 2003, Vol. 93, 4485", describe la fabricación de una pila de SiO<sub>2</sub>/Au, que absorbe a una longitud de onda de aproximadamente 530 nm, y que tiene un color rojo en transmisión.

La solicitud de patente WO2010/106370 describe un método para depositar un recubrimiento sobre un sustrato, en el que una solución de un precursor se deposita mediante CVD, AP-CVD o pirólisis sobre un sustrato mantenido a 330-370 °C, para producir una película matriz de estaño, titanio u óxido de cinc dopado con aluminio, en la que se incorporan nanopartículas de oro. Dicho proceso no parece ser lo suficientemente flexible o adecuado para una aplicación a escala industrial, especialmente para la coloración de vidrio de grandes dimensiones en sustratos de vidrio plano derivados de un proceso de flotado, cuyo ancho es a menudo del orden de varios metros, como se ha explicado anteriormente.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es, según un primer aspecto, proponer una unidad de acristalamiento y procesos para obtener la misma que permitan realizar dicha solución, es decir, la deposición de dicho recubrimiento, en el que la colorimetría del mismo sea fácilmente ajustable. Según un aspecto principal, el objeto de la presente invención es, por lo tanto, una unidad de acristalamiento que comprenda en su superficie una capa que modifique su color, siendo las características de esta capa fácilmente adaptables, para así finalmente proporcionar a dicha unidad de acristalamiento la colorimetría deseada.

Más particularmente, uno de los objetos de la presente invención es superar los problemas presentados anteriormente, proponiendo un proceso de fabricación modulable que permita una adaptación rápida y flexible de la colorimetría deseada para la unidad de acristalamiento, siendo dicho proceso, además, económico y que no provoca ninguna pérdida sustancial de producción de vidrio flotado.

Según la presente invención, se describe una unidad de acristalamiento que se obtiene mediante un proceso que comprende la deposición sobre un sustrato de vidrio que, en principio, es inicialmente incoloro (a menudo denominado en la técnica, vidrio transparente), de un recubrimiento que le da un color adaptable. Sin apartarse del contexto de la invención, el sustrato podría, sin embargo, estar ya coloreado, la deposición del recubrimiento según la invención sirviendo entonces para modificar su colorimetría.

La implementación de la presente invención ofrece varias ventajas. En primer lugar, la coloración se realiza completamente independientemente de la fabricación del vidrio, en particular, para un vidrio incoloro. Por lo tanto, puede fabricarse vidrio sin la necesidad de prever de antemano su coloración. Las capas delgadas también permiten obtener vidrios coloreados en pequeñas cantidades; el presente proceso es, por lo tanto, mucho más adaptable a la demanda y flexible. Por medio de la presente invención, se hace posible producir capas de diferentes colores y en diferentes proporciones, y hacerlo sin pérdida intermedia de grandes cantidades de vidrio.

Según un primer aspecto, la invención se refiere más particularmente a una unidad de acristalamiento según la reivindicación 1, que puede obtenerse mediante uno de los procesos descritos a continuación, y que comprende un sustrato de vidrio sobre el que está presente una capa, siendo dicha capa una capa única o alternativamente presente en una pila de capas, formándose dicha capa a partir de un material que comprende nanopartículas metálicas dispersas en una matriz inorgánica de un óxido, estando dichas nanopartículas metálicas hechas de al menos un metal seleccionado del grupo formado por plata, oro, platino, cobre y níquel, o estando dichas partículas metálicas hechas de una aleación formada a partir de al menos dos de estos metales, comprendiendo dicha matriz un óxido de al menos un elemento seleccionado del grupo formado por titanio, silicio y circonio, o una mezcla de al menos dos de estos elementos, teniendo dicho material un pico de absorción de plasmón en el rango visible. Preferiblemente, dicha matriz está formada esencialmente por dicho óxido, o está formada por dicho óxido.

Según la invención, la relación atómica M/Me en dicha capa es inferior a 1,5, en la que M representa todos los átomos de dichos elementos del grupo de titanio, silicio y circonio presentes en dicha capa, y Me representa todos dichos átomos de los metales del grupo formado por plata, oro, platino, cobre y níquel presentes en dicha capa.

Preferiblemente, dicha relación atómica es inferior a 1,4, o incluso inferior a 1,3. Más preferiblemente, dicha relación es inferior a 1,2, o incluso es inferior a 1,0, o incluso es inferior a 0,9 o, aún más, inferior a 0,8, o muy preferiblemente es inferior a 0,7.

En particular, en dicha unidad de acristalamiento preferida según la invención:

- 5 - Los átomos metálicos Me representan entre el 20 % y el 50 % de los átomos presentes en el material que constituye la capa, preferiblemente entre el 25 % y el 45 % de los átomos presentes en el material que constituye la capa, y muy preferiblemente entre el 30 % y el 40 % de los átomos presentes en el material que constituye la capa.
  - 10 - Los átomos metálicos Me representan entre el 20 % y el 50 % de todos los átomos M, Me y O presentes en el material que constituye la capa.
  - 15 - Los átomos del(de los) elemento(s) M conjuntamente representan entre el 10 % y el 40 % de los átomos presentes en el material que constituye la capa, preferiblemente entre el 15 % y el 30 % de los átomos presentes en el material que constituye la capa, y muy preferiblemente entre el 20 % y el 30 % de los átomos presentes en el material que constituye la capa.
  - 20 - Los átomos del(de los) elemento(s) M conjuntamente representan entre el 10 % y el 40 % de todos los átomos M, Me y O presentes en el material que constituye la capa.
  - 25 - El grosor de la capa está entre 5 y 100 nm, o incluso entre 4 y 70 nm, especialmente entre 5 y 50 nm, y muy preferiblemente entre 6 y 20 nm.
  - 30 - La matriz inorgánica se forma o se forma esencialmente a partir de óxido de titanio (TiOx), con  $1 \leq x \leq 2$ .
  - 35 - El metal Me es único y/o es plata Ag.
  - 40 - Las nanopartículas metálicas tienen una forma globular, en particular, sustancialmente redonda, o bien oblonga, teniendo la dimensión más larga de dichas partículas, medida por microscopía electrónica de transmisión (TEM), una media (aritmética) de entre 2 y 20 nm, preferiblemente entre 4 y 15 nm, más preferiblemente entre 4 y 10 nm.
  - 45 - Las nanopartículas metálicas se distribuyen en la capa en un gradiente de concentración creciente, desde cada superficie de la capa hasta el centro de dicha capa, estando en un máximo la concentración de partículas de plata, sustancialmente en el centro de la capa.
  - 50 - La unidad de acristalamiento comprende, además, al menos una capa superior depositada sobre dicha capa con respecto al sustrato de vidrio, estando dicha capa superior hecha de un material dieléctrico. Para los fines de la presente descripción el término “material dieléctrico” significa, especialmente, cualquier material cuya resistividad sea inicialmente mayor de  $10^{10}$  ohm-metros (S2.m). Sin embargo, dichos materiales pueden doparse con el fin de mejorar la conductividad eléctrica de los mismos, con el fin de aumentar su rendimiento de pulverización catódica. Por ejemplo, las capas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> utilizadas en la pila según la invención, pueden comprender aluminio.
  - 55 - Según esta realización preferida de la invención, la deposición sobre la capa coloreada según la invención, de una capa protectora hecha de un material dieléctrico, hace posible aumentar la durabilidad mecánica y/o química de dicho recubrimiento. El grosor de esta capa protectora puede ser, por ejemplo, desde aproximadamente 5 hasta 50 nm.
  - 60 - Dicho material dieléctrico que constituye dicha capa superior, se forma esencialmente a partir de un nitruro de silicio y/o aluminio, en particular, se forma esencialmente a partir de un nitruro de silicio, más preferiblemente con un grosor de entre 5 y 50 nm, o incluso entre 10 y 30 nm.
  - 65 - Dicho material dieléctrico que constituye dicha capa superior, se forma esencialmente a partir de un óxido de al menos un elemento seleccionado de silicio, titanio, cinc y estaño.
  - 70 - La unidad de acristalamiento comprende, además, al menos una capa inferior depositada debajo de dicha capa con respecto al sustrato de vidrio, estando dicha capa inferior hecha de un material dieléctrico.
  - 75 - Dicho material dieléctrico que constituye dicha capa inferior, se forma esencialmente a partir de un nitruro de silicio y/o aluminio, en particular, se forma esencialmente a partir de un nitruro de silicio.
  - 80 - Dicho material dieléctrico que constituye dicha capa inferior, se forma esencialmente a partir de un óxido de al menos un elemento seleccionado de silicio, titanio, cinc y estaño.
- Además, la presente invención se refiere a procesos para obtener, de forma sencilla y económica, recubrimientos de capas coloreadas que absorban la radiación visible incidente en una longitud de onda fácilmente ajustable, formada a partir de nanopartículas metálicas rodeadas con una matriz dieléctrica de óxido.

Según una primera realización, la presente invención se refiere, por tanto, a un proceso para depositar una capa sobre un sustrato de vidrio, que haga posible, en particular, obtener la unidad de acristalamiento descrita anteriormente, comprendiendo dicho proceso una etapa en la que dos objetivos que comprenden preferiblemente el mismo óxido, pero cuya composición varía a través de la adición de un metal al segundo objetivo, se copulverizan simultáneamente con un plasma, en la misma cámara de un dispositivo de deposición al vacío. Según la invención, la capa delgada así obtenida comprende nanopartículas de dicho metal o de dicha aleación dispersas en una matriz inorgánica del óxido constituyente de los dos objetivos, el material así hecho tiene especialmente un pico de absorción de plasmón en el rango visible que proporciona un color a la unidad de acristalamiento así obtenida, siendo dicho color también capaz de obtenerse por medio de una etapa de tratamiento térmico adicional, si fuera necesario.

Más particularmente, según una primera realización, la presente invención se refiere a un proceso para depositar una capa de un material que tenga un pico de absorción de plasmón cuyo máximo se encuentre entre 350 y 800 nm, sobre un sustrato de vidrio, en particular, para la fabricación de una unidad de acristalamiento como se ha descrito anteriormente, caracterizándose dicho proceso por comprender al menos las siguientes etapas:

- a) dicho sustrato se pasa a un dispositivo de deposición al vacío por pulverización catódica,
- b) un gas generador de plasma se introduce en dicho dispositivo de deposición al vacío, y se genera un plasma a partir de dicho gas,
- c) los siguientes se pulverizan simultáneamente, en la misma cámara del dispositivo de deposición al vacío:
  - un primer objetivo que comprende, preferiblemente formado esencialmente por, un óxido de al menos un elemento seleccionado del grupo de titanio, silicio y circonio,
  - un segundo objetivo hecho de un óxido de al menos un elemento seleccionado del grupo de titanio, silicio y circonio, y de partículas de un metal incluido en el grupo formado por plata, oro, platino, cobre y níquel, o partículas de una aleación formada por al menos dos de estos metales, teniendo dicho objetivo una relación atómica M/Me inferior a 1,5, representando M todos los átomos de los elementos de dicho grupo de titanio, silicio y circonio, y representando Me todos los átomos de los metales del grupo formado por plata, oro, platino, cobre y níquel, obteniéndose dicha pulverización por medio de dicho plasma, obteniéndose dicha pulverización catódica por medio de dicho plasma,
- d) se recupera una unidad de acristalamiento que comprende dicho sustrato cubierto con dicha capa, estando formada dicha capa a partir de nanopartículas metálicas de dicho metal o de dicha aleación dispersas en una matriz inorgánica del óxido, y teniendo un pico de absorción de plasmón en el rango visible, o
- d') se recupera una unidad de acristalamiento que comprende dicho sustrato cubierto con dicha capa, y dicha capa se trata térmicamente, en particular, mediante un tratamiento como se describe en la solicitud de patente WO08/096089, en condiciones adecuadas para obtener una capa formada a partir de nanopartículas metálicas de dicho metal o de dicha aleación dispersas en una matriz inorgánica del óxido, y que tiene un pico de absorción de plasmón en el rango visible.

Según realizaciones particulares y preferidas de dicho método, que, por supuesto, pueden combinarse entre sí:

- los elementos seleccionados para el óxido del primer objetivo y para el óxido del segundo objetivo, son idénticos;
- el óxido del primer objetivo y del segundo objetivo se forma esencialmente a partir de o está formado a partir de un óxido de titanio.

Según una segunda realización, la presente invención también se refiere a un proceso para depositar una capa de un material que tenga un pico de absorción de plasmón cuyo máximo se encuentre entre 350 y 800 nm, sobre un sustrato de vidrio, en particular, para la fabricación de una unidad de acristalamiento como se ha descrito anteriormente, caracterizándose dicho proceso por comprender al menos las siguientes etapas:

- a) dicho sustrato se pasa a un dispositivo de deposición al vacío por pulverización catódica,
- b) un gas generador de plasma se introduce en dicho dispositivo de deposición al vacío, y se genera un plasma a partir de dicho gas, en presencia de oxígeno,
- c) un objetivo se pulveriza en una cámara de dicho dispositivo, comprendiendo dicho objetivo un óxido de al menos un elemento seleccionado del grupo de titanio, silicio y circonio, preferiblemente formado esencialmente de dicho óxido, y de partículas de un metal incluido en el grupo formado por plata, oro, platino, cobre y níquel, o partículas de una aleación formada por dos de estos metales, teniendo dicho objetivo una relación atómica M/Me inferior a 1,5,

representando M todos los átomos de los elementos de dicho grupo de titanio, silicio y circonio, y representando Me todos los átomos de los metales del grupo formado por plata, oro, platino, cobre y níquel, obteniéndose dicha pulverización por medio de dicho plasma,

5 d) se recupera una unidad de acristalamiento que comprende dicho sustrato cubierto con dicha capa, estando formada dicha capa a partir de nanopartículas metálicas de dicho metal o de dicha aleación dispersas en una matriz inorgánica del óxido, y que tiene un pico de absorción de plasmón en el rango visible,

o

10 d') se recupera una unidad de acristalamiento que comprende dicho sustrato cubierto con dicha capa, y se trata térmicamente dicha capa, en condiciones adecuadas para obtener una capa formada a partir de nanopartículas metálicas de dicho metal o de dicha aleación dispersas en una matriz inorgánica del óxido, y que tiene un pico de absorción de plasmón en el rango visible.

15 - Según realizaciones particulares y preferidas de dicho segundo método, que, por supuesto, pueden combinarse entre sí: el óxido del objetivo se forma esencialmente a partir de óxido de titanio,

20 - el metal es plata, oro o platino, más preferiblemente plata.

Preferiblemente, para estas dos realizaciones:

- El gas generador de plasma es un gas neutro que comprende esencialmente argón, criptón o helio, solo o como una mezcla.

25 - Dicho proceso comprende, durante la etapa d'), calentar el sustrato hasta una temperatura por encima de 400 °C y por debajo del punto de reblandecimiento del sustrato de vidrio.

30 Según la invención, la etapa de calentamiento según la etapa d') se realiza en condiciones de temperatura y durante el tiempo requerido, para obtener el pico de absorción de plasmón, es decir, obtener el color deseado de la capa, según técnicas que son bien conocidas por el experto en la técnica. No es necesario decir que dicho calentamiento se puede realizar en cualquier atmósfera que sea adecuada para este propósito, en particular, una atmósfera oxidativa, tal como aire o, de manera alternativa, en una atmósfera de un gas neutro, o incluso en una atmósfera reductora.

35 Dicho color es fácilmente ajustable según la primera realización, especialmente modificando las condiciones de dicha pulverización y, en particular, ajustando la potencia aplicada a los dos objetivos.

Según realizaciones particulares y preferidas de un proceso según uno u otro de los métodos anteriores, que, por supuesto, pueden combinarse entre sí:

40 - La relación atómica M/Me en el objetivo, es inferior a 1,5, preferiblemente inferior a 1,2, más preferiblemente inferior a 1,0, o incluso inferior a 0,9, o incluso inferior a 0,8, o muy preferiblemente inferior a 0,7, representando M todos los átomos de los elementos de dicho grupo de titanio, silicio y circonio presentes en dicha capa, y representando Me todos los átomos de los metales del grupo formado por plata, oro, platino, cobre y níquel presentes en dicha capa.

45 - El grosor de la capa depositada es de entre 5 y 100 nm; preferiblemente de entre 6 y 50 nm, y muy preferiblemente de entre 7 y 20 nm.

Además, la invención se refiere a una instalación para realizar el proceso según la primera realización descrita anteriormente, comprendiendo dicha instalación en combinación:

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

55 - un primer objetivo como se ha descrito anteriormente, hecho de un óxido de al menos un elemento seleccionado del grupo de titanio, silicio y circonio,

- un segundo objetivo como se ha descrito anteriormente, hecho de un óxido de al menos un elemento seleccionado del grupo de titanio, silicio y circonio, y partículas de un metal incluido en el grupo formado por plata, oro, platino, cobre y níquel, o partículas de una aleación formada por al menos dos de estos metales,

60 - medios para la co-pulverización simultánea de los dos objetivos, que comprenden medios para introducir un gas generador de plasma, y medios para generar un plasma a partir de dicho gas, sirviendo dicho plasma para la pulverización de dichos objetivos,

65

- medios para pasar el sustrato a través de dicho dispositivo, a una velocidad que sea adecuada para la deposición, sobre una superficie del mismo, de una capa formada a partir de nanopartículas metálicas dispersas en una matriz inorgánica de dicho óxido,

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

Además, la invención se refiere al uso de una instalación como se ha descrito anteriormente, para la fabricación de sustratos de vidrio coloreados que comprenden una capa como se ha descrito anteriormente.

10 Según la invención y esta primera realización, para crear el plasma, el cátodo, que puede comprender dos objetivos giratorios o dos objetivos planos, puede alimentarse por una fuente de energía de RF (radiofrecuencia) o por una fuente de energía de CC (corriente continua), que puede ser pulsada, o, de manera alternativa, por una fuente de energía de CA (corriente alterna). Como se sabe, una fuente de energía de RF normalmente proporciona una corriente alterna de 13,56 MHz. El uso de esta fuente de energía requiere una caja de conexión para conectar la señal generada al objetivo.

En la práctica, cuando se busca pulverizar un objetivo poco conductor o no conductor, se utilizará preferiblemente una fuente de energía de RF.

20 Según el proceso de deposición según la invención, también es posible, o incluso preferido, utilizar una fuente de energía de CC, lo que hace posible obtener un mayor nivel de pulverización.

La invención, sus diversos aspectos y sus ventajas, se entenderán más claramente al leer los ejemplos no limitantes que siguen, que se proporcionan con fines puramente ilustrativos.

25 En una primera serie de ejemplos, se busca depositar, según el segundo proceso de la invención descrito anteriormente, una capa coloreada formada a partir de una matriz de óxido del elemento Ti, en la que están dispersas partículas de metal de plata sobre un sustrato de vidrio incoloro. El vidrio transparente utilizado se comercializa con la referencia Planiclear® por la empresa solicitante.

30 Las capas coloreadas según la invención, se depositan sobre un sustrato de vidrio en una carcasa de pulverización catódica de tipo magnetrón, que delimita una cámara en la que se puede aplicar un vacío secundario. En esta carcasa (que constituye el ánodo), los objetivos (que constituyen los cátodos) se instalan en la cámara, de modo que, durante la deposición, una fuente de energía de RF o de CC permita encender un plasma de un gas generador de plasma, de argón, frente a dichos objetivos, pasando el sustrato paralelamente a este objetivo. Es posible, según esta instalación, elegir la velocidad del paso del sustrato y, por lo tanto, el tiempo de deposición y el grosor de la capa.

35 El objetivo se fabrica a partir de una mezcla de óxido de titanio y de partículas de plata según las técnicas descritas a continuación, de modo que su relación atómica Ti/Ag en el objetivo sea de aproximadamente 0,5.

40 Se aplica al cátodo la energía requerida para generar un plasma del gas en el dispositivo. La deposición tiene lugar en una atmósfera esencialmente de argón (gas neutro generador de plasma) y en presencia de una pequeña parte de dióxígeno en la cámara de la carcasa. Más precisamente, para todos los ejemplos que siguen, el caudal de argón inyectado a la cámara es inicialmente de aproximadamente 30 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto). El tiempo de deposición es de 60 o 100 segundos, dependiendo del ejemplo. El grosor de las capas así obtenidas es desde aproximadamente 6 hasta 9 nm.

45 Por lo tanto, se depositan varias capas mediante estos mismos principios, sobre varios sustratos de vidrio transparentes, variando la concentración de oxígeno en la mezcla de gases, para así obtener varias muestras. Estas muestras se indican mediante A a D, y comprenden una capa formada a partir de un óxido de titanio que comprende nanopartículas de plata. La Tabla 1 a continuación, resume los principales parámetros de la etapa de deposición de la capa de recubrimiento según el presente proceso.

55 Tabla 1

Espécimen	Sustrato	Capa de TiOx/Ag				
		Presión (µbar)	Energía en el cátodo	Tiempo de deposición (s)	Ar (sccm)	Ar/O <sub>2</sub> (sccm)
60 A	Vidrio	5	150	100	30	0
B	Vidrio	5	150	60	28	2
C	Vidrio	5	150	60	28	4
65 D	Vidrio	5	150	100	28	4

Después de esta primera deposición, se deposita una capa superior de nitruro de silicio de 30 nm sobre dicha capa de TiOx-Ag, en otro compartimento de la instalación, según las técnicas estándar conocidas en el campo. La deposición sobre la capa coloreada según la invención, de una capa protectora hecha de un material dieléctrico, hace posible aumentar la durabilidad mecánica y/o química y/o térmica de dicho recubrimiento.

El término “durabilidad mecánica”, se refiere a la resistencia a arañazos o abrasión, y el término “durabilidad química”, se refiere especialmente a la resistencia a la corrosión dentro del significado de la norma EN1096, citada a continuación. El término “durabilidad térmica”, se refiere a la estabilidad con respecto a uno o más ciclos térmicos, por ejemplo, endurecimiento, curvado o recocido. Después de la deposición, los sustratos equipados con los diversos recubrimientos se recuecen a 650 °C en aire durante 8 minutos y a presión atmosférica (1 bar).

Para cada ejemplo, las propiedades de los recubrimientos así depositados, seguidamente se miden según los siguientes protocolos:

Los espectros ópticos de las muestras se produjeron utilizando un espectrofotómetro Lambda 900 sobre el rango de longitud de onda de 250 nm a 2500 nm. Se realizan mediciones de transmisión y reflexión del lado del vidrio y del lado de la capa. El espectro de absorción y cualquier presencia de un pico de absorción de plasmón en el rango visible se determinan a partir de las mediciones, mediante la siguiente relación:  $A = 100 - T - R$  (lado de la capa), en donde A es la absorción, T es la transmisión, y R la reflexión.

Los coeficientes de transmisión y reflexión de la luz se miden según la norma ISO9050 (2003).

La Figura 1 adjunta muestra los espectros de absorción en el rango visible, para las unidades de acristalamiento obtenidas según los ejemplos anteriores (longitud de onda se da en nanómetros en el eje x).

A partir del espectro obtenido se determinan los valores  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  (sistema internacional) que caracterizan el rendimiento de color, en transmisión y utilizando el iluminante D65 (2°).

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

Tabla 2

Ejemplos	(TL)	LR (lado de la capa)	LR (lado del vidrio)	Colorimetría	Posición del pico de plasmón	Color percibido
A	50,8	11,9	19,1	$L^* = 76,6$ $a^* = 2,0$ $b^* = -11,6$	550 nm	violeta
B	75,3	17,8	18,4	$L^* = 89,5$ $a^* = 2,1$ $b^* = 2,0$	480 nm	amarillo dorado
C	70,5	16,9	18,0	$L^* = 87,2$ $a^* = 5,2$ $b^* = -2,2$	520 nm	rosa
D	66,0	12,2	14,4	$L^* = 85$ $a^* = -5,7$ $b^* = -7,4$	610 nm	azul

Los resultados indicados en la Tabla 2 anterior, muestran las ventajas asociadas a la presente invención. En particular, de una manera sorprendente y no descrita hasta ahora, según un proceso según la invención, mediante un simple ajuste en las condiciones de funcionamiento en las que se realiza la deposición de la capa, en particular, la concentración de oxígeno en el plasma de pulverización objetivo y/o el tiempo de deposición en la cámara, es posible, según la invención, cambiar el pico de plasmón a una longitud de onda elegida, y finalmente obtener el color deseado para la unidad de acristalamiento.

Se analizó la composición química de la capa coloreada de los ejemplos anteriores.

Según una primera serie de análisis, las composiciones de las capas según los Ejemplos A (color violeta) y D (color azul), se determinaron con una microsonda de Castaing (microanalizador de sonda electrónica, o EPMA).

Los resultados obtenidos para las dos muestras se recogen en la Tabla 3 a continuación:

Tabla 3

	Capa Ej. A at. %	Capa Ej. D at. %
Ag	34	38
+	44	41
Ti	22	21
Ti/Ag	0,65	0,55

Los análisis de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) también se realizan para visualizar la morfología y la distribución de las nanopartículas de plata dentro de la matriz de óxido de titanio en las capas coloreadas según la invención. Las imágenes obtenidas en modo de campo brillante para las muestras de los Ejemplos A (capa de color violeta) y D (capa de color azul) descritas anteriormente, se muestran en las Figuras 2 a 5.

Más precisamente, en una etapa de preparación, se produjo un depósito de carbono de aproximadamente 50 nm de grosor sobre la superficie de las cuatro muestras. A continuación, se produjo un depósito de tungsteno mediante IBID, en la zona de muestreo durante la preparación mediante FIB del corte delgado. Las observaciones de la TEM (microscopía electrónica de transmisión) se realizaron utilizando un microscopio FEI Tecnai Osiris (200keV - SERMA Technologies, Grenoble) equipado con un detector ChemiSTEM™ X-EDS. Con el fin de “dispersar” las partículas metálicas en las imágenes obtenidas en modo “campo brillante” y, por lo tanto, para poder evaluar con mayor precisión las dimensiones de las mismas, las adquisiciones TEM se realizaron en una primera etapa con la unidad de acristalamiento de canto (Figuras 2 y 4), y luego inclinando la unidad de acristalamiento en un ángulo de 15° con respecto al plano de la superficie del vidrio (véanse las Figuras 3 y 5).

Más específicamente:

La Figura 2 corresponde a una imagen TEM de campo brillante de la muestra A (tono violeta), obtenida sin inclinación.

La Figura 3 corresponde a una imagen TEM de campo brillante de la muestra A, obtenida inclinando el eje de observación 15° con respecto al plano de la superficie de vidrio.

La Figura 4 corresponde a una imagen TEM de campo brillante de la muestra D (tono azul), obtenida sin inclinación.

La Figura 5 corresponde a una imagen TEM de campo brillante de la muestra D, inclinando el eje de observación 15° con respecto al plano de la superficie de vidrio.

La Figura 6 muestra los resultados del análisis de rayos X dispersivos de energía (X-EDS) de la muestra según el Ejemplo A.

Las Figuras 7 y 8 son imágenes, respectivamente, de un objetivo plano y de un objetivo tubular a partir de los cuales puede obtenerse la unidad de acristalamiento.

Se observa que las nanopartículas de plata de forma sustancialmente globular se concentran en la capa (de la matriz). Las dimensiones de dichas nanopartículas se pueden medir, como se indica en las Figuras 2 y 3. Estas nanopartículas tienen, a lo largo de su dimensión más larga y en promedio, un tamaño de aproximadamente 3 a 12 nm, dependiendo de la muestra.

La Tabla 4 a continuación, indica las características principales de las nanopartículas de plata incluidas en la capa de TiOx, medidas para las muestras A a D según la técnica de TEM.

Tabla 4

Capa	A	B	C	D
Distribución del tamaño de partículas* (nm)	2 a 10	3 a 5	5 a 12	3 a 6
Tamaño medio de las partículas* (nm)	5	5	8	5
Morfología de las partículas	redonda	redonda	ovoide	redonda
*longitud a lo largo de su dimensión más larga				

Con el fin de caracterizar más precisamente la distribución de las nanopartículas en la capa coloreada según la invención, también se realiza un análisis de rayos X dispersivos de energía (X-EDS) de la muestra según el Ejemplo A (tono violeta). La distribución de los elementos, como se muestra en la Figura 6 adjunta, muestra en la capa coloreada de TiOx/Ag una mayor concentración de nanopartículas de plata en el centro de dicha capa. Se observó esta misma distribución característica en todas las capas A a D obtenidas mediante el proceso según la invención.

En una segunda serie de ejemplos, se busca depositar, según el primer proceso según la invención descrito anteriormente, una capa coloreada formada a partir de una matriz de óxido del elemento Ti, en la que se dispersen partículas metálicas de plata sobre un sustrato de vidrio incoloro. El vidrio transparente utilizado se comercializa con la referencia Planiclear® por la empresa solicitante.

Las capas coloreadas según la invención, se depositan sobre un sustrato de vidrio en una carcasa de pulverización catódica de tipo magnetrón, que delimita una cámara en la que se puede aplicar un vacío secundario. En esta carcasa (que constituye el ánodo), los objetivos (que constituyen los cátodos) se instalan en la cámara, de modo que, durante la deposición, una fuente de energía de RF o de CC permita encender un plasma de un gas generador de plasma, generalmente esencialmente argón, kriptón o helio, frente a dichos objetivos, pasando el sustrato paralelamente a este objetivo. Es posible, según esta instalación, elegir la velocidad del paso del sustrato y, por lo tanto, el tiempo de deposición y el grosor de la capa.

Se utiliza un objetivo comercial de óxido de titanio (TiOx) para hacer el primer objetivo según la invención.

El segundo objetivo se fabrica a partir de una mezcla de óxido de titanio y de partículas de plata, según las técnicas descritas a continuación.

El segundo objetivo se fabrica de manera que la relación atómica Ti/Ag en el objetivo, sea de aproximadamente 0,5, según las técnicas descritas a continuación.

Se aplica a los dos cátodos la energía requerida para generar un plasma del gas en el dispositivo. La deposición tiene lugar en una atmósfera exclusivamente de argón como gas neutro que genera plasma en la cámara de la carcasa. Más precisamente, para todos los ejemplos que siguen, el caudal de argón inyectado a la cámara es de 30 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto). El tiempo de deposición es de 200 segundos para todas las muestras. El grosor de las capas así obtenidas es desde aproximadamente 10 hasta 15 nm.

Se depositan varias capas según estos mismos principios, variando la energía aplicada a los dos cátodos, para así obtener diversas matrices dieléctricas formadas a partir de un óxido de titanio que comprende nanopartículas de plata presentes en diferentes concentraciones. La Tabla 1 a continuación, resume los principales parámetros de la etapa de deposición de la capa de recubrimiento según el presente proceso.

Tabla 5

Ejemplo	Argón (sccm)	Energía aplicada al objetivo 1 hecho de TiOx (W)	Energía aplicada al objetivo 2 hecho de TiOx-Ag (W)	Tiempo de depósito en seco
E	30	100	100	200
F	30	200	100	200
G	30	300	100	200
H	30	200	0	200

Los espectros ópticos de las muestras se adquirieron utilizando un espectrofotómetro en las mismas condiciones que se han descrito anteriormente. Las mediciones de transmisión y reflexión del lado del vidrio y del lado de la capa se realizan para permitir que se vuelva a graficar un espectro de absorción. Las posiciones centrales de los picos de absorción se presentan en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6

Ejemplos	Posición del pico de absorción
E	490 nm
F	440 nm
G	420 nm
H	-

La composición química de las capas coloreadas según los Ejemplos E a G, se analizó según los mismos métodos descritos anteriormente. La relación molar Ti/Ag en las capas varía entre 0,7 y 1,0.

Con el fin de caracterizar más precisamente la distribución de nanopartículas en la capa coloreada según la invención, también se realiza un análisis de rayos X dispersivos de energía (X-EDS) de las muestras E a G. Como para los Ejemplos A a C, la distribución de los elementos muestra en la capa coloreada de TiO<sub>x</sub>/Ag una mayor concentración de nanopartículas de plata en el centro de dicha capa, para las muestras E a G. Según dicho proceso que comprende una etapa de co-pulverización de dos objetivos a los que puede variarse la energía aplicada, por lo tanto, se hace posible variar sin dificultad las propiedades ópticas de la capa. En particular, al aumentar la energía del primer objetivo de TiO<sub>x</sub>, es posible modificar inmediatamente la colorimetría de la capa depositada y, de este modo, de la unidad de acristalamiento. En particular, se hace posible ajustar la concentración de nanopartículas de Ag en la capa, en función del color deseado de la capa y de la unidad de acristalamiento.

Según un proceso según la invención, por lo tanto, finalmente se hace posible controlar completamente, y variar dentro de un amplio rango, el color de la unidad de acristalamiento de una manera muy fácil y económica, sin pérdida de producción.

En particular, mediante una simple deposición de una capa de recubrimiento, es posible mediante dicho proceso según la invención, mediante un simple ajuste de la energía aplicada a los dos cátodos en el dispositivo según la invención, modificar rápidamente y sin dificultad, y en un amplio rango, el color de la unidad de acristalamiento final (sustrato cubierto con la capa).

A continuación, se describen determinadas características particulares de implementación del objetivo según la invención. Dicho objetivo se forma a partir de una combinación de óxido de metal M (representando M todos los átomos de los elementos de dicho grupo de titanio, silicio y circonio) y de metal Me (representando Me todos los átomos de los metales del grupo formado por plata, oro, platino, cobre y níquel), como se describió anteriormente. El objetivo según la invención, también cumple preferiblemente los siguientes criterios:

- una distribución homogénea de los elementos M, por un lado, y Me, por otro lado, de modo que no se observe heterogeneidad de dispersión de nanopartículas de Me en la matriz de óxido de M en la capa delgada derivada del objetivo. Esta homogeneidad se requiere tanto en las dimensiones de longitud y anchura, como en el grosor del objetivo. La metodología y los criterios para caracterizar la homogeneidad de la distribución, se definen a continuación.

- una resistividad eléctrica que sea compatible con el uso en pulverización catódica por magnetrón, de CA, de RF y también de CC. Para esto, como guía, la resistividad del objetivo debe ser  $< 5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Pueden considerarse valores más altos de este umbral, pero no se garantiza la compatibilidad con el modo CC.

- un grado de porosidad inferior al 10 %, preferiblemente inferior al 5 %, para así reducir cualquier riesgo de formación de un arco eléctrico (denominado "Arcing" en inglés) que pueda llevar a la fusión local del metal Me del objetivo.

Para lograr una resistividad eléctrica óptima que sea lo más baja posible, es ventajoso hacer uso de una formulación que sea ligeramente subestequiométrica en oxígeno del óxido del metal M, cuando esta forma tenga una resistividad eléctrica por debajo de la del óxido correspondiente. Cabe mencionar, por ejemplo, el compuesto TiO<sub>x</sub>, con x estrictamente inferior a 2. Sin embargo, este grado de subestequiometría normalmente se limita a un máximo del 15 %, y preferiblemente un máximo del 10 %, para así limitar el suministro de oxígeno posteriormente requerido en el magnetrón. A modo de ejemplo, cabe mencionar el TiO<sub>x</sub> de un valor de x mayor o igual a  $2 \times 0,85$ , es decir, 1,7, preferiblemente mayor de  $2 \times 0,9$ , es decir 1,8.

A continuación, se proporcionan varias realizaciones del objetivo según la invención:

Según una primera posible realización para producir los objetivos según la invención, se utiliza una técnica de pulverización térmica y, en particular, de pulverización de plasma, cuyo proceso puede realizarse en una atmósfera de aire o de un gas neutro. La antorcha de plasma (propulsor) utilizada puede ser del tipo CC o RF, y los gases generadores de plasma pueden ser mezclas binarias del tipo (A-B), en donde A = Ar o N<sub>2</sub>, y B = H<sub>2</sub>, He o N<sub>2</sub> (el uso de N<sub>2</sub> puro entre las posibles combinaciones), o mezclas ternarias del tipo (A-B-C), en donde A = Ar; B = N<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>;

C = He. Para construir el objetivo se pueden utilizar como medios las diversas variantes de antorchas de CC de cátodo caliente con estabilización de plasma mediante tecnología en cascada (con electrodos neutros), antorchas de CC de tres cátodos, antorchas de CC que combinan 3 plasmas que convergen en una boquilla, y antorchas de plasma estabilizadas con agua.

Las antorchas de cátodo frío de tipo generador de plasma térmico, también se engloban en el contexto de la presente invención. Estos generadores generalmente utilizan aire como gas generador de plasma, pero también pueden funcionar con las mezclas binarias o ternarias mencionadas anteriormente.

También pueden utilizarse otros métodos de proyección térmica, tales como el proceso HVOF (oxicombustible de alta velocidad) o el proceso de pulverización dinámica en frío, para producir objetivos según la invención.

La mezcla para alimentar el dispositivo de pulverización puede ser, en particular, una mezcla de partículas de un metal Me, preferiblemente plata, con una pureza superior al 99 %, preferiblemente superior al 99,9 %, preferiblemente superior al 99,95 % en peso, y partículas de un óxido de al menos un elemento M, preferiblemente el elemento Ti, siendo dicho óxido subestequiométrico en oxígeno según una proporción molar que puede ser de hasta un 15 %, preferiblemente hasta un 10 %, para así limitar el suministro de oxígeno posteriormente requerido en el magnetrón durante el uso del objetivo.

Para ilustrar el uso de estas familias de procesos para producir los objetivos según la invención, a continuación se ilustran dos ejemplos de implementación.

**Ejemplo de implementación n.º 1: objetivo plano**, con Me = Ag, y M = Ti

Este ejemplo de implementación según la invención, se refiere a la preparación de un objetivo plano, formado a partir de una combinación de óxido de titanio  $TiO_x$  subestequiométrico (con  $x = 1,95$ ), y de partículas de plata, distribuyéndose los dos constituyentes homogéneamente en la microestructura, destinándose dicho objetivo a utilizarse en pulverización catódica por magnetrón, en modo CA, CC o RF.

Este objetivo plano  $TiO_x$ -Ag se produjo mediante el proceso de pulverización de plasma descrito anteriormente, después de la optimización de la distribución de los diversos materiales en el chorro de plasma. Las principales etapas del proceso son las siguientes:

- Producción de la placa de soporte intermedia (losa) mediante mecanizado, destinada a soldarse posteriormente al soporte objetivo.

- Preparación de la superficie de la placa de soporte mediante pulverización abrasiva (grano 24 de alúmina-circonia AZ).

- Deposición de una capa inferior de unión mediante pulverización de plasma de una aleación de CuAl (90 % en masa de Cu), de aproximadamente 150  $\mu m$  de grosor.

- Premezclado de polvos de  $TiO_x$  y Ag en proporciones calculadas en función de los rendimientos diferenciales (57,3 % en masa de  $TiO_x$  y 42,7 % en masa de Ag). La mezcla se agita (en un mezclador Turbula) sistemáticamente durante 1 hora. Los polvos utilizados para preparar el objetivo son polvos que tienen, respectivamente, las siguientes características:

- o Polvo de  $TiO_x$ : Polvo de tipo  $TiO_x$  fundido molido ( $x = 1,98$ ), con un tamaño de partícula ( $d_{50}$ ) de 75  $\mu m$  y una pureza del 99,7 %

- o Polvo de plata producido por atomización de metal líquido, con un tamaño de partícula ( $d_{50}$ ) de 45  $\mu m$  y una pureza del 99,95 %

- Formación de la película activa de  $TiO_x$ -Ag sobre el objetivo, mediante pulverización de plasma, en las siguientes condiciones:

- o Antorcha de Plasma de tipo CC, con una potencia máxima de 60 kW, colocada en una cámara al aire

- o Uso de chorros de enfriamiento colocados bajo la placa de soporte de cobre, y también a cada lado de la antorcha de plasma, y dirigidos hacia el objetivo, para controlar la temperatura y las tensiones inducidas durante la pulverización de plasma.

- o Pulverización de plasma realizada con los siguientes parámetros:

Parámetros	Contenido de $H_2$ (%)	Corriente del arco (A)	Distancia de pulverización (mm)	Caudal del material (g/min)
Valores utilizados	13,4	450	120	80

- o Acabado de la superficie mediante pulido y/o mecanizado, para obtener una aspereza tal que  $Ra < 5 \mu m$

Un dispositivo optimizado para inyectar la mezcla de polvo permite una inyección adecuada al plasma, sin segregación de los polvos en vuelo, lo que hace posible asegurar una distribución homogénea de Me y de MO.

Las características principales del objetivo así producido, se dan a continuación:

a. Composición química:

El análisis químico del objetivo así producido, se corresponde a una relación M/Me de aproximadamente 0,6.

b. Resistividad eléctrica:

Resistividad por unidad de volumen medida a 20 °C mediante el método de Van Der Pauw (ASTM F76)	< 100 μΩ.cm
---	-------------

c. Homogeneidad de la dispersión de Me en la estructura:

Criterios de homogeneidad en todas las ROI	Δ (máx – mín) en contenido medio de Me	Desviación estándar del contenido medio de Me
Objeto plano	44 %	19 %

d. Microestructura y Grado de porosidad

La evaluación del grado de porosidad mediante análisis de imágenes, según el método descrito a continuación, es de un 1 %.

La microestructura del objetivo obtenido se ilustra mediante la imagen SEM mostrada en la Figura 7, de una sección transversal de la misma, que refleja la excelente homogeneidad de distribución de las partículas de plata en el óxido de titanio.

**Ejemplo de implementación n.º 2:** objetivo plano, con Me = Ag, y M = Ti

Este ejemplo de implementación se refiere a un objetivo tubular giratorio, formado a partir de una combinación de óxido de titanio TiO<sub>x</sub> subestequiométrico (con x = 1,95) y de partículas de plata, distribuyéndose los 2 constituyentes de forma homogénea en la microestructura, destinándose dicho objetivo a utilizarse en pulverización catódica por magnetrón, en modo CA, CC o RF.

Este objetivo tubular TiO<sub>x</sub>-Ag se produce mediante el proceso de pulverización de plasma, después de la optimización de la distribución de los diversos materiales en el chorro de plasma. Las principales etapas del proceso son las siguientes:

- Uso de un tubo de soporte hecho de acero inoxidable austenítico, por ejemplo, X2CrNi18-9.
- Preparación de la superficie del tubo de soporte mediante pulverización abrasiva (grano 24 de alúmina-circonia AZ).
- Preparación de una capa inferior de unión mediante el proceso de arco eléctrico (pulverización de arco de doble alambre), realizada en aire, capa de unión de composición de NiAl (95 % de níquel), aproximadamente 150-200 μm de grosor. Alternativamente, los procesos de pulverización de llama de alambre o plasma de proyección (pulverización de plasma de aire), también pueden utilizarse para producir esta capa inferior de unión.
- Premezclado de polvos de TiO<sub>x</sub> y Ag en proporciones calculadas en función de los rendimientos diferenciales (62 % en masa de TiO<sub>x</sub> y 38 % en masa de Ag). La mezcla se agita (en un mezclador Turbula) sistemáticamente durante 1 hora.
- El polvo utilizado para producir el objetivo son polvos que tienen, respectivamente, las siguientes características:
  - o Polvo de TiO<sub>x</sub>: Polvo de tipo TiO<sub>x</sub> fundido molido (x = 1,98), con un tamaño de partícula (d<sub>50</sub>) de 75 μm y una pureza del 99,7 %
  - o Polvo de plata producido por atomización de metal líquido, con un tamaño de partícula (d<sub>50</sub>) de 45 μm y una pureza del 99,95 %
- Formación de la película activa de TiO<sub>x</sub>-Ag sobre el objetivo, mediante pulverización de plasma, en las siguientes condiciones:
  - o Antorcha de Plasma de tipo CC, con una potencia máxima de 60 kW, colocada en una cámara al aire

○ Uso de chorros de enfriamiento colocados bajo la placa de soporte de cobre, y también a cada lado de la antorcha de plasma, y dirigidos hacia el objetivo, para controlar la temperatura y las tensiones inducidas durante la pulverización de plasma.

5

○ Pulverización de plasma realizada con los siguientes parámetros:

10

Parámetros	Contenido de H <sub>2</sub> (%)	Corriente del arco (A)	Distancia de pulverización (mm)	Caudal del material (g/min)
Valores utilizados	12,3	550	150	160

○ Acabado de la superficie mediante pulido y/o mecanizado, para obtener una aspereza tal que Ra < 5 μm.

15 Un dispositivo optimizado para inyectar la mezcla de polvo permite una inyección adecuada al plasma, sin segregación de los polvos en vuelo, lo que hace posible asegurar una distribución homogénea de Me (Ag) y de MO<sub>x</sub> (TiO<sub>x</sub>).

Características esenciales del objetivo así producido:

20 a. Composición química:

El análisis químico del objetivo así producido corresponde a una relación M/Me = 0,92

25 b. Resistividad eléctrica:

Resistividad por unidad de volumen medida a 20 °C mediante el método de Van Der Pauw (ASTM F76)	28,5 μΩ.cm
---	------------

30 c. Homogeneidad de la dispersión de Me en la estructura:

Criterios de homogeneidad en todas las ROI	Δ (máx – mín) en contenido medio de Me	Desviación estándar del contenido medio de Me
Objetivo tubular	42 %	24 %

35

d. Microestructura y Grado de porosidad

40 La evaluación del grado de porosidad mediante análisis de imágenes, según el método descrito a continuación, es de un 1 %.

La microestructura del objetivo obtenido se ilustra mediante la imagen mostrada en la Figura 8 a continuación, de una sección transversal de la misma, que refleja la excelente homogeneidad de distribución de la plata.

45 **Ejemplo de implementación n.º 3:** objetivo formado a partir de una preforma de TiO<sub>x</sub>

Según una tercera realización de un proceso para fabricar un objetivo según la invención, que no haga uso de pulverización térmica, los objetivos según la invención se preparan mediante el proceso descrito a continuación, a través de sus etapas principales dirigidas hacia la producción de un objetivo (con M = Ti, y Me = Ag, y x = 1,8 a 2,0):

50 1. Preparación de una “preforma” del objetivo poroso TiO<sub>x</sub>.

La geometría de las preformas corresponde a la geometría de los segmentos previstos a unirse a la placa de soporte (placa de respaldo), a saber, placas, o al tubo de soporte (tubo de respaldo), a saber, manguitos (cilindros huecos).

55 El grado deseado de porosidad para la preforma depende del contenido final de volumen objetivo de TiO<sub>x</sub>. Si A% es el contenido de volumen objetivo de plata en el objetivo, entonces el TiO<sub>x</sub> de preforma tiene un grado de porosidad de P% = A%.

60 Para valores de alta porosidad, la preforma puede ser, por ejemplo, una espuma cerámica producida según las técnicas del arte. Alternativamente, para lograr los niveles de porosidad deseados, puede recurrirse, opcionalmente, a la adición de un material furtivo destinado a actuar como generador de poros durante el ciclo de sinterización térmica, siendo posiblemente este material furtivo, por ejemplo, un polímero. Para los niveles de porosidad que son más bajos, pero que pueden alcanzarse mediante sinterización estándar, la preforma puede realizarse mediante sinterización imperfecta de un bloque de polvo prensado.

65

## 2. Impregnación de dicha preforma

La preforma porosa o espuma cerámica, se impregna con Ag líquida mediante uno de los siguientes métodos:

- 5 - Precalentamiento de la preforma a 1000 °C, seguido de vertido de Ag líquida sobre la preforma colocada en una caja (molde), para así impregnarla completamente
- Inmersión de la preforma (que asimismo se precalienta a 1000 °C) en un baño de Ag líquida, seguido por extracción de la preforma
- 10 - Inmersión por capilaridad, colocando la preforma por encima y en contacto con el baño de Ag líquida, de modo que la Ag impregne la preforma por capilaridad.

## 3. Fijación al soporte:

15 Después de un mecanizado ligero para llevar los segmentos hechos a la geometría perfecta objetivo, los segmentos preparados se fijan al soporte (tubo o placa) a través de los métodos de soldadura blanda utilizados normalmente para fijar objetivos de magnetrón, por ejemplo, la técnica de soldadura de indio.

20 Esta tercera realización, realizada como se indica aquí, también hará posible producir el objetivo según la invención, con las características correspondientes a los criterios indicados anteriormente (resistividad, homogeneidad de distribución de Me, porosidad).

25 Las técnicas de medición para medir las características esenciales de los objetivos descritas anteriormente, se dan a continuación:

A- Metodología para caracterizar la homogeneidad de distribución de las fases de óxido M y metal Me, en la estructura del objetivo:

30 La metodología para caracterizar la homogeneidad de distribución de la fase de óxido M, por un lado, y la fase metal Me, por otro lado, se ilustra en el caso particular de un objetivo, con  $M = \text{Ti}$ , y  $\text{Me} = \text{Ag}$ . El elemento M se introduce en forma de óxido de titanio  $\text{TiO}_x$  subestequiométrico (con  $x = 1,95$ ), y el elemento Me en forma de partículas metálicas de plata.

35 Por lo tanto, es una cuestión de caracterizar la homogeneidad de la distribución de estas 2 fases presentes.

40 Para garantizar la homogeneidad de la distribución de estas dos fases presentes, se analiza una muestra representativa de la microestructura del objetivo en su totalidad, mediante un protocolo de análisis de imágenes que hace posible mapear la presencia de Me dentro de la microestructura de la muestra. La muestra representativa debe muestrearse en una zona representativa del objetivo, abarcar todo el grosor total del objetivo, y tener dimensiones laterales de unos pocos mm. El protocolo de análisis se aplica sobre imágenes de la microestructura del objetivo en sección transversal, las imágenes tomadas en la muestra representativa con un aumento de  $\times 200$ , o incluso, preferiblemente,  $\times 100$ , para así cubrir una zona más ancha.

45 Se definen zonas de análisis (o ROI, Región de interés) que tengan las mismas áreas (por ejemplo,  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ), idealmente  $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ , y que se distribuyan uniformemente en la pantalla de análisis (véase la imagen 1). Esta pantalla, dotada de las definiciones de las ROI así realizadas, actuará como una rejilla de análisis en las imágenes de microestructura tomadas y presentadas frente a esta rejilla. Por lo tanto, con el fin de cubrir toda la muestra de microestructura representativa de todo el objetivo, se aplica una sucesión de traslaciones para colocar sucesivamente un número suficiente de imágenes orientadas hacia la rejilla del análisis. A continuación, se puede aplicar la umbralización de escala de grises para detectar la fase metálica Me (que es más ligera en microscopía óptica), y para determinar su contenido por unidad de área. La operación se repite en al menos 10 imágenes diferentes tomadas del objetivo en sección transversal. Por lo tanto, para cada ROI, se analizarán un mínimo de 10 imágenes, lo que hace así posible obtener la media del porcentaje de área de la fase Me por ROI, y las desviaciones estándar asociadas.

55 Se considera que un objetivo así obtenido es una estructura suficientemente homogénea según la invención, si se cumplen las siguientes condiciones:

- 60 ○ la diferencia  $\Delta$  entre el contenido máximo medido de fase Me y el contenido mínimo medido de la fase Me (contada en todas las ROI seleccionadas aleatoriamente) es menos del 50 %, idealmente menos del 40 % de los contenidos nominales T de la fase Me (es decir, el contenido medio de Me observado en todas las ROI)
- preferiblemente, la desviación estándar global calculada sobre el número total de mediciones (= número de ROI  $\times$  número de imágenes) es menos del 25 % del contenido T.

65 Las imágenes obtenidas ilustran la ubicación de las ROI, y la detección de la fase Me se realiza mediante una umbralización de escala de grises.

Caso de un objetivo con distribución no homogénea:

5 Para evaluar la pertinencia de este protocolo, se realizaron análisis aplicando este protocolo de caracterización de homogeneidad, en diversas pruebas de preparación de objetivos de tipo MOx-Me que tenían homogeneidades muy diferentes de distribución de Me dentro de la MOx.

10 La Tabla 7 muestra el contenido del área de Me (plata) por ROI, y las desviaciones estándar asociadas, los criterios identificados anteriormente (desviaciones  $\Delta$  y estándar) de dichos objetivos, lo que hace posible reflejar la homogeneidad de la distribución.

Tabla 7

15	Criterios de homogeneidad en todas las ROI	$\Delta$ (máx – mín) en contenido medio de Me	Desviación estándar del contenido medio de Me
	Ensayo de muestra A	69 %	37 %
	Ensayo de muestra B	121 %	53 %

20 B- Medición del grado de porosidad

La evaluación del grado de porosidad se realiza mediante las técnicas estándar de análisis de imágenes, utilizando imágenes obtenidas por microscopía electrónica.

25 Más precisamente, el contenido en volumen de las porosidades contenidas en los objetivos, se determina a partir de la medición del contenido de área de estas porosidades, por medio de las relaciones de estereología desarrolladas por J.C. Russ, R.T Dehoff, "Practical Stereology", 2da edición, Plenum Press, Nueva York, 1986. En consecuencia, esta sección describe el protocolo para medir el contenido superficial de las porosidades, determinadas en imágenes (con un aumento de  $\times 100$  a  $\times 500$ ) de microestructuras de secciones transversales (secciones transversales metalográficas).

30 La evaluación de este contenido se realiza mediante análisis de imágenes, el objetivo principal que es separar las porosidades del resto de la microestructura, para poder tomar seguidamente medidas de las características de las partes seleccionadas.

35 Más precisamente, el análisis incluye varias etapas sucesivas a aplicar a cada muestra representativa del objetivo, que ha sido previamente pulido:

40 - Adquirir las imágenes a analizar, mediante el software de adquisición, acoplado con un microscopio óptico y un conjunto de cámara de alta resolución. Las imágenes se toman preferiblemente en escala de grises.

- Selección de la zona de trabajo, lo que definirá el área de la muestra en la que se realizarán las mediciones.

45 - Binarización de la imagen mediante umbralización, que consiste en conservar de la imagen inicial solo los píxeles cuya escala de grises se encuentre entre dos umbrales predeterminados. Dado que los píxeles representativos de la porosidad son muy oscuros, el nivel inferior puede elegirse igual a 0. A continuación, permanece para establecer el valor umbral superior, generalmente de forma interactiva, mediante el uso de un histograma representativo de la distribución de los píxeles según su valor en la escala de grises (desde 0, negro, hasta 255, blanco). Los píxeles conservados representativos de la porosidad, a continuación se codifican como negro (0) y los otros como blanco (1), y dan una imagen binaria.

50 - Determinación del contenido de área de las porosidades en relación con el área de los píxeles codificados como negro (0), representativo de la porosidad en el área de la zona de trabajo. Este valor puede calcularse automáticamente mediante el software de análisis de imágenes.

55 El contenido medio de porosidad retenido finalmente según la invención, es el valor medio de los contenidos de porosidad obtenidos en un número suficiente de imágenes de microestructura tomadas aleatoriamente (de 5 a 10 imágenes) a través del método descrito anteriormente.

60 Un objetivo de pulverización catódica para realizar la presente invención, se forma, por un lado, a partir de un óxido de al menos un elemento seleccionado del grupo de titanio, silicio y circonio y, por otro lado, de partículas de un metal incluido en el grupo formado por plata, oro, platino, cobre y níquel, o partículas de una aleación por al menos dos de estos metales, siendo la relación atómica M/Me en dicho objetivo, menos de 1,5, representando M todos los átomos de los elementos de dicho grupo de titanio, silicio y circonio presentes en dicha capa, y representando Me todos los átomos de los metales del grupo formado por plata, oro, platino, cobre y níquel presentes en dicha capa.

Las características preferidas para los objetivos para realizar la presente invención, se dan a continuación, y pueden, por supuesto, combinarse entre sí, donde corresponda:

- 5 - La relación atómica M/Me es inferior a 1,2, especialmente inferior a 1,0, y muy preferiblemente inferior a 0,8.
- M representa un único elemento.
- 10 - Dicho óxido es un óxido de titanio de fórmula  $TiO_x$ , con  $x \leq 2$ , en particular un óxido de titanio de fórmula  $TiO_x$ , con  $x < 2$ , y más preferiblemente en donde  $1,70 < x < 2,0$ .
- El metal es plata, oro o platino, cobre o níquel; más preferiblemente, el metal es plata, oro o platino, y muy preferiblemente es plata.
- 15 - El objetivo está hecho de una mezcla de óxido de titanio y de partículas de plata, siendo la relación atómica Ti/Ag en dicho objetivo, inferior a 1,5, preferiblemente inferior a 1,4, más preferiblemente inferior a 1,0, y muy preferiblemente inferior a 0,8, o incluso inferior a 0,6.
- 20 - La resistividad eléctrica, medida según la norma ASTM F76, es inferior a 5  $\Omega$ .cm.
- La porosidad es inferior al 10 %.
- 25 - La distribución de Me respecto a M es tal que la diferencia D entre el contenido máximo de fase Me medido en dicho objetivo, y el contenido mínimo de fase Me medido en dicho objetivo, en una pluralidad de zonas de análisis del mismo área  $70 \times 70 \mu m^2$ , es inferior al 50 %, preferiblemente inferior al 40 %, del contenido medio de fase Me medido en dicho objetivo.
- 30 - La desviación estándar global calculada sobre el número total de mediciones, es inferior al 25 % del contenido medio de fase Me medido en dicho objetivo.

## REIVINDICACIONES

1. Un acristalamiento que comprende un sustrato de vidrio sobre el que se deposita un recubrimiento que comprende al menos una capa, componiéndose dicha capa de un material que comprende nanopartículas metálicas dispersas en una matriz inorgánica de un óxido en donde,
- 5
- dichas nanopartículas metálicas están hechas de un metal seleccionado del grupo que consiste en plata, oro, platino, cobre y níquel, o de una aleación que consiste en al menos dos de estos metales,
  - dicha matriz comprende o consiste esencialmente en un óxido de al menos un elemento
  - 10 seleccionado del grupo de titanio, silicio, circonio,
  - la relación atómica M/Me en dicho material, es inferior a 1,5, representando M todos los átomos de los elementos de dicho grupo de titanio, silicio, circonio presentes en dicha capa, y representando Me todos los átomos de los metales del grupo que consiste en plata, oro, platino, cobre y níquel presentes en dicha capa,
  - 15
- y en donde el grosor de dicha capa se encuentra entre 5 y 100 nm.
2. El acristalamiento según la reivindicación 1, en donde dicho material tiene un pico de absorción plasmónica, cuyo máximo se encuentra entre 350 y 800 nm.
- 20
3. El acristalamiento según la reivindicación 1, en donde los átomos metálicos Me representan entre el 20 y el 50 % del conjunto de átomos M, Me y O presentes en el material que constituye la capa.
4. El acristalamiento según las reivindicaciones 1 o 2, en donde los átomos de los elementos M conjuntamente representan entre el 10 y el 40 % del conjunto de átomos M, Me y O presentes en el material que constituye la capa.
- 25
5. El acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el grosor de la capa se encuentra entre 5 y 70 nm.
- 30
6. El acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la matriz inorgánica consiste en o consiste esencialmente en óxido de titanio TiO<sub>x</sub>, donde  $1 \leq x \leq 2$ .
7. El acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el metal es plata Ag.
- 35
8. El acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde las nanopartículas metálicas tienen una forma globular, cuya dimensión más grande, medida por microscopía electrónica de transmisión (TEM), se encuentra en promedio entre 2 y 20 nanómetros.
- 40
9. El acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde las nanopartículas metálicas se distribuyen en la capa según un gradiente de concentración creciente, desde cada superficie de la capa hacia el centro de dicha capa, estando la concentración de partículas de plata en su máximo, sustancialmente en el centro de la capa.
- 45
10. El acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho acristalamiento comprende, además, al menos una capa superior depositada encima de dicha capa con respecto al sustrato de vidrio, consistiendo dicha capa superior en un material dieléctrico.
- 50
11. El acristalamiento según la reivindicación anterior, en donde dicho material dieléctrico que constituye dicha capa superior, consiste esencialmente en un nitruro de silicio y/o aluminio, en particular consiste esencialmente en un nitruro de silicio, preferiblemente con un grosor de entre 5 nm y 50 nm.
12. El acristalamiento según la reivindicación 10, en donde dicho material dieléctrico que constituye dicha capa superior, consiste esencialmente en un óxido de al menos un elemento seleccionado de silicio, titanio, cinc y estaño.
- 55
13. El acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho acristalamiento comprende, además, al menos una subcapa depositada debajo de dicha capa con respecto al sustrato de vidrio, consistiendo dicha subcapa en un material dieléctrico, constituyendo dicho material dieléctrico dicha subcapa que preferiblemente consiste esencialmente en un nitruro de silicio y/o aluminio, en particular que consiste esencialmente en un nitruro de silicio, o un óxido de al menos un elemento seleccionado de silicio, titanio, cinc, y estaño.
- 60
14. Un método para depositar una capa de un material que tenga un pico de absorción plasmónica, cuyo máximo se encuentre entre 350 y 800 nm, sobre un sustrato de vidrio, en particular para la fabricación de un acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, estando dicho método **caracterizado porque** comprende al menos las siguientes etapas:
- 65

a) dicho sustrato se pasa a través de un dispositivo de deposición al vacío por pulverización,  
 b) se introduce gas plasmogénico en dicho dispositivo de deposición al vacío, y se genera un plasma a partir de dicho gas,  
 5 c) en una sola cámara del dispositivo de deposición al vacío, se pulverizan simultáneamente los siguientes:

-un primer objetivo que comprende un óxido de al menos un elemento seleccionado del grupo de titanio, silicio, circonio, y que preferiblemente consiste esencialmente en dicho óxido,

-un segundo objetivo hecho de un óxido de al menos un elemento seleccionado del grupo de titanio, silicio, circonio, y partículas de un metal comprendido en el grupo que consiste en plata, oro, platino, cobre y níquel, o partículas de una aleación que consiste en al menos dos de estos metales, teniendo dicho objetivo una relación atómica M/Me inferior a 1,5, representando M todos los átomos de los elementos de dicho grupo de titanio, silicio, circonio, y representando Me todos los átomos de los metales del grupo que consiste en plata, oro, platino, cobre y níquel, obteniéndose dicha pulverización por medio de dicho plasma,

d) se recupera un acristalamiento que comprende dicho sustrato cubierto con dicha capa, componiéndose dicha capa de nanopartículas metálicas de dicho metal o de dicha aleación dispersas en una matriz inorgánica del óxido, y que tiene un pico de absorción plasmónica en el rango visible, o

d') se recupera un acristalamiento que comprende dicho sustrato cubierto con dicha capa, y al menos dicha capa se trata térmicamente en condiciones adecuadas para obtener una capa que consiste en nanopartículas metálicas de dicho metal o de dicha aleación dispersas en una matriz inorgánica del óxido, y que tiene un pico de absorción plasmónica en el rango visible.

15. Un método para depositar una capa de un material que tenga un pico de absorción plasmónica, cuyo máximo se encuentre entre 350 y 800 nm, sobre un sustrato de vidrio, en particular para la fabricación de un acristalamiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, estando dicho método **caracterizado porque** comprende al menos las siguientes etapas:

a) dicho sustrato se pasa a través de un dispositivo de deposición al vacío por pulverización,  
 b) se introduce gas plasmogénico en dicho dispositivo de deposición al vacío, y se genera un plasma a partir de dicho gas, en presencia de oxígeno,

c) se pulveriza en una cámara de dicho dispositivo, un objetivo que comprende un óxido de al menos un elemento seleccionado del grupo de titanio, silicio, circonio, que preferiblemente consiste esencialmente en dicho óxido, y partículas de un metal comprendido en el grupo que consiste en plata, oro, platino, cobre y níquel, o partículas de una aleación que consiste en al menos dos de estos metales, teniendo dicho objetivo una relación atómica M/Me inferior a 1,5, representando M todos los átomos de los elementos de dicho grupo de titanio, silicio, circonio, y representando Me todos los átomos de los metales del grupo que consiste en plata, oro, platino, cobre y níquel, obteniéndose dicha pulverización por medio de dicho plasma,

d) se recupera un acristalamiento que comprende dicho sustrato cubierto con dicha capa, componiéndose dicha capa de nanopartículas metálicas de dicho metal o de dicha aleación dispersas en una matriz inorgánica del óxido, y que tiene un pico de absorción plasmónica en el rango visible, o

d') se recupera un acristalamiento que comprende dicho sustrato cubierto con dicha capa, y al menos dicha capa se trata térmicamente en condiciones adecuadas para obtener una capa que consiste en nanopartículas metálicas de dicho metal o de dicha aleación dispersas en una matriz inorgánica del óxido, y que tiene un pico de absorción plasmónica en el rango visible.

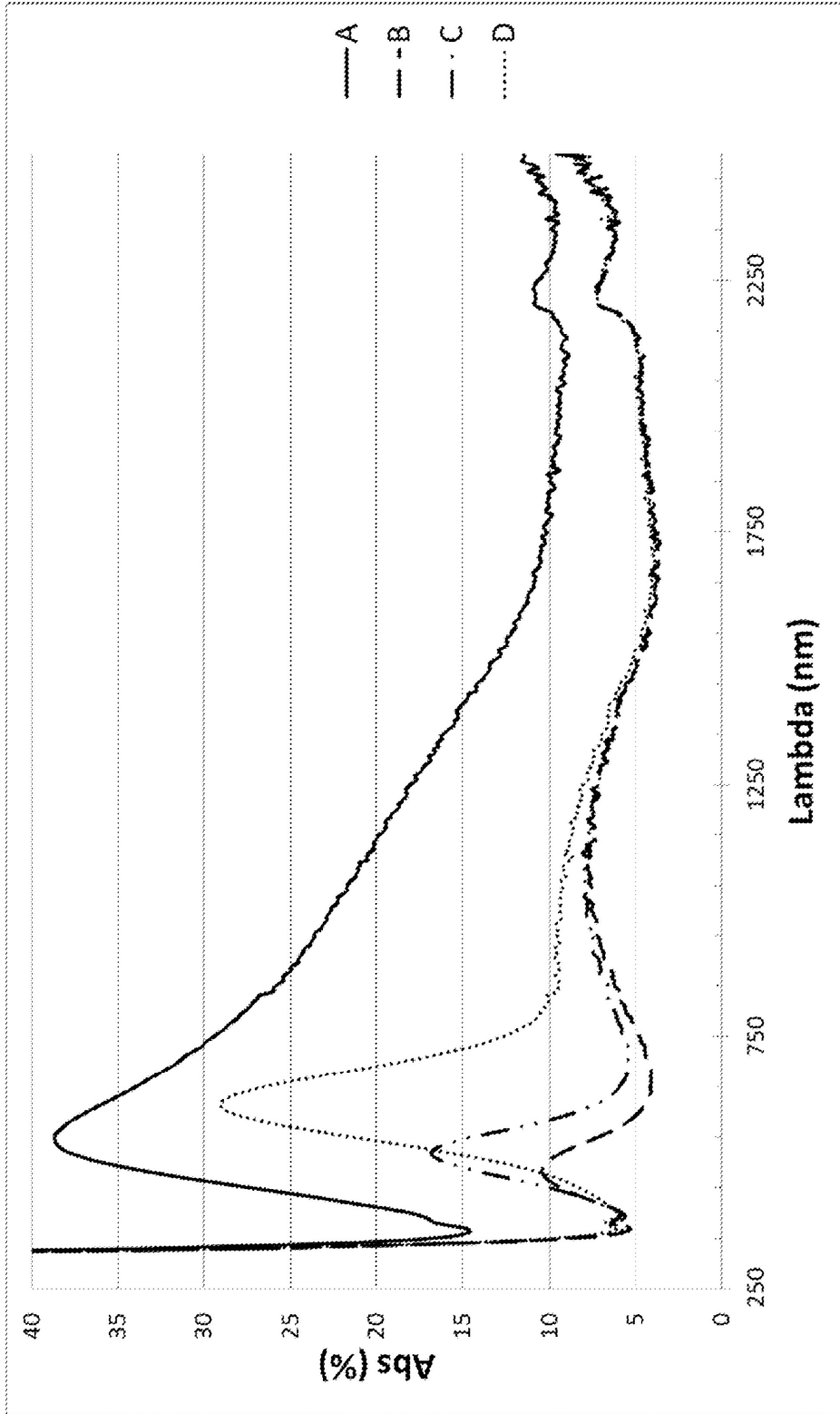


Figura 1

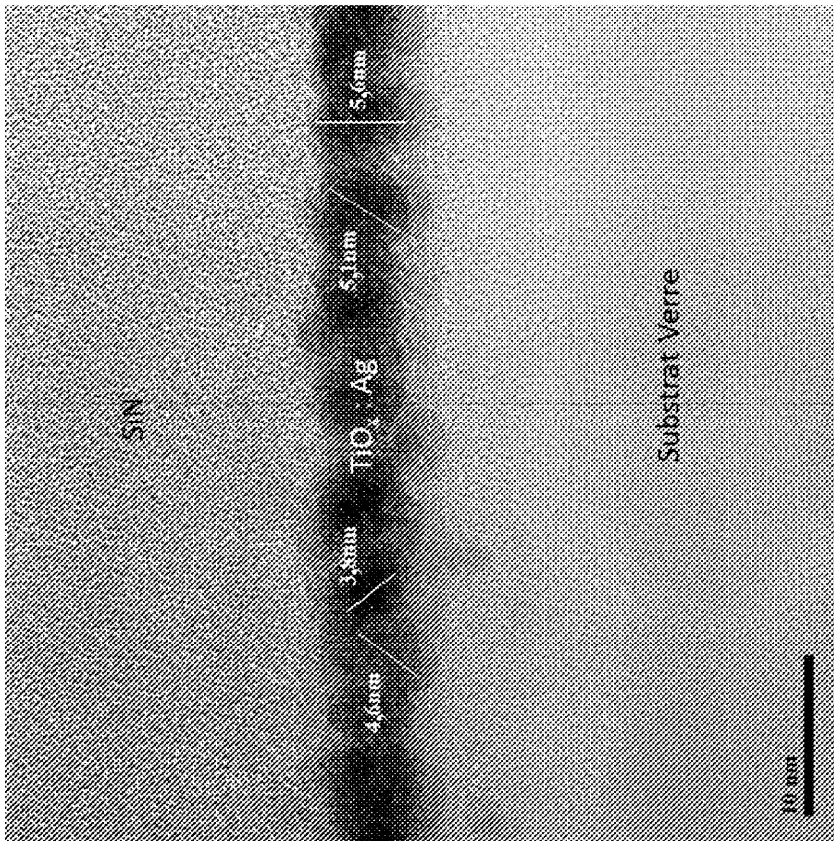


Figura 2

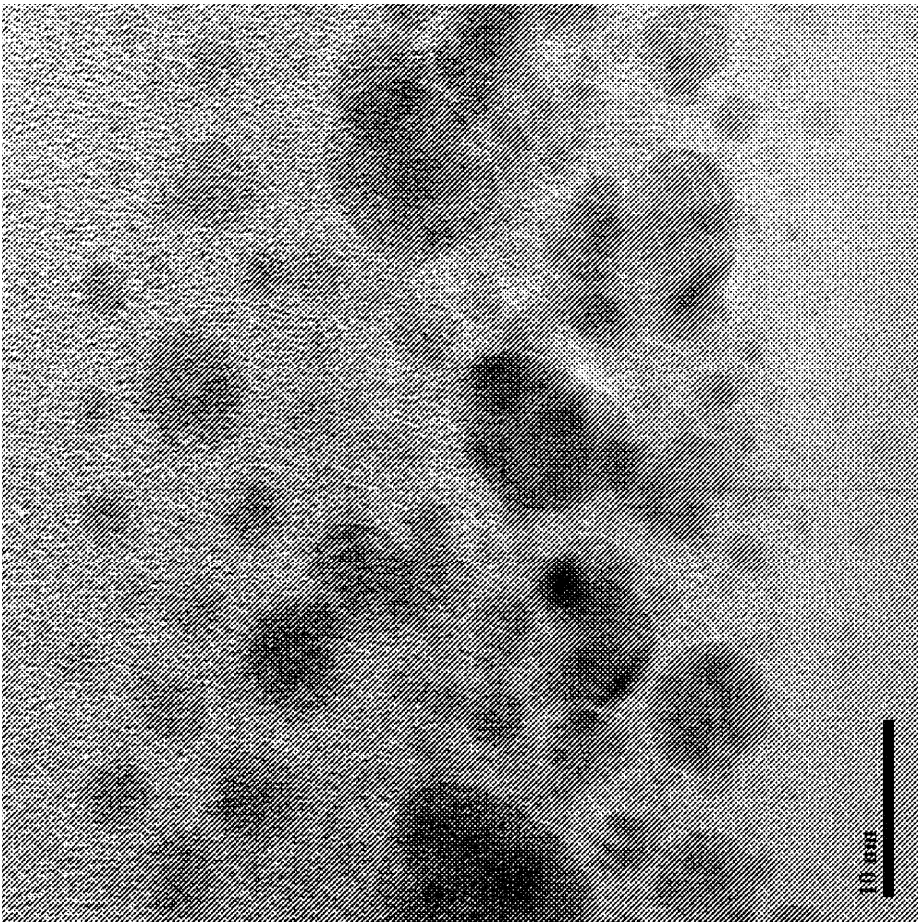


Figura 3

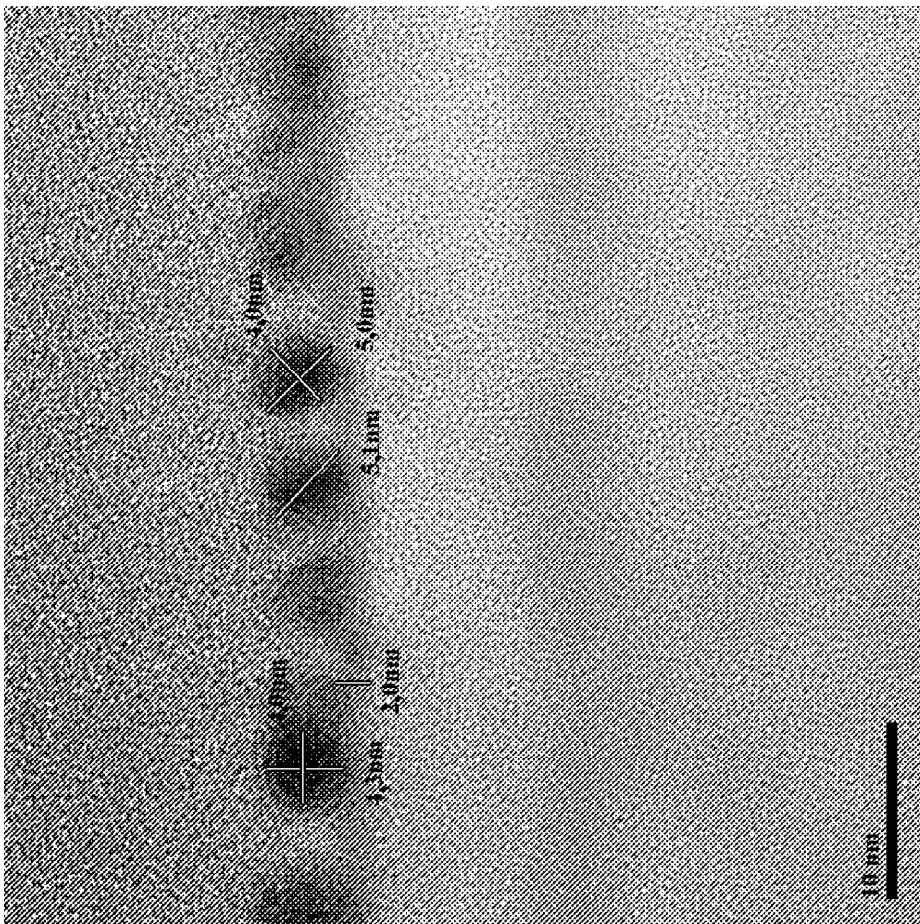


Figura 4

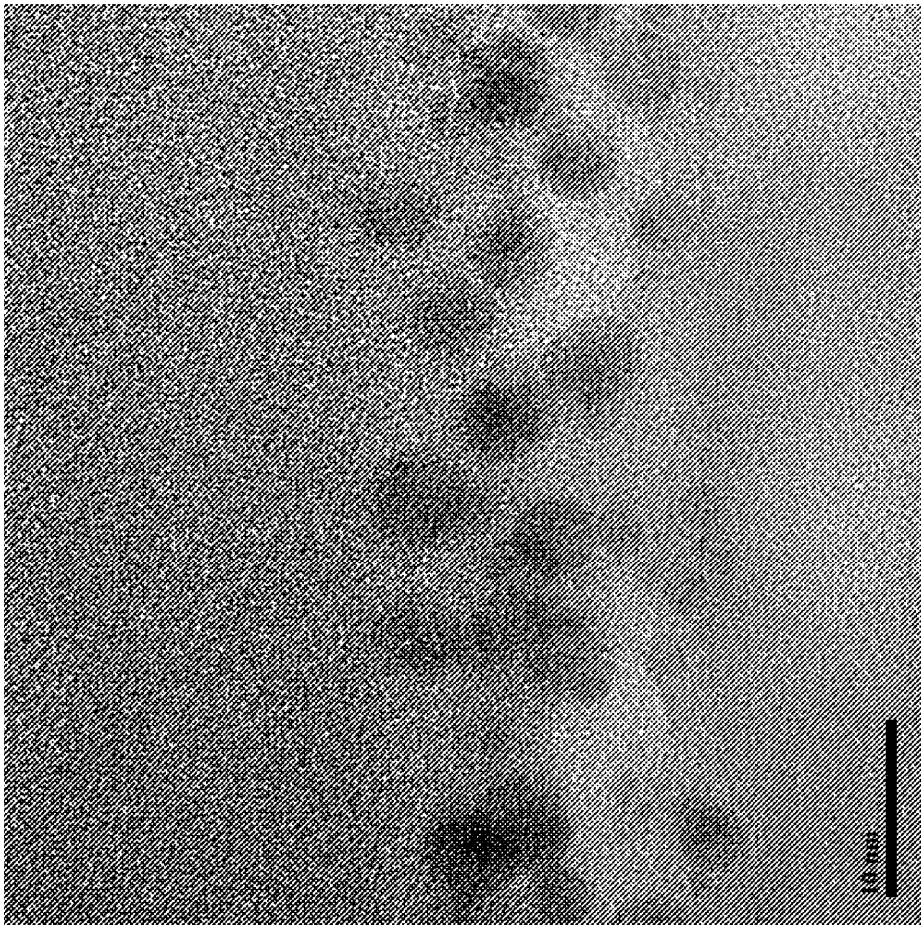


Figura 5

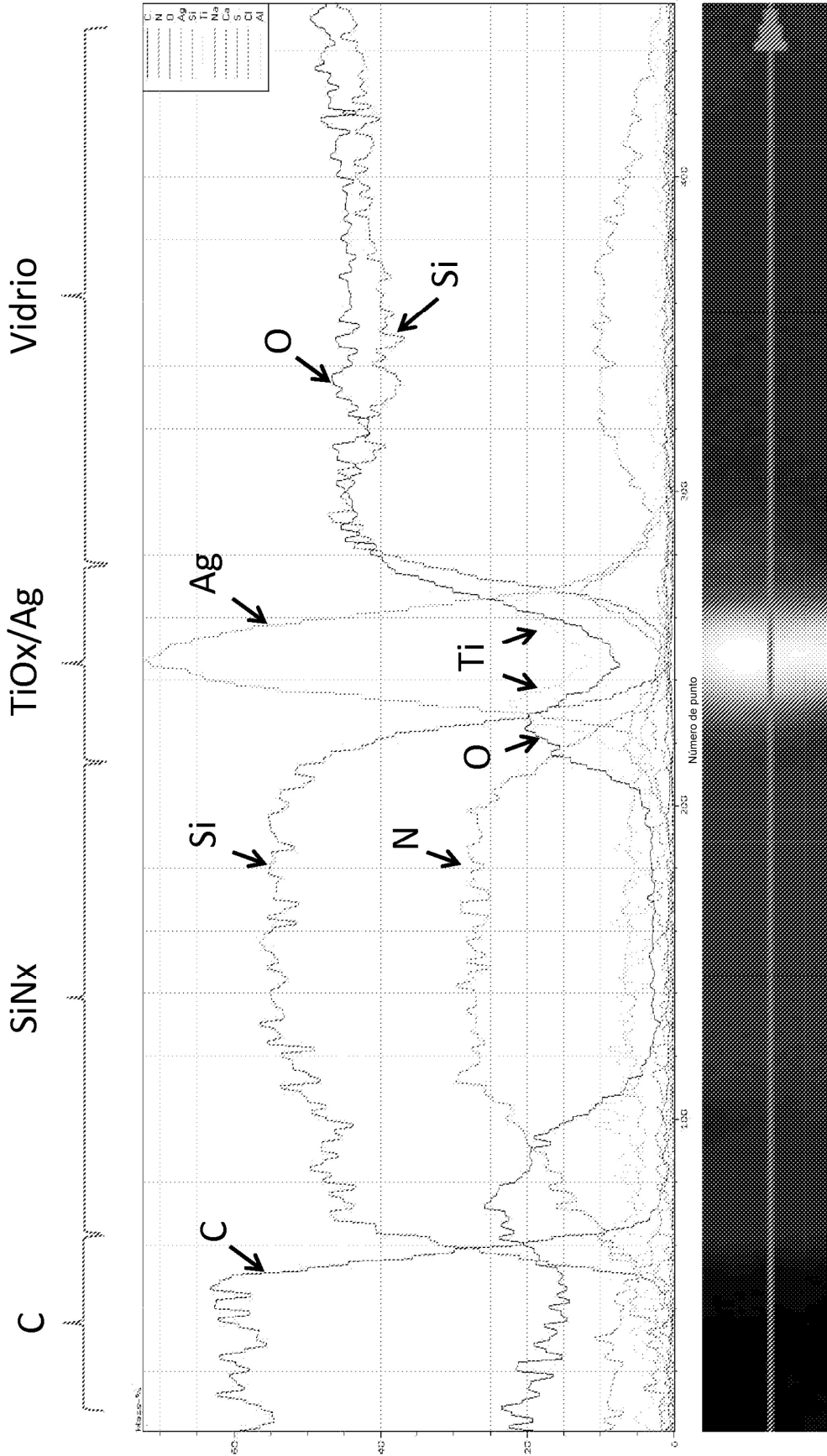


Figura 6

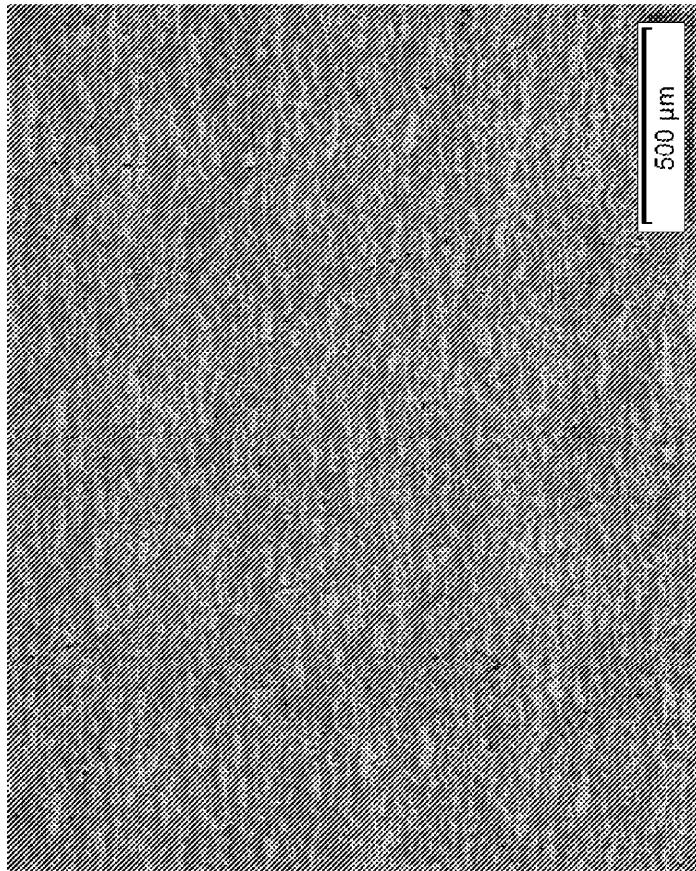


Figura 7

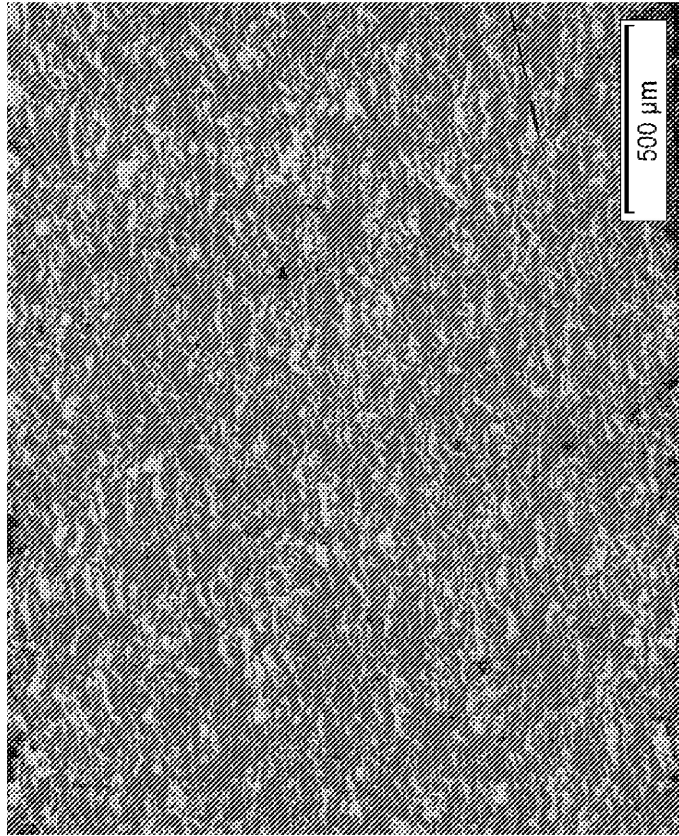


Figura 8