



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 323 155**

51 Int. Cl.:
C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06841980 .3**

96 Fecha de presentación : **10.08.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1917222**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2008**

54 Título: **Apilamiento de capas delgadas de baja emisividad (LOW-E) con capas intermedias antidifusión.**

30 Prioridad: **23.08.2005 DE 10 2005 039 707**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.07.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.07.2009

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

72 Inventor/es: **Ihlo, Lars;**
Schmidt, Uwe;
Comtesse, Ralf y
Schicht, Heinz

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 323 155 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).

ES 2 323 155 T3

DESCRIPCIÓN

Apilamiento de capas delgadas de baja emisividad (LOW-E) con capas intermedias antidifusión.

5 La invención se refiere a un sistema de capas de baja emisividad y alta resistencia térmica para sustratos transparentes, en particular para acristalamientos, que presenta las características del preámbulo de la reivindicación 1.

10 Comprende un revestimiento antirreflectante inferior que presenta una capa muy refringente particularmente con una capa de TiO_2 , Nb_2O_5 o TiNbO_x así como una capa de anclaje constituida fundamentalmente por ZnO a la que se conecta una capa funcional a base de plata, con una capa de barrera encima de la capa de plata, un revestimiento superior antirreflectante constituido por una capa o varias capas parciales y un revestimiento de recubrimiento constituido por una capa o varias capas parciales, estando dispuesta otra capa de óxido metálico que sirve de capa anti-difusión en el revestimiento antirreflectante inferior de base entre la capa de alta refringencia y la capa de ZnO .

15 Están divulgados, por ejemplo por el documento DE 198 50 023 y el documento DE 198 50 023, sistemas de capas que convienen para las operaciones de abombamiento y/o de temple térmico de acristalamientos y en los que la capa de anclaje a base de ZnO está inmediatamente adyacente a una capa de TiO_2 . Sin embargo, se ha demostrado que tras el temple la proporción de luz difundida por esos sistemas de capas es relativamente elevada. Como causa probable, se supone en el documento EP 1 538 131 que durante la operación de temple tienen lugar en la superficie frontera entre TiO_2 y ZnO procesos de difusión por los que la capa de TiO_2 se destruye. También se puede plantear la hipótesis de que a alta temperatura se forma Zn_2TiO_4 por procesos de difusión en la superficie frontera y que en el estado cristalino puede ser la causa de la gran proporción de luz difusa.

20 Para inhibir esos procesos de difusión, el documento EP 1 538 131 propone disponer una capa anti-difusión de SnO_2 entre la capa de alta refringencia y la capa de ZnO . La capa de alta refringencia se protegerá así durante la operación de temple, de manera que el alto índice de refracción de esta capa se podrá utilizar al máximo incluso tras la operación de temple.

30 Aunque se observa una clara disminución de la proporción de luz difundida cuando se dispone una capa anti-difusión de SnO_2 , sin embargo esta última siempre es bastante elevada. La emisividad no alcanza más los bajos valores deseados.

35 La invención está basada en un sistema de capas de alta resistencia térmica que tiene la estructura fundamental mencionada anteriormente. El problema fundamental de la invención es mejorar aún las propiedades de tal sistema de capas y en particular disminuir aún la proporción de luz difundida tras la operación de temple, aumentar aún la transmisión en el espectro visible, disminuir aún la resistencia superficial y por tanto los valores de emisión y alcanzar valores tan elevados como sea posible de la reflexión en el intervalo de la radiación térmica.

40 De acuerdo con la invención, este problema se resuelve con las características indicadas en la reivindicación 1.

45 El sistema de capas de baja emisividad y alta resistencia térmica para sustratos transparentes, en particular para acristalamientos, presenta de acuerdo con la invención un revestimiento antirreflectante inferior que presenta una capa de alta refringencia, una capa de anclaje constituida fundamentalmente por ZnO a la que se conecta una capa funcional a base de plata, una capa barrera encima de la capa funcional, un revestimiento antirreflectante superior constituido por una capa o varias capas parciales y un revestimiento de recubrimiento constituido por una capa o varias capas parciales, otra capa de óxido metálico que sirve de capa anti-difusión que está dispuesta en el revestimiento antirreflectante inferior entre la capa de alta refringencia y la capa de anclaje. La capa anti-difusión situada entre la capa de alta refringencia y la capa de anclaje es una capa de óxido mixto de un espesor de al menos 0,5 nm, de NiCrO_x o InSnO_x (ITO).

50 Por "capa de alta refringencia" en el sentido de la presente invención, se entiende una capa cuyo índice óptico es superior o igual a 2,2. Esta capa es, preferentemente, una capa no nitrurada, y en particular una capa de óxido.

55 De las reivindicaciones secundarias y de los ejemplos de realización que siguen se infieren composiciones preferidas del sistema de capas así como las gamas de espesores preferidas de las capas individuales.

En particular, la capa de alta refringencia es, preferentemente, de TiO_2 , Nb_2O_5 o TiNbO_x .

60 Por otra parte, la capa de alta refringencia está dispuesta directamente sobre la superficie del vidrio o una capa dieléctrica cuyo índice de refracción, n , es más pequeño -es decir, es inferior a 2,2, aunque es preferentemente superior a 1,8- que el índice de refracción de la capa de alta refringencia que sigue está dispuesta entre la superficie del vidrio y la capa de alta refringencia, en particular cuando la capa de alta refringencia es de TiO_2 , Nb_2O_5 o TiNbO_x . En ese caso, esta capa dieléctrica dispuesta entre la superficie del vidrio y la capa de alta refringencia está preferentemente constituida por SnO_2 , ZnO , SiO_2 o Si_3N_4 .

65 La capa barrera es preferentemente una capa metálica o débilmente hidrogenada de una aleación de titanio constituida por 50 a 80% en peso de Ti y 20 a 50% en peso de Al.

ES 2 323 155 T3

En una variante particular, el sistema de capas de baja emisividad y alta resistencia térmica para sustratos transparentes, en particular para acristalamientos, presenta de acuerdo con la invención un revestimiento antirreflectante inferior que presenta una capa de alta refringencia, una capa de anclaje constituida fundamentalmente por ZnO a la que se conecta una capa funcional a base de plata, una capa barrera encima de la capa funcional, un revestimiento antirreflectante superior constituido por una capa o varias capas parciales y un revestimiento de recubrimiento constituido por una capa o varias capas parciales, estando dispuesta otra capa de óxido metálico que sirve de capa anti-difusión en el revestimiento antirreflectante inferior entre la capa de alta refringencia y la capa de anclaje, siendo la capa anti-difusión situada entre la capa de alta refringencia y la capa de anclaje una capa de óxido mixto de un espesor de al menos 0,5 nm, de NiCrO_x o InSnO_x (ITO).

En una variante conveniente, el sistema de capas de acuerdo con la invención presenta la estructura de capas siguiente: vidrio / SnO₂ / TiO₂ / NiCrO_x / ZnO:Al / Zn / Ag / TiAl (TiH₁) / ZnO:Al / Si₃N₄ / ZnSnSbO_x / Zn₂TiO₄

En otra variante conveniente, el sistema de capas de acuerdo con la invención presenta la estructura de capas siguiente: vidrio / SnO₂ / TiO₂ / ITO / ZnO:Al / Zn / Ag / TiAl (TiH₁) / ZnO:Al / Si₃N₄ / ZnSnSbO_x / Zn₂TiO₄

La invención se describe con más detalle mediante dos ejemplos de realización que se comparan con dos ejemplos comparativos del estado de la técnica. Como las disposiciones de acuerdo con la invención optimizan en particular las propiedades ópticas y energéticas, la evaluación de la calidad de las capas está basada fundamentalmente en las medidas de la luz difundida, de la resistencia superficial y de la emisividad. Por consiguiente, para evaluar las propiedades de las capas se realizan sobre los acristalamientos revestidos las medidas y pruebas dadas más adelante.

A. Medida del espesor (d) de la capa de plata por análisis de fluorescencia de rayos X.

B. Medida de la luz difundida (H), en %, por medio del aparato de medida de luz difundida de la firma Gardner.

C. Medida de la transmisión (T), en %, por medio del aparato de medida de la firma Gardner.

D. Medida de la resistencia eléctrica superficial (R), en Ω/\square , por medio del aparato FPP 5000 Veeco Instr. y del aparato de medida manual SQOHM-1.

E. Medida de la emisividad (En), en %, con el aparato de medida MK2 de la firma Sten Löfring.

Tras la medida de la emisividad se calculan los valores de emisividad por medio de los valores de resistencia superficial, por la fórmula $E_n^* = 0,0106 \times R$ (ver H.-J. Gläser: "Dünnschichttechnologie auf Flachglas", Verlag Karl Hofmann 1999, página 144) y los valores de medida E_n se comparan con los valores calculados E_n^* . Cuanto más pequeña es la diferencia entre los valores de medida E_n y los valores calculados E_n^* , mejor es la estabilidad térmica del sistema de capas.

Para cada una de las medidas se utilizan probetas de dimensiones 40 × 50 cm recortadas en la parte central del acristalamiento revestido de un espesor de 4 mm. Las probetas se calientan a una temperatura de 720 a 730°C en un horno de temple de la firma EFKO tipo 47067 y después se templan térmicamente por enfriamiento brusco en el aire. Todas las probetas sufren de esta manera la misma sollicitación térmica.

Por otra parte, es necesario indicar que el sistema de capas de acuerdo con la invención no alcanza sus mejores valores en términos de aislamiento térmico, de reflexión en el infrarrojo y de transmisión de la luz sobre acristalamientos más que después del tratamiento térmico de los sustratos sobre los que está depositado (temple). La capa anti-difusión juega también un papel fundamental durante los tratamientos térmicos. Sin embargo, el sistema de capas descrito aquí se puede utilizar comercialmente con ligeros defectos de aislamiento térmico y de transmisión de luz incluso sin haber sido tratado térmicamente, y por tanto en particular sobre acristalamientos no templados, sobre acristalamientos de material sintético y también sobre películas. Sin embargo, a continuación los ejemplos de realización se refieren todos a la utilización del sistema de capas sobre sustratos constituidos por acristalamientos de vidrio templados térmicamente.

55 Ejemplo comparativo 1

En una instalación industrial de revestimiento en continuo, por medio del procedimiento de pulverización catódica reactiva asistida por campo magnético se deposita un sistema de capas de baja emisividad que corresponde al estado de la técnica (DE 102 35 154 B4) sobre acristalamientos de vidrio flotado de un espesor de 4 mm, indicando para cada capa el espesor en mm los números que preceden a los símbolos químicos:

Vidrio / 18 SnO₂ / 10 TiO₂ / 6 ZnO:Al / 1,5 Zn / 11,6 Ag / 2 TiAl(TiH₁) / 5 ZnO:Al / 30 Si₃N₄ / 3 ZnSnSbO_x / 2 Zn₂TiO₄

La capa de TiO₂ se deposita por pulverización de dos blancos tubulares de cerámica de TiO_x en un gas de trabajo constituido por una mezcla de Ar y O₂, siendo la adición O₂ alrededor de 3% en volumen. Las capas de ZnO:Al se depositan por pulverización de un blanco metálico de ZnAl al 2% en peso de Al. La capa delgada metálica de Zn se deposita en condiciones no reactivas a partir del mismo material de blanco. La capa barrera dispuesta sobre la capa de

ES 2 323 155 T3

plata se deposita por pulverización reactiva de un blanco metálico en una mezcla de gas de trabajo de Ar/H₂ (90/10% en volumen), conteniendo el blanco 64% en peso de Ti y 36% en peso de Al. Durante la pulverización reactiva se forma hidruro de titanio cuyo grado de hidrogenación no se define más que difícilmente. Si el enlace es estequiométrico, el valor de 1 está comprendido entre 1 y 2.

La capa antirreflectante superior se deposita por pulverización reactiva de un blanco de Si en una mezcla de gas de trabajo de Ar/N₂.

La capa de recubrimiento inferior de ZnSnSbO_x se realiza a partir de un blanco metálico constituido por una aleación de ZnSnSb que contiene 68% en peso de Zn, 30% en peso de Sn y 2% en peso de Sb, en un gas de trabajo de Ar/O₂, y la capa de recubrimiento superior (capa final) se deposita también por pulverización reactiva de un blanco metálico constituido por una aleación de ZnTi al 73% en peso de Zn y 27% en peso de Ti.

Se determinan los valores siguientes en las probetas templadas y revestidas de este ejemplo comparativo:

Espesor d de la capa de plata	11,6 nm
Luz difundida H	0,70 %
Transmisión T	87,2 %
Resistencia superficial R	3,75 Ω/□
Emisividad E _n medida	9,65 %
Emisividad E* _n calculada	3,97 %
E _n - E* _n	5,68 %

La proporción de luz difundida, que es 0,7%, sobrepasa claramente el límite aún tolerable de 0,5%. Además, se constata una gran diferencia entre el valor medido y el valor calculado de la emisividad. Bajo iluminación oblicua por una lámpara de halógeno, se ve un velo fino (alteración nebulosa).

Ejemplo comparativo 2

Para continuar la comparación se dota al sistema de capas del documento EP 1 538 131 explicado en el ejemplo comparativo 1 de una capa anti-difusión de SnO₂ entre la capa de TiO₂ y la capa de ZnO. Por tanto, este sistema de capas presenta la estructura siguiente:

Vidrio / 18 SnO₂ / 10 TiO₂ / 5 SnO₂ / 6 ZnO:Al / 1,5 Zn / 11,6 Ag / 2 TiAl(TiH₁) / 5 ZnO:Al / 30 Si₃N₄ / 3 ZnSnSbO_x / 2 Zn₂TiO₄

Las medidas realizadas sobre las probetas templadas térmicamente en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 1 dan los valores siguientes:

Espesor d de la capa de plata	11,7 nm
Luz difundida H	0,50 %
Transmisión T	87,0 %
Resistencia superficial R	3,1 Ω/□
Emisividad E _n medida	7,2 %
Emisividad E* _n calculada	3,3
E _n - E* _n	3,9 %

ES 2 323 155 T3

Gracias a la disposición de la capa anti-difusión de SnO₂, la proporción de luz difundida ha disminuido claramente con relación al ejemplo comparativo anterior, pero es aún 0,5%. Se observa también un acercamiento entre el valor medido y el valor calculado de la emisividad. En 3,9%, la diferencia es aún relativamente grande, y es necesario concluir que la capa de Ag ha sufrido aún una degradación considerable durante la operación de temple.

La inserción de la capa de SnO₂ ha hecho, por lo demás, más maleable globalmente al sistema de capas, lo que se expresa por una mayor sensibilidad a las rayaduras y una mayor tendencia a daños de superficie durante operaciones de lavado.

Ejemplo de realización 1

En la misma instalación de revestimiento que la utilizada para los ejemplos comparativos 1 y 2, se realiza un sistema de capas modificado de acuerdo con la invención que presenta la estructura siguiente:

Vidrio / 18 SnO₂ / 10 TiO₂ / 2,5 NiCrO_x / 6 ZnO:Al / 1,5 Zn / 11,6 Ag / 2 TiAl(TiH₁) / 7 ZnO:Al / 30 Si₃N₄ / 3 ZnSnSbO_x / 2 Zn₂TiO₄

La modificación con relación al ejemplo comparativo 2 estriba en que, en vez de la capa de SnO₂, se inserta una capa anti-difusión de NiCrO_x entre la capa de TiO₂ y la capa de ZnO. La capa de NiCrO_x sub-oxidada se deposita por pulverización de un blanco plano metálico en modo corriente continua y en una atmósfera de Ar/O₂, siendo la proporción de O₂ en el gas de trabajo alrededor de 30% en volumen.

Las probetas se templean de la misma manera que las probetas de los ejemplos comparativos. Las medidas realizadas en las probetas templadas y revestidas dan los valores siguientes:

Espesor d de la capa de plata	11,5 nm
Luz difundida H	0,25 %
Transmisión T	89,1 %
Resistencia superficial R	3,68 Ω/□
Emisividad E _n medida	4,3 % (de 4,0 a 4,6)
Emisividad E* _n calculada	3,9 %
E _n - E* _n	0,4 %

Por tanto, la proporción de la luz difundida ha descendido a la mitad de la del ejemplo comparativo 2. Igualmente, la diferencia entre la emisividad medida y la emisividad calculada se ha hecho claramente más pequeña, lo que permite concluir que la inserción de la capa de NiCrO_x ha hecho a la capa de plata claramente más estable durante la operación de temple.

El comportamiento del sistema de capas en utilización se ha mejorado considerablemente, lo que se expresa por una sensibilidad claramente menor a las rayaduras. Incluso cuando las duraciones de temple se prolongan el 20% no se observa efecto desfavorable. Eso significa que la resistencia del sistema de capas a la temperatura ha sido mejorada aún. El sistema de capas es ópticamente brillante, e incluso bajo iluminación oblicua por medio de una lámpara de halógeno no se observa velo alguno (nube ligera).

Ejemplo de realización 2

En la misma instalación de revestimiento que para los ejemplos anteriores, se realiza un sistema de capas modificado de acuerdo con la invención, de la estructura siguiente:

Vidrio / 18 SnO₂ / 6 TiO₂ / 2,5 ITO / 6 ZnO:Al / 1,5 Zn / 11,6 Ag / 2 TiAl(TiH₁) / 7 ZnO:Al / 30 Si₃N₄ / 3 ZnSnSbO_x / 2 Zn₂TiO₄

La capa delgada anti-difusión de ITO se deposita por pulverización de un blanco plano de cerámica en una atmósfera de argón, sin adición de oxígeno.

ES 2 323 155 T3

Tras el tratamiento térmico y de temple que se realiza en las mismas condiciones que para los ejemplos anteriores, se determina en las probetas los valores siguientes:

5

Espesor d de la capa de plata	11,6 nm
Luz difundida H	0,25 %
Transmisión T	89,1 %
Resistencia superficial R	3,67 Ω/\square
Emisividad E_n medida	4,4% (de 4,2 a 4,6)
Emisividad E_n^* calculada	3,9 %
$E_n - E_n^*$	0,5 %

10

15

20

25

La comparación con el ejemplo comparativo 2 muestra que igualmente una capa anti-difusión de acuerdo con la invención de ITO da resultados mejores que una capa anti-difusión de SnO_2 .

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sistema de capas de baja emisividad y alta resistencia térmica para sustratos transparentes, en particular para
acristalamientos, que presenta un revestimiento antirreflectante inferior que presenta una capa de alta refringencia, una
capa de anclaje constituida fundamentalmente por ZnO a la que se conecta una capa funcional a base de plata, una capa
barrera encima de la capa funcional, un revestimiento antirreflectante superior constituido por una capa o varias capas
parciales y un revestimiento de recubrimiento constituido por una capa o varias capas parciales, estando dispuesta otra
10 capa de óxido metálico que sirve de capa anti-difusión en el revestimiento antirreflectante inferior entre la capa de alta refringencia
y la capa de anclaje, **caracterizado** porque la capa anti-difusión situada entre la capa de alta refringencia
y la capa de anclaje es una capa de óxido mixto de un espesor de al menos 0,5 nm, de NiCrO_x o InSnO_x (ITO).
- 15 2. Sistema de capas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa de alta refringencia es de
 TiO_2 , Nb_2O_5 o TiNbO_x .
3. Sistema de capas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la capa de alta refringencia está
dispuesta directamente sobre la superficie del vidrio.
- 20 4. Sistema de capas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque una capa dieléctrica cuyo índice
de refracción, n, es más pequeño que el índice de refracción de la capa de alta refringencia que sigue está dispuesta
entre la superficie del vidrio y la capa de alta refringencia.
5. Sistema de capas de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado** porque la capa dieléctrica dispues-
ta entre la superficie del vidrio y la capa de alta refringencia está constituida por SnO_2 , ZnO, SiO_2 o Si_3N_4 .
- 25 6. Sistema de capas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la
capa barrera es una capa metálica o débilmente hidrogenada de una aleación de titanio constituida por 50 a 80% en
peso de Ti y 20 a 50% en peso de Al.
- 30 7. Sistema de capas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 4 a 6, **caracterizado** por la
estructura de capas siguiente: vidrio / SnO_2 / TiO_2 / NiCrO_x / ZnO:Al / Zn / Ag / TiAl (TiH_1) / ZnO:Al / Si_3N_4 /
 ZnSnSbO_x / Zn_2TiO_4 .
- 35 8. Sistema de capas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 4 a 6, **caracterizado** por la
estructura de capas siguiente: vidrio / SnO_2 / TiO_2 / ITO / ZnO:Al / Zn / Ag / TiAl (TiH_1) / ZnO:Al / Si_3N_4 / ZnSnSbO_x
/ Zn_2TiO_4 .
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65