

**SUSTRATO PROVISTO DE UN LAMINADO CON PROPIEDADES TÉRMICAS
CON CAPA TERMINAL METÁLICA Y CAPA PRE TERMINAL OXIDADA**

La presente invención tiene por objeto un sustrato revestido sobre una cara de un laminado de capas delgadas con propiedades de reflexión al infrarrojo y/o a la radiación solar, que comprende al menos una capa funcional metálica, en particular a base de plata o de aleación metálica que contiene plata, y al menos dos revestimientos anti reflejo; comprendiendo cada uno al menos una capa dieléctrica, estando dicha capa funcional dispuesta entre los dos revestimientos anti reflejo, comprendiendo además dicho laminado una capa terminal que es la capa de laminado más alejada de dicha cara.

En este tipo de laminado, la capa funcional se encuentra así dispuesta entre dos revestimientos anti reflejo que comprenden cada uno en general varias capas, que son cada una de un material dieléctrico de tipo nitruro, y en particular nitruro de silicio o de aluminio, u óxido. Desde el punto de vista óptico, el objetivo de estos revestimientos que encuadran la o cada capa funcional metálica es de "anti reflejar" esta capa funcional metálica.

Un revestimiento de bloqueo es sin embargo intercalado a veces entre uno o cada revestimiento anti reflejo y la capa metálica funcional, el revestimiento de

bloqueo dispuesto bajo la capa funcional en dirección del sustrato la protege entonces de un eventual tratamiento térmico a alta temperatura, del tipo curvado y/o templado, y el revestimiento de bloqueo dispuesto sobre la capa funcional opuesta al sustrato protege esta capa de una eventual degradación al depositar el revestimiento anti reflejo superior y en un eventual tratamiento térmico a alta temperatura, del tipo curvado y/o templado.

La invención tiene por objeto más particularmente la utilización de una capa terminal del laminado, la más alejada de la cara del sustrato sobre la cual está depositado el laminado y la implementación de un tratamiento de laminado de capas delgadas completo por medio de una fuente que produzca una radiación, y en particular una radiación infrarroja.

Se conoce, en particular de la solicitud internacional de patente N° WO 2010/142926, prever una capa absorbente en capa terminal de un laminado, y aplicar un tratamiento luego del depósito de un laminado para disminuir la emisividad, o mejorar las propiedades ópticas, de laminado de baja emisividad. La utilización de una capa terminal metálica permite acrecentar la absorción y disminuir la potencia necesaria al tratamiento. Como la capa terminal se oxida en el tratamiento y se torna transparente, las características ópticas del laminado posterior al tratamiento son interesantes (una transmisión

luminosa elevada puede en particular ser obtenida).

Sin embargo esta solución no es completamente satisfactoria para ciertas aplicaciones a razón de la heterogeneidad de las fuentes utilizadas para el tratamiento y/o de las imperfecciones del sistema de desplazamiento, cuya velocidad no es nunca absolutamente constante.

Esto se traduce por heterogeneidades ópticas perceptibles a simple vista (variaciones de transmisión /reflexión luminosa y de colores de un punto a otro).

El objetivo de la invención es el de lograr resolver los inconvenientes de la técnica anterior, poniendo a punto un nuevo tipo de laminado de capas con una o varias capas funcionales, laminado que presenta, luego del tratamiento, una baja resistencia por cuadrado (y por ende una baja emisividad), una elevada transmisión luminosa, así como una homogeneidad de aspecto, tanto en transmisión como en reflexión.

Otro objetivo importante es el de realizar el tratamiento con mayor rapidez, disminuyendo así el costo.

La invención tiene así por objeto, en su acepción más amplia, un sustrato conforme a la reivindicación 1. Este sustrato está revestido sobre una cara de un laminado de capas delgadas con propiedades de reflexión al infrarrojo

y/o a la radiación solar, comprendiendo al menos una capa funcional metálica, en particular a base de plata o de aleación metálica que contiene plata, y al menos dos revestimientos anti reflejo, que comprenden cada uno al menos una capa dieléctrica, estando dicha capa funcional dispuesta entre los dos revestimientos anti reflejo, comprendiendo dicho laminado por un lado una capa terminal que es la capa de laminado más alejada de dicha cara, que comprende al menos un metal M_2 , siendo este metal un reductor en una cupla óxido/metál que presenta un potencial de oxido reducción Y_2 , y estando dicha capa terminal en estado metálico, y por otro lado una capa pre terminal, que es la capa del laminado situada justo por debajo y en contacto con dicha capa terminal en dirección a dicha cara, que comprende al menos un metal M_1 , siendo este metal un reductor en una cupla óxido/metál que presenta un potencial de oxido reducción Y_1 , y estando dicha capa pre terminal en estado al menos parcialmente oxidado.

Según la invención, dicho potencial de oxido reducción Y_1 es superior a dicho potencial de oxido reducción Y_2 , siendo medidos ambos por un electrodo normal de hidrógeno.

Como de costumbre, por "capa dieléctrica", en el sentido de la presente invención, se debe interpretar que desde el punto de vista de su naturaleza, el material de la

capa es "no metálico", es decir, no es un metal. En el contexto de la invención, este término designa un material que presenta una proporción n/k sobre toda la amplitud de longitud de onda del visible (de 380nm a 780nm) igual o superior a 5.

Por "capa absorbente" en el sentido de la presente invención, se debe interpretar que la capa es un material que presenta un coeficiente k medio, sobre toda la amplitud de longitud de onda del visible (de 380nm a 780nm) superior a 0,5 y que presenta una resistividad eléctrica en estado macizo (tal como se conoce en la literatura) superior a $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$.

Se recuerda que n designa el índice de refracción real del material a una longitud de onda dada y el coeficiente k representa la parte imaginaria del índice de refracción a una longitud de onda dada; siendo calculada la relación n/k a una longitud de onda dada idéntica para n y para k .

Por "capa metálica" en el sentido de la presente invención, se interpreta que la capa es absorbente como se indicó anteriormente, y que no comprende átomo de oxígeno, ni átomo de azote.

El "potencial de oxido reducción" es la tensión obtenida con el electrodo estándar de hidrógeno; se trata del potencial generalmente indicado en las obras de referencia.

El laminado conforme a la invención comprende así una última capa, denominada "capa terminal" ("overcoat" en inglés), es decir una capa depositada en estado metálico, a partir de un blanco metálico y en una atmósfera que no comprende ni oxígeno ni azote, introducido voluntariamente. Esta capa se encuentra esencialmente oxidada estequiométricamente en el laminado luego del tratamiento por medio de una fuente que produce una radiación, y en particular una radiación infrarroja.

Dicha capa pre terminal, en estado al menos parcialmente oxidado con respecto a su estequiometría estable conocida, actúa como una capa proveedora de oxígeno para la capa inmediatamente superior (sentido opuesto al sustrato).

Dicha capa pre terminal, puede estar en estado oxidado, según su estequiometría estable conocida, y aún puede estar en estado sobre oxidado con respecto a su estequiometría estable conocida.

Dicha capa terminal metálica presenta, preferentemente, un espesor comprendido entre 0,5nm y 5,0 nm, aún entre 1,0nm y 4,0nm. Este espesor relativamente bajo permite obtener una oxidación completa de la capa terminal en el tratamiento, y así una transmisión luminosa relativamente elevada.

Dicha capa terminal es seleccionada para presentar

una absorción elevada a la longitud de onda λ de la fuente que produce una radiación en el tratamiento. Por ejemplo, la parte imaginaria del índice de un metal de la capa terminal $k(\lambda)$ verifica: $k(\lambda) > 3$ (ej: Ti a 980nm), y aún $k(\lambda) > 4$ (ej: Zn a 980nm), y aún $k(\lambda) > 7$ (ej: Sn , In a 980nm).

Dicha capa pre terminal presenta, preferentemente, un espesor comprendido entre 5,0 y 20,0nm, aún entre 10,0nm y 15,0nm. Este espesor relativamente medio permite realizar un reservorio de oxígeno eficaz sin influir demasiado sobre la apariencia óptica del laminado.

En una variante particular, dicha capa terminal metálica es de titanio o de una mezcla de zinc y de estaño $S_n i Z_n j$, con un tenor atómico de estaño de $0,1 \leq i \leq 0,5$ y $i + j = 1$; o aún $0,15 \leq i \leq 0,45$ y $i + j = 1$.

En una variante particular, dicha capa pre terminal es un óxido de estaño (es decir, una capa que no comprende otro elemento más que S_n y O), o un óxido de una mezcla de elementos metálicos que comprende estaño y que comprende además preferentemente zinc.

En esta variante particular, dicha capa pre terminal es, preferentemente, un óxido de una mezcla de zinc y de estaño $S_n x Z_n y$, con un tenor atómico de estaño de $0,3 \leq x < 0,1$ y $x + y = 1$; o aún $0,5 < x < 1,0$ y $x + y = 1$.

Preferentemente, cuando dicha capa terminal metálica y dicha capa pre terminal comportan ambas estaño y zinc, la proporción atómica de estaño sobre zinc es diferente, y

dicha capa pre terminal es más rica en estaño que dicha capa terminal metálica; sin embargo, cuando dicha capa terminal metálica y dicha capa pre terminal comportan ambas estaño y zinc, la proporción atómica de estaño sobre zinc puede ser idéntica para ambas capas.

En una versión particular de la invención, dicha capa pre terminal está situada directamente sobre una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio; esta capa dieléctrica a base de nitruro de silicio no comprende preferentemente oxígeno. Esta capa dieléctrica a base de nitruro de silicio presenta preferentemente un espesor físico comprendido entre 5,0 y 50 nm, incluso entre 8,0 y 20nm, estando preferentemente esta capa de nitruro de silicio Si_3N_4 dopada con aluminio.

Esta capa dieléctrica a base de nitruro de silicio es una capa barrera que impide la penetración de oxígeno proveniente de la atmósfera en dirección al sustrato; como la capa funcional metálica está situada entre esta capa barrera y el sustrato, impide la penetración de oxígeno proveniente de la atmósfera en dirección a la capa funcional metálica.

Por otro lado, se supone que tal capa dieléctrica a base de nitruro de silicio justo por debajo de la capa pre terminal en dirección al sustrato impide al oxígeno de esta capa pre terminal migrar en dirección al sustrato durante el tratamiento, favoreciendo así la migración del oxígeno

de esta capa pre terminal en la dirección opuesta, es decir, en dirección a la capa terminal.

Una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio es difícil de aplicar, ya que el silicio es difícil de pulverizar dada su baja conductividad. La presencia de la capa pre terminal permite además depositar una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio de un espesor menor al habitual.

En otra versión particular de la invención, la capa funcional está depositada directamente sobre un revestimiento de sub bloqueo dispuesto entre la capa funcional y el revestimiento dieléctrico subyacente a la capa funcional, y/o la capa funcional está depositada directamente bajo un revestimiento de sobre bloqueo dispuesto entre la capa funcional y el revestimiento dieléctrico superior a la capa funcional y el revestimiento de sub bloqueo, y/o el revestimiento de sobre bloqueo comprende una capa fina a base de níquel o de titanio que presenta un espesor físico tal que $0,2\text{nm} \leq e' \leq 2,5\text{nm}$.

La invención concierne además un procedimiento de obtención de un sustrato revestido sobre una cara de un laminado de capas delgadas con propiedades de reflexión al infrarrojo y/o a la radiación solar que comprende al menos una capa funcional metálica, en particular a base de plata o de aleación metálica que contiene plata, y dos

revestimientos anti reflejo, que comprende las siguientes etapas, en el siguiente orden:

- depósito sobre una cara de dicho sustrato de un laminado de capas delgadas con propiedades de reflexión al infrarrojo y/o a la radiación solar que comprende al menos una capa funcional metálica, en particular a base de plata o de aleación metálica que contiene plata, y al menos dos revestimientos anti reflejo, conforme a la invención, luego
- el tratamiento de dicho laminado de capas delgadas por medio de una fuente que genera una radiación y en particular una radiación infrarroja, estando dicha capa terminal al menos parcialmente oxidada luego de dicho tratamiento.

Gracias a la capa pre terminal, es posible que dicho tratamiento sea operado en una atmósfera que no contiene oxígeno.

Es posible además prever un vidriado múltiple que comprende al menos dos sustratos que son mantenidos juntos por una estructura de chasis, realizando dicho vidriado una separación entre un espacio externo y un espacio interno, en el cual al menos una lámina de gas intercalado está dispuesta entre los dos sustratos, siendo uno de ellos conforme a la invención.

Preferentemente un solo sustrato de vidriado múltiple comprende al menos dos sustratos, o vidriado múltiple que comprende al menos tres sustratos está revestido sobre una cara interior en contacto con la lámina de gas intercalado de un laminado de capas delgadas con propiedades de reflexión al infrarrojo y/o a la radiación solar.

El vidriado incorpora entonces al menos el sustrato portador del laminado conforme a la invención, eventualmente asociado a al menos otro sustrato.

Es posible asimismo que en un vidriado múltiple que comprende tres sustratos, dos de ellos estén revestidos cada uno sobre una cara interna en contacto con la lámina de gas intercalado de un laminado de capas delgadas con propiedades de reflexión al infrarrojo y/o a la radiación solar conforme a la invención.

Cada sustrato puede ser claro o coloreado. Uno de los sustratos al menos puede ser en particular de vidrio coloreado en la masa. La elección del tipo de coloración va a depender del nivel de transmisión luminosa y/o del aspecto colorimétrico buscados para el vidriado una vez acabada su fabricación.

El vidriado puede presentar una estructura laminada, asociando en particular al menos dos sustratos rígidos del tipo vidrio por al menos una lámina de polímero termoplástico, a fin de presentar una estructura de tipo: vidrio / laminado de capas delgadas / lámina(s)/ vidrio / lámina

de gas intercalado / lámina de vidrio. El polímero puede en particular ser a base de polivinil butiral PVB, etileno vinil acetato EVA, polietileno tereftalato PET, policloruro de vinilo PVC.

Convenientemente, la presente invención permite asimismo realizar un laminado de capas delgadas de una o varias capas funcionales que presentan una baja emisividad (en particular $\leq 1\%$) y un alto factor solar que presenta un aspecto óptico homogéneo en transmisión y en reflexión, posterior al tratamiento del laminado por medio de una fuente que produce una radiación, y en particular una radiación infrarroja.

Para los campos de espesor indicados en el presente documento, los límites superior e inferior de estos campos están incluidos en los mismos.

Los detalles y características convenientes de la invención surgen de los siguientes ejemplos no limitativos, ilustrados con ayuda de las figuras adjuntas, que presentan:

- en figura 1, un laminado mono capa funcional conforme a la invención, estando la capa funcional depositada directamente sobre un revestimiento de sub bloqueo, y directamente por debajo de un revestimiento de

sobre bloqueo, estando el laminado ilustrado durante el tratamiento por medio de una fuente que produce una radiación;

- en figura 2, una solución de doble vidriado que incorpora un laminado mono capa funcional; y

- en figura 3, la absorción luminosa A_L , en porcentaje, de las tres series de ejemplos, 1', 4' y 5', en función de la velocidad v del tratamiento, en metros por minuto.

En las figuras 1 y 2, las proporciones entre los espesores de las diferentes capas o de los diferentes elementos no están rigurosamente respetadas, a fin de facilitar su lectura.

La figura 1 ilustra una estructura de un laminado 14 mono capa funcional conforme a la invención depositada sobre una cara 29 de un sustrato 30 de vidrio, transparente, en la cual la capa funcional 140 única, en particular a base de plata o de una aleación metálica que contiene plata, está depositada entre dos revestimientos anti reflejo, el revestimiento anti reflejo subyacente 120 situado por debajo de la capa funcional 140 en dirección del sustrato 30, y el revestimiento anti reflejo superior 160 dispuesto por encima de la capa funcional 140, en el lado opuesto del sustrato 30.

Estos dos revestimientos anti reflejo 120, 160,

comprenden cada uno al menos una capa dieléctrica 122, 128, 162, 164, 166.

Eventualmente, por una parte la capa funcional 140 puede ser directamente depositada sobre un revestimiento de sub bloqueo 130 dispuesto entre el revestimiento anti reflejo subyacente 120 y la capa funcional 140, por otra parte la capa funcional 140 puede ser directamente depositada bajo un revestimiento de sobre bloqueo 150 dispuesto la capa funcional 140 y el revestimiento anti reflejo superior 160.

Las capas de sub y/o sobre bloqueo, aunque depositadas en forma metálica y presentadas como capas metálicas, son a veces en la práctica capas oxidadas ya que una de sus funciones (en particular por la capa de sobre bloqueo) es la de oxidarse en el transcurso del depósito del laminado a fin de proteger la capa funcional.

El revestimiento anti reflejo 160 situado por encima de la capa funcional metálica (o que estaría situado por encima de la capa funcional metálica más alejada al sustrato si hubiera varias capas funcionales metálicas) termina por una capa terminal 168, que es la capa del laminado que está más alejada de la cara 29.

Una capa pre terminal 167 está además prevista justo por debajo de esta capa terminal 168, en dirección a la cara 29, estando esta capa pre terminal 167 en contacto con la capa terminal situada encima.

Cuando un laminado es utilizado en un vidriado múltiple 100 de estructura doble vidriado, como se ilustra en la figura 2, este vidriado comprende dos sustratos 10, 30 que son mantenidos juntos por una estructura de chasis 90 y que están separados uno de otro por una lámina de gas intercalada 15.

El vidriado realiza así una separación entre un espacio exterior ES y un espacio interior IS.

El laminado puede estar posicionado en fase 3 (sobre la lámina más al interior del edificio considerando el sentido incidente de la luz solar que entra al edificio y sobre su cara orientada hacia la lámina gas).

La figura 2 ilustra este posicionamiento (el sentido incidente de la luz solar que entra al edificio está ilustrado por la doble flecha) en cara 3 de un laminado de capas delgadas 14 posicionado sobre una cara interior 29 del sustrato 30 en contacto con la lámina de gas intercalada 15, estando la otra cara 31 del sustrato 30 en contacto con el espacio interior IS.

Sin embargo, puede encararse también que en esta estructura de doble vidriado, uno de los sustratos presente una estructura laminada.

Seis ejemplos han sido realizados sobre la base de la estructura de laminado ilustrada en figura 1, y han sido numerados de 1 a 6.

Para estos ejemplos 1 a 6, el revestimiento anti reflejo 120, comprende dos capas dieléctricas 122, 128, la capa dieléctrica 122, en contacto con la cara 29 es una capa de alto índice de refracción y está en contacto con una capa dieléctrica de mojado 128 dispuesta justo por debajo de la capa funcional metálica 140.

En los ejemplos 1 a 6, no hay revestimiento de sub bloqueo 130.

La capa dieléctrica 122 de alto índice de refracción es a base de óxido de titanio, presenta un índice de refracción comprendido entre 2,3 y 2,7, y que es aquí precisamente de 2,46.

Para estos ejemplos 1 a 6, la capa dieléctrica 128 se denomina "capa de mojado", ya que permite mejorar la cristalización de la capa funcional metálica 140 que es aquí de plata, lo cual mejora su conductividad. Esta capa dieléctrica 128 es de óxido de zinc ZnO (depositado a partir de un blanco de cerámica constituido de 50% atómico de zinc y de 50% atómico de oxígeno).

El revestimiento anti reflejo superior 160 comprende una capa dieléctrica 162 de óxido de zinc (depositado a partir de un blanco de cerámica constituido de 50% atómico de zinc aditivado y de 50% atómico de oxígeno), luego una capa dieléctrica 164 de alto índice, del mismo material que la capa dieléctrica 122.

La capa dieléctrica siguiente, 166, es de nitruro de $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Al}$ y está depositada a partir de un blanco metálico de Si aditivado al 8% en masa de aluminio.

Para todos los ejemplos que siguen, las condiciones de depósito de las capas son:

capa	Blanco empleado	Presión del depósito	gas
$\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Al}$	Si:Al à 92:8 % wt	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar / (Ar + N_2) à 45 %
TiO_2	TiO_2	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar / (Ar + O_2) à 90 %
Ti	Ti	$7 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar à 100 %
ZnO	Zn:O à 50:50 % atomique	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar / (Ar + O_2) à 90 %
SnO_2	Sn	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar / (Ar + O_2) à 90 %
Sn_iZn_j	Sn:Zn à 19:81 % atomique	$7 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar à 100 %
$\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$	Sn:Zn à 45:55 % atomique	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar / (Ar + O_2) à 90 %
Ag	Ag	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar à 100 %

Las capas depositadas pueden así ser clasificadas en cuatro categorías:

- i- capas de material anti reflejo/dieléctrico, que presentan una relación n/k sobre toda la amplitud de longitud de onda del visible superior a 5:
 Si_3N_4 , TiO_2 , ZnO, SnO_2 , $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$
- ii- capa metálica de material absorbente, que presenta un coeficiente k medio, sobre toda la amplitud de longitud de onda del visible superior a 0,5 y una resistividad eléctrica al estado macizo que es superior a $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$: Sn_iZn_j , Ti

- iii- capas funcionales metálicas en material de propiedades de reflexión al infrarrojo y/o a la radiación solar : Ag
- iv- capas de sub bloqueo y de sobre bloqueo destinadas a proteger la capa funcional contra una modificación de su naturaleza durante el depósito del laminado; su influencia sobre las propiedades ópticas y energéticas es en general ignorada.

Se ha constatado que la plata presenta una relación $0 < n/k < 5$ sobre toda la amplitud de longitud de onda del visible, pero su resistividad eléctrica en estado macizo es inferior a $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$.

En todos los ejemplos a continuación el laminado de capas delgadas está depositado sobre un sustrato de vidrio sodo cálcico claro de un espesor de 4mm de la marca Planiclear, distribuido por la sociedad SAINT-GOBAIN.

Para estos sustratos,

- R indica la resistencia por cuadrado del laminado, en ohms por cuadrado;
- Al indica la absorción luminosa en lo visible en %, medida según el iluminador D65;
- IT indica las heterogeneidades ópticas en transmisión; se trata de una nota de 1, 2, 3 o 4, atribuida por un operador: la nota 1 cuando no se percibe ninguna heterogeneidad a simple vista, la nota

2 cuando las heterogeneidades localizadas, limitadas a determinadas zonas de la muestra, son perceptibles a simple vista bajo iluminación difusa intensa (> 800 lux), la nota 3 cuando las heterogeneidades localizadas, limitadas a determinadas zonas de la muestra, son perceptibles a simple vista bajo iluminación estándar (> 500 lux), y la nota 4 cuando las heterogeneidades extendidas a toda la superficie de la muestra, son perceptibles a simple vista bajo iluminación estándar (> 500 lux).

- IR indica las heterogeneidades ópticas en reflexión; se trata de una nota de 1, 2, 3 o 4, atribuida por un operador: la nota 1 cuando ninguna heterogeneidad es perceptible al ojo, la nota 2 cuando heterogeneidades localizadas, limitadas a ciertas zonas de la muestra, son perceptibles al ojo bajo iluminación difusa intensa (< 800 lux), la nota 3 cuando heterogeneidades localizadas y limitadas a ciertas zonas de la muestra son perceptibles al ojo bajo iluminación estándar (< 500 lux), y la nota 4 cuando heterogeneidades extendidas a toda la superficie de la muestra son perceptibles al ojo bajo iluminación estándar (< 500 lux).

Todos estos ejemplos permiten alcanzar una baja emisividad, del orden de 1% y un alto factor g , del orden de 60%.

El cuadro 1 a continuación ilustra los espesores geométricos o físicos (y no los espesores ópticos) en nanómetros, en referencia a la figura 1, de cada una de las capas de los ejemplos 1 a 6.

Capa	Material	Ej. 1, 3	Ej 2, 4-6
168		variable	variable
167		variable	variable
166	Si ₃ N ₄ :Al	25	15
164	TiO ₂	12	12
162	ZnO	1	4
150	Ti	0,4	0,4
140	Ag	13,5	13,5
128	ZnO	4	4
122	TiO ₂	24	24

Cuadro 1

El cuadro 2 a continuación presenta los materiales testeados para las capas terminales 168 y eventualmente las capas pre terminal 167 de los ejemplos 1 a 6, así como sus espesores respectivos (en nm):

Capa	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
168	Sn_iZn_j	Sn_iZn_j	Ti	Sn_iZn_j	Sn_iZn_j	Ti
Espesor	4,5	4,5	3	4,5	4,5	3
167	-	TiO_2	-	$\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$	SnO_2	$\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$
Espesor		15		15	15	15

Cuadro 2

Cabe recordar los potenciales de oxido reducción medidos por un electrodo normal de hidrógeno:

- para la cupla Ti/TiO₂: -1,63 V
- para la cupla Zn/ZnO: -1,76 V
- para la cupla Sn/SnO₂: -0,13 V

La capa terminal 168 de los ejemplos 2 y 3 es una capa metálica constituida de zinc y de estaño, de Sn_xZn_y con una proporción de $0,1 \leq x/y \leq 2,4$, y que presenta un espesor físico comprendido entre 0,5nm y 5,0nm excluyendo estos valores, incluso entre 0,6nm y 2,7nm excluyendo estos valores.

Para los ejemplos 4 a 6, por un lado la capa terminal 168 en estado metálico previo al tratamiento contiene al menos un metal M2 (Zn, Ti) que es un reductor en una cupla óxido/metal que presenta un potencial de oxido reducción Y2, y por otro lado la capa pre terminal 167 contiene al menos un metal M1 (Sn) que es un oxidante en una cupla

óxido/metál que presenta un potencial de oxido reducci3n Y1 y el potencial de oxido reducci3n Y1 es así superior al potencial de oxido reducci3n Y2.

La capa pre terminal 167 de los ejemplos 4 y 6 es un óxido de una mezcla de zinc y de estaño Sn_xZn_y con un tenor atómico de estaño de $0,3 \leq x \leq 1,0$ y $x + y = 1$; y precisamente $x = 0,45$, $y = 0,55$.

La capa pre terminal 167 del ejemplo 5 es un óxido de estaño depositado bajo su forma estequiométrica estable SnO_2 .

La capa pre terminal 167 del ejemplo 2 es un óxido de titanio depositado bajo su forma estequiométrica estable TiO_2 .

La capa terminal 168 de los ejemplos 1, 2, 4 y 5 es una capa metálica constituida de zinc y de estaño, en Sn_jZn_i con un tenor atómico de estaño de $0,1 \leq i \leq 0,5$ y $i + j = 1$; y precisamente $i = 0,19$ y $j = 0,81$.

La capa terminal 168 de los ejemplos 3 y 6 es una capa metálica constituida de titanio.

El cuadro 3 a continuaci3n resume las principales características ópticas y energéticas de estos ejemplos 1 a 6, respectivamente antes del tratamiento (BT) y luego del tratamiento (AT):

		A_l	R	I_T	I_R
Ex. 1	BT	41,6	2,62		
	AT	16,5	2,06	3	2
Ex. 2	BT	41,0	2,61		
	AT	16,0	2,05	3	3
Ex. 3	BT	28,3	2,68		
	AT	18,3	2,17	2	2
Ex. 4	BT	40,5	2,66		
	AT	6,4	2,06	1	1
Ex. 5	BT	34,0	2,65		
	AT	6,8	2,16	1	1
Ex. 6	BT	31,5	2,24		
	AT	12,3	2,14	1	1

Cuadro 3

Para los ejemplos 1 a 6, la presencia de la capa terminal 168 metálica previa al tratamiento, engendra una absorción A_l a 980 nm relativamente elevada (del orden de 30 a 40%), en razón del estado metálico de estas capas terminales antes del tratamiento.

El tratamiento consiste aquí en un desfile del sustrato 30 a una velocidad de 10 m/min bajo una línea láser 20 de 60um de ancho y de potencia 25 W/mm con la

línea láser orientada perpendicularmente a la cara 29 y en dirección de la capa terminal 168, es decir, disponiendo la línea láser (ilustrada por la flecha negra recta) por encima del laminado y orientando el láser en dirección al laminado como es visible en figura 1.

La disminución de la resistencia por cuadrado al tratamiento de los ejemplos 1 a 3 es del orden de 20%, lo cual es un buen resultado.

La disminución de la resistencia por cuadrado al tratamiento del ejemplo 4 es excelente: 22,5%; La disminución de resistencia por cuadrado al tratamiento de los ejemplos 5 y 6 es un poco menos buena (respectivamente de 18,4 y de 15,7%), siendo aún satisfactoria; la emisividad obtenida luego del tratamiento es baja, como se buscó.

Luego del tratamiento y oxidación de la capa terminal 168, los ejemplos 1 a 3 presentan una absorción luminosa Al demasiado elevada (superior a 15%), y no son óptimamente suficientemente homogéneos, tanto en transmisión como en reflexión, con resultados de IT e IR iguales o superiores a 2.

Luego del tratamiento y oxidación de la capa terminal 168, los ejemplos 4 y 6 presentan una absorción luminosa Al excelente (del orden de 6,5%), y son óptimamente muy homogéneos, tanto en transmisión como en reflexión, con

resultados de I_T e I_R iguales a 1.

Luego del tratamiento y oxidación de la capa terminal 168, el ejemplo 6 presenta una absorción luminosa A_l un poco elevada pero es óptimamente muy homogéneo, tanto en transmisión como en reflexión, con valores de I_T e I_R iguales a 1.

De modo sorprendente, al optar por la capa pre terminal conforme a la invención, a pesar de la presencia de oxígeno en esta capa, la capa pre terminal favorece la estabilidad óptica tanto en transmisión como en reflexión.

Sobre la base de los ejemplos 1, 4 y 5, se ha realizado una serie de ensayos utilizando los mismos laminados (mismos materiales de capa, mismos espesores) que para los ejemplos 1, 4 y 5 pero tratándolos a diferentes velocidades de tratamiento v ; estas series son notadas respectivamente ejemplos 1', ejemplos 4' y ejemplos 5' en figura 3.

Esta figura 3 muestra que la absorción A_l luego de tratamiento es más baja para los ejemplos 4' y 5' con una capa pre terminal conforme a la invención bajo la capa terminal, que para los ejemplos 1' sin capa pre terminal conforme a la invención bajo la capa terminal, sea cual sea la velocidad del tratamiento.

Además, la figura 3 muestra que es posible aumentar la velocidad del tratamiento de 20% a 50% para los ejemplos 4'

y 5', hasta valores de aproximadamente 15m/minuto, sin que esto afecte realmente la baja absorción luego de tratamiento.

La presente invención puede también ser utilizada para un laminado de capas delgadas de varias capas funcionales. La capa terminal conforme a la invención es la capa del laminado que está más alejada de la cara del sustrato sobre la cual está depositado el laminado, y la capa pre terminal es la capa situada justo por debajo de la capa terminal en dirección a la cara del sustrato sobre la cual es depositado el laminado de capas delgadas y en contacto con la capa terminal.

La presente invención está descrita en lo que precede a título de ejemplo. Se espera que el especialista en el oficio sea capaz de realizar diferentes variantes de la invención sin por ello salir del marco de la patente tal como definida por las reivindicaciones.