

Señor

DIRECTOR DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

REF: Expediente No. **NC2020/0002401**, solicitud de patente de invención a favor de **Vitro Flat Glass LLC**, Título: **CAPA PROTECTORA SOBRE RECUBIERTO FUNCIONAL**

RESPUESTA A EXAMEN DE FONDO

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO, portador de la tarjeta profesional No. 57.492 del C.S.J., obrando como apoderado de la sociedad solicitante me permito dar respuesta al Oficio No. 19582 relacionado con la patentabilidad de la presente invención y notificado el 1 de diciembre de 2022.

En respuesta a las observaciones realizadas como resultado del examen de fondo, es pertinente mencionar que las reivindicaciones cumplen a cabalidad con los requerimientos de patentabilidad establecidos en la Decisión 486 de 2000, razón por la que respetuosamente disiento de los comentarios del Examinador a este respecto. A continuación, sin embargo, se presentan argumentos y se mencionan las modificaciones realizadas para atender a cada uno de los requerimientos del Examinador:

1. Capítulo Reivindicatorio

Me permito dirigir la atención del Señor Examinador en el hecho que el Capítulo Reivindicatorio adjunto al presente memorial ha sido modificado de la siguiente manera:

- Las reivindicaciones 9-17 han sido eliminadas del Capítulo Reivindicatorio Modificado adjunto al presente memorial de respuesta. Por lo tanto, la dependencia y enumeración de las reivindicaciones ha sido modificada de conformidad con este cambio.
- El término “*recubrimiento funcional*” ha sido modificado a lo largo del Cap. Reivindicatorio por “*capa funcional*”.
- El término “*circonia*” ha sido corregido por “*zirconia*” a lo largo del Cap. Reivindicatorio.
- La reivindicación 1 ha sido modificada para eliminar la referencia a “*titania*”, “*óxido de zinc*, *óxido de estaño*”.
- Se han adicionado las nuevas reivindicaciones 2 y 10, dirigidas a “*2. El artículo recubierto de la reivindicación 1 que además comprende una tercera película protectora posicionada entre la primera película protectora y la segunda película protectora*” y “*10. El artículo recubierto de la reivindicación 2 o de cualquiera de*

las reivindicaciones 3 a 9 en la medida en que dependan de la reivindicación 2, en el que la tercera película protectora comprenda titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, zirconia, sílice o mezclas de los mismos”. Esta modificación encuentra sustento a lo largo del Capítulo Descriptivo de la solicitud, al igual que en las reivindicaciones originalmente presentadas.

- La reivindicación 18 (nueva reivindicación 11 de acuerdo con las modificaciones hechas al capítulo reivindicatorio) ha sido modificada para eliminar la referencia a “titania”, “óxido de zinc”, “óxido de estaño”. Además, el error tipográfico “functional” ha sido modificado por “funcional”.

Así las cosas, es importante mencionar que las modificaciones realizadas a las reivindicaciones cumplen en su totalidad con los requisitos establecidos en el Artículo 34 de la Decisión 486, teniendo en cuenta que estas **no involucran una ampliación a la protección correspondiente a la divulgación tal y como se presentó originalmente**. Por el contrario, el Capítulo Reivindicatorio Modificado y adjunto al presente memorial cumple con los lineamientos establecidos por la Decisión Andina 486.

2. Claridad del Capítulo Reivindicatorio

i) El Examinador establece que los términos: “al menos”, “una porción” (Reivindicación 1, 9, 18, 19), son imprecisos, por lo cual, no permiten distinguir la invención del estado de la técnica. Se sugiere sustituirlos por términos precisos o rangos concretos.

En respuesta a lo anterior, en primer lugar, me permito manifestar que la reivindicación 9 ha sido eliminada del Capítulo Reivindicatorio adjunto a este memorial de respuesta. Ahora bien, en cuanto a los términos objetados, me permito manifestar que los mismos son totalmente comprensibles para una persona versada en la materia debido a que los mismos son utilizados para poner en contexto a dicha persona experta, además de permitir la comparación de los diferentes parámetros de las reivindicaciones.

Así entonces, considero importante hacer hincapié en que este tipo de términos no pueden ser tomados fuera de contexto y ser considerados como “aislados”, sino que deben ser interpretados en el contexto de la reivindicación en la que se encuentran, y por lo tanto, deben ser entendidos por la persona experta en la técnica a la que se dirigen. En este sentido, de manera atenta solicito que la objeción al respecto sea retirada.

ii) El Examinador menciona que el capítulo reivindicatorio emplea indistintamente los términos “recubrimiento funcional” (Reivindicación 18, 20) y “capa funcional” (Reivindicación 1, 7, 8, 9, 15, 16). Se sugiere emplear un único término para referirse a dicha capa.

Tal y como se mencionó previamente, el capítulo reivindicatorio ahora menciona una “capa funcional” con el propósito de homogenizar sus enseñanzas. Por lo tanto, el término “recubrimiento funcional” ha sido eliminado del Capítulo Reivindicatorio. En este sentido, considero superadas las objeciones al respecto.

iii) El Examinador sugiere reemplazar el término “*circonia*” por “*zirconia*” en las reivindicaciones 17 y 18, así como corregir el error tipográfico “functional” en la reivindicación 18.

En respuesta a lo anterior, atentamente me permito manifestar que el término “*circonia*” ha sido corregido por “*zirconia*”, al igual que el error tipográfico “*functional*” ha sido corregido por “*funcional*” en las reivindicaciones mencionadas. Por lo tanto, considero superadas las objeciones al respecto.

iv) El Examinador establece que las reivindicaciones presentan como características técnicas esenciales, términos generales, así: “*capa funcional*”, “*sustrato*” (reivindicación 1, 9) “*recubrimiento funcional*” (Reivindicación 18, 20), que aunque corresponden a términos conocidos, abarcan una extensa gama de posibilidades sugiriendo de forma imprecisa que la protección se extiende a otras posibles variaciones, se propone realizar las modificaciones respectivas utilizando términos que describan de forma menos general la materia a proteger, definir claramente los rangos o restringir los componentes a aquellos que tienen un efecto técnico demostrado.

Con respecto a lo anterior, atentamente, me permito manifestar que el Cap. Reivindicatorio ha sido modificado precisamente para restringir y definir aún más las características del artículo recubierto y del método para proteger una capa funcional, y por lo tanto, la materia ahora definida, define aún más los elementos y características esenciales de la invención.

Por lo tanto, amablemente solicito a ese Despacho, retirar las objeciones al respecto ya que, el Capítulo Reivindicatorio adjunto a este memorial de respuesta cumple a cabalidad los lineamientos del Artículo 30 de la Decisión 486.

v) El Examinador asegura que el capítulo reivindicatorio carece de números de referencia. Se sugiere incluir entre paréntesis () los números de referencia de cada uno de los elementos que hacen parte de la invención de acuerdo con la numeración empleada en los dibujos, con el fin, de hacer más fácil la comprensión de la materia reivindicada.

En conexión con lo anterior, de manera atenta me permito manifestar que la sugerencia de incluir entre paréntesis los números de referencia de los elementos resulta en una limitación drástica del alcance que los inventores pretenden reclamar. Adicionalmente, los elementos mencionados en el Capítulo Reivindicatorio son comprensibles y totalmente claros para una persona normalmente versada en la materia. Por lo tanto, no es pertinente sugerir que la inclusión de dichos números de referencia resultaría en una ‘*fácil comprensión de la materia reivindicada*’, cuando ya lo es, para cualquier experto en el campo técnico de la presente invención. Así entonces, de manera atenta solicito que la objeción al respecto sea retirada.

vi) En vista de todo lo anterior, me permito resaltar que el capítulo reivindicatorio modificado es totalmente claro y conciso al reclamar un artículo recubierto y un método para proteger una capa funcional, lo cual es objeto de la invención. Asimismo, dicho Capítulo modificado supera completamente las objeciones de claridad presentadas por el Señor Examinador y, por lo tanto, cumple a cabalidad con lo estipulado por el Artículo 30 de la Decisión Andina 486 de 2000.

3. Descripción de la solicitud

i) El Examinador asegura que la descripción menciona la unidad de medida “°F” encontrada en las páginas 46, 52, 65, 68, 92, 94, 95, la cual no corresponde a una unidad establecida por el Sistema Internacional de Unidades, por lo tanto, se solicita hacer las conversiones respectivas y expresar la temperatura en “°C”.

Adicionalmente, establece que existen inconsistencias entre los números de referencia, de las Figuras 1a, 1b, 1c y 1d (Pág. 103, 104) y la descripción en las páginas 19 a 23. Se sugiere realizar las correcciones pertinentes, teniendo en cuenta la descripción: *“La capa inferior 12 puede incluir dos películas: una primera película de capa inferior 20 y una segunda película de capa inferior 22. La primera película 20 de capa inferior se coloca sobre el sustrato 10, y está más cerca del sustrato 10 que la 5 segunda película 22 de capa inferior. La primera película de capa inferior 20 puede ser un material que tenga un índice de refracción más alto que la segunda película de capa inferior 22 y/o el sustrato 10.”* (Pág. 19, Línea 3-8).

En respuesta a lo anterior, atentamente, me permito manifestar que la unidad de medida “°F” ha sido corregida para especificar °C a lo largo de toda la descripción. Asimismo, me permito manifestar que, junto a la descripción corregida, adjunto de igual forma al presente memorial de respuesta las Figuras 1a, 1b, 1c, 1d, en donde se han corregido el número de referencia de la primera película de capa inferior (20) y la segunda película de capa inferior (22), tal y como lo describe el Cap. Descriptivo de la solicitud. Por lo tanto, considero superaras las objeciones al respecto.

4. Nivel Inventivo

i) Con referencia al nivel incentivo de la solicitud, el Examinador asegura que la reivindicación 1 corresponde al estado de la técnica más cercano a la invención definida en D1, ya que dicho documento divulga un artículo revestido, que comprende: un sustrato; y un revestimiento depositado sobre una parte del sustrato, comprendiendo el revestimiento: un revestimiento funcional que comprende una primera capa de óxido de metal, una segunda capa de óxido de metal y una capa de metal reflectante de infrarrojos situada entre la primera y la segunda capa de óxido de metal; y una capa superior que comprende una primera capa superior y una segunda capa superior (Reivindicación 25). La utilización de una capa superior que tiene materiales de índice de refracción alto y bajo mejora el rendimiento del control solar en comparación con un revestimiento funcional similar sin la capa superior. Además, la capa proporciona una durabilidad mecánica y química mejorada en comparación con los revestimientos de Titania convencionales más delgados de la técnica conocida (Párr. 0043).

Asimismo, el Examinador establece que la diferencia entre la invención definida en la reivindicación 1 y el producto divulgado en D1, consiste en incluir en la película externa titania y alúmina. Además, señala que no hay evidencia de que el incluir específicamente una película externa que comprende titania y alúmina proporcione un producto con algún efecto técnico diferente al que ya proporcionaba el objeto de D1.

No obstante, el Examinador asegura que D2 ya divulga dicha diferencia entre la invención y D1 porque menciona un artículo revestido (40) que tiene un revestimiento funcional (42) sobre un sustrato (14) (Párr. 0066). El artículo revestido (40) también comprende una capa o

película protectora (16) que comprende titanio alúmina Ti-Al y se puede depositar como la última película del revestimiento funcional para proporcionar una protección contra ataques mecánicos y químicos (Párr. 0069 -0070). Los revestimientos de óxido y nitruro de titanio y aluminio mostraron una durabilidad química muy mejorada en comparación con un revestimiento de dióxido de titanio, como lo indica la exposición a las pruebas de humedad de condensación (Párr. 0077).

En consecuencia, la persona normalmente versada en la materia estaría motivada a incluir en la película externa titania y alúmina de D2 en el producto de D1, para así llegar al objeto de la reivindicación 1. Por lo cual se considera obvia.

Adicionalmente, D1 menciona que las capas dieléctricas del recubrimiento funcional pueden ser transparentes a la luz visible. Los ejemplos de óxidos metálicos adecuados incluyen, óxidos de titanio, zirconio, niobio, zinc, bismuto, plomo, indio, estaño y mezclas de los mismos. Estos óxidos metálicos pueden tener pequeñas cantidades de otros materiales (por ejemplo, dopantes), como manganeso en óxido de bismuto, óxido de indio y estaño, etc. Además, se pueden usar óxidos de metales dopados (Párr. 0028). El revestimiento funcional comprende una capa de metal que incluye uno de oro, cobre, plata o mezclas, aleaciones o combinaciones (Reivindicación 2). El revestimiento híbrido (14) incluye un revestimiento protector o capa superior (18) para ayudar a proporcionar protección contra ataques mecánicos y químicos. Para el artículo (10), la capa superior (18) incluye una primera capa superior (40), una segunda capa superior (42) y una tercera capa superior (44). Por lo tanto, a diferencia de los revestimientos protectores convencionales que son típicamente una película delgada de un solo componente, el revestimiento superior (18) es una estructura multicapa (Párr. 0031). Y D2 menciona que el recubrimiento comprende del 20 al 70% en peso de aluminio y del 30 al 80% en peso de titanio (Reivindicación 11); el recubrimiento funcional incluye un metal reflectante de infrarrojos que se selecciona del grupo que consta de plata, oro, cobre, acero y combinaciones de los mismos (Reivindicación 23).

Además, en vista que las reivindicaciones 2 a 17 no mencionan características adicionales que aporte nivel inventivo a la reivindicación 1, también carecen de nivel inventivo.

ii) En adición a lo anterior, el Examinador objeta la reivindicación 18 de método en vista de los documentos D1 y D2, mencionando que la diferencia entre la invención definida en la reivindicación 18 y el método divulgado en D1, consiste en incluir en la aplicación de la película externa titania y alúmina.

No obstante, el Examinador menciona que D2 se refiere a un método para depositar recubrimientos que comprenden titanio y aluminio (Reivindicación 7), en uno de los ejemplos el recubrimiento es un recubrimiento funcional con la secuencia de capas de: vidrio/estannato de zinc/plata/titanio/estannato de zinc/ y la película protectora externa comprende Ti-Al (Titania. Alumina) (Ejemplo 7). Por lo que, la persona normalmente versada en la materia estaría motivada a incluir en la aplicación de la película externa titania y alúmina de D2 en el método de D1, para así llegar al objeto de la reivindicación 18. Por lo cual se considera obvia.

Además, en vista que las reivindicaciones dependientes 19 a 20 no mencionan alguna característica que, junto con las características de la reivindicación independiente, aporte nivel inventivo al proceso de la reivindicación 18, por lo cual se considera que carecen de nivel inventivo.

iii) En vista de todo lo previamente expuesto, me permito manifestar que difiero de los señalamientos del Examinador en el presente caso, ya que tanto el artículo recubierto como el método para proteger una capa funcional de esta invención difieren totalmente de las enseñanzas de D1 y D2.

Particularmente, D1 se refiere a un revestimiento que incluye un revestimiento/recubrimiento funcional, como un revestimiento de control solar que tiene al menos una capa de metal. Concretamente, se forma una capa superior sobre al menos una parte del revestimiento funcional. El acabado incluye una primera capa de acabado que tiene un espesor en el rango de 0,5 QWOT a 1,5 QWOT con respecto a una longitud de onda de referencia de 550 nm y un primer índice de refracción, y una segunda capa de acabado que tiene un espesor en el rango de 0,5 QWOT a 1,5 QWOT con respecto a una longitud de onda de referencia de 550 nm y un segundo índice de refracción diferente del primer índice de refracción. Así las cosas, como se reconoce en la Acción Oficial, **D1 no revela ni sugiere el uso de la bicapa reivindicada formada a partir de una primera película protectora que comprende alúmina, zirconia, sílice o mezclas de los mismos, y sobre ella una segunda película protectora que comprende titania y alúmina, tal y como se establecen en las reivindicaciones 1 y 18 (nueva reivindicación 11).**

Ahora bien, en cuanto a D2, me permito señalar que éste se refiere a objetivos de cátodos de titanio y aluminio para recubrimientos por pulverización catódica de materiales que contienen titanio y aluminio (incluidos los óxidos), que se pueden utilizar como una capa exterior de una pila de capas de revestimiento, como pilas de revestimiento de baja emisividad. Particularmente, el ejemplo 7 de D1 se refiere a un recubrimiento de Ti-Al-óxido pulverizado sobre un recubrimiento de baja emisividad, teniendo la pila de recubrimiento la siguiente secuencia de capas:

Sustrato de vidrio / estannato de zinc / Ag / Ti / estannato de zinc / óxido de Ti-Al

En este sentido, la secuencia de capas estannato de zinc/Ag/Ti/estannato de zinc corresponde a **un recubrimiento de baja emisividad (párrs. [0009]-[0014] de D2)**, en donde esta secuencia de capas constituye una capa funcional. Por lo tanto, **el ejemplo 7 de D2 no describe un artículo recubierto que contiene una película protectora de titania-alúmina más externa y una segunda película protectora, como requiere la reivindicación 1 por ejemplo.**

Considerando lo anterior, y con el propósito de proporcionar una distinción aún más clara de la técnica anterior citada, las reivindicaciones independientes 1 y 11 (tal como se proponen en el capítulo reivindicatorio adjunto a este memorial de respuesta) definen más específicamente que la primera película protectora comprende alúmina, zirconia, sílice o mezclas de los mismos.

Por lo tanto, es evidente que D2 no describe la aplicación de una película protectora más externa que comprende titania y alúmina sobre una primera película protectora que comprende alúmina, zirconia, sílice o mezclas de los mismos, como lo requieren las reivindicaciones independientes modificadas 1 y 11 descritas en el Capítulo reivindicatorio adjunto al presente memorial de respuesta.

Además, de las Figs. 14 y 15 y la discusión de los respectivos ejemplos en la presente solicitud, se observa que la combinación específica de una película protectora externa que comprende titania y alúmina y una película protectora interna que comprende zirconia o alúmina-sílice proporcionan **inesperadamente una mayor durabilidad**. Esto se explica y evidencia con más detalle en la declaración técnica del Dr. Ashtosh P. Ganjoo, quien es el Investigador Senior del Solicitante Vitro Flat Glass LLC (Declaración adjunta al presente memorial de respuesta junto a una copia de su currículum profesional para referencia de ese Despacho).

Así, como se discutió en el Ejemplo 7 y se muestran en las Figs. 14 y 15 de la presente solicitud reproducida a continuación, se probó la diferencia de color de varias capas protectoras con capas protectoras de entre una y tres películas protectoras. La diferencia de color dEcmc es una característica clave del artículo recubierto en el que se desea un pequeño cambio de color. Luego, estos números se compararon con la película protectora única que contiene solo óxido de titanio y aluminio, que se considera una opción frecuente y estándar para películas protectoras en capas de recubrimiento similares en la técnica, así como con varias combinaciones de dos y tres películas, como se indica en las Tablas 8, 9 y 10 de la descripción (párrafo 10 de la Declaración del Dr. Ganjoo):

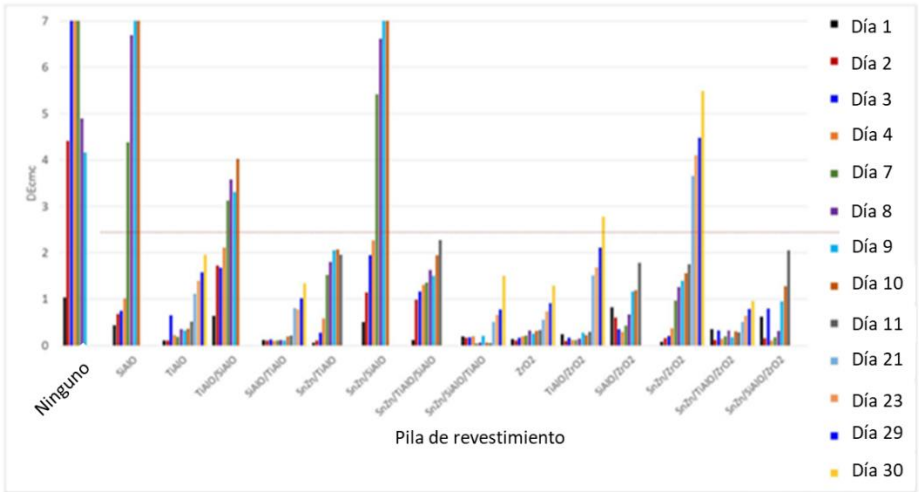


FIG. 14

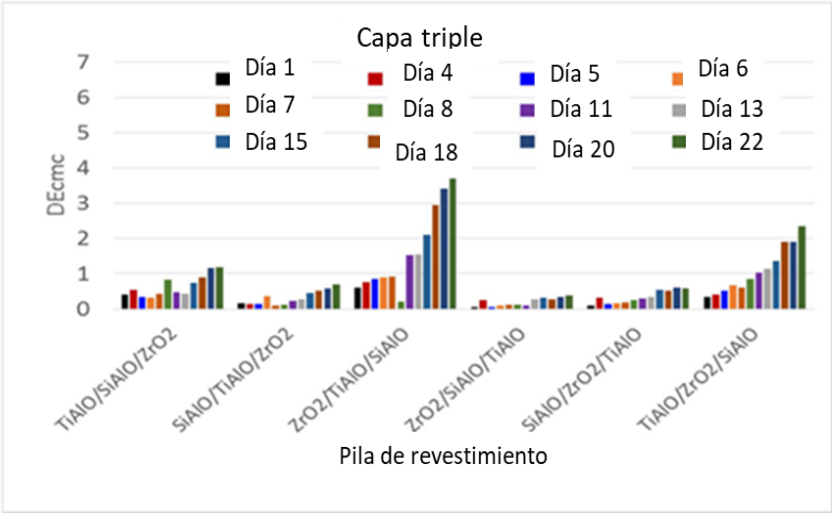


FIG. 15

Figuras 14 y 15 de la presente solicitud

En este sentido, tal y como se muestra en las Figs. 14 y 15, **varias composiciones de capa protectora muestran una mejora inesperada en su diferencia de color dEcmc en comparación con la película protectora única tradicional de óxido de titanio y aluminio.** La composición mejorada de la capa protectora de esta invención incluye dos películas protectoras que incluyen SiAlO/TiAlO. Por lo tanto, La mejora inesperada en la diferencia de color dEcmc de las capas protectoras antes mencionadas no se conocía en la técnica hasta que se realizaron y publicaron las pruebas en la presente solicitud (párrafo 11 de la Declaración del Dr Ganjoo). En este sentido, una persona con conocimientos medios en la técnica no habría tenido ninguna motivación para seleccionar los perfiles de recubrimiento específicamente reivindicados de la lista de capas protectoras mencionadas en el estado de la técnica para obtener la invención reivindicada, ni mucho menos habría podido deducir fácilmente el mismo método para proteger una capa funcional con etapas concretas que comprende no solo proporcionar un artículo recubierto con una capa funcional, aplicando una primera película protectora sobre al menos una porción de la capa funcional, siendo dicha primera película protectora de alúmina, zirconia, sílice o mezclas de los mismos, y además aplicar una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora, donde dicha segunda película comprende Titania y alúmina.

Todo lo anterior, corresponde a **diferencias notorias entre la presente solicitud y las divulgaciones del estado del arte anterior citado, en donde particularmente, el mismo Examinador es quien identifica ciertas características concretas ausentes en D1.**

En consecuencia, no es aceptable a quien examina o a quién concede o deniega una patente desvirtuar el nivel inventivo de la misma por simplemente desglosar sus elementos separadamente y luego buscar referencias en el estado del arte que los incluyan, **como si se tratara de armar un rompecabezas con partes separadas.**

En este caso particular, y contrario al análisis del Señor Examinador, como es evidente del análisis detallado del arte previo realizado anteriormente, la única forma en que una persona medianamente versada en la materia podría llegar al método y al artículo recubierto de la presente invención, siguiendo los argumentos del Señor Examinador, sería al realizar un análisis en retrospectiva (conocido en el ámbito de patentes como 'análisis hindsight') una vez conoce la invención aquí reclamada.

Además, el hecho de que un experto en la materia pueda modificar las características específicas necesarias para llegar al objeto reivindicado no significa que el experto en la materia modificaría las enseñanzas de D1 y/o D2 con la expectativa de alguna mejora o ventaja, como por ejemplo la aquí evidenciada, y más aún tras tener en cuenta la declaración del Dr. Ganjoo aquí adjunta.

Por lo tanto, el objeto del Capítulo Reivindicatorio adjunto al presente memorial de respuesta, implica una actividad inventiva. Así las cosas, y en vista de lo anteriormente expuesto, respetuosamente solicito el retiro de las objeciones de la presente solicitud y la concesión del privilegio solicitado, ya que en opinión del solicitante cumple con todos los requisitos establecidos en la Decisión 486.

Anexos

- Capítulo Reivindicatorio Modificado.
- Capítulo Descriptivo Corregido.
- Figuras 1a, 1b, 1c y 1d corregidas.
- Declaración técnica y currículum profesional del Dr. Ashtosh P. Ganjoo.

Atentamente,

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

T.P. No. 57.492 del C.S.J.
C.C. 80.410.337 de Usaquén
Calle 70 A No. 4 – 41

Capítulo Reivindicatorio

1. Un artículo recubierto que comprende: un sustrato; una capa funcional sobre al menos una porción del sustrato, y una primera película protectora sobre al menos una porción de la capa funcional, en donde la primera película protectora comprende alúmina, zirconia, sílice o mezclas de los mismos, y una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora en la que la segunda película protectora comprende titania y alúmina, en donde la segunda película protectora es una película más externa.
2. El artículo recubierto de la reivindicación 1 que además comprende una tercera película protectora posicionada entre la primera película protectora y la segunda película protectora.
3. El artículo recubierto de la reivindicación 1 o 2, en donde la segunda película protectora comprende 35 a 65 por ciento en peso de titania.
4. El artículo recubierto de la reivindicación 3, en donde la segunda película protectora comprende 45 a 55 por ciento en peso de titania.
5. El artículo recubierto de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en donde la segunda película protectora comprende 65 a 35 por ciento en peso de alúmina.
6. El artículo recubierto de la reivindicación 5, en donde la segunda película protectora comprende 55 a 45 por ciento en peso de alúmina.
7. El artículo recubierto de cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde la primera película protectora comprende sílice y alúmina.
8. El artículo recubierto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa funcional comprende una capa de óxido conductor transparente, la cual es seleccionada del grupo que consiste en óxido de zinc dopado con aluminio, óxido de zinc dopado con galio y óxido de indio dopado con estaño.
9. El artículo recubierto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la capa funcional comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en plata, oro, paladio, cobre o mezclas de los mismos.

10. El artículo recubierto de la reivindicación 2 o de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9 en la medida en que dependan de la reivindicación 2, en el que la tercera película protectora comprenda titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, zirconia, sílice o mezclas de los mismos.

11. Un método para proteger un recubrimiento funcional que comprende: proporcionar un artículo recubierto con un recubrimiento funcional; aplicar una primera película protectora sobre al menos una porción del recubrimiento funcional, en donde la primera película protectora comprende alúmina, zirconia, sílice o mezclas de los mismos; y aplicar una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora, en donde la segunda película protectora comprende titania y alúmina.

12. El método de la reivindicación 11, que comprende además aplicar una tercera película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora, y posicionada entre la primera película protectora y la segunda película protectora.

13. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, donde la primera película protectora está en contacto directo con el recubrimiento funcional, la segunda película protectora está en contacto directo con la primera película protectora, y la segunda película protectora es una película más externa sobre el artículo.



FIG. 1a

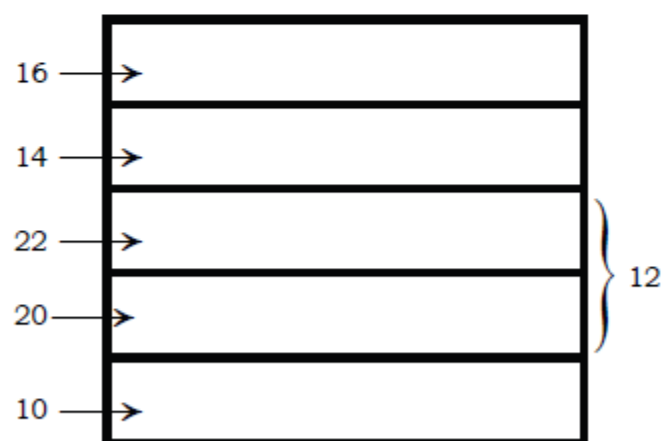


FIG. 1b

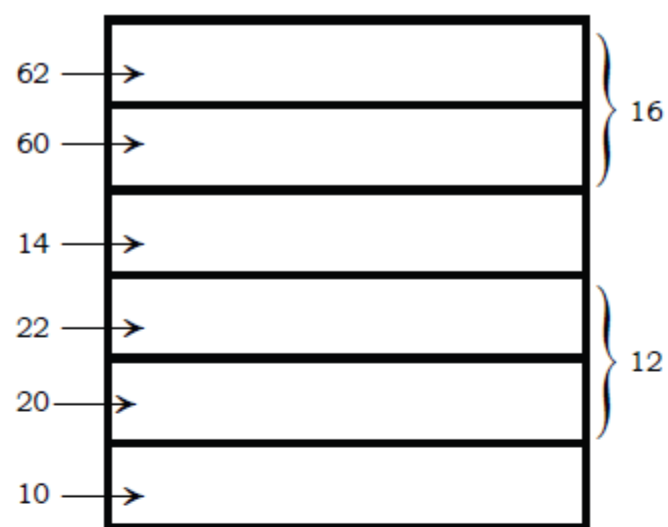


FIG. 1c

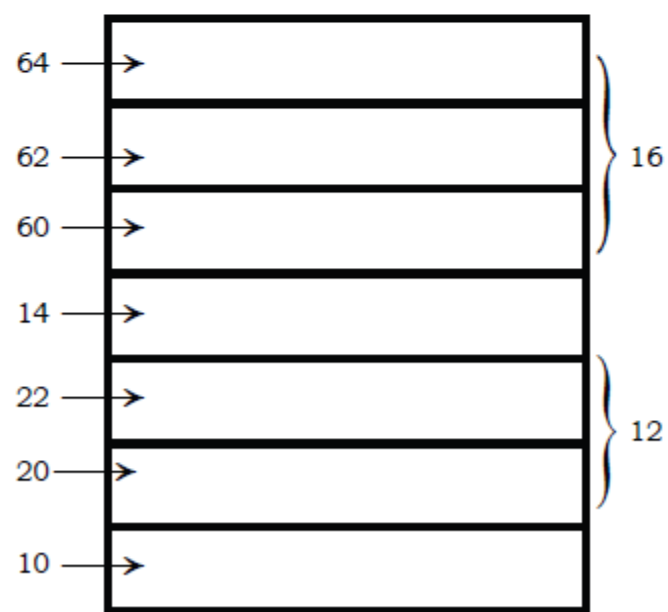


FIG. 1d

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : 15/669,414 Confirmation No. 8690
First Named Inventor : ASHTOSH P. GANJOO
Filed : August 4, 2017
Title : PROTECTIVE LAYER OVER A FUNCTIONAL COATING
Group Art Unit : 1784
Examiner : Elizabeth D. Ivey
Customer No. : 144411

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

DECLARATION OF ASHTOSH P. GANJOO UNDER 37 C.F.R. § 1.132

I, Ashtosh P. Ganjoo, declare as follows:

1. I hold the following degree(s): Ph.D in Physics. A copy of my Curriculum Vitae is attached hereto as Exhibit A

2. I am currently the Senior Research Associate for Vitro Flat Glass LLC ("Vitro"). Prior to that, I was employed by Lehigh University, where I served as Senior Research Scientist, among other positions. I was also employed at Gifu University, Japan as an Associate Professor for 10 years. I have > 25 years of experience in thin film coatings, especially Transparent Conductive Oxides (TCO).

3. I am one of the inventors and am familiar with the subject matter of U.S. Patent Application No. 15/669,414, including the currently pending claims. The present application is directed to the use of protective films formed from particular materials to protect a transparent conductive oxide layer in a substrate and the finding of unexpected chemical and mechanical improvements resulting from the use of a single layer protective film formed from zirconium oxide or by the use of a protective layer formed by a specific combination of films formed from specific materials.

4. I have read the Office Action of December 27, 2021 and the prior art cited by the Examiner, in particular, U.S. Patent Application Publication No. 2015/0033988 to Wu et al. (hereinafter “Wu”), U.S. Patent Application Publication No. 2004/0241490 to Finley, and U.S. Patent Application Publication No. 2015/0138638 to Mashimo et al. (hereinafter “Mashimo”).

5. The claimed invention as recited in independent claim 1 in the amendment dated March 28, 2022 for the present application, is directed to a coated article comprising a substrate, a functional layer comprising at least one transparent conductive oxide layer over at least a portion of the substrate, and a protective layer over at least a portion of the functional layer, said protective layer comprising at least a first protective film and a second protective film over and in direct contact with at least a portion of the first protective film, wherein the second protective film is an outermost film and comprises titania and alumina, and wherein the first protective film comprises alumina, silica, or mixtures thereof, and wherein the composition of the first protective film is different than the composition of the second protective film

6. The claimed invention as recited in independent claim 9 in the amendment dated March 28, 2022 for the present application, is directed to a coated article comprising a substrate; a functional layer over at least a portion of the substrate, and a protective layer over at least a portion of the functional layer, wherein the protective layer comprises at least an outermost protective film, and wherein the outermost protective film consists essentially of ZrO_2 .

7. The claimed invention as recited in independent claim 23 in the amendment dated March 28, 2022, for the present application is directed to a coated article comprising a substrate, a functional layer comprising at least one transparent conductive oxide layer over at least a portion of the substrate, and a protective layer over at least a portion of the functional layer, said protective layer comprising at least a first protective film, a third protective film, and a second protective film in an abutting relationship with the third protective film, wherein the second protective film is an outermost film, wherein the second protective film comprises titania and alumina, and wherein the first protective film comprises titania, alumina, zinc oxide, zinc stannate, tin oxide, zirconia, silica, or mixtures thereof, and wherein the third protective film comprises a mixture of silica and alumina or the third protective film comprises zirconia, and wherein the compositions of the first protective film, the second protective film, and the third protective film are different from one another.

8. Independent claims 1, 9, and 23 are rejected as being obvious over Wu. Wu discloses providing a multi-layer protective coating to protect a pigment layer on a structure. Wu is not concerned with protecting a transparent conductive oxide layer. As acknowledged in the Office Action, Wu fails to expressly teach an example as called for in the claims, wherein the specific films comprise a second outermost film comprising titania and silica and a first layer comprising specifically alumina, silica, or mixtures thereof. The Office Action then contends that it would have been obvious to choose a layer comprising silica or alumina or a combination of the oxides as the first layer and a hybrid layer of alumina and titania as the second hybrid layer. Similar rejections and conclusions are made in the rejection of independent claim 23, based on the teaching of paragraph [00126] of Wu that states that the protective coating can comprise two or more layers and provides a listing of various oxides that can be used. Regarding independent claim 9, the Office Action once again contends that although Wu does not expressly teach the outermost protective layer comprises zirconia, it would have been obvious to choose zirconia from the list of oxides provided in Wu.

9. Independent claims 1, 9, and 23 are alternatively rejected as being obvious over Finley in combination with Wu. Finley is relied upon as teaching a substrate having multiple layers, wherein some of these layers can be considered a protective coating film, and wherein these layers can be oxides comprising titanium and aluminum and that a silicon oxide can be included in the layers. However, the Office Action acknowledges that Finley fails to provide any teaching or suggestion that these layers can have different compositions or that a first protective layer can be formed from alumina, silica, or mixtures thereof and relies on Wu, which includes a laundry list of oxides, for these teachings. Regarding independent claim 9, the Office Action contends that it would have been obvious to select an outer protective coating of zirconia from the laundry list of materials taught by Wu.

10. There are unexpected chemical and mechanical improvements obtained by forming a protective layer of the specific combination of films set forth in independent claims 1 and 23 or forming an outermost protective layer from zirconium oxide as in independent claim 9, let alone the specific composition profiles set forth in dependent claims 35-39. As shown in Figs. 14 and 15 reproduced below, the color difference of various protective layers was tested with protective layers of

anywhere from one to three protective films. The dEcmc color difference is a key feature of the coated article where a small change in color is desired. These numbers were then compared to the single protective film containing only titanium aluminum oxide, which is considered a frequent and standard choice for protective films in similar coating stacks in the art.

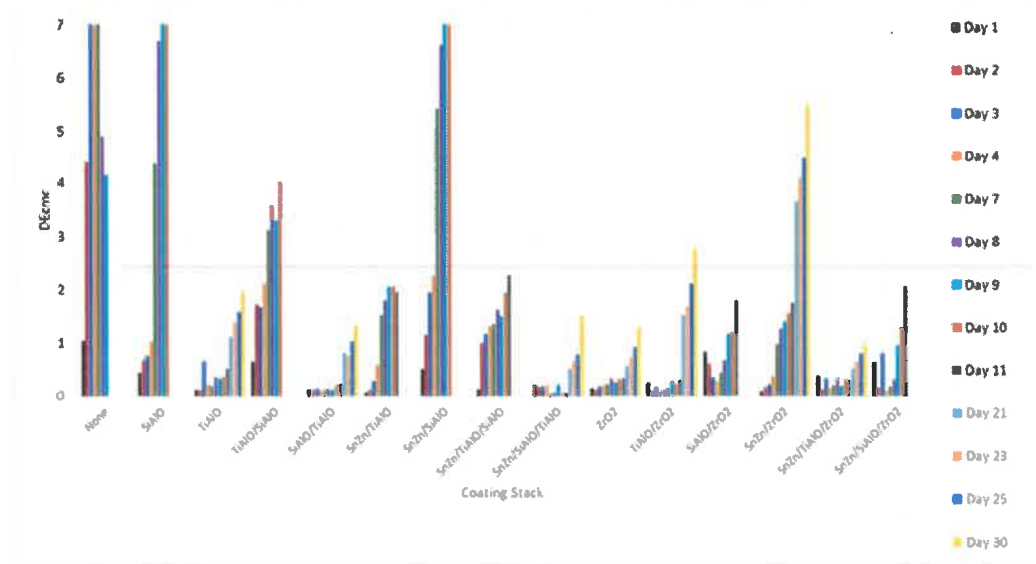


FIG. 14

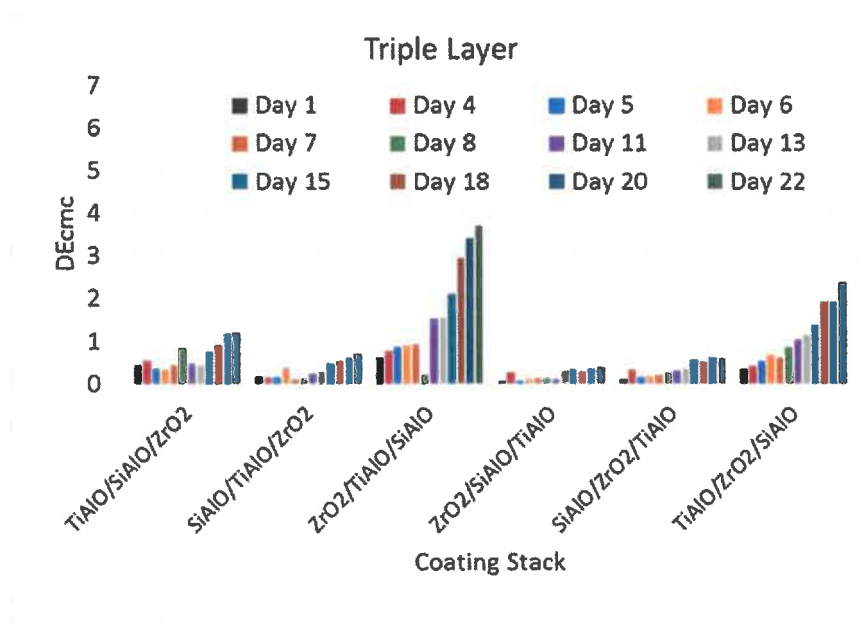


FIG. 15

11. Several protective layer compositions show an unexpected improvement in their dEcmc color difference when compared to the traditional single protective film of titanium aluminum oxide (shown in Figs. 14 and 15). The improved protective layer composition includes two protective films including SiAlO/TiAlO and/or three protective films including ZrO₂/SiAlO/TiAlO, SiAlO/ZrO₂/TiAlO, or SnZn/SiAlO/TiAlO. Prior to the date of the disclosure of this invention, a person of ordinary skill in the art would have no reason to believe that this two-protective-film layers, or these three-protective-film layers would produce different and better results than other protective layer configurations. The improvement in the dEcmc color difference of the above-mentioned protective layers was not known in the art until the tests were conducted and published in the present application, and was unexpected. The particular composition profiles that create the unexpected results are recited in dependent claims 35 and 39. Therefore, to the extent that a *prima facie* showing of obviousness was made, the claimed invention is patentable over Wu or Finley because of these unexpected results.

12. Regarding independent claim 9, neither Wu nor Finley provide any teaching or suggestion that the use of zirconium or ZrO₂, or the specific profiles recited in dependent claims 36-38, provides any special or unexpected benefits over the use of the other listed materials. The unexpected benefits of using zirconium as the outermost protective layer, with and/or without additional protective films making up the protective layer, are discussed in Example 7, are shown in Figs. 14 and 15 of the present application, and are discussed in detail above. In particular, the improved layers include a single protective film of zirconia (ZrO₂), layers with two protective films including SiAlO/ZrO₂ or TiAlO/ZrO₂, and layers with three protective films including TiAlO/SiAlO/ZrO₂, Sn/Zn/TiAlO/ZrO₂, or SiAlO/TiAlO/ZrO₂. These particular coating profiles are recited in dependent claims 36-38. Fig. 14 of the present invention shows that a single protective layer formed from ZrO₂ has a significant reduction in dEcmc color difference over time, and thus, better durability as compared to single protective films formed from SiAlO and TiAlO. Furthermore, as discussed above, certain multi-film combinations using ZrO₂ as the outer layer have a significant reduction in the dEcmc color difference. The unexpected improvement in the dEcmc color difference of the above-mentioned protective layers was not known in the art until the tests were conducted and published in the present application. Therefore, one with skill in the art would not have had any motivation to include one of the above protective layers in Wu or Finley.

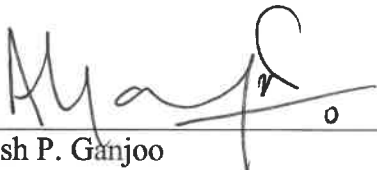
13. Independent claim 9 is alternatively rejected as being anticipated by Mashimo. In response thereto, independent claim 9 has been amended to specify that the outermost protective film consists essentially of ZrO₂. Mashimo, which calls for an outermost protection layer made of a mixed oxide comprising Zr *and* Si, is no longer anticipated by Mashimo. Mashimo fails to recognize the unexpected results that can be achieved through the use of an outermost protective film consisting essentially of ZrO₂ as shown in Fig. 14 of the present invention and as discussed in detail above.

14. A person of ordinary skill in the art at the time of the effective filing date of the present application would not have expected that forming a protective layer from the particularly disclosed oxides and/or oxide profiles discussed above would have a significant reduction in the dEcmc color difference as described in the present application.

15. For at least these reasons, I believe that the invention, as presently claimed, is patentable.

16. I further declare that all statements made herein are true to my knowledge; and that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Dated: 03/25/2022


Ashtosh P. Ganjoo

Professional Experience

R&D Lead/Senior Group Leader

March 2019 - present

Glass Technology Centre, Vitro Architectural Glass, Cheswick, PA

- Leading a team for evaluating new and breakthrough technologies
- Technology Strategic Planning
- New breakthrough technologies due diligence
- New product and material development including commercialization – Solar and Energy efficiency

Group Leader/Research Associate

March 2008 – February 2019

Glass Business and Discovery Centre, PPG Industries Inc., Cheswick, PA

- Leading a team of Scientists, Engineers, Technicians and Contract employees
- Energy efficient windows (coatings and glass) for architectural markets
- Optical designing of thin film stacks
- New testing protocols for architectural and solar coatings
- Glass and TCO coatings for Solar applications

Senior Research Scientist

July 2003 – March 2008

Lehigh University, Materials Science and Engineering Department, Bethlehem, PA

- Designed and utilized various thin film deposition techniques for thin film deposition
- Development of bio- and chem- sensors using chalcogenide glasses
- Photoinduced structural changes in amorphous semiconductors and glasses
- Atomic scale photo induced phenomena studies by EXAFS at NSLS, BNL and APS, ANL

2003-2010

Research appointments at Brookhaven National Laboratory and Argonne National Laboratory

- Led a team of students and international visiting researchers in the use of Synchrotron facilities
- Developed a new Quick-EXAFS technique with a multi-organizational team with team members from BNL, three universities and Industry

Scientist

May 2002 - July 2003 and April 1997 - March 1999

Y.M. Systems Inc., Research and Development Group, Kyoto, Japan.

- Research in the area of amorphous semiconductors for optical devices
- Characterization of single crystalline wafers for VLSI technology
- High Density Digital Versatile Disks (HD-DVD)

Associate Professor

April 1999 - May 2002 and April 1996 - March 1997

Gifu University, Department of Electrical and Electronics Engineering, Gifu, Japan.

- Photoinduced phenomena in amorphous semiconductors (a-Si:H, a-Ge:H, amorphous chalcogenides).
- Development and Fabrication of thin films processes including evaporation, sputtering, and CVD

Assistant Professor

April 1994 - March 1996

Toyohashi University of Technology, Department of Electrical and Electronics Engineering, Toyohashi, Japan.

- Development of unique thin film (epitaxial, and amorphous) deposition techniques
- Semiconductor device fabrication in clean room
- Training of company personnel and undergraduate students in the fabrication of Integrated Circuits (ICs), including NMOS, EMOS, Invertors, Ring Oscillator, etc. in a clean room

Teaching experience 12 years
Languages: English, Hindi, Japanese, Urdu, Kashmiri

Education and Training

Delhi University, Delhi, India

Doctor of Philosophy, Physics,	1993
Master of Science, Physics,	1988
Bachelor of Science with Honors, Physics	1986

Professional training

- MBA Essentials, Kuntz Graduate School of Business, University of Pittsburgh
- Management for Managers
- Project management
- Practice of leadership
- Six Sigma
- Design of Experiments
- Business Process Improvements
- Leadership skill courses provided by Development Dimensions International (DDI) including coaching others, conflict resolving, STAR feedback, maximizing performance, among others.
- “C” level communication skills; Communicating and presenting for Executives (Drexel University)

Technical skills and experience

- Lab, pilot, and production scale Magnetron Sputtered Vapor Deposition (MSVD) and Chemical Vapor Deposition of thin and thick films of metals and metal oxides and nitrides. Developing materials for various applications. Lab scale development and fabrication of various CVDs (remote plasma, photo, thermal, microwave, etc.)
- Development of tests and protocols to study material performance and properties; thermal, electrical, optical, mechanical, chemical, durability to name a few. Failure analysis
- Optical modeling using WVASE, FilmStar, Essential Macleod
- Production experience; both for running R&D trials and participate/support production (campaign and regular production)
- Vacuum technology including design and development of vacuum systems (including deposition systems)
- Technical skills (as a user and as a customer) in analytical tools, including SEM, XRD, XRF, RHEED, AFM, STM, XPS, optical (UV-VIS-NIR, FTIR, Haze, Gloss, Ellipsometry), X-ray spectroscopies.

Professional skills

- Investigator/Joint investigator on ~10 government funded projects (USA and Japan)
- Advised/supervised 8 Ph.D students in their research as the Advisor or Joint Advisor
- Supervised 20 graduate (M.S) students and more than 40 undergraduate students in their research
- Managing personal and the performance and learning plans (Direct and functional reports)
- Managed/part of multi-disciplinary teams at Argonne National Lab and Brookhaven National Lab, resulted in development of Q-EXAFS technique, first in the world
- Collaborating with multi-disciplinary teams across various universities and National Labs

Synergistic Activities

- American Ceramic Society
- International EXAFS Society
- Material Research Society (MRS)
- On the organizing committee and active participant in various conferences over the years
- On the Editorial board of International Journals
- Member of the Industry Liaison committee for NSLS II, Brookhaven National Laboratory

Publications and professional achievements (list to be provided, if needed)

- 10 issued or published Patents
- Author on ~70 publications (first author on ~45) in refereed journals
- Presenting author at over 40 international conferences and academic symposia
- Author on ~8 book chapters, including Handbook of Glass, Springer Series, published in 2019
- Invited speaker at various international conferences and symposia

CAPA PROTECTORA SOBRE RECUBIERTO FUNCIONAL

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

La invención se refiere a artículos recubiertos que tienen una baja emisividad y color
5 neutro.

Descripción de la técnica relacionada

Los óxidos conductores transparentes ("TCO") se aplican al sustrato para proporcionar
al artículo recubierto con una baja emisividad y una resistencia de lámina baja. Esto hace que
los TCOs sean particularmente útiles en electrodos (por ejemplo, celdas solares) o capas de
10 calentamiento, unidades de acristalamiento o pantallas activas. Los TCO generalmente se
aplican mediante técnicas de deposición al vacío, como la deposición por pulverización
catódica con magnetrón ("MSVD"). Generalmente, una capa de TCO más gruesa proporciona
una menor resistencia de la lámina. Sin embargo, el grosor del TCO afecta el color del artículo
recubierto. Por lo tanto, es necesario ajustar el efecto de coloración causado por las capas de
15 TCO. También existe la necesidad de minimizar el grosor de una capa de TCO para minimizar
el impacto que el TCO tiene en el color del artículo recubierto mientras se mantiene la
resistencia de la lámina requerida.

Las pilas de revestimiento pueden corroerse con el tiempo. Para protegerse de esto, se
pueden aplicar capas protectoras a los revestimientos. Por ejemplo, las películas de dióxido
20 de titanio descritas en las patentes estadounidenses números 4.716.086 y 4.786.563 son
películas protectoras que proporcionan resistencia química a un revestimiento. El óxido de
silicio descrito en la patente canadiense número 2,156,571, y el óxido de aluminio y nitrato
de silicio descrito en los números de patente norteamericanas Nos. 5,425,861; 5,344,718;
5,376,455; 5.584.902 y 5.532, 180; y en la Publicación de Patente Internacional PCT No.

95/29883 también hay películas protectoras que proporcionan resistencia química a un revestimiento. Esta tecnología podría ser avanzada mediante revestimientos protectores más duraderos química y/o mecánicamente.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Un artículo recubierto incluye un sustrato, una capa inferior sobre el sustrato. La capa inferior incluye una primera capa. La primera capa contiene un material de alto índice de refracción. Se coloca una segunda capa sobre al menos una porción de la primera capa. La segunda capa contiene un material de bajo índice de refracción. Una película conductora transparente colocada sobre al menos una porción de la capa inferior. El artículo recubierto
10 tiene una resistencia laminar de al menos $5 \Omega/\square$ y como máximo $25 \Omega/\square$. El artículo recubierto tiene un color con una a^* de al menos -9 y como máximo 1, una b^* de al menos -9 y como máximo 1.

 Opcionalmente, el artículo recubierto puede tener una capa protectora sobre al menos una porción de la capa transparente de óxido conductor. La capa protectora incluye una
15 primera película protectora sobre al menos una porción de la capa transparente de óxido conductor, y una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora. La segunda película protectora es la película más externa en la pila de revestimiento e incluye una mezcla de titania y alúmina. Opcionalmente, la capa protectora puede incluir una tercera película protectora colocada entre la primera película protectora y
20 una segunda película protectora.

 Un método para formar un sustrato recubierto incluye proporcionar un sustrato. Un óxido conductor transparente es identificado y un grosor es determinado para el óxido conductor transparente que proporcionará una resistencia de la lámina de al menos $5 \Omega/\square$ y

como máximo $25 \Omega/\square$. Se identifica una capa inferior que tiene un primer material de capa inferior y un segundo material de capa inferior. El grosor para la primera capa inferior y la segunda capa inferior se determina que proporcionará al sustrato revestido un color que tiene una a^* de al menos -9 y como máximo 1, un b^* de al menos -9 y como máximo 1. Los grosores de las dos películas en la capa inferior se utilizan para ajustar el color del sustrato recubierto.

Como el color se ve afectado por el grosor de la película de óxido conductor transparente, el color se ajusta después de determinar el grosor de la película de óxido conductor transparente. La primera película de capa inferior que incluye el primer material de capa inferior se aplica sobre al menos una porción del sustrato en el grosor de la primera película de capa inferior.

Una segunda película de capa inferior que incluye el segundo material de capa inferior es aplicada sobre al menos una porción de la primera capa inferior en el grosor de la segunda capa inferior. Una capa de óxido conductor transparente que tiene el óxido conductor transparente es aplicada sobre al menos una porción de la segunda película de capa inferior en el grosor de película de óxido conductor transparente.

Un artículo recubierto que tiene un color con una a^* de al menos -9 y como máximo 1 y una b^* de al menos -9 y como máximo 1 realizado mediante los siguientes pasos. Un óxido conductor transparente es identificado y se determina un grosor para el óxido conductor transparente que proporcionará una resistencia de la lámina de al menos $5 \Omega/\square$ y como máximo $25 \Omega/\square$. Una capa inferior que tiene un primer material de capa inferior y un segundo material de capa inferior es identificada. El grosor para la primera capa inferior y la segunda capa inferior son determinados de tal manera que proporcionaran al sustrato revestido un color que tiene una a^* de al menos -9 y como máximo 1, un b^* de al menos -9 y como máximo 1. Los grosores de las dos películas en la capa inferior se utilizan para ajustar el color del sustrato

recubierto. Como el color se ve afectado por el grosor de la película de óxido conductor transparente, el color se ajusta después de determinar el grosor de la película de óxido conductor transparente. La primera película de capa inferior que incluye el primer material de capa inferior se aplica sobre al menos una porción del sustrato en el grosor de la primera película de capa inferior. Una segunda película de capa inferior que incluye el segundo material de capa inferior se aplica sobre al menos una porción de la primera capa inferior en el grosor de la segunda capa inferior. Una capa de óxido conductor transparente que tiene el óxido conductor transparente se aplica sobre al menos una porción de la segunda película de capa inferior en el grosor de película de óxido conductor transparente.

10 Un artículo recubierto que incluye un sustrato. Una capa inferior se coloca sobre al menos una porción del sustrato. La capa inferior incluye al menos una primera película de capa inferior sobre al menos una porción del sustrato, y una segunda película opcional de capa inferior sobre al menos una porción de la primera película de capa inferior. La primera película de capa inferior contiene un primer material de alto índice de refracción. La segunda película de capa inferior opcional contiene una primera capa de bajo índice de refracción. Una capa de óxido conductor transparente es colocada sobre al menos una porción de la primera y segunda película de capa inferior opcional. Un segundo material de alto índice de refracción está incrustado dentro de la capa de óxido conductor transparente. El artículo recubierto tiene una resistencia de lámina de al menos $5 \Omega/\square$ y como máximo $25 \Omega/\square$. La resistencia de la lámina es al menos un 35% mayor que sin el segundo material de alto índice de refracción embebido dentro de la capa de óxido conductor transparente.

Opcionalmente, el artículo recubierto puede tener una capa protectora sobre al menos una porción de la capa transparente de óxido conductor. La capa protectora incluye una

primera película protectora sobre al menos una porción de la capa transparente de óxido conductor, y una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora. La segunda película protectora es la película más externa en la pila de revestimiento e incluye una mezcla de titania y alúmina. Opcionalmente, la capa protectora
5 puede incluir una tercera película protectora colocada entre la primera película protectora y una segunda película protectora.

Un artículo recubierto que incluye un sustrato. Una capa inferior es colocada sobre al menos una porción del sustrato. La capa inferior incluye al menos una primera película de capa inferior sobre al menos una porción del sustrato, y una segunda película opcional de capa inferior sobre al menos una porción de la primera película de capa inferior. La primera película
10 de capa inferior contiene un primer material de alto índice de refracción. La segunda película de capa inferior opcional contiene una primera capa de bajo índice de refracción. Una primera capa de óxido conductor transparente se coloca sobre al menos una porción de la primera y segunda película de capa inferior opcional. Una película embebida es posicionada sobre al menos una porción de la primera capa de óxido conductor transparente. La película embebida
15 tiene un segundo material de alto índice de refracción. Una segunda capa transparente de óxido conductor se coloca sobre al menos una porción de la segunda capa transparente de óxido conductor. El artículo recubierto tiene una resistencia de lámina de al menos $5 \Omega/\square$ y como máximo $25 \Omega/\square$. La resistencia de la lámina es al menos un 35% más alta que sin la película
20 embebida.

Opcionalmente, el artículo recubierto puede tener una capa protectora sobre al menos una porción de la capa transparente de óxido conductor. La capa protectora incluye una primera película protectora sobre al menos una porción de la capa transparente de óxido

conductor, y una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora. La segunda película protectora es la película más externa en la pila de revestimiento e incluye una mezcla de titania y alúmina. Opcionalmente, la capa protectora puede incluir una tercera película protectora colocada entre la primera película protectora y una segunda película protectora.

Un método para formar un artículo recubierto; un método para aumentar la resistencia de la lámina; o un método para aumentar la transmisión de luz a través de un artículo recubierto. Se proporciona un sustrato. Se aplica una capa inferior sobre al menos una porción del sustrato. Se aplica una primera película de capa inferior sobre al menos una porción del sustrato. La primera película de capa inferior tiene un primer material de alto índice de refracción. Se aplica una segunda película de capa inferior opcional sobre al menos una porción de la primera película de capa inferior. La segunda película de capa inferior opcional tiene una primera capa de bajo índice de refracción. Se aplica una primera capa de óxido conductor transparente sobre al menos una porción de la primera o la segunda película de capa inferior opcional. Se aplica una película embebida sobre al menos una porción de la primera película de óxido conductor transparente. La película embebida tiene un segundo material de alto índice de refracción. Se aplica una segunda película de óxido conductor transparente sobre al menos una porción de la película embebida. Opcionalmente, se puede aplicar una capa protectora sobre la segunda película de óxido conductor transparente. La capa protectora opcional incluye una primera película protectora sobre al menos una porción de la capa de óxido conductor transparente, y una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora. La segunda película protectora es la película más externa en la pila de revestimiento e incluye una mezcla de titania y alúmina. Opcionalmente, la capa

protectora puede incluir una tercera película protectora colocada entre la primera película protectora y una segunda película protectora.

Un artículo recubierto realizado mediante las siguientes etapas. Se proporciona un sustrato. Se aplica una capa inferior sobre al menos una porción del sustrato. Se aplica una primera película de capa inferior sobre al menos una porción del sustrato. La primera película de capa inferior tiene un primer material de alto índice de refracción. Se aplica una segunda película de capa inferior opcional sobre al menos una porción de la primera película de capa inferior. La segunda película de capa inferior opcional tiene una primera capa de bajo índice de refracción. Se aplica una primera capa de óxido conductor transparente sobre al menos una porción de la primera o la segunda película de capa inferior opcional. Se aplica una película embebida sobre al menos una porción de la primera película de óxido conductor transparente. La película embebida tiene un segundo material de alto índice de refracción. Se aplica una segunda película de óxido conductor transparente sobre al menos una porción de la película embebida. Opcionalmente, se puede aplicar una capa protectora sobre la segunda película de óxido conductor transparente. La capa protectora opcional incluye una primera película protectora sobre al menos una porción de la capa de óxido conductor transparente, y una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora. La segunda película protectora es la película más externa en la pila de revestimiento e incluye una mezcla de titania y alúmina. Opcionalmente, la capa protectora puede incluir una tercera película protectora colocada entre la primera película protectora y una segunda película protectora.

Un método para aumentar la resistencia de la lámina de un artículo recubierto. Se proporciona un artículo recubierto. El artículo recubierto tiene un sustrato y una capa de óxido

conductor transparente sobre al menos una porción del sustrato. El artículo recubierto se procesa con un proceso posterior a la deposición. El proceso posterior a la deposición puede templar el artículo recubierto, calentar todo el artículo recubierto colocándolo en un horno, recociendo instantáneamente solo una superficie de la capa de óxido conductor transparente o pasando una corriente Eddy a través de la capa de óxido conductor transparente. Alternativamente, un artículo recubierto que tiene una resistencia laminar de menos de 25 ohmios por cuadrado hecho por el método descrito en este párrafo.

Un método para aumentar la resistencia de la lámina de un artículo recubierto. Se proporciona un sustrato. Se aplica un óxido conductor transparente sobre al menos una porción del sustrato. Se aplica un proceso posterior a la deposición al sustrato que está recubierto con el óxido conductor transparente. El proceso posterior a la deposición puede templar el artículo recubierto, calentar todo el artículo recubierto colocándolo en un horno, recociendo instantáneamente solo una superficie de la capa de óxido conductor transparente o pasando una corriente Eddy a través de la capa de óxido conductor transparente.

Un artículo recubierto es un sustrato que tiene una pila de revestimiento. Al menos una porción del sustrato está recubierta con un revestimiento funcional. Se aplica una capa protectora sobre al menos una porción del revestimiento funcional. La capa protectora tiene una primera película protectora sobre al menos una porción del revestimiento funcional, y una segunda película protectora sobre al menos una porción del revestimiento funcional. La segunda película protectora es la última película dentro de la pila de revestimiento e incluye titania y alúmina. Opcionalmente, se puede colocar una tercera película protectora entre la primera película protectora y la segunda película protectora, o entre la primera película protectora y el revestimiento funcional.

Un método para hacer un artículo recubierto que incluye proporcionar un sustrato. Se aplica un revestimiento funcional sobre al menos una porción del sustrato. Se aplica una primera película protectora sobre al menos una porción del revestimiento funcional. Se aplica una segunda película protectora que incluye titania y alúmina sobre al menos una porción de la primera película protectora. Opcionalmente, se aplica una tercera película protectora entre la primera película protectora y la segunda película protectora, o entre la primera película protectora y el revestimiento funcional.

Un método para reducir la absorción, resistencia o emisividad de una capa de óxido conductor transparente. Se proporciona un sustrato. Se aplica una capa de óxido conductor transparente sobre al menos una porción del sustrato en una atmósfera que comprende entre 0% y 2.0% de oxígeno.

Un artículo recubierto que tiene absorción, resistencia o emisividad reducidas que comprende una capa de óxido conductor transparente realizada por los siguientes pasos. Se proporciona un sustrato. Se aplica una capa de óxido conductor transparente sobre al menos una porción del sustrato en una atmósfera que comprende entre 0% y 2.0% de oxígeno.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La descripción de la patente o solicitud contiene al menos un dibujo ejecutado en color. La Oficina proporcionará copias de esta patente o publicación de solicitud de patente con dibujo (s) en color, previa solicitud y pago de la tarifa necesaria.

Figs. 1a, 1b, 1c y 1d son vistas laterales (no a escala) de revestimientos que incorporan una característica de la invención;

Las Figs. 2a, 2b, 2c, 2d y 2e son vistas laterales de otros revestimientos (no a escala) que incorporan una característica de la invención;

Figs. 3a, 3b, 3c, 3d, 3e son vistas laterales de otros revestimientos (no a escala) que incorporan una característica de la invención;

Figs. 4a y 4b son vistas laterales de otros revestimientos (no a escala) que incorporan una característica de la invención;

5 Figs. 5a y 5b son vistas laterales de otros revestimientos (no a escala) que incorporan una característica de la invención;

Figs. 6a, 6b, 6c, 6d, 6e, 6f, 6g y 6h son vistas laterales de otros revestimientos (no a escala) que incorporan una característica de la invención;

La figura 7 es un gráfico que muestra la resistencia de la lámina de ITO frente al grosor
10 de las muestras que tenían la superficie de la capa de óxido conductor transparente de ITO calentada a temperaturas específicas.

Figs. 8a-c son gráficos XRD que muestran la cristalización de capas de óxido conductor transparentes de óxido de indio dopado con estaño.

La figura 9 muestra la resistencia laminar de una capa de óxido conductor transparente
15 dopada con galio de óxido de zinc tal como se ha depositado y se ha calentado.

La figura 10 muestra la resistencia laminar de la capa de óxido conductor transparente de óxido de zinc dopado con aluminio tal como se depositó y se ha calentado.

La figura 11 es un gráfico que muestra el efecto de la capa inferior sobre el color de un sustrato que tiene una capa de óxido conductor transparente de óxido de indio dopado con
20 estaño de 170 nm.

La figura 12 es un gráfico que muestra el efecto de la capa inferior sobre el color de un sustrato que tiene una capa de óxido conductor transparente de óxido de indio dopado con estaño de 175-225 nm y una capa protectora de sílice.

La figura 13a es un gráfico que muestra el efecto de la película embebida en la resistencia de la lámina.

La figura 13b es un gráfico que muestra el efecto de la película embebida sobre la emisividad.

5 La figura 13c es un gráfico XRD de óxido de estaño dopado con indio que tiene una película embebida.

La figura 14 es un gráfico de barras que muestra la durabilidad de diferentes capas protectoras.

La figura 15 es un gráfico de barras que muestra la durabilidad de diferentes capas protectoras.

La figura 16 (a) y (b) son gráficos de líneas que muestran la absorción normalizada para capas de un óxido conductor transparentes que comprenden óxido de estaño dopado con indio en una atmósfera con 0% a 2% de oxígeno.

Las figuras 17 (a) y (b) son gráficos que muestran la emisividad para capas de óxido conductoras transparentes que comprenden óxido de estaño dopado con indio en una atmósfera con 0% a 2% de oxígeno.

La figura 18 es un gráfico que muestra la absorbancia normalizada para una capa de óxido conductor transparente que comprende óxido de zinc dopado con aluminio en una atmósfera con 0% a 6% de oxígeno.

20 La Fig. 19 es un gráfico que muestra la absorbancia normalizada en función del contenido de oxígeno suministrado a un recubridor.

La figura 20 es un gráfico que muestra la resistencia de la lámina para una capa de óxido conductor transparente que comprende óxido de estaño dopado con indio después del

procesamiento posterior a la deposición en función de la temperatura de la superficie de la capa de óxido conductor transparente.

La figura 21 es un gráfico que muestra la resistencia de la lámina en función de la temperatura de la superficie de un óxido conductor transparente.

5 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los términos espaciales o direccionales utilizados en este documento, tales como "izquierda", "derecha", "superior", "inferior" y similares, se refieren a la invención tal como se muestra en las figuras de los dibujos. Debe entenderse que la invención puede asumir diversas orientaciones alternativas y, en consecuencia, dichos términos no deben considerarse como limitativos.

Como se usa en el presente documento, los términos espaciales o direccionales, como "izquierda", "derecha", "interior", "exterior", "arriba", "debajo" y similares, se refieren a la invención tal como se muestra en el dibujo. cifras. Sin embargo, debe entenderse que la invención puede asumir diversas orientaciones alternativas y, en consecuencia, dichos términos no deben considerarse como limitativos. Además, como se usa en el presente documento, todos los números que expresan dimensiones, características físicas, parámetros de procesamiento, cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y similares, usados en la especificación y las reivindicaciones deben entenderse modificados en todos los casos por el término "aproximadamente" . Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los valores numéricos establecidos en la siguiente especificación y reivindicaciones pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretenden obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada valor numérico debe interpretarse al

menos a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias. Además, debe entenderse que todos los intervalos descritos en el presente documento abarcan los valores de intervalo inicial y final y cualquiera y todos los subintervalos incluidos en ellos. Por ejemplo, se debe considerar que un rango establecido de "1 a 10" incluye cualquiera y todos los subintervalos entre (e incluido) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos que comienzan con un valor mínimo de 1 o más y terminando con un valor máximo de 10 o menos, por ejemplo, 1 a 3.3, 4.7 a 7.5, 5.5 a 10 y similares. Además, todos los documentos, tales como, entre otros, las patentes emitidas y las solicitudes de patentes, a las que se hace referencia en este documento, deben considerarse como "incorporados por referencia" en su totalidad. Cualquier referencia a cantidades, a menos que se especifique lo contrario, es "en porcentaje en peso". El término "película" se refiere a una región de un revestimiento que tiene una composición deseada o seleccionada. Una "capa" comprende una o más "películas". Un "revestimiento" o "pila de revestimiento" se compone de una o más "capas". Se debe considerar que los términos "metal" y "óxido metálico" incluyen silicio y sílice, respectivamente, así como metales y óxidos metálicos tradicionalmente reconocidos, aunque el silicio técnicamente no es un metal.

Todos los números utilizados en la especificación y las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "alrededor de". Debe entenderse que todos los intervalos descritos en el presente documento abarcan los valores de intervalo inicial y final y cualquiera y todos los subintervalos incluidos en ellos. Los rangos establecidos en este documento representan los valores promedio sobre el rango especificado.

El término "sobre" significa "más alejado del sustrato". Por ejemplo, una segunda capa ubicada "sobre" una primera capa significa que la segunda capa está ubicada más lejos del

sustrato que la primera capa. La segunda capa puede estar en contacto directo con la primera capa o se pueden ubicar una o más capas entre la segunda capa y la primera capa.

Todos los documentos a los que se hace referencia en este documento deben considerarse "incorporados por referencia" en su totalidad.

- 5 Cualquier referencia a cantidades, a menos que se especifique lo contrario, es "en porcentaje en peso".

El término "luz visible" significa radiación electromagnética que tiene una longitud de onda en el rango de 380 nm a 780 nm. El término "radiación infrarroja" significa radiación electromagnética que tiene una longitud de onda en el rango de más de 780 nm a 100,000 nm.

- 10 El término "radiación ultravioleta" significa energía electromagnética que tiene una longitud de onda en el rango de 100 nm a menos de 380 nm.

Los términos "metal" y "óxido de metal" incluyen silicio y sílice, respectivamente, así como metales y óxidos metálicos tradicionalmente reconocidos, aunque el silicio no puede considerarse convencionalmente un metal. Por "al menos" se entiende "mayor o igual que".

- 15 Por "no más que" se entiende "menor o igual que". Todos los valores de turbidez y transmitancia en este documento son los determinados usando un medidor de turbidez Haze-Gard Plus (disponible comercialmente de BYK-Gardner USA) y de acuerdo con ASTM D1003-07.

- 20 En los casos en que se hace referencia al porcentaje de oxígeno en un recubridor, el porcentaje de oxígeno es la cantidad de oxígeno agregado a la cámara del recubridor en relación con otros gases. Por ejemplo, si se agrega 2% de oxígeno a la atmósfera de la cámara de revestimiento, entonces se agrega 2% de oxígeno y 98% de argón a la cámara de

revestimiento. El argón puede ser sustituido por otros gases, pero a menudo los gases son gases inertes.

La discusión de la invención en el presente documento puede describir ciertas características como "particularmente" o "preferiblemente" dentro de ciertas limitaciones (por ejemplo, "preferiblemente", "más preferiblemente" o "incluso más preferiblemente", dentro de ciertas limitaciones). Debe entenderse que la invención no se limita a estas limitaciones particulares o preferidas, sino que abarca todo el alcance de la divulgación.

La invención comprende, consiste de, o consiste esencialmente de, en los siguientes aspectos de la invención, en cualquier combinación. Varios aspectos de la invención se ilustran en figuras de dibujo separadas. Sin embargo, debe entenderse que esto es simplemente para facilitar la ilustración y la discusión. En la práctica de la invención, uno o más aspectos de la invención mostrados en una figura de dibujo pueden combinarse con uno o más aspectos de la invención mostrados en una o más de las otras figuras de dibujo.

Un artículo de ejemplo incluye un sustrato 10, una capa inferior 12 sobre el sustrato 10 y un óxido conductor transparente 14 sobre la capa inferior 12 se muestra en la Fig. 1.

El artículo 2 puede ser una ventana, un espejo solar, una celda solar o un diodo emisor de luz orgánico. El revestimiento aplicado al sustrato 10 puede proporcionar baja emisividad, baja resistividad, resistencia al rayado, atenuación de radiofrecuencia o un color deseado.

El sustrato 10 puede ser transparente, translúcido u opaco a la luz visible. Por "transparente" se entiende tener una transmitancia de luz visible de más de 0% hasta 100%. Alternativamente, el sustrato 12 puede ser translúcido u opaco. Por "translúcido" se entiende permitir que pase la energía electromagnética (por ejemplo, luz visible) pero difundir esta

energía de manera que los objetos en el lado opuesto al espectador no sean claramente visibles. Por "opaco" se entiende que tiene una transmitancia de luz visible del 0%.

El sustrato 10 puede ser de vidrio, plástico o metal. Los ejemplos de sustratos plásticos adecuados incluyen polímeros acrílicos, tales como poliacrilatos; polialquilmecrilatos, tales como polimetilmecrilatos, polietilmecrilatos, polipropilmecrilatos y similares; poliuretanos; policarbonatos; tereftalatos de polialquilo, tales como tereftalato de polietileno (PET), tereftalatos de polipropileno, tereftalatos de polibutileno y similares; polímeros que contienen polisiloxano; o copolímeros de cualquier monómero para preparar estos, o cualquier mezcla de los mismos); o sustratos de vidrio. Los ejemplos de sustratos de vidrio adecuados incluyen vidrio de sosa-cal-silicato convencional, vidrio de borosilicato o vidrio con plomo. El vidrio puede ser vidrio claro. Por "vidrio claro" se entiende vidrio no tintado o no coloreado. Alternativamente, el vidrio puede ser teñido o de otro color. El vidrio puede ser vidrio recocido o tratado térmicamente. Como se usa en el presente documento, el término "tratado térmicamente" significa templado o al menos parcialmente templado. El vidrio puede ser de cualquier tipo, como el vidrio flotado convencional, y puede ser de cualquier composición que tenga propiedades ópticas, por ejemplo, cualquier valor de transmisión visible, transmisión ultravioleta, transmisión infrarroja y/o transmisión de energía solar total. Los ejemplos de sustratos metálicos adecuados incluyen aluminio o acero inoxidable.

El sustrato 10 puede tener una alta transmisión de luz visible a una longitud de onda de referencia de 550 nanómetros (nm) y un grosor de 2 milímetros. Por "alta transmisión de luz visible" se entiende la transmisión de luz visible a 550 nm mayor o igual al 85%, tal como mayor o igual al 87%, tal como mayor o igual al 90%, tal como mayor o igual a 91%, tal como mayor o igual a 92%.

La capa inferior 12 puede ser una sola capa, una capa homogénea, una capa de gradiente, una bicapa o puede incluir una pluralidad de capas. Por "capa homogénea" se entiende una capa en la que los materiales se distribuyen aleatoriamente por todo el revestimiento. Por "capa de gradiente" se entiende una capa que tiene dos o más componentes, variando la concentración de los componentes (cambiando continuamente o cambio gradual) a medida que cambia la distancia desde el sustrato 12.

La capa inferior 12 puede incluir dos películas: una primera película de capa inferior 20 y una segunda película de capa inferior 22. La primera película 20 de capa inferior se coloca sobre el sustrato 10, y está más cerca del sustrato 10 que la segunda película 22 de capa inferior. La primera película de capa inferior 20 puede ser un material que tenga un índice de refracción más alto que la segunda película de capa inferior 22 y/o el sustrato 10. Por ejemplo, la primera película 20 de subcapa puede comprender un óxido metálico, nitruro u oxinitruro. Los ejemplos de metales adecuados para la primera película 20 de capa inferior incluyen silicio, titanio, aluminio, circonio, hafnio, niobio, zinc, bismuto, plomo, indio, estaño, tantalio, aleaciones de los mismos o mezclas de los mismos. Por ejemplo, la primera película 20 de capa inferior puede incluir un óxido de zinc, estaño, aluminio y/o titanio, aleaciones de los mismos o mezclas de los mismos. Por ejemplo, la primera película 20 de capa inferior puede incluir un óxido de zinc y / o estaño. Por ejemplo, la primera película 20 de capa inferior puede incluir óxido de zinc y óxido de estaño, o estannato de zinc.

La primera película 20 de capa inferior puede incluir óxido de zinc. Un objetivo del zinc para pulverizar una película de óxido de zinc puede incluir uno o más materiales para mejorar las características de pulverización catódica del objetivo del zinc. Por ejemplo, el objetivo del zinc puede incluir hasta 15% en peso, como hasta 10% en peso, como hasta 5%

en peso, de dicho material. La capa de óxido de zinc resultante incluiría un pequeño porcentaje de un óxido del material agregado, por ejemplo, hasta 15% en peso, hasta 10% en peso, hasta 9% en peso del óxido de material. Una capa depositada desde un objetivo de zinc que tiene hasta 10% en peso, por ejemplo, hasta 5% en peso de un material adicional para mejorar las características de pulverización del objetivo de zinc se denomina en este documento "una capa de óxido de zinc" aunque puede estar presente una pequeña cantidad del material agregado (o un óxido del material agregado). Un ejemplo de tal material es el estaño.

La primera película 20 de capa inferior puede incluir una aleación de óxido de zinc y óxido de estaño. Por ejemplo, la primera película 20 de capa inferior puede incluir o puede ser una capa de estannato de zinc. Por "estannato de zinc" se entiende una composición de la fórmula: $Zn_xSn_{1-x}O_{2-x}$ (Fórmula 1) donde "x" varía en el rango de más de 0 a menos de 1. Por ejemplo, "x" puede ser mayor que 0 y puede ser cualquier fracción o decimal entre mayor que 0 y menor que 1. Una capa de estannato de zinc tiene una o más de las formas de Fórmula 1 en una cantidad predominante. Una capa de estannato de zinc en la que $x = 2/3$ se conoce convencionalmente como " Zn_2SnO_4 ". La aleación de óxido de zinc y óxido de estaño puede incluir 80% en peso a 99% en peso de zinc y 20% en peso a 1% en peso de estaño; tal como 85% en peso de zinc a 99% en peso de zinc y 15% en peso de estaño a 1% en peso de estaño; 90% en peso de zinc a 99% en peso de zinc y 10% en peso de estaño a 1% en peso de estaño; tal como aproximadamente 90% en peso de zinc y 10% en peso de estaño.

La segunda película de capa inferior 22 puede ser un material que tenga un índice de refracción más bajo que la primera película de capa inferior 20. Por ejemplo, la segunda película de capa inferior 22 puede comprender un óxido metálico, nitruro u oxinitruro. Los ejemplos de metales adecuados para la segunda película de capa inferior 22 incluyen silicio,

titanio, aluminio, circonio, fósforo, hafnio, niobio, zinc, bismuto, plomo, indio, estaño, aleaciones de tantalio de los mismos o mezclas de los mismos.

Por ejemplo, la segunda película de capa inferior 22 puede incluir sílice y alúmina. Según este ejemplo, la segunda película 22 de capa inferior tendría al menos 50% en peso de sílice; 50 a 99% en peso de sílice y 50 a 1% en peso de alúmina; 60 a 98% en peso de sílice y 40 a 2% en peso de alúmina; 70 a 95% en peso de sílice y 30 a 5% en peso de alúmina; 80 a 90% en peso de sílice y 10 a 20% en peso de alúmina, u 8% en peso de sílice y 15% en peso de alúmina.

Una capa transparente de óxido conductor 14 está sobre la capa inferior 12. La capa transparente 14 de óxido conductor puede ser una sola capa o puede tener múltiples capas o regiones. La capa transparente de óxido conductor 14 tiene al menos una capa de óxido conductor. Por ejemplo, la capa de óxido conductor transparente 14 puede incluir uno o más materiales de óxido de metal. Por ejemplo, la capa de óxido conductor transparente 14 puede incluir uno o más óxidos de uno o más de Zn, Fe, Mn, Al, Ce, Sn, Sb, Hf, Zr, Ni, Bi, Ti, Co, Cr, Si, En, o una aleación de dos o más de estos materiales. Por ejemplo, la capa transparente 14 de óxido conductor puede comprender óxido de estaño. En otro ejemplo, la capa transparente 14 de óxido conductor comprende óxido de zinc

La capa de óxido conductor transparente 14 puede incluir uno o más materiales dopantes, tales como, pero sin limitación, F, In, Al, P, Cu, Mo, Ta, Ti, Ni, Nb, W, Ga, Mg y/o Sb. Por ejemplo, el dopante puede ser In, Ga, Al o Mg. El dopante puede estar presente en una cantidad inferior al 10% en peso, como inferior al 5% en peso, como inferior al 4% en peso, como inferior al 2% en peso, como inferior al 1% en peso. %. La capa transparente de óxido conductor 14 puede ser un óxido de metal dopado tal como óxido de zinc dopado con

galio ("GZO"), óxido de zinc dopado con aluminio ("AZO"), óxido de zinc dopado con indio ("IZO") zinc dopado con magnesio óxido ("MZO"), u óxido de indio dopado con estaño ("ITO").

La capa transparente 14 de óxido conductor puede tener un grosor en el intervalo de 5 75 nm a 950 nm, tal como 90 nm a 800 nm, tal como 100 nm a 700 nm. Por ejemplo, la capa de óxido conductor transparente 14 puede tener un grosor en el rango de 125 nm a 450 nm; al menos 150 nm; o al menos 175 nm. La capa transparente 14 de óxido conductor puede tener un grosor que no sea mayor de 600 nm, 500 nm, 400 nm, 350 nm, 300 nm, 275 nm, 250 nm o 225 nm.

10 Los diferentes materiales transparentes de la capa 14 de óxido conductor tienen una resistencia de lámina diferente con el mismo grosor, y también impactan la óptica del artículo de manera diferente. Idealmente, la resistencia de la lámina debería ser inferior a $25 \Omega/\square$ ohmios por cuadrado, o inferior a $20 \Omega/\square$, o inferior a $18 \Omega/\square$. Por ejemplo, si la capa transparente 14 de óxido conductor comprende GZO, puede tener un grosor de al menos 300 15 nm, y como máximo 400 nm. Si la capa transparente 14 de óxido conductor comprende AZO, debe tener un grosor de al menos 350 nm, o al menos 400 nm, y un grosor de 950 nm como máximo, o como máximo 800 nm, o como máximo 700 nm, o como máximo 600 nm. Si la capa transparente 14 de óxido conductor comprende ITO, puede tener un grosor de al menos 75 nm, al menos 90 nm, al menos 100 nm, al menos 125 nm, o al menos 150 nm, o al menos 175 nm; y como máximo 350 nm, como máximo 300 nm, como máximo 275 nm, o como 20 máximo 250 nm, o como máximo 225 nm.

La capa transparente 14 de óxido conductor puede tener una rugosidad superficial (RMS) en el rango de 5 nm a 60 nm, como 5 nm a 40 nm, como 5 nm a 30 nm, como 10 nm a 30 nm, como 10 nm a 20 nm, como 10 nm a 15 nm, como 11 nm a 15 nm.

Por ejemplo, cuando la capa transparente 14 es de óxido de indio dopado con estaño, el grosor de la capa transparente de óxido conductor 14 puede estar en el rango de 75 nm a 350 nm; 100 nm a 300 nm; 125 nm a 275 nm; 150 nm a 250 nm; o 175 nm a 225 nm.

La capa transparente de óxido conductor 14 puede tener una resistencia de lámina en el rango de $5 \Omega/\square$ a $25 \Omega/\square$, tal como $8 \Omega/\square$ a $20 \Omega/\square$. Por ejemplo, de $10 \Omega/\square$ a $18 \Omega/\square$.

Por ejemplo, el artículo puede ser un sustrato de vidrio 10 con una capa inferior 12 sobre el sustrato de vidrio 10. La capa inferior 12 puede tener al menos dos películas: una primera película de capa inferior 20 y una segunda película de capa inferior 22. La primera película de capa inferior 20 puede ser una aleación de óxido de zinc y óxido de estaño, y la segunda película de capa inferior 22 y puede ser una aleación de sílice y alúmina. Una capa transparente de óxido conductor 14 puede estar sobre la segunda película 22. La capa transparente de óxido conductor 14 puede ser ITO, GZO o AZO.

La película de óxido conductor transparente proporciona al artículo una cierta resistencia de lámina, por ejemplo, inferior a $25 \Omega/\square$. En general, a medida que aumenta el grosor del óxido conductor transparente, disminuye la resistencia de la lámina. Una vez que se identifica la resistencia de lámina deseada y el grosor necesario para que el óxido conductor transparente logre la resistencia de lámina deseada, se puede usar un software de diseño óptico para determinar el grosor de la primera película y la segunda película. Un ejemplo de un software de modelado óptico adecuado es FILM STAR. Idealmente, uno se esfuerza por tener un color de $a^* b^*$ sea -1, -1. Alguna variabilidad, es aceptable en este color. Por ejemplo, a^*

puede ser tan alto como 1, 0 ó -0.5 y tan bajo como -9, -4, -3 ó -1.5 y el valor b^* puede ser tan alto como 1, 0 ó -0.5 y tan bajo como -9, -4, -3 ó -1.5. Para obtener el color deseado, se cambia el grosor de la primera película 20 y la segunda película 22 para obtener el color deseado para el óxido conductor transparente identificado y el grosor del óxido conductor transparente. Por ejemplo, la primera película puede tener entre 10 y 20 nm de grosor, o entre 11 y 15 nm de grosor; y la segunda película puede tener entre 25 y 35 nm de grosor, o entre 29 y 34 nm de grosor.

Con referencia a las Figs. 1c y 1d, el artículo 2 puede incluir opcionalmente una capa protectora 16 sobre la capa transparente de óxido conductor 14, tal como la capa protectora como se describe aquí. Por ejemplo, la capa protectora 16 puede incluir una primera película protectora 60 y una segunda película protectora 62. La segunda película protectora 62 puede incluir una mezcla de titania y sílice. Por ejemplo, la capa protectora 16 ha incluido una primera película protectora 60, una segunda película protectora 62 y una tercera película protectora 64.

Un ejemplo del método de la invención es formar un sustrato recubierto. Se proporciona un sustrato 10. Se identifica un óxido conductor transparente. Una vez que se identifica el óxido conductor transparente, se puede identificar un grosor para la película conductora transparente que proporcionará al sustrato recubierto una resistencia laminar de al menos $5 \Omega/\square$ y/o no más de $25 \Omega/\square$, específicamente no más de $20 \Omega/\square$, más específicamente no más de $18 \Omega/\square$. También se identifica un color deseado del sustrato revestido. Un primer material de subcapa y un segundo material de subcapa se identifican usando un software de diseño óptico, se determina un primer grosor de película de subcapa y un segundo grosor de película de subcapa que proporcionará al artículo que tiene la capa de óxido conductor

transparente identificada anteriormente con un color en el que a^* puede ser tan alto como 1 y tan bajo como -9, y el valor b^* puede ser tan alto como 1 y tan bajo como -9. La capa inferior 12 se aplica sobre el sustrato aplicando el primer material de capa inferior sobre el sustrato para formar una primera película de capa inferior 20 al primer grosor de película identificado, y aplicando el segundo material de capa inferior sobre la primera película de capa inferior al grosor de la segunda película de capa inferior identificada formar la segunda película de subcapa 22. El material de óxido conductor transparente se aplica sobre la capa inferior 12 al grosor de película conductora transparente identificado para formar la capa de óxido conductor transparente 14.

El grosor de la capa transparente de óxido conductor 14 afecta la resistencia de la lámina y el color de un sustrato. La capa inferior 12 se usa para ajustar el color del artículo que tiene la capa transparente 14 de óxido conductor con un grosor específico. Esto se hace identificando un primer material de capa inferior y un segundo material de capa inferior, luego, usando una herramienta como FILM STAR, identificando grosores para cada material de capa inferior que proporcionan el color deseado. Una vez que se identifican los materiales de la primera y segunda capa inferior, se puede ajustar el grosor de cada uno de estos materiales para lograr el color deseado. Típicamente, un color deseado es a^* b^* sea -1, -1. Alguna variabilidad, es aceptable en este color. Por ejemplo, a^* puede ser tan alto como 1 y tan bajo como -9, y el valor b^* puede ser tan alto como 1 y tan bajo como -9.

Por ejemplo, uno puede desear hacer una celda solar que tenga un color de a^*-1 y b^*-1 . Se proporcionaría un sustrato de vidrio. El material de óxido conductor transparente podría identificarse como óxido de estaño dopado con indio ("ITO"). Se entendería qué si el grosor de la película de óxido conductor transparente de ITO está entre 125 nm y 275 nm, se puede

lograr una resistencia laminar de $5 \Omega/\square$ a $25 \Omega/\square$ con la invención aquí descrita. Para lograr el color deseado, se podría seleccionar una capa inferior 12 que tiene una primera película de capa inferior 20 que comprende óxido de zinc y óxido de estaño, y una segunda película de capa inferior 22 que comprende sílice y alúmina. La primera película 20 de capa inferior
5 tendría un grosor entre 10 nm y 15 nm, y la segunda película 22 de capa inferior tendría un grosor entre 29 nm y 34 nm. La primera película de capa inferior 20 se aplica sobre el sustrato 10 con el grosor identificado, y la segunda película de capa inferior 22 se aplica sobre la primera película de capa inferior 20 con el grosor identificado. La capa de óxido conductor transparente 14 se aplica sobre la segunda película de capa inferior 22 con el grosor
10 identificado, formando así un artículo que tiene un color con un a^* entre -9 a 1, específicamente entre -4 y 0, más específicamente entre -3 y 1, más específicamente entre -1.5 y -0.5; y b^* entre -9 a 1, específicamente entre -4 y 0, más específicamente entre -1.5 y -0.5.

En otro ejemplo, se proporcionaría un sustrato de vidrio 10. El material transparente
15 de la capa de óxido conductor podría identificarse como óxido de estaño dopado con indio ("ITO"). Se entendería qué, si el grosor de la película de óxido conductor transparente de ITO está entre 125 nm y 275 nm, se obtendría una resistencia laminar de $5 \Omega/\square$ a $25 \Omega/\square$, específicamente no más de $20 \Omega/\square$, más específicamente no más de $18 \Omega/\square$. Para lograr el color deseado, se podría seleccionar una capa inferior 12 que tenga una primera película de
20 capa inferior 20 que comprende óxido de zinc y óxido de estaño, y una segunda película de capa inferior 22 que comprende sílice, y también considerar el efecto sobre el color que la capa protectora 16 tendría en el sustrato recubierto. En este ejemplo, se usa una capa protectora de sílice que tiene un grosor de al menos 30 nm y no más de 45 nm. La primera película de

capa inferior 20 tendría un grosor entre 10 nm y 15 nm, y la segunda película de capa inferior 22 tendría un grosor entre 29 nm y 34 nm. La primera película de capa inferior 20 se aplica sobre el sustrato 10 con el grosor identificado, y la segunda película de capa inferior 22 se aplica sobre la primera película de capa inferior 20 con el grosor identificado. La capa transparente de óxido conductor 14 se aplica sobre la segunda película de capa inferior 22 con el grosor identificado que proporciona la resistencia de la lámina discutida anteriormente, formando así un sustrato recubierto que tiene un color entre $a^* - 9$ a 1, ó -4 a 0, ó -3 a 1, ó -1.5 a -0.5 y $b^* - 9$ a 1; ó -4 a 0, ó -3 a 1, ó -1.5 a -0.5.

En estos ejemplos, la capa inferior se usa para ajustar el color del sustrato recubierto.

La figura 2 muestra otro ejemplo para el artículo 2 que incluye un sustrato 10, una capa inferior 12 sobre el sustrato, una capa transparente de óxido conductor 14 sobre la capa inferior 12 y una película embebida 24 que comprende un segundo material de alto índice de refracción que está embebido en la capa de óxido conductor transparente 14.

El sustrato 10 puede ser cualquiera de los sustratos discutidos aquí.

La capa inferior 12 puede tener una primera película de capa inferior 20 y una segunda película opcional de capa inferior 22. La primera película 20 de capa inferior tiene un primer material de alto índice de refracción. La segunda película 22 opcional de subcapa tiene un primer material de bajo índice de refracción. El primer material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción más alto que el primer material de menor índice de refracción.

La capa transparente 14 de óxido conductor puede ser cualquiera de los óxidos conductores transparentes discutidos anteriormente.

La película embebida 24 tiene un segundo material de alto índice de refracción incrustado dentro de la capa transparente de óxido conductor 14. El segundo material de alto

índice de refracción puede ser cualquier material que tenga un índice de refracción más alto que el primer material de bajo índice de refracción. Por ejemplo, el segundo material de alto índice de refracción que forma la película embebida 24 puede comprender un óxido metálico, nitruro u oxinitruro. Los ejemplos de materiales de óxido adecuados para la película embebida 5 24 incluyen óxidos de silicio, titanio, aluminio, circonio, fósforo, hafnio, niobio, zinc, bismuto, plomo, indio, estaño y/o aleaciones y/o mezclas de los mismos. Por ejemplo, la película embebida 24 puede incluir un óxido de silicio y/o aluminio.

Por ejemplo, la película embebida 24 puede incluir un óxido de silicio y aluminio. Según este ejemplo, la segunda película de capa inferior 22 tendría al menos 50% en volumen 10 de sílice; 50 a 99% en volumen de sílice y 50 a 1% en volumen de alúmina; 60 a 98% en volumen de sílice y 40 a 2% en volumen de alúmina; 70 a 95% en volumen de sílice y 30 a 5% en volumen de alúmina; 80 a 90% en peso de sílice y 10 a 20% en peso de alúmina, u 8% en peso de sílice y 15% en peso de alúmina.

La película embebida 24 puede tener un grosor en los rangos de 5 nm a 50 nm, de 10 15 a 40 nm o de 15 a 30 nm.

El artículo puede incluir opcionalmente una capa protectora 16 sobre la capa transparente de óxido conductor 14, tal como la capa protectora que se describe en el presente documento. Por ejemplo, la capa protectora 16 puede incluir una primera película protectora 60 y una segunda película protectora 62. La segunda película protectora 62 puede incluir una 20 mezcla de titania y sílice. Por ejemplo, la capa protectora 16 incluye una primera película protectora 60, una segunda película protectora 62 y una tercera película protectora 64.

La figura 3 muestra otro ejemplo del artículo 2 que incluye un sustrato 10, una capa inferior 12 sobre el sustrato, una primera capa de óxido conductor transparente 114 sobre la

capa inferior 12, una película embebida 124 sobre la primera capa de óxido conductor transparente 114. Una segunda capa de óxido conductor transparente 115 sobre la película embebida 124. Opcionalmente, se puede aplicar una capa protectora 16 sobre la segunda capa transparente de óxido conductor 115.

5 La película embebida 124 puede comprender un óxido metálico, nitruro u oxinitruro. Los ejemplos de materiales adecuados para el segundo metal de alto índice de refracción incluyen óxidos de silicio, titanio, aluminio, circonio, fósforo, hafnio, niobio, zinc, bismuto, plomo, indio, estaño y/o aleaciones y/o mezclas de los mismos. Por ejemplo, el segundo material de alto índice de refracción puede incluir sílice y/o alúmina.

10 Por ejemplo, la película embebida 124 puede incluir sílice y alúmina. El segundo material de alto índice de refracción tendría al menos 50% en volumen de sílice; 50 a 99% en volumen de sílice y 50 a 1% en volumen de alúmina; 60 a 98% en volumen de sílice y 40 a 2% en volumen de alúmina; ó 70 a 95% en volumen de sílice y 30 a 5% en volumen de alúmina; 80 a 90% en peso de sílice y 10 a 20% en peso de alúmina, u 8% en peso de sílice y
15 15% en peso de alúmina.

La película embebida 124 puede tener un grosor en los rangos de 5 nm a 50 nm, de 10 a 40 nm o de 15 a 30 nm.

La primera capa de óxido conductor transparente 114 y la segunda capa de óxido conductor transparente 115 tienen un grosor combinado en el intervalo de 75 nm a 950 nm,
20 tal como 90 nm a 800 nm, tal como 125 nm a 700 nm. Por ejemplo, el grosor combinado no puede ser mayor de 950 nm, 800 nm, 700 nm, 600 nm, 500 nm, 400 nm, 350 nm, 300 nm, 275 nm, 250 nm ó 225 nm. El grosor combinado puede ser de al menos 75 nm, al menos 90 nm, al menos 100 nm, al menos 125 nm, 150 nm o 175 nm. La primera capa transparente de óxido

conductor 114 puede tener un grosor de al menos 10 nm, al menos 25 nm, 50 nm, 75 nm ó 100 nm; y como máximo 650 nm, 550 nm, 475 nm, 350 nm, 250 nm o 150. La segunda capa transparente de óxido conductor 115 puede tener un grosor de al menos 10 nm, al menos 25 nm, 50 nm, 75 nm ó 100 nm; y como máximo 650 nm, 550 nm, 475 nm, 350 nm, 250 nm ó 150. Por ejemplo, si la primera capa de óxido conductor transparente 114 y la segunda capa de óxido conductor transparente 115 comprenden ITO, la primera capa de óxido conductor transparente 114 puede tener un grosor de al menos 25 nm, 50 nm, 75 nm o 100 nm ; y como máximo 200 nm, 175 nm, 150 nm o 125 nm; y la segunda capa transparente de óxido conductor 115 puede tener un grosor de al menos 25 nm, 50 nm, 75 nm o 100 nm; y como máximo 200 nm, 175 nm, 150 nm o 125 nm. En otro ejemplo, si la capa de óxido conductor transparente 114 y la segunda capa de óxido conductor transparente 115 comprenden AZO, la primera capa de óxido conductor transparente 114 puede tener un grosor de al menos 100 nm, al menos 150 nm al menos 200 nm, 250 nm o 300 nm; y como máximo 650 nm, 550 nm, como máximo 450 nm, como máximo 325 nm o como máximo 200 nm; y la segunda capa transparente de óxido conductor 115 puede tener un grosor de al menos 100 nm, al menos 150 nm al menos 200 nm, 250 nm o 300 nm; y como máximo 650 nm, 550 nm, como máximo 450 nm, como máximo 325 nm o como máximo 200 nm. En otro ejemplo, si la capa de óxido conductor transparente 114 y la segunda capa de óxido conductor transparente 115 comprenden GZO, la primera capa de óxido conductor transparente 114 puede tener un grosor de al menos 30 nm, al menos 60 nm, al menos 75 nm , al menos 90 nm, al menos 100 nm, al menos 125 nm, al menos 150 nm, 200 nm o 300 nm; y como máximo 350 nm, como máximo 300 nm, 275 nm, como máximo 250 nm o como máximo 225 nm; y la segunda capa de óxido conductor transparente 115 puede tener un grosor de al menos 30 nm, al menos 60 nm, al

menos 75 nm, al menos 90 nm, al menos 100 nm, al menos 125 nm, al menos 150 nm, 200 nm o 300 nm; y 350 nm, como máximo 300 nm, 275 nm, como máximo 250 nm o como máximo 225 nm.

Al cambiar el grosor de la primera y segunda capas transparentes de óxido conductor 114, 115, se mueve la película embebida 124 ya sea más arriba en la capa transparente 14 de óxido conductor, o más abajo en la capa transparente 14 de óxido conductor. Sorprendentemente, no importa dónde se coloque la película embebida 24, 124 dentro de la pila de revestimiento, hay un aumento significativo en la resistencia de la lámina (ver Fig. 13a). También sorprendentemente, la posición de la película embebida 24, 124 dentro de la capa transparente de óxido conductor 14 tiene un impacto diferente en la transmisión de luz (véase la figura 13b). Cuando la primera capa de óxido conductor transparente 114 es más delgada que la segunda capa de óxido conductor transparente 115, por lo tanto la película embebida 124 se coloca más abajo dentro de la capa de óxido conductor transparente 14, hay un aumento en la transmisión de luz (ver Fig. 13b). Este aumento es más pronunciado cuando la primera capa de óxido conductor transparente 114 es más gruesa que la segunda capa de óxido conductor transparente 115, por lo que la película embebida 124 se coloca más arriba dentro de la capa de óxido conductor transparente 14 (véase la figura 13b). Sin embargo, si el grosor de la primera capa de óxido conductor transparente 114 es aproximadamente igual al grosor de la segunda capa de óxido conductor transparente 115, por lo tanto, la película embebida 124 se coloca aproximadamente en el medio de la capa de óxido conductor transparente 14, la transmisión disminuye (ver Fig. 13b). Por ejemplo, la segunda película transparente de óxido conductor 115 puede ser al menos 25%, al menos 50%, al menos 75%, al menos 100% (es decir, al menos el doble), al menos 125% o al menos 150% más gruesa

que la primera película de óxido conductora transparente 114; y puede ser como máximo 250% más grueso; a lo sumo 200% más grueso; a lo sumo 150% más grueso; a lo sumo 125% más grueso; como máximo 100% (es decir, como máximo duplicado) más grueso; a lo sumo 75% más grueso; como máximo 50% más grueso o como máximo 25% más grueso que la primera película de óxido conductor transparente 114. Alternativamente, la segunda película transparente de óxido conductor 115 puede ser al menos 25%, al menos 50%, al menos 75%, al menos 100% (es decir, al menos se duplicó), al menos 125% o al menos 150% más delgada que la primera película de óxido conductora transparente 114; y puede ser como máximo 250% más delgado; a lo sumo 200% más delgado; a lo sumo 150% más delgado; a lo sumo 125% más delgado; como máximo 100% (es decir, como máximo se duplicó) diluyente; a lo sumo 75% más delgado; como máximo un 50% más delgado o como máximo un 25% más delgado que la primera película de óxido conductor transparente 114.

Otro ejemplo de la invención es un método para fabricar un artículo recubierto 2. Se proporciona un sustrato 10. Se aplica una primera película 20 de capa inferior que tiene un primer material de alto índice de refracción sobre al menos una porción del sustrato 10. Una segunda película de capa inferior 22 que tiene un primer material de índice de refracción bajo se aplica sobre al menos una porción de la primera película de capa inferior 20, en donde el primer material de índice de refracción inferior tiene un índice de refracción que es más bajo que la primera película de índice de refracción alto. Se aplica una primera película de óxido conductora transparente 114 sobre al menos una porción de la capa inferior 12. Una película embebida 124 que tiene un segundo material de alto índice de refracción se aplica sobre al menos una porción de la primera película transparente de óxido conductora 114, en donde el segundo material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción que es mayor que

el primer material de bajo índice de refracción, o tiene un índice de refracción que está dentro del 10%, ó 5% del índice de refracción para el primer índice de refracción alto, o es el mismo material que el primer material de índice de refracción alto, o tiene el mismo índice de refracción que el primer índice de refracción alto material. Se aplica una segunda película de
5 óxido conductor transparente 115 sobre al menos una porción de la película embebida 124. La segunda película de alto índice de refracción divide la película de óxido conductor transparente en dos partes, la primera película de óxido conductor transparente y la segunda película de óxido conductor transparente.

La película embebida 124 también permite sintonizar un color para el sustrato
10 recubierto. El color puede tener un a^* de al menos -9, -4, -3 ó -1.5 y como máximo 1, 0 ó -0.5 y tener un b^* de al menos -9, -4, -3 ó -1.5 y como máximo 1, 0 ó -0.5.

Al cambiar el grosor de los dos materiales de alto índice de refracción y el material de bajo índice de refracción, se puede ajustar el color del sustrato recubierto. Con este fin, primero, se debe identificar el material que se utilizará en las películas transparentes de óxido
15 conductor 114 y 115. Una vez que se identifica ese material, se identifica una resistencia de lámina deseada. Al conocer el material y la resistencia de la lámina, se puede determinar el grosor de la capa transparente de óxido conductor 14, o el grosor combinado de la primera y segunda película transparente de óxido conductor 114 y 115. La capa transparente 14 de óxido conductor afectará el color del sustrato revestido. Para compensar este impacto de color, se
20 puede usar una herramienta de diseño óptico (p. Ej. FILM STAR) para identificar los grosores para la primera y segunda películas de capa inferior 20 y 22, y el grosor de la película embebida 24, 124. Esto se realiza introduciendo el grosor de la capa transparente de óxido conductor 14 en el software, identificando el primer material de alto índice de refracción, el

segundo material de alto índice de refracción y el primer material de menor índice de refracción. Con estos parámetros, se puede determinar el grosor de la primera y segunda películas de capa inferior 20 y 24, y la película embebida 24, 124. Estas películas se aplican luego a los grosores identificados.

5 Por ejemplo, el método puede incluir la identificación de un primer material transparente de óxido conductor que se utilizará en la primera película transparente de óxido conductor 114, y un segundo material transparente de óxido conductor que se utilizará en el segundo óxido conductor transparente 115. Estos óxidos conductores transparentes pueden ser GZO, AZO, IZO, MZO o ITO.

10 Un grosor para la capa de óxido conductor transparente 14 puede ser identificando al primeramente identificar una resistencia de lámina deseada. Una vez que se identifica la resistencia de la lámina, se puede identificar el grosor combinado de ambas películas transparentes de óxido conductor 114, 115. La resistencia de la lámina puede ser de al menos $8 \Omega/\square$, de al menos $10 \Omega/\square$ o de al menos $12 \Omega/\square$; y puede tener como máximo $25 \Omega/\square$, como
15 máximo $20 \Omega/\square$ o como máximo $18 \Omega/\square$. Para lograr esos valores, el grosor combinado de la capa transparente de óxido conductor 14 puede ser de al menos 75 nm, al menos 90 nm, al menos 100 nm; al menos 175 nm; al menos 180 nm; al menos 190 nm; al menos 200 nm; al menos 205 nm; al menos 225 nm; o al menos 360 nm. Dado que la capa transparente 14 de óxido conductor impacta el color del sustrato recubierto, es importante minimizar el grosor
20 combinado de las películas transparentes de óxido conductor 114, 115. Para este fin, el grosor combinado de las películas transparentes de óxido conductor 114, 115 puede ser como máximo 800 nm; a lo sumo 700 nm; a lo sumo 360 nm; al menos 350 nm, como máximo 300

nm, como máximo 275 nm, como máximo 250 nm, como máximo 225 nm; a lo sumo 205 nm; a lo sumo 200 nm; a lo sumo 190 nm; como máximo 180 nm o como máximo 175 nm.

También se determina la posición de la película embebida 24, 124 dentro del óxido conductor transparente. Al hacerlo, se considera si se desea aumentar o disminuir la transmisión (ver Fig. 13 (b)). La primera película transparente de óxido conductor 114 puede ser más gruesa, más delgada o aproximadamente del mismo grosor que la segunda película conductora de óxido 115.

Se identifica un primer material de alto índice de refracción para una primera película de capa inferior 20, un primer material de bajo índice de refracción para una segunda película de capa inferior 22 y un segundo material de alto índice de refracción para la película embebida 24, 124. Opcionalmente, se puede identificar una capa protectora 16 con el grosor identificado para cada película de capa protectora 60, 62 y/o 64. Se identifica un color deseado. Esos parámetros se introducen en una herramienta de diseño óptico, como FILM STAR, y se identifica el grosor de la primera película de capa inferior 20 y la película de capa inferior 22 y la película embebida 124.

La pila de revestimiento que tiene la capa inferior 12, la capa transparente de óxido conductor 14, la película embebida 24, 124 y la capa protectora opcional 16 se aplican sobre el sustrato con el grosor identificado. El grosor de las películas subyacentes 20, 22 y la película embebida 24, 124 ajusta el color del artículo 2 al color deseado.

Las figuras 4a y 4b muestran otro ejemplo del artículo 2 que incluye un sustrato 10, una capa inferior 12 sobre el sustrato 10, una capa transparente de óxido conductor 14 sobre la capa inferior 12 y una capa protectora 16 sobre la capa transparente de óxido conductor 14. El sustrato 10, la capa inferior 12 y la capa de óxido conductor transparente 14 pueden ser

cualquiera de los sustratos o capas subyacentes discutidas aquí. La capa transparente 14 de óxido conductor puede dividirse por las capas embebidas 24, 124 discutidas aquí.

La capa protectora 16 está sobre la capa transparente de óxido conductor 14, u opcionalmente en contacto directo con la capa transparente de óxido conductor 14. Puede
5 incluir al menos dos películas protectoras 60, 62 o al menos tres películas protectoras 60, 62, 64.

La figura 4a muestra un ejemplo de un artículo con una capa protectora que tiene dos películas protectoras 60, 62. La primera película protectora 60 se coloca sobre la capa transparente de óxido conductor 14, y está más cerca de la capa transparente de óxido
10 conductor 14 que la segunda película protectora 62. La segunda película protectora 62 es la película más externa en el revestimiento 18 sobre el artículo recubierto.

La primera película protectora 60 puede comprender alúmina, sílice, titania, circonia, óxido de estaño o mezclas de los mismos. Por ejemplo, la primera película protectora puede comprender una mezcla de sílice y alúmina. En otro ejemplo, la primera película protectora
15 60 puede comprender estannato de zinc. En otro ejemplo, la primera película protectora 60 puede comprender circonia.

La segunda película protectora 62 comprende una mezcla de titania y alúmina. La segunda película protectora 62 es la última película en un revestimiento 18 aplicado sobre el sustrato 10.

20 La segunda película protectora 62 comprende 40-60 por ciento en peso de alúmina y 60-40 por ciento en peso de titania; 45-55 por ciento en peso de alúmina y 55-45 por ciento en peso de titania; 48-52 por ciento en peso de alúmina, y 52-48 por ciento en peso de titania;

49-51 por ciento en peso de alúmina, y 51-49 por ciento en peso de titania; o 50 por ciento en peso de alúmina, y 50 por ciento en peso de titania.

Como se muestra en la figura 4b, la capa protectora 16 puede comprender además una tercera película protectora 64 colocada entre la primera película protectora 60 y la segunda película protectora 62. La tercera película protectora 64 puede comprender alúmina, sílice, titania, circonia, óxido de estaño o mezclas de los mismos. Por ejemplo, la tercera película protectora 64 puede comprender una mezcla de sílice y alúmina. En otro ejemplo, la tercera película protectora 64 comprende estannato de zinc. En otro ejemplo, la tercera película protectora 64 comprende circonia.

Otro ejemplo del artículo se muestra en las Figs. 5a y 5b, que incluye un sustrato 10, un revestimiento funcional 112 y una capa protectora 16. El sustrato en este método puede ser vidrio, plástico o metal.

El revestimiento funcional 112 puede ser cualquier revestimiento funcional. Por ejemplo, puede incluir múltiples películas dieléctricas o múltiples películas de metal. El revestimiento funcional puede incluir la capa inferior 12 descrita en el presente documento, y/o la capa transparente 14 de óxido conductor descrita en el presente documento. La capa protectora 16 puede ser una primera película protectora 60 y una segunda película protectora 62 como se describe aquí. En este caso, la segunda película protectora 62 es la película más externa, e incluye alúmina y titania.

La capa protectora puede tener un grosor total de al menos 20 nm, 40 nm, 60 nm u 80 nm, 100 nm ó 120 nm; y como máximo 275 nm, 255 nm, 240 nm, 170 nm, 150 nm, 125 nm ó 100 nm. La primera película protectora puede tener un grosor de al menos 10 nm, al menos 15 nm al menos 27 nm, al menos 35 nm, al menos 40 nm, al menos 54 nm, al menos 72 nm;

y como máximo 85 nm, 70 nm, 60 nm 50 nm, 45 nm, 30 nm. La segunda película protectora puede tener un grosor de al menos 10 nm, al menos 15 nm al menos 27 nm, al menos 35 nm, al menos 40 nm, al menos 54 nm, al menos 72 nm; y como máximo 85 nm, 70 nm, 60 nm 50 nm, 45 nm, 30 nm. La tercera película protectora opcional puede tener un grosor de al menos 10 nm, al menos 15 nm al menos 27 nm, al menos 35 nm, al menos 40 nm, al menos 54 nm, al menos 72 nm; y como máximo 85 nm, 70 nm, 60 nm 50 nm, 45 nm, 30 nm. Por ejemplo, la capa protectora puede tener el grosor indicado en la Tabla 1, más abajo mostrada. En una realización, la primera película protectora tiene un grosor de al menos 20 nm o al menos 30 nm; y como máximo 60 nm o como máximo 50 nm. La segunda película protectora tiene un grosor de al menos 15 nm, o al menos 20 nm; y como máximo 50 nm o como máximo 40 nm. La tercera capa protectora opcional tiene un grosor de al menos 5 nm, o al menos 10 nm; y como máximo 30 nm o como máximo 20 nm. La tercera capa protectora opcional puede colocarse entre la primera película protectora y la capa funcional, o entre la primera película protectora y la segunda película protectora.

Tabla 1. Ejemplos de grosor para capas protectoras.

1a. Película Protectora	Opcional 3a Película Protectora	2a Película protectora
27 nm	--	33 nm
27 nm	--	50 nm
27 nm	--	68 nm
27 nm	--	85 nm
54 nm	--	33 nm
54 nm	--	50 nm
54 nm	--	68 nm
54 nm	--	85 nm
72 nm	--	33 nm
72 nm	--	50 nm
72 nm	--	68 nm
72 nm	--	85 nm
50 nm	--	50 nm
50 nm	--	70 nm

50 nm	--	85 nm
70 nm	--	50 nm
70 nm	--	70 nm
70 nm	--	85 nm
20 nm	--	20 nm
20 nm	--	30 nm
20 nm	--	40 nm
30 nm	--	20 nm
30 nm	--	30 nm
30 nm	--	40 nm
40 nm	--	20 nm
40 nm	--	30 nm
40 nm	--	40 nm
50 nm	15 nm	50 nm
50 nm	15 nm	70 nm
50 nm	15 nm	85 nm
70 nm	15 nm	50 nm
70 nm	15 nm	70 nm
70 nm	15 nm	85 nm
15 nm	50 nm	50 nm
15 nm	50 nm	70 nm
15 nm	50 nm	85 nm
15 nm	70 nm	50 nm
15 nm	70 nm	70 nm
15 nm	70 nm	85 nm

El revestimiento funcional 112 puede ser un revestimiento funcional de película única o puede ser un revestimiento funcional de película múltiple que incluye una o más capas dieléctricas y/o una o más capas reflectantes de infrarrojos.

- 5 El revestimiento funcional 112 puede ser, por ejemplo, un revestimiento de control solar. El término "revestimiento de control solar" se refiere a un revestimiento compuesto por una o más capas o películas que afectan las propiedades solares del artículo recubierto, tales como, pero no limitado a, la cantidad de radiación solar, por ejemplo, visible, infrarroja, o radiación ultravioleta, reflejada, absorbida o que pasa a través del artículo recubierto;
- 10 coeficiente de sombreado; emisividad, etc. El revestimiento de control solar puede bloquear,

absorber o filtrar partes seleccionadas del espectro solar, tales como, entre otros, los espectros IR, UV y/o visibles.

El revestimiento funcional 112 puede, por ejemplo, incluir una o más películas dieléctricas. La película dieléctrica puede comprender un material antirreflectante, que
5 incluye, entre otros, óxidos metálicos, óxidos de aleaciones metálicas, nitruros, oxinitruros o mezclas de los mismos. La película dieléctrica puede ser transparente a la luz visible. Los ejemplos de óxidos metálicos adecuados para la película dieléctrica incluyen óxidos de titanio, hafnio, circonio, niobio, zinc, bismuto, plomo, indio, estaño y sus mezclas. Estos óxidos metálicos pueden tener pequeñas cantidades de otros materiales, como manganeso en óxido
10 de bismuto, estaño en óxido de indio, etc. Además, se pueden usar óxidos de aleaciones metálicas o mezclas de metales, tales como óxidos que contienen zinc y estaño (por ejemplo, estannato de zinc, definido a continuación), óxidos de aleaciones de indio y estaño, nitruros de silicio, nitruros de silicio aluminio o nitruros de aluminio. Además, se pueden usar óxidos metálicos dopados, tales como óxidos de estaño dopados con antimonio u indio u óxidos de
15 silicio dopados con níquel o boro. La película dieléctrica puede ser una película sustancialmente monofásica, tal como una película de óxido de aleación metálica, por ejemplo, estannato de zinc, o puede ser una mezcla de fases compuesta de óxidos de zinc y estaño o puede estar compuesta de una pluralidad de películas.

El revestimiento funcional 112 puede incluir una película reflectante de radiación. La
20 película reflectante de radiación puede incluir un metal reflectante, tal como, pero sin limitación, oro metálico, cobre, paladio, aluminio, plata o mezclas de los mismos. En una realización, la película reflectante de radiación comprende una capa de plata metálica.

En una modalidad, el revestimiento funcional comprende una primera capa dieléctrica 120 sobre el sustrato 10, una segunda capa dieléctrica 122 sobre la primera capa dieléctrica 120, y una capa metálica 126 entre la primera capa dieléctrica y la segunda capa dieléctrica 120 (ver Fig. 7) o sobre la segunda capa dieléctrica 122 (véase la Fig. 6a). El revestimiento protector 16 se coloca sobre la capa metálica 126 (véase la figura 6b). Opcionalmente, se puede aplicar una imprimación 128 entre la película metálica y la primera capa dieléctrica (ver Fig. 6c) o la segunda capa dieléctrica (ver Fig. 6d).

Las películas dieléctricas 120 y 122 pueden ser transparentes a la luz visible. Los ejemplos de óxidos metálicos adecuados para las películas dieléctricas 120 y 122 incluyen óxidos de titanio, hafnio, circonio, niobio, zinc, bismuto, plomo, indio, estaño y mezclas de los mismos. Estos óxidos metálicos pueden tener pequeñas cantidades de otros materiales, como manganeso en óxido de bismuto, estaño en óxido de indio, etc. Además, se pueden usar óxidos de aleaciones metálicas o mezclas de metales, tales como óxidos que contienen zinc y estaño (por ejemplo, estannato de zinc, definido anteriormente), óxidos de aleaciones de indio-estaño, nitruros de silicio, nitruros de silicio aluminio o nitruros de aluminio. Además, se pueden usar óxidos metálicos dopados, tales como óxidos de estaño dopados con antimonio u indio u óxidos de silicio dopados con níquel o boro. Las películas dieléctricas 120 y 122 pueden ser una película sustancialmente monofásica, tal como una película de óxido de aleación metálica, por ejemplo, estannato de zinc, o pueden ser una mezcla de fases compuestas de óxidos de zinc y estaño. Las películas dieléctricas 120 y 122 pueden tener un grosor combinado en el rango de 100 Å a 600 Å, tal como 200 Å a 500 Å, tal como 250 Å a 350 Å.

La película metálica 126 puede seleccionarse del grupo que consiste en oro metálico, cobre, paladio, aluminio, plata y aleaciones de los mismos. Por ejemplo, la película de metal 126 puede ser plata.

El imprimador 128 opcional puede ser una película única o películas múltiples. Por ejemplo, el imprimador 128 puede incluir un material de captura de oxígeno que puede sacrificarse durante el proceso de deposición para evitar la degradación u oxidación de la película metálica 126 durante el proceso de pulverización catódica o procesos de calentamiento posteriores. El imprimador 128 también puede absorber al menos una porción de radiación electromagnética, tal como luz visible, que pasa a través del revestimiento. Los ejemplos de materiales útiles para el imprimador 128 incluyen titanio, silicio, dióxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, aleaciones de níquel-cromo (como Inconel), circonio, aluminio, aleaciones de silicio y aluminio, aleaciones que contienen cobalto y cromo (por ejemplo, Stellite[®]) y sus mezclas. Por ejemplo, la imprimación 148 puede ser titanio.

La capa protectora 16 puede incluir una primera película protectora 60 y una segunda película protectora 62; o una primera película protectora 60 (véanse las figuras 5a y 6a-d), una segunda película protectora 62 y una tercera película protectora 64 (véanse las figuras 5b y 6e-h).

En un método para hacer un artículo recubierto, se aplica una capa inferior 12 sobre un sustrato 10, y se aplica una capa transparente de óxido conductor 14 sobre la capa inferior 12. La capa inferior 12 puede aplicarse sobre el sustrato 10, y la capa de óxido conductor transparente 14 puede aplicarse sobre al menos una parte de la capa inferior 12; o se puede proporcionar un sustrato 10 que tenga la capa inferior 12 y la capa de óxido conductor transparente 14 sobre él. Se aplica una capa protectora 16 sobre al menos una porción del

óxido conductor transparente. La capa protectora 16 se aplica aplicando primero una primera película protectora 60 sobre el óxido conductor transparente, y luego aplicando una segunda película protectora 62 sobre la primera película protectora 60. Opcionalmente, se puede aplicar una tercera película protectora 64 sobre la primera película protectora 60, y la segunda
5 película protectora 62 se puede aplicar sobre la tercera película protectora 64.

En un método para hacer un artículo recubierto, se aplica un revestimiento funcional 112 sobre un sustrato 10. Se puede aplicar un revestimiento funcional 112 sobre el sustrato 10, o se puede proporcionar un sustrato que tenga un revestimiento funcional 112. Se aplica una capa protectora 16 sobre el revestimiento funcional 112. La capa protectora 16 se aplica
10 aplicando primero una primera película protectora 60 sobre el óxido conductor transparente, y luego aplicando una segunda película protectora 62 sobre la primera película protectora 60. Opcionalmente, se puede aplicar una tercera película protectora 64 sobre la primera película protectora 60, y la segunda película protectora 62 se puede aplicar sobre la tercera película protectora 64.

15 Otro ejemplo del método de la invención es un método para aumentar la resistencia de la lámina de un artículo recubierto. Se proporciona un artículo recubierto. El artículo recubierto tiene un sustrato y una capa de óxido conductor transparente sobre al menos parte del sustrato. El artículo recubierto se procesa con un proceso posterior a la deposición.

El proceso posterior a la deposición (post-deposición) puede templar el artículo
20 recubierto, recocer instantáneamente solo una superficie de la capa de óxido conductor transparente, o pasar una corriente Eddy a través de la capa de óxido conductor transparente.

El templado del artículo recubierto se realiza calentando todo el artículo de modo que la superficie de la capa de óxido conductor transparente alcance más de 193.3°C, al menos

224°C, o al menos 335°C durante al menos 5, 10, 15, 20, 25 ó 30 segundos, y como máximo 120, 90, 60, 55, 50, 45, 40, 35 ó 30 segundos. La capa de óxido conductor transparente no debe calentarse a más de 335°C ó 430°C. Después de calentar el artículo recubierto, se enfría rápidamente a una temperatura normal a una velocidad particular.

5 El artículo recubierto puede ser recocido instantáneamente para aumentar la resistencia de la lámina. Esto se hace usando una lámpara de flash para calentar una superficie del artículo recubierto. La superficie que se calienta es la superficie sobre la cual reside la capa de óxido conductor transparente. La superficie se calienta a una temperatura superior a 193.3°C, al menos 224°C o al menos 335°C durante al menos 5, 10, 15, 20, 25 o 30 segundos, y como
10 máximo 120, 90, 60, 50, 55, 45, 40, 35 ó 30 segundos. La superficie debe calentarse a no más de 520°C, no más de 470°C, no más de 430°C o no más de 335°C. Después de calentar la superficie, se enfría a una temperatura normal.

Se puede pasar una corriente Eddy a través del óxido conductor transparente ("TCO") exponiendo la capa transparente de óxido conductor a un campo magnético cambiante. Por
15 ejemplo, se puede aplicar un campo magnético sobre un sustrato que está recubierto con un TCO. El TCO se enfrenta al campo magnético. La corriente de Foucault pasa a través de la capa de óxido conductor transparente.

Otro ejemplo de método es un método para reducir la resistencia de la lámina de un artículo recubierto. Se proporciona un sustrato. El sustrato en este método puede ser vidrio,
20 plástico o metal. Opcionalmente, el sustrato está recubierto con una capa inferior. La capa inferior puede comprender una película, dos películas o más. El sustrato se recubre con un óxido conductor transparente aplicando un óxido conductor transparente sobre al menos una porción del sustrato o capa inferior. Opcionalmente, se aplica una película embebida dentro

de la capa de óxido conductor transparente. Este paso opcional se realiza aplicando una primera porción de la capa transparente de óxido conductor, aplicando la capa embebida sobre al menos una porción de la primera porción de la capa transparente de óxido conductor, y aplicando una segunda porción de la capa transparente de óxido conductor sobre menos una porción de la capa embebida. El artículo recubierto se procesa con uno de los procesos
5 posteriores a la deposición descritos anteriormente.

Opcionalmente, el método puede incluir además aplicar una capa protectora, como se describe en este documento, sobre al menos una porción de la capa de óxido conductor transparente. La capa protectora puede tener dos películas protectoras o tres películas
10 protectoras.

El tratar un artículo con un proceso posterior a la deposición, la resistencia de la lámina del artículo disminuye a menos de 25 ohmios por cuadrado, menos de 20 ohmios por cuadrado; menos de 18 ohmios por cuadrado, menos de 16 ohmios por cuadrado o menos de 15 ohmios por cuadrado. Esto es particularmente útil para reducir el grosor de un TCO. Por
15 ejemplo, AZO puede tener un grosor de menos de 400 nm, o 320 nm, y más de 160 nm. AZO debe tener un grosor de menos de 344 nm y mayor de 172 nm. ITO debe tener un grosor de menos de 275 nm o 175 nm; y mayor de 95 nm.

En una modalidad de realización es un método para fabricar un artículo de vidrio recubierto en el que se proporciona un sustrato de vidrio. Se aplica una capa inferior sobre el
20 sustrato de vidrio, preferiblemente mediante un proceso o deposición por vacío pulverizado con magnetrón, algún otro proceso que no utiliza calor radiante o la capa inferior se aplica sobre el sustrato a temperatura ambiente. Preferiblemente, la capa inferior comprende dos películas en las que la primera película comprende un óxido de zinc y un óxido de estaño y la

segunda película comprende sílice y titanía. Se aplica un óxido conductor transparente sobre la capa inferior, preferiblemente mediante un proceso de deposición por vacío pulverizado con magnetrón, algún otro proceso que no use calor radiante o el óxido conductor transparente se aplica sobre la capa inferior a temperatura ambiente. Preferiblemente, el óxido conductor
5 transparente es óxido de indio dopado con estaño. Se aplica una capa protectora opcional sobre el óxido conductor transparente, preferiblemente mediante un proceso o deposición por vacío pulverizado con magnetrón, algún otro proceso que no use calor radiante o la capa protectora opcional se aplica sobre el óxido conductor transparente a temperatura ambiente. La absorción del óxido conductor transparente no es mayor que 0.2, y/o es al menos tan alta como 0.05.

10 En un ejemplo de modalidad, el artículo es una puerta de refrigerador. Las puertas del refrigerador se tratarían con un proceso posterior a la deposición en algún momento antes del ensamblaje, pero mucho después de que el metal para el exterior de la puerta esté recubierto. Típicamente, las puertas del refrigerador se calientan para permitir que uno doble el artículo recubierto en una forma que se ajuste adecuadamente a la puerta. Este proceso de
15 calentamiento cristalizaría el óxido conductor transparente y reduciría la resistencia de la lámina.

EJEMPLOS

Un experto en la materia apreciará fácilmente que se pueden hacer modificaciones a la invención sin apartarse de los conceptos descritos en la descripción anterior. Por
20 consiguiente, las realizaciones particulares descritas en detalle en el presente documento son solo ilustrativas y no están limitadas al alcance de la invención, que se debe dar a la amplitud completa de las reivindicaciones adjuntas y cualquiera y todos sus equivalentes.

Ejemplo 1 (010761)

Un sustrato de vidrio fue recubierto con una capa inferior y una capa de óxido conductor transparente. La capa inferior tenía una primera película de capa inferior y una segunda película de capa inferior. La primera película de capa inferior era estannato de zinc sobre el sustrato de vidrio, y la segunda película de capa inferior era una aleación de sílice-
 5 alúmina que tenía aproximadamente 85 por ciento en peso de sílice y 15 por ciento en peso de alúmina sobre la primera película de capa inferior. La capa de óxido conductor transparente sobre la segunda película de capa inferior era óxido de indio dopado con estaño ("ITO").

Para mejorar la conductividad del artículo recubierto, se colocó todo el artículo en un horno y se midió la temperatura de la capa de óxido conductor transparente (ver Fig. 7).

10 Las siguientes muestras se probaron para establecer la conductividad mejorada para cada grosor de ITO.

Muestra	Grosor ITO (nm)	Temperatura Superficial ITO (°F)	Resistencia de Lámina ($\Omega/\square$)
1	96.8	Sin recocido instantáneo.	68.4
2	96.8	435	23.6
3	96.8	635	24.8
4	96.8	806	21.8
5	96.8	878	21.2
6	96.8	968	20.2
8	105.2	Sin recocido instantáneo.	67.2
8	105.2	435	23.0
9	105.2	635	23.6
10	105.2	806	21.2
11	105.2	878	20.6
12	105.2	968	19.6
13	111.6	Sin recocido instantáneo.	67.2
14	111.6	435	21.8
15	111.6	635	23.6
16	111.6	806	20.6

17	111.6	878	20.0
18	111.6	968	19.0
19	114.9	Sin recocido instantáneo.	67.2
20	114.9	435	21.2
21	114.9	635	22.4
22	114.9	806	18.9
23	114.9	878	18.9
24	114.9	968	17.9
25	127.9	Sin recocido instantáneo.	61.3
26	127.9	435	18.9
27	127.9	635	20.0
28	127.9	806	17.7
29	127.9	878	17.1
30	127.9	968	14.9
31	133.1	Sin recocido instantáneo.	60.2
32	133.1	435	17.7
33	133.1	635	19.5
34	133.1	806	17.1
35	133.1	878	15.9
36	133.1	968	14.3
37	147.9	Sin recocido instantáneo.	58.4
38	147.9	435	17.7
39	147.9	635	18.9
40	147.9	806	16.5
41	147.9	878	15.3
42	147.9	968	13.1
43	160.3	Sin recocido instantáneo.	56.6
44	160.3	435	16.5
45	160.3	635	18.3
46	160.3	806	15.3
47	160.3	878	14.1
48	160.3	968	13.1
49	170.8	Sin recocido instantáneo.	54.3
50	170.8	435	15.3
51	170.8	635	16.5
52	170.8	806	14.1
53	170.8	878	14.1
54	170.8	968	12.0

Como se puede ver en la Fig. 7, el calentamiento posterior al depósito del ITO, independientemente del grosor, disminuyó la resistencia de la lámina de aproximadamente 55-70 $\Omega/\square$ a aproximadamente 10-25 $\Omega/\square$. Cuando el grosor de ITO era de al menos 96.8 nm de grosor, la resistencia de la lámina era inferior a 25 $\Omega/\square$, independientemente de la temperatura de calentamiento. Cuando el grosor de ITO era de al menos 109.2, la resistencia de la lámina era inferior a 20 $\Omega/\square$ si la superficie de ITO alcanzaba los 520°C. A aproximadamente 127.9 nm, el ITO tenía una resistencia de lámina de menos de 20 $\Omega/\square$ cuando se calentó a cualquier temperatura. Las mejoras en la resistencia de la lámina fueron inesperadas. Se obtuvieron resultados similares con otros óxidos conductores transparentes, lo que sugiere que la temperatura, independientemente del óxido conductor transparente, debe ser superior a 193.3°C, al menos 224°C, o no superior a 430°C.

Como se muestra en la figura 8a-c, el calentamiento posterior a la deposición aumentó la cristalinidad de la capa de ITO. Las muestras que se probaron se enumeran en la Tabla 2, a continuación.

Tabla 2: Muestras para el ejemplo 1

Muestra	Muestra ID	Descripción
A	Claro no revestido	Vidrio claro no revestido
B	PC-4042	Vidrio claro revestido con ITO at 168.7 nm
C	PC-4042-40 AH	PC-4042 después de calentamiento
D	PC-4045	Vidrio claro revestido con ITO a 141.7 nm
E	PC-4045-30 AH	PC-4045 después de calentamiento
F	PC-4046	Vidrio claro revestido con ITO a 129.4 nm
G	PC-4046-30 AH	PC-4046 después de calentamiento

Al centrarse en la temperatura superficial mínima necesaria para aumentar la formación de cristales del ITO, se obtiene un enorme beneficio al conservar la energía.

Ejemplo 2

Un sustrato de vidrio fue revestido con una capa de óxido conductor transparente. El óxido conductor transparente era óxido de zinc dopado con galio ("GZO"). Se prepararon varias muestras con diferentes grosores de GZO y se midió la resistencia de la lámina para 5 muestras para comparar los efectos del procesamiento posterior a la deposición con la resistencia de la lámina de GZO tal como se depositó. El proceso posterior a la deposición fue colocar el artículo recubierto en un horno. La resistencia de la lámina de cada muestra se probó antes y después del recocido instantáneo, y los resultados se muestran en la Fig. 9. El grosor y la resistencia de la lámina para la prueba de muestras se enumeran en la Tabla 3, a 10 continuación.

Tabla 3: Muestras del ejemplo 2

Muestra	GZO Grosor (nm)	Resistencia de lámina (tal como se depositó)	Resistencia de lámina (recocido instantáneo)
1	160	84.4	36.6
2	320	35.6	12.7
3	400	26.9	9.6
4	480	21.8	7.8
5	640	16.2	5.3
6	800	12.0	4.2
7	960	7.6	2.7
8	1200	9.9	3.5

Como se muestra en la Fig. 9, el recocido instantáneo posterior a la deposición del GZO mejoró la resistencia de la lámina para todos los grosores probados. La mejora fue más 15 significativa cuando el GZO tenía un grosor aproximado de 320-480 nm. Cuando la capa de GZO tenía aproximadamente 320 nm de grosor, la capa de GZO "tal como se depositó" proporcionó una resistencia de lámina de 35.6 $\Omega/\square$, mientras que después del tratamiento térmico, la resistencia de lámina fue de 12.7 $\Omega/\square$. Esto es significativo porque a este grosor,

el recocido instantáneo redujo la resistencia de la lámina a un rango aceptable, mientras que sin el recocido instantáneo, la resistencia de la lámina era inaceptablemente alta.

Se observó un resultado similar cuando el GZO tenía un grosor de 480 nm. La resistencia laminar de la muestra de GZO "tal como se depositó" fue de aproximadamente 21.8 $\Omega/\square$, mientras que la muestra tratada térmicamente fue de 7.8 $\Omega/\square$.

La diferencia en la resistencia de la lámina se reduce a cuando tiene grosores muy altos de GZO. Por ejemplo, a aproximadamente 950 nm, la muestra de GZO "tal como se depositó" tenía una resistencia laminar de aproximadamente 8 $\Omega/\square$, mientras que la muestra recocida instantánea tenía una resistencia laminar de aproximadamente 5 $\Omega/\square$. En este caso, ambas muestras tenían una resistencia de lámina adecuadamente baja.

Por lo tanto, como se muestra en la Fig. 9, para muestras con GZO como óxido conductor transparente, los grosores que proporcionan la mayor y más significativa diferencia en la resistencia de la lámina es cuando la capa de GZO tiene al menos 300 nm de grosor y como máximo 500 nm de grosor.

El tratamiento térmico reduce el grosor de la capa de óxido conductor transparente necesaria para alcanzar una resistencia de lámina aceptable. Sin ningún tratamiento posterior a la deposición, el GZO tendría que aplicarse a al menos 550 nm antes de que la resistencia de la lámina fuera inferior a 20 $\Omega/\square$. El calentamiento permite aplicar capas de GZO más delgadas. Esto no solo reduce el costo de hacer un artículo recubierto apropiado, sino que también reduce el efecto que el GZO tiene sobre la óptica y el color del artículo recubierto.

Esto fue sorprendente de encontrar, y proporcionó un enfoque rentable para mejorar la resistencia de la lámina de capas de óxido conductor transparentes más delgadas.

Ejemplo 3

Un sustrato de vidrio fue recubierto con una capa de óxido conductor de óxido de zinc dopado con aluminio ("AZO"). Se prepararon varias muestras con diferentes grosores de AZO y se midió la resistencia de la lámina para muestras para comparar los efectos del procesamiento posterior a la deposición con la resistencia de la lámina de AZO tal como se depositó. El proceso posterior a la deposición implicó colocar el artículo recubierto en un horno. La resistencia de la lámina de cada muestra se probó antes y después del recocido instantáneo, y los resultados se muestran en la Fig. 10. El grosor y la resistencia de la lámina para la prueba de muestras se enumeran en la Tabla 4, a continuación.

Tabla 4: Muestras del ejemplo 3

Muestra	Grosor AZO (nm)	Resistencia de Lámina (tal como se depositó)	Resistencia de lámina (recocido instantáneo)
1	172	166.0	46.9
2	344	78.3	19.5
3	430	58.4	14.5
4	516	48.1	12.2
5	688	35.3	8.6
6	860	26.6	7.1
7	1032	17.0	3.9

10

Como se muestra en la Fig. 10, el calentamiento posterior a la deposición del AZO mejoró la resistencia de la lámina para todos los grosores probados. La mejora fue más significativa cuando el AZO tenía aproximadamente 344 a 860 nm de grosor. Cuando la capa de AZO tenía un grosor de 344 nm, la capa de AZO "tal como se depositó" proporcionó una resistencia de lámina de aproximadamente 78.3 $\Omega/\square$, mientras que después del tratamiento térmico, la resistencia de lámina fue de 19.5 $\Omega/\square$. Esto es significativo porque a este grosor, el calentamiento redujo la resistencia de la lámina en un rango aceptable mientras que sin calentamiento, la resistencia de la lámina fue inaceptablemente alta.

15

Se observó un resultado similar cuando el AZO tenía 860 nm de grosor. La resistencia laminar de la muestra AZO "tal como se depositó" fue de aproximadamente 26,6 $\Omega/\square$, mientras que la muestra tratada térmicamente fue de aproximadamente 7.1 $\Omega/\square$.

La diferencia en la resistencia de la lámina se reduce a cuando está en grosores muy
5 altos de AZO. Por ejemplo, a aproximadamente 1050 nm, la muestra AZO "tal como se depositó" tenía una resistencia laminar de aproximadamente 17.0 $\Omega/\square$, mientras que la muestra tratada térmicamente tenía una resistencia laminar de 3.9 $\Omega/\square$. En este caso, ambas muestras tenían una resistencia de lámina adecuadamente baja.

Por lo tanto, como se muestra en la Fig. 10, para muestras con AZO como el óxido
10 conductor transparente, los grosores que proporcionan la mayor y más significativa diferencia en la resistencia de la lámina es cuando la capa de AZO tiene al menos 344 nm de grosor y como máximo 860 nm grueso.

El calentamiento también reduce el grosor de la capa de óxido conductor transparente necesaria para alcanzar una resistencia de lámina aceptable. Sin ningún tratamiento posterior
15 a la deposición, el AZO debería aplicarse a al menos 1032 nm antes de que la resistencia de la lámina fuera inferior a 20 $\Omega/\square$. El calentamiento permite aplicar capas AZO más delgadas. Esto no solo reduce el costo de hacer un artículo recubierto apropiado, sino que también reduce el efecto que tiene el AZO en la óptica y el color del artículo recubierto.

Esto fue una sorpresa de encontrar, y proporcionó un enfoque rentable para mejorar la
20 resistencia de la lámina de capas de óxido conductor transparentes más delgadas.

Ejemplo 4

Usando FILM STAR, se probaron varios grosores de capa inferior para determinar qué grosores proporcionaron un color aceptable o neutro. Se usó un sustrato de vidrio que tenía

una capa inferior y un óxido conductor transparente. La capa inferior tuvo una primera película y una segunda película. La primera película de capa inferior era estannato de zinc sobre el sustrato de vidrio, y la segunda película de capa inferior era una aleación de sílice-alúmina que tenía aproximadamente 85 por ciento en peso de sílice y 15 por ciento en peso de alúmina sobre la primera película de capa inferior. La capa de óxido conductor transparente sobre la segunda película de capa inferior era una capa de 170 nm de grosor de óxido de indio dopado con estaño ("ITO").

Primero, se determinó una resistencia de lámina deseada. Para este ejemplo, la resistencia de la lámina deseada fue aproximadamente entre $10 \Omega/\square$ y $15 \Omega/\square$. Para lograr esta resistencia laminar, se determinó que la capa de óxido conductor transparente debería tener aproximadamente 170 nm de grosor.

Usando FILM STAR, se ingresó el material y el grosor del vidrio y la capa transparente de óxido conductor. A continuación, se determinó el material para la primera película de capa inferior y la segunda película de capa inferior. Para este ejemplo, el primer material de película de capa inferior era estannato de zinc y el segundo material de película de capa inferior era una aleación de sílice-alúmina que tenía 85 por ciento en peso de sílice y 15 por ciento en peso de alúmina. Los siguientes revestimientos fueron analizados por FILM STAR (ver Tabla 5 y Fig. 11). Los grosores de la primera capa inferior oscilaron primero entre 8 nm y 17 nm en las muestras, y los grosores de la segunda película de capa inferior oscilaron entre 27 nm y 35 nm.

Tabla 5: Muestras del ejemplo 4

Muestra	Grosor ZnSnO_x (nm)	Grosor SiAlO_x (nm)	ITO grosor (nm)	Color (a^*, b^*)
1	13	27	170	(-3.5,1.6)
2	13	28	170	(-2.9,1.1)

3	13	29	170	(-2.3,0.5)
4	13	30	170	(-1.8,-0.1)
5	13	31	170	(-1.2,-0.8)
6	13	32	170	(-0.7,-1.5)
7	13	33	170	(-0.1,-2.2)
8	13	34	170	(0.5,-2.9)
9	13	35	170	(1,-3.6)
10	8	31	170	(-5.3,-4)
11	9	31	170	(-4.6,-3.2)
12	10	31	170	(-3.8,-2.5)
13	11	31	170	(-3,-1.8)
14	12	31	170	(-2.1,-1.3)
15	13	31	170	(-1.2,-0.8)
16	14	31	170	(-0.3,-0.4)
17	15	31	170	(0.8,-0.2)
18	16	31	170	(1.8,0)
19	17	31	170	(2.9,0)

Como se muestra en la Fig. 11, se obtuvo un color neutro de a^* b^* de -1, -1 cuando la primera película de capa inferior tenía 13 nm de grosor y la segunda película de capa inferior tenía 31 nm de grosor. Los colores aceptables en los que el a^* estaba entre -3 y 1, y el b^* estaba entre -3 y 1 se obtuvo cuando la primera película de capa inferior tenía entre 11 nm y 15 nm de grosor, y la segunda película de capa inferior tenía entre 29 nm y 33.5 nm de grosor.

Ejemplo 5

Usando FILM STAR, se probaron diferentes grosores de la capa de óxido conductor transparente para determinar los grosores apropiados para la capa inferior. En este ejemplo, los parámetros de FILM STAR incluyen un sustrato de vidrio recubierto con una capa inferior que tiene una primera película de capa inferior y una segunda película de capa inferior. La primera película de capa inferior era estannato de zinc y la segunda película de capa inferior era sílice. La capa de óxido conductor transparente sobre la segunda película de capa inferior era óxido de indio dopado con estaño ("ITO"). Una capa protectora de sílice estaba sobre la capa de ITO. La Tabla 6 y la Figura 12 muestran las muestras que fueron analizadas. La Tabla

6 muestra los valores que se ingresaron en FILM STAR para la capa ITO y la capa SiO₂. El resultado proporcionó grosores para las dos películas de capa inferior que proporcionarían un color -1, -1 (a* b*).

Tabla 6: Muestras para el ejemplo 5

Muestra	ITO	SiO₂
1	225 nm	30 nm
2	205 nm	30 nm
3	200 nm	30 nm
4	190 nm	30 nm
5	180 nm	30 nm
6	175 nm	30 nm
7	175 nm	45 nm
8	180 nm	45 nm
9	190 nm	45 nm
10	200 nm	45 nm
11	205 nm	45 nm
12	225 nm	45 nm

5

Estas muestras muestran que cuando la primera película de capa inferior debe tener al menos 10 nm de grosor y como máximo 15 nm de grosor y la segunda película de capa inferior debe tener al menos 28 nm de grosor y como máximo 36 nm de grosor para lograr un color de aproximadamente -1, -1 (a* b*) cuando la capa de óxido conductor transparente tiene un grosor de entre 175 nm y 225 nm y el revestimiento protector tiene un grosor de 30 nm. Las muestras también muestran que la primera película de capa inferior debe tener al menos 11 nm de grosor y como máximo 14 nm de grosor, y la segunda película de capa inferior debe tener al menos 32 nm de grosor y como máximo 38 nm de grosor para lograr un color apropiado cuando sea transparente la capa conductora de óxido tiene un grosor de entre 175 nm y 225 nm, y la capa protectora tiene un grosor de 45 nm.

La figura 12 muestra los grosores ideales que darán como resultado un color -1, -1. Si bien se prefiere a -1, -1, otros colores son aceptables, como los colores encerrados en la figura 11 (es decir, a^* entre -3 y 1, y b^* entre -3 y 1).

Ejemplo 6

El efecto de una película embebida se probó a varias profundidades y grosores y se comparó con una capa de óxido conductor transparente sin una capa embebida. Se recubrió un sustrato de vidrio con una película de óxido conductor transparente inferior. La película de óxido conductor transparente inferior estaba hecha de óxido de indio dopado con estaño ("ITO") y tenía un grosor de 120 nm, 180 nm o 240 nm. Se aplicó una película embebida sobre la capa de óxido conductor transparente inferior. La película embebida tenía un grosor de 15 nm ó 30 nm y era una película de estannato de zinc. Se aplicó una película superior transparente de óxido conductor sobre la película embebida. La película de óxido conductor superior transparente era ITO y tenía un grosor de 240 nm, 180 nm o 120 nm. El grosor combinado de las películas de óxido conductoras transparentes superiores e inferiores fue de 360 nm. Para un control, se aplicó óxido de ITO sobre el sustrato a un grosor de 360 nm, y no contenía una película embebida. Se midió la resistencia de la lámina y la transmisión a 550 nm para las muestras. Las muestras se enumeran en la Tabla 7, a continuación, y en la Fig. 13.

Tabla 7: Muestras del ejemplo 6

Muestra	ITO inferior	Zn ₂ SnO ₄	ITO superior
A	120 nm	15 nm	240 nm
B	120 nm	30 nm	240 nm
C	180 nm	15 nm	180 nm
D	180 nm	30 nm	180 nm
E	240 nm	15 nm	240 nm
F	240 nm	30 nm	240 nm

G	360 nm	N/A	N/A
---	--------	-----	-----

Como se muestra en la figura 13a, las muestras experimentales A-F tuvieron al menos un 35% de mejora en la resistencia de la lámina en comparación con el control, la muestra G. Las muestras A y B tuvieron al menos un 40% de mejora en la resistencia de la lámina en comparación con la muestra G. Muestras C y D tuvieron al menos una mejora del 35% en la resistencia de la lámina en comparación con la muestra G. Las muestras E y F tuvieron al menos una mejora del 37% en la resistencia de la lámina en comparación con la muestra G.

En base a estos datos, la película embebida, independientemente de su posición o grosor, disminuye de manera sorprendente y significativa la resistencia de la lámina de la capa de óxido conductor transparente.

Como se muestra en la Fig. 13b, las muestras E y F proporcionaron el mayor aumento en la transmisión. Se observó una pequeña mejora en las muestras A y B. Por lo tanto, al tener una diferencia de grosor entre la capa de óxido conductor transparente superior e inferior, se puede aumentar la cantidad de transmisión de luz. Además, fue sorprendente descubrir que si la capa superior transparente de óxido conductor es más delgada que la inferior, la capa embebida se coloca más cerca de la superficie de la parte superior de la capa transparente de óxido conductor en lugar de la parte inferior del óxido conductor transparente capa, hay un aumento mucho mayor en la transmisión. Por el contrario, si las capas de óxido conductor transparente superior e inferior son aproximadamente iguales, hay una disminución inesperada en la transmisión de luz.

La figura 13c muestra que la película embebida también impacta la cristalinidad del óxido conductor transparente. Al tener una película embebida, se puede ver a partir de estos datos XRD que la cristalinidad se mejora inesperadamente.

Ejemplo 7

En este ejemplo, se examinaron varias capas protectoras. Las capas protectoras se colocaron sobre un sustrato de vidrio. El artículo recubierto incluía un óxido conductor transparente de óxido de zinc dopado con aluminio entre el sustrato y la capa protectora. Uno
5 no esperaría que la capa inferior, la capa funcional o la capa transparente de óxido conductor no afectara los resultados observados.

El sustrato de vidrio tenía diferentes capas protectoras. Las muestras 1 -3 tenían una capa protectora que comprendía una sola película. Se proporciona una lista de estas muestras en la Tabla 8.

10

Tabla 8: Pila de capa protectora

Muestra	Capa Protectora
1	Ninguna
2	SiAlO
3	TiAlO
4	ZrO ₂

Las muestras 5-11 tenían una capa protectora que comprendía una primera película protectora y una segunda película protectora sobre la primera película protectora. Se proporciona una lista de estas muestras en la Tabla 9. La primera película está más cerca del
15 sustrato que la segunda película, y la segunda película es la película más externa.

Tabla 9: Muestras de capa protectora con dos películas

Muestra	1a película	2a película
5	TiAlO	SiAlO
6	SiAlO	TiAlO
7	SnZnO	TiAlO
8	SnZnO	SiAlO
9	TiAlO	ZrO ₂
10	SiAlO	ZrO ₂
11	SnZnO	ZrO ₂

Las muestras 12-15 tenían una capa protectora con tres películas. Se proporciona una lista de estas muestras en la Tabla 10. La primera película está más cerca del sustrato que la segunda o tercera película. En aras de la coherencia con las otras figuras y la descripción anterior, la segunda película protectora es la película más externa, y la tercera película protectora se colocó entre la primera película y la tercera película.

Tabla 10: Muestras de capas protectoras con tres películas

Muestra	1a. película	3a película	2a. película
12	SnZnO	TiAlO	SiAlO
13	SnZnO	SiAlO	TiAlO
14	SnZnO	TiAlO	ZrO ₂
15	SnZnO	SiAlO	ZrO ₂
16	TiAlO	SiAlO	ZrO ₂
17	SiAlO	TiAlO	ZrO ₂
18	ZrO ₂	TiAlO	SiAlO
19	ZrO ₂	SiAlO	TiAlO
20	SiAlO	ZrO ₂	TiAlO
21	TiAlO	ZrO ₂	SiAlO

La durabilidad de estas muestras se probó utilizando la prueba de condensación ASTM Cleveland. Como se muestra en las Figs. 14 y 15, la película protectora que tenía TiAlO como la capa más externa tuvo el mejor rendimiento. Estas figuras muestran el dE_{cmc} para las muestras 1 a 15 enumeradas en las Tablas 8-10.

Específicamente, la figura 14 indica que las muestras que tenían dos o tres películas protectoras en las que la película más externa era TiAlO tenían una durabilidad inesperadamente mejor. Específicamente, las muestras 6 (SiAlO/TiAlO), la muestra 7 (SnZn/TiAlO) y la muestra 13 (SnZn / SiAlO / TiAlO). La figura 15 demuestra además que las capas protectoras que tienen titanía y alúmina como la capa más externa proporcionaron una durabilidad inesperadamente mayor. La figura 15, la muestra 19 (ZrO₂/SiAlO/TiAlO) y la muestra 20 (SiAlO/ZrO₂/TiAlO) muestran una durabilidad inesperadamente mejor en

comparación con las otras muestras de capa protectora de tres películas (muestras 16, 17, 18 y 21).

Estos datos muestran un resultado inesperado de que una película protectora externa de titania-alúmina proporciona una mucho mejor durabilidad.

5 Ejemplo 8

Se analizaron varias muestras con óxidos conductores transparentes pulverizados en diversas atmósferas. Como se muestra en las Figs. 16-20, los sustratos de vidrio se revistieron con óxido de estaño dopado con indio ("ITO") u óxido de zinc dopado con aluminio ("AZO") mediante el método de deposición por vacío de pulverización catódica con magnetrón ("MSVD"). Las muestras de ITO se pulverizaron en una atmósfera que contenía 0%, 0,5%, 1%, 1.5% ó 2% de oxígeno y luego se trataron térmicamente, y las muestras de AZO se pulverizaron en una atmósfera que contenía 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5% ó 6% de oxígeno y luego tratados térmicamente. El resto de la atmósfera era argón. Las muestras de ITO tenían un grosor de ITO de 225 nm, 175 nm o 150 nm, y las muestras de AZO tenían un grosor de 300 nm a 350 nm de AZO aplicado sobre el sustrato. Las muestras se analizaron para determinar su emisividad, absorbancia y/o resistencia de la lámina. (La emisividad es una medida de conductividad.) Estas muestras se trataron térmicamente colocando el artículo recubierto en un horno durante un período de tiempo para que la superficie transparente de óxido conductor de la muestra alcanzara al menos 224°C durante aproximadamente 30 segundos.

Al recubrir un artículo transparente con un óxido conductor transparente, se desea un artículo de baja absorbancia y baja resistencia de la lámina (que corresponde a la emisividad). La figura 16 muestra que a medida que se agrega oxígeno a la atmósfera, la absorción

disminuye. Sin embargo, como se muestra en la Fig. 17, la emisividad/resistencia de la lámina del artículo es más alta cuando hay 0% de oxígeno en la atmósfera. Usando las Figs. 16 y 17, el equilibrio ideal entre absorción y emisividad se obtiene cuando la atmósfera de pulverización tiene entre 0.75% y 1.25% de oxígeno en la atmósfera. Como muestra la Fig. 5 17, la resistencia laminar de un artículo tratado térmicamente recubierto con ITO es menor que los artículos no calentados recubiertos con un ITO si la atmósfera tiene menos del 2.0% de oxígeno. Hay un aumento significativo en la resistencia de la lámina cuando la atmósfera es 1.5% de oxígeno. En una extrapolación a partir de estos datos, se concluyó que la atmósfera en la cámara de revestimiento no debería tener más de 1.5% de oxígeno, preferiblemente no 10 más de 1.25%. Para obtener una disminución de la absorción del artículo recubierto con ITO, la atmósfera debe contener al menos 0.5% de oxígeno, preferiblemente al menos 0.75% de oxígeno.

Ejemplo 9

Un sustrato de vidrio fue recubierto con una capa de óxido de zinc dopado con 15 aluminio mediante un proceso de deposición por vacío de pulverización catódica con magnetron ("MSVD"). El objetivo era un óxido de zinc dopado con aluminio cerámico, que contiene una cierta cantidad de oxígeno. Cuando se utiliza un proceso de MSVD para depositar un material como un óxido conductor transparente, el proceso hace que las materias primas cerámicas se disocian, lo que posiblemente haga que parte del oxígeno se escape. Para 20 garantizar que el material depositado se oxida, a menudo se suministra oxígeno a la cámara de revestimiento junto con un gas inerte. En este ejemplo, el MSVD depositó el AZO en una cámara de revestimiento que tenía el contenido de oxígeno suministrado a la cámara que era 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5% ó 6%. El resto de la atmósfera suministrada a la cámara de

revestimiento era argón, sin embargo, se podía usar cualquier gas inerte. Se determinó la absorción normalizada del revestimiento. Como se muestra en la Fig. 18, la absorción normalizada a 550 nm fue mejor cuando se suministró 0% de oxígeno a la cámara de revestimiento. Era aceptable cuando se suministró 1% de oxígeno a la cámara de revestimiento. En base a los datos mostrados en la Fig. 18, se extrapolaría que menos del 0.5% de oxígeno en la cámara de revestimiento proporciona una absorción significativamente mejor que cuando se usa 1% de oxígeno.

Como se muestra en la Fig. 19, la absorción normalizada tiene una fuerte disminución de 0% de oxígeno a 1% de oxígeno, y una disminución mínima de 1% de oxígeno a 2% de oxígeno. Estos datos respaldan además la conclusión de que, por extrapolación, se concluiría que se suministra menos de 1% de oxígeno, menos de 0.5% de oxígeno, o menos de 0.25% de oxígeno, o menos de 0.1% de oxígeno, ó 0% de oxígeno a la cámara de revestimiento que proporciona la mejor absorción.

Ejemplo 10

Un problema con el calentamiento posterior a la deposición de un artículo recubierto es la cantidad de energía desperdiciada. Como se discutió anteriormente, el calentamiento posterior a la deposición de una capa de óxido conductor transparente ("TCO") proporciona un rendimiento mejorado a grosores más pequeños. Colocar un artículo recubierto en un horno que calienta todo el artículo desperdicia energía más allá de la temperatura necesaria para cristalizar la capa de TCO. Para determinar la temperatura de la superficie necesaria para mejorar el rendimiento de una capa de óxido conductor transparente, se recubrió un sustrato de vidrio con óxido de estaño dopado con indio a 115 nm ó 171 nm de grosor. Las muestras tenían la superficie de la capa ITO calentada a las temperaturas enumeradas en las Tablas 11

y 12. Para el propósito de este experimento, las superficies se calentaron colocando todo el artículo recubierto en un horno, sin embargo, se podría utilizar una lámpara de destello como alternativa.

Después del calentamiento posterior a la deposición (post-deposición) de la superficie, se midió la resistencia de la lámina de cada muestra (ver Fig. 21, y las Tablas 11 y 12). Los resultados muestran que a aproximadamente 224°C, la capa alcanza su resistencia de lámina más baja. Además, calentar la superficie no proporciona ninguna reducción adicional en la resistencia de la lámina. Por lo tanto, para reducir la resistencia de la lámina de una capa de óxido conductor transparente, el calentamiento posterior a la deposición debe calentar la superficie de la capa de óxido conductor transparente por encima de 193.3°C, o al menos 224°C, entre 224°C y 430°C, entre 224°C y 335°C, o hasta 224°C.

Tabla 11: Muestras de ITO gruesas de 115 nm del Ejemplo 10

Temperatura Superficial Máxima (°F)	Resistencia de la lámina ($\Omega/\square$)
72	
200	69.7
300	67
317	68.9
350	65.3
380	62.6
435	21.2
635	22.4
806	18.9
878	18.9
968	17.9

Tabla 12: Muestras de ITO gruesas de 171 nm del Ejemplo 10

Temperatura Superficial Máxima (°F)	Resistencia de la lámina ($\Omega/\square$)
Temperatura Ambiente	
200	52.3
300	52.3

317	43.9
350	49
380	43.5
435	15.3
635	16.5
806	14.1
878	14.1
968	12

La invención se describe adicionalmente en las siguientes cláusulas numeradas.

Cláusula 1: Un artículo recubierto que comprende un sustrato, una capa inferior sobre dicho sustrato, la capa inferior que comprende una primera película de capa inferior en la que
5 la primera película de capa inferior comprende un material de alto índice de refracción y una segunda película de capa inferior sobre la primera capa en la que la segunda capa comprende un material de bajo índice de refracción y una capa de óxido conductor transparente sobre la capa inferior.

Cláusula 2: El artículo recubierto según la reivindicación 1, en el que el material de
10 alto índice de refracción comprende óxido de zinc y óxido de estaño.

Cláusula 3: El artículo recubierto de las cláusulas 1 ó 2, en el que el material de bajo índice de refracción comprende sílice y alúmina.

Cláusula 4: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 1 a 3, en el que la película conductora transparente comprende óxido de indio dopado con estaño.

15 Cláusula 5: El recubrimiento de cualquiera de las cláusulas 1 a 4, en donde la capa de óxido conductor transparente tiene un grosor de al menos 75 nm, en particular al menos 90 nm, más particularmente al menos 100 nm, más particularmente al menos 125 nm, más particularmente al menos 150 nm, o más particularmente al menos 175 nm.

Cláusula 6: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 1 a 5, en donde la capa de óxido conductor transparente tiene un grosor de como máximo 350 nm, particularmente como máximo 300 nm, particularmente como máximo 275 nm, particularmente como máximo 250 nm, más particularmente a lo sumo 225 nm.

5 Cláusula 7: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 1 a 6 en el que el artículo recubierto tiene una resistencia laminar en el rango de 5 a 25 ohmios por cuadrado, particularmente 5 a 20 ohmios por cuadrado, más particularmente 8 a 18 ohmios por cuadrado, más particularmente 5 a 15 ohmios por cuadrado

10 Cláusula 8: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 1 a 7, en el que la primera película de capa inferior tiene un primer grosor de capa inferior y la segunda película de capa inferior tiene un segundo grosor de capa inferior para proporcionar al artículo recubierto un color que tiene un a^* de al menos -9 y como máximo 1, particularmente al menos -4 y como máximo 0, más particularmente al menos -3 y como máximo 1, más particularmente al menos -1.5 y como máximo -0.5, más particularmente -1; y b^* de al menos -9 y como
15 máximo 1, particularmente al menos -4 y como máximo 0, más particularmente al menos -3 y como máximo 1, más particularmente al menos -1.5 y como máximo -0.5, más particularmente -1.

Cláusula 9: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 1 a 8, en el que el material de alto índice de refracción comprende óxido de zinc.

20 Cláusula 10: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 1 a 9 que comprende además una capa protectora sobre la capa de óxido conductor transparente en la que la capa protectora comprende una primera película protectora y una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora, en donde la segunda película

protectora es una película más externa y la segunda película protectora comprende titania y alúmina.

Cláusula 11: El artículo recubierto de la cláusula 10 en donde la primera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o
5 mezclas de los mismos. Opcionalmente, la primera película protectora no comprende una mezcla de titania y alúmina.

Cláusula 12: El artículo recubierto de las cláusulas 9 ó 10 en donde la segunda película protectora comprende 35 a 65 por ciento en peso de titania; particularmente 45 a 55 por ciento en peso de titania; más particularmente 50 por ciento en peso de titania.

10 Cláusula 13: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 10 a 12 en donde la segunda película protectora comprende 65 a 35 por ciento en peso de alúmina, particularmente 55 a 45 por ciento en peso de alúmina, más particularmente 50 por ciento en peso de alúmina.

Cláusula 14: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 10 a 13 que comprende además una tercera película protectora sobre al menos una porción de la primera
15 película protectora y situada entre la primera película protectora y la segunda película protectora, o entre la primera película protectora y el revestimiento funcional en el que la tercera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los mismos. Opcionalmente, la tercera película protectora no comprende una mezcla de titania y alúmina.

20 Cláusula 15: Un método para ajustar un color de sustrato recubierto que comprende: proporcionar un sustrato; identificar un óxido conductor transparente y un grosor de capa de óxido conductor transparente para una capa transparente de óxido conductor que proporcionará una resistencia de lámina de al menos $5 \Omega/\square$ y no más de $25 \Omega/\square$

(particularmente no más de $20 \Omega/\square$, más particularmente no más de $18 \Omega/\square$, identificando un primer material de capa inferior y un primer grosor de capa inferior para una primera película de capa inferior, y un segundo material de capa inferior y un segundo grosor de capa inferior que proporcionará el sustrato revestido que tiene el óxido conductor transparente en el conductor transparente grosor de capa un color que tiene un a^* entre -9 y 1, particularmente entre -4 y 0, más particularmente entre -3 y 1, más particularmente entre -1.5 y -0.5; y un b^* entre -9 y 1, particularmente entre -4 y 0, más particularmente entre -3 y 1, más particularmente entre -1.5 y -0.5, aplicando la primera película de capa inferior que tiene el primer grosor de capa inferior se aplica sobre al menos una porción del sustrato te; aplicar la segunda película de capa inferior que tiene el grosor de la segunda capa inferior sobre al menos una porción de la primera película de capa inferior; y aplicar la capa de óxido conductor transparente sobre el óxido conductor transparente en el grosor de la capa conductora transparente sobre al menos una porción de la capa inferior.

Cláusula 16: El método de la cláusula 15 en el que el óxido conductor transparente es óxido de indio dopado con estaño.

Cláusula 17: El método de la cláusula 15 ó 16 en donde el grosor de la capa conductora transparente es de al menos 125 nm (particularmente al menos 150 nm, más particularmente al menos 175 nm) y no más de 950 nm (particularmente 500 nm, más particularmente 350 nm, más particularmente 225 nm).

Cláusula 18: El método de cualquiera de las cláusulas 15 a 17 en donde el primer material de la capa inferior comprende óxido de zinc y óxido de estaño.

Cláusula 19: El método de cualquiera de las cláusulas 15 a 18 en donde el grosor de la primera capa inferior es al menos 11 nm y no más de 15 nm.

Cláusula 20: El método de cualquiera de las cláusulas 15 a 19 en donde el segundo material de la capa inferior comprende sílice y alúmina.

Cláusula 21: El método de cualquiera de las cláusulas 15 a 20, en el que el grosor de la segunda capa inferior es de al menos 29 nm y no más de 34 nm.

5 Cláusula 22: El método de cualquiera de las cláusulas 15 a 21 que comprende además: aplicar una capa protectora sobre una porción de la capa transparente de óxido conductor en donde la capa protectora comprende una primera película protectora y una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora, en donde la segunda película protectora es una película más externa y la segunda película protectora comprende
10 titania y alúmina.

Cláusula 23: El método de la cláusula 22 en donde la primera película protectora comprende: titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los mismos. Opcionalmente, la primera película protectora no comprende una mezcla de titania y alúmina.

15 Cláusula 24: El método de las cláusulas 22 ó 23 en donde la segunda película protectora comprende 35 a 65 por ciento en peso de titania; particularmente 45 a 55 por ciento en peso de titania; más particularmente 50 por ciento en peso de titania.

Cláusula 25: El método de cualquiera de las cláusulas 22 a 25 en el que la segunda película protectora comprende 65 a 35 por ciento en peso de alúmina, particularmente 55 a 45
20 por ciento en peso de alúmina, más particularmente 50 por ciento en peso de alúmina.

Cláusula 26: El método de cualquiera de las cláusulas 22 a 25 que comprende además una tercera película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora y situada entre la primera película protectora y la segunda película protectora, o entre la primera

película protectora y el revestimiento funcional en el que la tercera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, zirconia, sílice o mezclas de los mismos. Opcionalmente, la tercera película protectora no comprende una mezcla de titania y alúmina.

5 Cláusula 27: Un artículo recubierto que comprende un sustrato, una capa inferior sobre al menos una parte del sustrato y una capa de óxido conductor transparente sobre al menos una parte de la capa inferior. La capa inferior tiene una primera película de capa inferior y una segunda película opcional de capa inferior. La primera película de capa inferior comprende un primer material de alto índice de refracción. La segunda película opcional de subcapa
10 comprende un material de bajo índice de refracción. El primer material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción que es más alto que el material de bajo índice de refracción. La capa de óxido conductor transparente tiene una película embebida dentro de la capa de óxido conductor transparente. La película embebida comprende un segundo material de alto índice de refracción. El segundo material de alto índice de refracción tiene un índice
15 de refracción que es más alto que el material de bajo índice de refracción.

Cláusula 28: El artículo recubierto según la cláusula 27 en el que la película embebida tiene un grosor de 5 nm a 50 nm, particularmente de 10 nm a 40 nm, más particularmente de 15 nm a 30 nm.

Cláusula 29: El artículo recubierto según la cláusula 27 ó 29 en el que el segundo
20 material de alto índice de refracción comprende óxido de estaño y óxido de zinc.

Cláusula 30: El artículo recubierto de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 27 a 29 en el que la película embebida se coloca más cerca de la parte superior de la capa de óxido conductor transparente.

Cláusula 31: El artículo recubierto de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 27 a 29 en el que la película embebida se coloca más cerca del fondo de la capa de óxido conductor transparente.

Cláusula 32: El artículo recubierto de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 27 a 29
5 en el que la película embebida se coloca aproximadamente en el centro de la capa de óxido conductor transparente.

Cláusula 33: El artículo recubierto según cualquiera de las cláusulas 27 a 32 en donde la capa de óxido conductor transparente se selecciona del grupo que consiste en óxido de zinc dopado con galio ("GZO"), óxido de zinc dopado con aluminio ("AZO"), óxido de zinc
10 dopado con indio ("IZO") óxido de zinc dopado con magnesio ("MZO"), u óxido de indio dopado con estaño ("ITO"), particularmente GZO, AZO e ITO, más particularmente ITO.

Cláusula 34: El artículo recubierto según cualquiera de las cláusulas 27 a 33, en donde el material de alto índice de refracción comprende óxido de zinc y óxido de estaño.

Cláusula 35: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 27 a 34, en donde el
15 material de bajo índice de refracción comprende sílice y alúmina.

Cláusula 36: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 27 a 35, en donde la capa de óxido conductor transparente tiene un grosor de al menos 75 nm, más particularmente al menos 90 nm, más particularmente al menos 100 nm, más particularmente al menos 125 nm, más particularmente al menos 150 nm, más particularmente al menos 175 nm, o más
20 particularmente al menos 320 nm.

Cláusula 37: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 27 a 34, en donde la capa de óxido conductor transparente tiene un grosor de como máximo 950 nm, particularmente como máximo 550 nm, más particularmente como máximo 480 nm, más

particularmente como máximo 350 nm, más particularmente como máximo 300 nm, más particularmente como máximo 275 nm, más particularmente como máximo 250 nm, más particularmente como máximo 225 nm.

Cláusula 38: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 27 a 37 en donde el artículo recubierto tiene una resistencia laminar en el rango de 5 a 20 ohmios por cuadrado, particularmente de 8 a 18 ohmios por cuadrado, más particularmente de 5 a 15 ohmios por cuadrado.

Cláusula 39: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 27 a 38, en donde la primera película de capa inferior tiene un primer grosor de capa inferior, la segunda película de capa inferior tiene un segundo grosor de capa inferior y la película embebida tiene un grosor de película embebida para proporcionar el artículo recubierto con un color que tiene una a^* de al menos -9 y como máximo 1, particularmente al menos -4 y como máximo 0, más particularmente al menos -3 y como máximo 1, más particularmente al menos -1.5 y como máximo -0.5, más particularmente -1; y un b^* de al menos -9 y como máximo 1, particularmente al menos -4 y como máximo 0, más particularmente al menos -3 y como máximo 1, más particularmente al menos -1.5 y como máximo -0.5, más particularmente -1.

Cláusula 40: El artículo recubierto de la cláusula 39 en el que el grosor de la primera película de capa inferior está entre 11 nm y 15 nm, y/o el grosor de la segunda capa de película inferior está entre 29 nm y 34 nm.

Cláusula 41: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 27 a 40 que comprende además: una capa protectora sobre la capa de óxido conductor transparente, en donde la capa protectora comprende una primera película protectora y una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora, en donde la segunda

película protectora es una película más externa y la segunda película protectora comprende titania y alúmina.

Cláusula 42: El artículo recubierto de la cláusula 41 en donde la primera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los mismos. Opcionalmente, la primera película protectora no comprende una mezcla de titania y alúmina.

Cláusula 43: El artículo recubierto de la cláusula 41 ó 42 en donde la segunda película protectora comprende 35 a 65 por ciento en peso de titania; particularmente 45 a 55 por ciento en peso de titania; más particularmente 50 por ciento en peso de titania.

Cláusula 44: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 40 a 43 en donde la segunda película protectora comprende 65 a 35 por ciento en peso de alúmina, particularmente 55 a 45 por ciento en peso de alúmina, más particularmente 50 por ciento en peso de alúmina.

Cláusula 45: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 40 a 44 que comprende además: una tercera película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora y situada entre la primera película protectora y la segunda película protectora, o entre la primera película protectora y el revestimiento funcional en el que la tercera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los mismos. Opcionalmente, la tercera película protectora no comprende una mezcla de titania y alúmina.

Cláusula 46: Un método para ajustar el color de un artículo recubierto. El método incluye aplicar una primera película de capa inferior sobre al menos una porción de un sustrato. La primera película de capa inferior comprende un primer material de alto índice de refracción. Opcionalmente, una segunda película de capa inferior comprende un material de

bajo índice de refracción aplicado sobre al menos una porción de la primera película de capa inferior. El primer material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción que es más alto que el material de bajo índice de refracción. Se aplica una primera película de óxido conductor transparente sobre al menos una porción de la primera película de capa inferior o
5 la segunda película opcional de capa inferior. Se aplica una película embebida sobre al menos una porción de la primera capa de óxido conductor transparente. La película embebida comprende un segundo material de alto índice de refracción. El segundo material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción que es más alto que el material de bajo índice de refracción. Se aplica una segunda película de óxido conductor transparente sobre al menos
10 una porción de la película embebida.

Cláusula 47: El método de acuerdo con la cláusula 46 en donde la película embebida tiene un grosor de 5 nm a 50 nm, particularmente de 10 nm a 40 nm, más particularmente de 15 nm a 30 nm.

Cláusula 48: El método de acuerdo con la cláusula 46 ó 47 en donde el segundo
15 material de alto índice de refracción comprende óxido de estaño y óxido de zinc.

Cláusula 49: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 46 a 47 en donde la película embebida se coloca más cerca de la parte superior de la capa de óxido conductor transparente.

Cláusula 50: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 46 a 47 en donde
20 la película embebida se coloca más cerca del fondo de la capa de óxido conductor transparente.

Cláusula 51: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 46 a 47 en donde la película embebida se coloca en aproximadamente la parte media de la capa de óxido conductor transparente.

Cláusula 52: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 46 a 51 en donde la primera película de óxido conductor transparente y/o la segunda película de óxido conductor transparente se selecciona del grupo que consiste en óxido de zinc dopado con galio ("GZO"), óxido de zinc dopado con aluminio ("AZO"), óxido de zinc dopado con indio ("IZO") óxido de zinc dopado con magnesio ("MZO") u óxido de indio dopado con estaño ("ITO"), particularmente GZO, AZO e ITO, más particularmente ITO.

Cláusula 53: El método según cualquiera de las cláusulas 46 a 52, en donde el material de alto índice de refracción comprende óxido de zinc y óxido de estaño.

Cláusula 54: El método de cualquiera de las cláusulas 46 a 53, en donde el material de bajo índice de refracción comprende sílice y alúmina.

Cláusula 55: El método de cualquiera de las cláusulas 46 a 55, en donde la primera capa transparente de óxido conductor y/o la segunda capa transparente de óxido conductor tiene un grosor de al menos 80 nm, o particularmente al menos 120 nm, más particularmente al menos 180 nm, más particularmente al menos 240 nm o más particularmente al menos 360 nm.

Cláusula 56: El método de cualquiera de las cláusulas 46 a 55, en donde la primera capa de óxido conductor transparente y/o la segunda capa de óxido conductor transparente tiene un grosor de 400 nm como máximo, particularmente como máximo 360 nm, más particularmente como máximo 240 nm, más particularmente como máximo 180 nm, más particularmente como máximo 120 nm o más particularmente como máximo 80 nm.

Cláusula 57: El método de cualquiera de las cláusulas 46 a 56 en donde el artículo recubierto tiene una resistencia laminar en el rango de 5 a 25 ohmios por cuadrado, particularmente 5 a 20 ohmios por cuadrado, más particularmente 5 a 18 ohmios por cuadrado.

Cláusula 58: El método de cualquiera de las cláusulas 46 a 57, en donde la primera película de capa inferior tiene un primer grosor de capa inferior, la segunda película de capa inferior tiene un segundo grosor de capa inferior y la película embebida tiene un grosor de película embebida para proporcionar al artículo recubierto un color con una a^* de al menos -9 y como máximo 1, particularmente al menos -4 y como máximo 0, más particularmente al menos -3 y como máximo 1, más particularmente al menos -1.5 y como máximo -0.5, más particularmente -1; y una b^* de al menos -9 y como máximo 1, particularmente al menos -4 y como máximo 0, más particularmente al menos -3 y como máximo 1, más particularmente al menos -1.5 y como máximo -0.5, más particularmente -1.

10 Cláusula 59: El método de cualquiera de las cláusulas 46 a 58 en donde el grosor de la película de la primera capa inferior está entre 11 nm y 15 nm, y/o el grosor de la película de la segunda capa inferior está entre 29 nm y 34 nm.

Cláusula 60: el método de cualquiera de las cláusulas 46 a 59 que comprende además: aplicar una capa protectora sobre la capa transparente de óxido conductor en la que la capa protectora comprende una primera película protectora y una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora, en donde la segunda película protectora es una película más externa y la segunda película protectora comprende titania y alúmina.

Cláusula 61: El método de la cláusula 60 en donde la primera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los mismos. Opcionalmente, la primera película protectora no comprende una mezcla de titania y alúmina.

Cláusula 62: El método de la cláusula 60 ó 61 en donde la segunda película protectora comprende 35 a 65 por ciento en peso de titania; particularmente 45 a 55 por ciento en peso de titania; más particularmente 50 por ciento en peso de titania.

Cláusula 63: El método de cualquiera de las cláusulas 60 a 62 en donde la segunda
5 película protectora comprende 65 a 35 por ciento en peso de alúmina, particularmente 55 a 45 por ciento en peso de alúmina, más particularmente 50 por ciento en peso de alúmina.

Cláusula 64: El método de cualquiera de las cláusulas 60 a 63 que comprende además una tercera película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora y situada entre la primera película protectora y la segunda película protectora, o entre la primera
10 película protectora y el revestimiento funcional en el que la tercera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, zirconia, sílice o mezclas de los mismos. Opcionalmente, la tercera película protectora no comprende una mezcla de titania y alúmina.

Cláusula 65: El método de cualquiera de las cláusulas 47 a 64 en donde la primera
15 película transparente de óxido conductor y la segunda película transparente de óxido conductor contienen un óxido metálico idéntico.

Cláusula 66: Un artículo recubierto que comprende un sustrato, una capa inferior sobre al menos una porción del sustrato. La capa inferior tiene una primera película de capa inferior y una segunda película de capa inferior. La primera película de capa inferior comprende un
20 primer material de alto índice de refracción. La segunda película de capa inferior comprende un material de bajo índice de refracción. El primer material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción que es más alto que el material de bajo índice de refracción. Una primera película de óxido conductor transparente está sobre al menos una porción de la

segunda película de capa inferior. Una película embebida está sobre al menos una porción de la primera película de óxido conductor transparente. La película embebida comprende un segundo material de alto índice de refracción. El segundo material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción que es más alto que el material de bajo índice de refracción. Una
5 segunda película de óxido conductor transparente está sobre al menos una porción de la película embebida.

Cláusula 67: El artículo recubierto según la cláusula 66 en donde la película embebida tiene un grosor de 5 nm a 50 nm, particularmente de 10 nm a 40 nm, más particularmente de 15 nm a 30 nm.

10 Cláusula 68: El artículo recubierto según la cláusula 66 ó 67 en donde el segundo material de alto índice de refracción comprende óxido de estaño y óxido de zinc.

Cláusula 69: El artículo recubierto según cualquiera de las cláusulas 66 a 68 en donde la primera película de óxido conductor transparente es más gruesa que la segunda película de óxido conductor transparente.

15 Cláusula 70: El artículo recubierto de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 66 a 68 en donde la primera película de óxido conductor transparente es más delgada que la segunda película de óxido conductor transparente.

Cláusula 71: El artículo recubierto de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 66 a 68 en donde la primera película transparente de óxido conductor es aproximadamente del mismo
20 grosor que la segunda película transparente de óxido conductor.

Cláusula 72: El artículo recubierto de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 66 a 71 en donde la primera película de óxido conductor transparente y/o la segunda película de óxido conductor transparente se selecciona del grupo que consiste en óxido de zinc dopado con galio

("GZO"), óxido de zinc dopado con aluminio ("AZO"), óxido de zinc dopado con indio ("IZO"), óxido de zinc dopado con magnesio ("MZO") u óxido de indio dopado con estaño ("ITO"), particularmente GZO, AZO e ITO, más particularmente ITO.

Cláusula 73: El artículo recubierto según cualquiera de las cláusulas 66 a 72, en donde
5 el material de alto índice de refracción comprende óxido de zinc y óxido de estaño.

Cláusula 74: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 66 a 73, en donde el material de bajo índice de refracción comprende sílice y alúmina.

Cláusula 75: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 66 a 74, en donde la capa de óxido conductor transparente tiene un grosor de como máximo 950 nm,
10 particularmente como máximo 550 nm, más particularmente como máximo 360 nm.

Cláusula 76: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 66 a 75 en donde el artículo recubierto tiene una resistencia laminar en el rango de 5 a 20 ohmios por cuadrado, particularmente 8 a 18 ohmios por cuadrado, más particularmente 5 a 15 ohmios por cuadrado.

Cláusula 77: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 66 a 80, en donde la
15 primera película de capa inferior tiene un primer grosor de capa inferior, la segunda película de capa inferior tiene un segundo grosor de capa inferior y la película embebida tiene un grosor de película embebida para proporcionar el artículo recubierto con un color que tiene una a^* de al menos -9 y como máximo 1, particularmente al menos -4 y como máximo 0, más particularmente al menos -3 y como máximo 1, más particularmente al menos -1.5 y como
20 máximo -0.5, más particularmente -1; y una b^* de al menos -9 y como máximo 1, particularmente al menos -4 y como máximo 0, más particularmente al menos -3 y como máximo 1, más particularmente al menos -1.5 y como máximo -0.5, más particularmente -1.

Cláusula 78: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 76 a 77 en donde el grosor de la primera película de capa inferior está entre 11 nm y 15 nm, y/o el grosor de la segunda capa de película inferior está entre 29 nm y 34 nm.

5 Cláusula 79: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 66 a 78 que comprende además una capa protectora sobre la capa transparente de óxido conductor en la que la capa protectora comprende una primera película protectora y una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora, en donde la segunda película protectora es una película más externa y la segunda película protectora comprende titania y alúmina.

10 Cláusula 80: El artículo recubierto de la cláusula 79 en donde la primera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los mismos. Opcionalmente, la primera película protectora no comprende una mezcla de titania y alúmina.

15 Cláusula 81: El artículo recubierto de las cláusulas 79 u 80 en donde la segunda película protectora comprende 35 a 65 por ciento en peso de titania; particularmente 45 a 55 por ciento en peso de titania; más particularmente 50 por ciento en peso de titania.

Cláusula 82: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 79 a 81 en donde la segunda película protectora comprende 65 a 35 por ciento en peso de alúmina, particularmente 55 a 45 por ciento en peso de alúmina, más particularmente 50 por ciento en peso de alúmina.

20 Cláusula 83: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 79 a 82 que comprende además: una tercera película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora y situada entre la primera película protectora y la segunda película protectora, o entre la primera película protectora y el revestimiento funcional en donde la

tercera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, zirconia, sílice o mezclas de los mismos. Opcionalmente, la tercera película protectora no comprende una mezcla de titania y alúmina.

Cláusula 84: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 66 a 83, en donde la
5 primera capa transparente de óxido conductor y/o la segunda capa transparente de óxido conductor tiene un grosor de como máximo 400 nm, particularmente como máximo 360 nm, más particularmente como máximo 240 nm, más particularmente como máximo 180 nm, más particularmente como máximo 120 nm o más particularmente como máximo 80 nm.

Cláusula 85: Un artículo recubierto que comprende un sustrato, una capa funcional
10 sobre al menos una porción del sustrato, una primera película protectora sobre al menos una porción de la capa funcional y una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera protección película. La segunda película protectora comprende titania y alúmina, y es la película más externa.

Cláusula 86: El artículo recubierto de la cláusula 85 en donde la primera película
15 protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los mismos.

Cláusula 87: El artículo recubierto de las cláusulas 85 u 86 en donde la segunda película protectora comprende 35 a 65 por ciento en peso de titania, particularmente 45 a 55 por ciento en peso de titania, más particularmente 50 por ciento en peso de titania.

20 Cláusula 88: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 85 a 87 en donde que la segunda película protectora comprende 65 a 35 por ciento en peso de sílice, particularmente 55 a 45 porcentaje en peso de sílice, más particularmente 50 por ciento en peso de sílice.

Cláusula 89: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 85 a 88 en donde la primera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los mismos. Opcionalmente, la primera película protectora no incluye una mezcla de titania y alúmina.

5 Cláusula 90: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 85 a 89 en donde la capa funcional comprende una capa de óxido conductor transparente que se selecciona del grupo que consiste en óxido de zinc dopado con aluminio, óxido de zinc dopado con galio y óxido de indio dopado con estaño, particularmente óxido de indio dopado con estaño.

 Cláusula 91: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas de 85 a 90 en donde
10 la capa funcional comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en plata, oro, paladio, cobre o mezclas de los mismos, particularmente plata.

 Cláusula 92: el artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas de 85 a 91 que comprende además: una tercera película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora y entre la primera película protectora y la segunda película protectora, o
15 entre la primera película protectora y el revestimiento funcional.

 Cláusula 93: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 85 a 91 en el que la tercera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los mismos. Opcionalmente, la tercera película protectora no incluye una mezcla de titania y alúmina.

20 Cláusula 94: Un método para proteger una capa funcional que comprende: proporcionar un artículo recubierto con una capa funcional, aplicar una primera película protectora sobre al menos una porción del revestimiento funcional; y aplicar una segunda

película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora, en donde la segunda película protectora comprende titania y alúmina.

Cláusula 95: El método de la cláusula 94 en donde la primera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los
5 mismos.

Cláusula 96: El método de la cláusula 94 ó 95 en donde la segunda película protectora comprende 35 a 65 por ciento en peso de titania, particularmente 45 a 55 por ciento en peso de titania, más particularmente 50 por ciento en peso de titania.

Cláusula 97: El método de cualquiera de las cláusulas 94 a 99 en donde la segunda
10 película protectora comprende 65 a 35 por ciento en peso de sílice, particularmente 55 a 45 porcentaje en peso de sílice, más particularmente 50 por ciento en peso de sílice.

Cláusula 98: El método de cualquiera de las cláusulas 94 a 97 en donde la primera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los mismos. Opcionalmente, la primera película protectora no incluye una
15 mezcla de titania y alúmina.

Cláusula 99: El método de cualquiera de las cláusulas 94 a 98 en donde la capa funcional comprende una capa de óxido conductor transparente que se selecciona del grupo que consiste en óxido de zinc dopado con aluminio, óxido de zinc dopado con galio y óxido de indio dopado con estaño, particularmente óxido de indio dopado con estaño.

20 Cláusula 100: El método de cualquiera de las cláusulas de 94 a 99 en donde la capa funcional comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en plata, oro, paladio, cobre o mezclas de los mismos, particularmente plata.

Cláusula 101: El método de cualquiera de las cláusulas de 94 a 100 que comprende además: una tercera película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora y entre la primera película protectora y la segunda película protectora, o entre la primera película protectora y el revestimiento funcional.

5 Cláusula 102: El método de cualquiera de las cláusulas 94 a 101 en donde la tercera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los mismos. Opcionalmente, la tercera película protectora no incluye una mezcla de titania y alúmina.

10 Cláusula 103: Un método para reducir la absorción de una capa de óxido conductor transparente, reducir la emisividad de un artículo recubierto y/o reducir la absorbancia de un artículo recubierto que comprende: proporcionar un sustrato; aplicar una capa de óxido conductor transparente y tratar térmicamente el artículo recubierto que comprende la capa de óxido conductor transparente en una atmósfera que comprende entre 0% y 1.0% de oxígeno, particularmente entre 0.% de oxígeno y 0.5% de oxígeno.

15 Cláusula 104: El método según la cláusula 103 en donde la capa de óxido conductor transparente comprende óxido de estaño dopado con indio ("ITO") u óxido de zinc dopado con aluminio ("AZO").

20 Cláusula 105: El método según las cláusulas 103 ó 104 en donde la capa de óxido conductor transparente tiene un grosor de al menos 125 nm, particularmente al menos 150 nm, más particularmente al menos 175 nm, y como máximo 450 nm, como máximo 400 nm, como máximo 350 nm, como máximo 300 nm, como máximo 250 nm o como máximo 250 nm.

Cláusula 106: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas de 103 a 105 en donde la capa de óxido conductor transparente comprende óxido de estaño dopado con indio ("ITO"), y en donde la atmósfera comprende entre 0.75% y 1.25% de oxígeno.

Cláusula 107: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 103 a 106 en
5 donde la capa de óxido conductor transparente comprende un grosor de al menos 95 nm y como máximo 225 nm.

Cláusula 108: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 103 a 107 en donde la capa de óxido conductor transparente comprende óxido de zinc dopado con aluminio ("AZO") y en donde la atmósfera comprende entre 0% y 0.5% de oxígeno, particularmente
10 entre 0% y 0.25 % de oxígeno, más particularmente entre 0% de volumen y 0.1% de volumen de oxígeno, o más particularmente 0% de volumen de oxígeno.

Cláusula 109: El método según la cláusula 108 en el que la capa de óxido conductor transparente comprende un grosor de al menos 225 nm y como máximo 440 nm.

Cláusula 110: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 103 a 109 que
15 comprende además: aplicar un revestimiento funcional sobre al menos una porción del sustrato en donde el revestimiento funcional se coloca entre el sustrato y la capa de óxido conductor transparente.

Cláusula 111: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 103 a 110 que comprende además: aplicar una primera película protectora sobre al menos una porción de la
20 capa de óxido conductor transparente, en donde la primera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, estaño óxido, zirconia, sílice o mezclas de los mismos, y una segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora, en

donde la segunda película protectora comprende titania y alúmina, la segunda película protectora es una película más externa.

Cláusula 112: Un método para reducir la resistencia de una lámina de un artículo recubierto que comprende: aplicar un revestimiento a un sustrato en el que el revestimiento
5 comprende una capa de óxido conductor transparente a temperatura ambiente; y calentar una superficie superior de la capa de óxido conductor transparente a más de 193.3°C o al menos 224°C durante al menos 5 segundos, al menos 10 segundos, al menos 30 segundos, y no más de 120 segundos, 90 segundos, 60 segundos , 55 segundos, 50 segundos, 45 segundos, 40 segundos ó 35 segundos.

10 Cláusula 113: El método de acuerdo con la cláusula 112 en el que la etapa de calentamiento es un recocido instantáneo.

Cláusula 114: El método de acuerdo con la cláusula 112 ó 113 en donde la capa de óxido conductor transparente es al menos 125 nm y como máximo nm a 950 nm.

Cláusula 115: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 112 a 114 en
15 donde la capa de óxido conductor transparente comprende óxido de indio dopado con estaño, de por lo menos 105 nm y como máximo 171 nm, y en donde la resistencia de la lámina del artículo recubierto después de la etapa de procesamiento es inferior a 20 $\Omega/\square$.

Cláusula 116: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 112 a 115, en donde la capa de óxido conductor transparente comprende óxido de zinc dopado con galio que
20 tiene un grosor de al menos 320 nm y como máximo 480 nm y en donde la resistencia de la lámina de El artículo recubierto después de la etapa de procesamiento es inferior a 20 $\Omega/\square$.

Cláusula 117: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 112 a 116, en donde la capa de óxido conductor transparente comprende óxido dopado con alúmina que

tiene un grosor de al menos 344 nm y como máximo 880 nm, y en donde la resistencia de la lámina de El artículo recubierto después de la etapa de procesamiento es inferior a $20 \Omega/\square$.

Cláusula 118: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 112 a 117, en el que la aplicación de la etapa de revestimiento comprende un proceso de deposición por vacío pulverizado con magnetrón.

Cláusula 119: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 112 a 118, en donde la aplicación de la etapa de revestimiento no utiliza calor radiante.

Cláusula 120: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 112 a 119 comprende además: aplicar una primera película protectora sobre al menos una porción de capa de óxido conductor transparente, en donde la primera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los mismos, y aplicar una segunda película protectora sobre al menos una porción de la capa de óxido conductor transparente, en donde la segunda película protectora comprende titania y alúmina, y en donde la aplicación de la primera película protectora y la aplicación de la segunda película protectora ocurre antes o después de la etapa de procesamiento.

Cláusula 121: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 112 a 120, en donde la etapa de calentamiento no eleva la superficie superior del óxido conductor transparente por encima de 335°C.

Cláusula 122: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 112 a 121, en donde el sustrato es vidrio y el óxido conductor transparente tiene una absorción no mayor a 0.3.

Cláusula 123: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 112 a 122, en donde el sustrato es de vidrio y el óxido conductor transparente tiene una absorción al menos tan alta como 0.05.

Cláusula 124: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 112 a 123, en
5 donde el artículo recubierto es una puerta de refrigerador.

Cláusula 125: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 112 a 124, en donde la etapa de aplicación se realiza en una atmósfera que tiene un contenido de oxígeno suministrado a la atmósfera de entre 0% y 1.5%.

Cláusula 126: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 112 a 125, en
10 donde el sustrato es de vidrio y el óxido conductor transparente tiene una absorción no mayor que 0.2 y al menos tan alta como 0.05.

Cláusula 127: Un método para hacer un artículo recubierto que comprende: aplicar una capa transparente de óxido conductor sobre un sustrato, elevar una superficie superior del óxido conductor transparente por encima de 193..3°C, o al menos 224°C y no elevar la
15 superficie superior del óxido conductor transparente por encima de 430°C (o particularmente 335°C) durante al menos 5 segundos, al menos 10 segundos, al menos 15 segundos, al menos 20 segundos, al menos 25 segundos, al menos 30 segundos y no más de 120 segundos, 90 segundos, 60 segundos, 55 segundos, 50 segundos, 45 segundos, 40 segundos o 35 segundos.

Cláusula 128: El método según la cláusula 127 que además comprende: no calentar el
20 artículo recubierto por encima de 335°C.

Cláusula 129: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 127 a 128, en el que la capa de óxido conductor transparente comprende óxido de indio dopado con estaño que

tiene un grosor de al menos 96 nm y como máximo 171 nm y una resistencia de lámina de 25 $\Omega/\square$.

Cláusula 130: El método de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 127 a 129 que comprende además: aplicar una capa protectora sobre el óxido conductor transparente en el
5 que la capa protectora comprende titania y alúmina.

Cláusula 131: Un sustrato recubierto que tiene un a^* entre -9 y 1, particularmente entre -4 y 0, más particularmente entre -3 y 1, más particularmente entre -1.5 y -0.5; y una b^* entre -9 y 1, particularmente entre -4 y 0, más particularmente entre -3 y 1, más particularmente entre -1.5 y -0.5 realizado por el método descrito en cualquiera de las cláusulas 15 a 26 .

10 Cláusula 132: Un sustrato revestido que tiene una a^* entre -9 y 1, particularmente entre -4 y 0, más particularmente entre -3 y 1, más particularmente entre -1.5 y -0.5; y un b^* entre -9 y 1, particularmente entre -4 y 0, más particularmente entre -3 y 1, más particularmente entre -1.5 y -0.5 hecho por el método descrito en cualquiera de las cláusulas 46 a 65.

Cláusula 133: Un artículo recubierto hecho por el método descrito en cualquiera de las
15 cláusulas 103 a 111.

Cláusula 134: Un artículo recubierto hecho por el método descrito en cualquiera de las cláusulas 112 a 126.

Cláusula 135: un artículo recubierto hecho por el método descrito en cualquiera de las cláusulas 127 a 130.

20 Cláusula 136: El uso de la subcapa de cualquiera de las cláusulas 1 a 14 ó 27 a 45 para proporcionar una a^* entre -9 y 1, particularmente entre -4 y 0, más particularmente entre -3 y 1, más particularmente entre -1.5 y -0.5; y una b^* entre -9 y 1, particularmente entre -4 y 0, más particularmente entre -3 y 1, o más particularmente entre -1.5 y -0.5.

Cláusula 137: El uso de la primera película de capa inferior y la segunda película de capa inferior de cualquiera de las cláusulas 15 a 26 ó 46 a 65 para proporcionar una a^* entre -9 y 1, particularmente entre -4 y 0, más particularmente entre -3 y 1, más particularmente entre -1.5 y -0.5; y una b^* entre -9 y 1, particularmente entre -4 y 0, más particularmente entre -3 y 1, o más particularmente entre -1.5 y -0.5.

Cláusula 138: El uso de la película embebida de cualquiera de las cláusulas 27 a 65 para disminuir la resistencia de la lámina.

Cláusula 139: El uso de la capa protectora de cualquiera de las cláusulas 85 a 93 para aumentar la durabilidad del revestimiento sobre el sustrato.

Cláusula 140: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 85 a 91, en donde la capa protectora tiene un grosor de al menos 20 nm, 40 nm, 60 nm u 80 nm, 100 nm ó 120 nm; y como máximo 275 nm, 255 nm, 240 nm, 170 nm, 150 nm, 125 nm o 100 nm.

Cláusula 141: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 85 a 91 ó 140 en donde la primera película protectora puede tener un grosor de al menos 10 nm, al menos 15 nm, al menos 20 nm, al menos 27 nm, al menos 30 nm al menos 35 nm, al menos 40 nm, al menos 54 nm, al menos 72 nm; y como máximo 85 nm, 70 nm, 60 nm, 50 nm, 45 nm ó 30 nm.

Cláusula 142: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 85 a 91, 140 ó 141 en donde la segunda película protectora puede tener un grosor de al menos 10 nm, al menos 15 nm, al menos 20 nm, al menos 27 nm, al menos 35 nm, al menos 40 nm, al menos 54 nm, al menos 72 nm; y como máximo 85 nm, 70 nm, 60 nm, 50 nm, 40 nm 45 nm, 30 nm.

Cláusula 143: El artículo recubierto de cualquiera de las cláusulas 85 a 91, ó 140 a 142 en donde la tercera película protectora opcional puede tener un grosor de al menos 5 nm, al

menos 10 nm, al menos 15 nm al menos 27 nm, al menos 35 nm, al menos 40 nm, al menos 54 nm, al menos 72 nm; y como máximo 85 nm, 70 nm, 60 nm 50 nm, 45 nm, 30 nm o como máximo 30.

RESUMEN DE LA INVENCION

5 La presente invención se relaciona a capas protectoras que protegen las capas funcionales aplicadas sobre un sustrato. La capa protectora tiene una primera película protectora sobre al menos una porción de la capa funcional. La primera película protectora es titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los mismos. Una
10 segunda película protectora sobre al menos una porción de la primera película protectora. La segunda película protectora contiene titania y alúmina y es una película más externa.

15

20

