

**ACRISTALAMIENTO DE AISLAMIENTO TÉRMICO Y/O PROTECCIÓN SOLAR QUE COMPRENDE
UNA CAPA DE NITRURO DE TITANIO DEPOSITADA POR HIPIMS**

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a artículos de vidrio, en particular acristalamientos, que están provistos de pilas de las llamadas capas delgadas funcionales, es decir, que actúan sobre la radiación solar y/o térmica sustancialmente por reflexión y/o absorción de radiación infrarroja cercana (solar) o lejana (térmica). La aplicación más particularmente dirigida por la invención es principalmente en la industria de la construcción, tal como aislamiento térmico y/o acristalamiento de protección solar. Sin apartarse del
10 alcance de la invención, el presente acristalamiento se puede utilizar en acristalamientos de vehículos, tal como ventanas laterales, techos de automóviles y ventanas traseras.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

15 Para los propósitos de la presente invención, se entiende por "acristalamiento" cualquier artículo de vidrio que consiste en uno o más sustratos de vidrio, en particular acristalamiento simple, doble acristalamiento, triple acristalamiento, etc.

 Para los propósitos de la presente solicitud, se entiende por capa "funcional" o incluso "activa" las capas de la pila que le dan a la pila la mayor parte de sus propiedades de aislamiento térmico y/o protección solar. La mayoría de las veces, las pilas de capas delgadas utilizadas en el acristalamiento le confieren propiedades de aislamiento sustancialmente mejoradas, principalmente debido a las propiedades
20 intrínsecas de tales capas activas. Tales capas actúan sobre el flujo de radiación infrarroja térmica que pasa a través de tal acristalamiento, a diferencia de las otras capas, que generalmente están hechas de material dieléctrico y suelen tener principalmente la función de protección química o mecánica de tales capas funcionales. Se entiende por "material dieléctrico" un material cuya forma sólida, libre de impurezas o dopantes, tiene una alta resistividad, en particular una resistividad inicialmente superior a 10 ohmios-
25 metros ($\Omega \cdot m$) a temperatura ambiente (300 K).

Tales acristalamientos provistos con pilas de capas delgadas actúan sobre la radiación IR incidente, ya sea sustancialmente por absorción de tal radiación por la o las capas funcionales, o sustancialmente por reflexión de tal radiación por estas mismas capas.

Tales acristalamientos se venden y se utilizan sustancialmente:

30 - para la protección de la vivienda o el compartimiento de pasajeros (vehículo de motor) de la radiación solar y evitar el calentamiento excesivo de la misma, tales acristalamientos se califican como acristalamientos de control solar en la técnica, y/o

- aislar térmicamente la vivienda o el compartimiento de pasajeros y evitar la pérdida de calor, estos acristalamientos entonces se califican como acristalamientos aislantes.

35 Para los propósitos de la presente invención, se entiende por "control solar o protección solar" la capacidad del acristalamiento para limitar el flujo de energía, en particular la radiación infrarroja solar (SIR) que atraviesa el acristalamiento desde el exterior hacia el interior de la vivienda o del compartimiento de pasajeros.

La expresión "acristalamiento térmicamente aislante o aislante" se entiende un acristalamiento provisto de al menos una capa funcional que disminuye la pérdida de energía a través del mismo, teniendo

tal capa propiedades reflectantes que le permiten reflejar la radiación IR de entre 5 y 50 micrómetros. Las capas funcionales utilizadas en esta función tienen un alto coeficiente de reflexión de radiación IR y se denominan baja emisividad (o baja-e).

5 En ciertos países, las normas requieren que los acristalamientos tengan propiedades de control solar y aislamiento térmico para los acristalamientos para la industria de la construcción.

Se entiende por “baja emisividad” un acristalamiento provisto de al menos una capa funcional que le da una emisividad normal ε_n (o emisividad total con incidencia normal) inferior al 50%, preferiblemente inferior al 45% o incluso inferior al 40%, definiéndose la emisividad mediante la ecuación:

$$\varepsilon_n = 1 - R_n$$

10 en donde R_n es el factor de reflexión normal (de acuerdo con el Anexo A de la norma internacional ISO 10292:1994 y de acuerdo con la norma NF EN 12898:2019) del acristalamiento.

El concepto de acristalamiento de baja emisividad se describe notablemente en el artículo de referencia de Techniques De l'Ingénieur: “Glazings with enhanced thermal insulation”, C3635 (1999).

15 En términos generales, todas las características energéticas presentadas en la presente descripción se obtienen de acuerdo con los principios y métodos descritos en las normas internacionales ISO 10292:1994 e ISO 9050:2003, y la norma NF EN 410:2011 relativa a la determinación de las características de aislamiento energético de los acristalamientos utilizados en vidrio para la industria de la construcción.

20 Estos recubrimientos se depositan convencionalmente mediante técnicas de deposición del tipo CVD (deposición química en fase de vapor) para los casos más simples o más a menudo hasta la fecha mediante técnicas de deposición por pulverización catódica al vacío, a menudo denominadas pulverización catódica por magnetron en el campo, en particular cuando el recubrimiento está formado por una pila compleja de capas sucesivas cuyos espesores no exceden unos pocos nanómetros o unas pocas docenas de nanómetros.

25 Las pilas más eficientes en el mercado hasta la fecha incorporan al menos una capa funcional de metal plateado que funciona sustancialmente al reflejar una parte significativa de la radiación IR (infrarroja) incidente. La emisividad normal de los mismos no excede un pequeño porcentaje. Por lo tanto, estas pilas se utilizan principalmente como acristalamientos de baja emisividad (o baja-e) para el aislamiento térmico de edificios. Sin embargo, estos recubrimientos son sensibles a la humedad y, por lo tanto, se utilizan
30 exclusivamente en acristalamientos múltiples (acristalamientos dobles o triples), en una (o más) cara(s) que dan a una de las cavidades.

Las pilas de acuerdo con la invención no comprenden tales capas de plata, ni siquiera capas similares a oro o platino, o lo hacen solo en cantidades muy insignificantes, especialmente como impurezas inevitables.

35 También se han mencionado en el campo otras capas metálicas que tienen una función de control solar, que comprenden capas funcionales de tipo Nb, Ta o W o nitruros de estos metales, tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud WO01/21540. En tales capas, la radiación solar es absorbida principalmente de forma no selectiva por la o las capas funcionales, es decir, la radiación infrarroja cercana (también llamada IR solar) (es decir, con una longitud de onda entre aproximadamente 780 nm y 2500 nm)

y la radiación visible (con una longitud de onda entre aproximadamente 380 y 780 nm) son absorbidas/reflejadas sin distinción. En tales acristalamientos, los valores de la emisividad normal ϵ_n son generalmente más altos. Los valores de emisividad más bajos solo se pueden lograr cuando la capa funcional es relativamente gruesa, en particular al menos 20 nm para el niobio metálico. Además, debido a la absorción no selectiva de esta misma capa, los coeficientes de transmisión de luz de tales acristalamientos son necesariamente muy bajos, generalmente inferiores al 30%. En definitiva, en vista de tales características, no parece posible obtener de tales pilas acristalamientos que combinen emisividades normales relativamente bajas, normalmente inferiores al 50%, y en particular de alrededor del 40% o incluso del 35%, manteniendo al mismo tiempo una transmisión de luz suficientemente elevada, es decir, normalmente superior al 30%.

Las características de la luz y, en particular, las características de transmisión de la luz se miden en la presente invención de acuerdo con los principios descritos en la norma NF EN 410:2011. Y la emisividad normal en la presente invención se mide de acuerdo con los principios descritos en la norma ISO 10292:1994 o en la norma NF EN 12898:2019.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En otras publicaciones, se ha propuesto utilizar un material basado en nitruro de titanio (TiN) como capa funcional, que también tiene propiedades de baja emisividad y es menos propenso a la corrosión que las capas a base de plata. En particular, se pueden mencionar las publicaciones DE102014114330, DE102013112990 o incluso JPH05124839.

El objeto de la presente invención se refiere a acristalamientos de aislamiento térmico y/o de control solar que incorporan pilas que comprenden tales capas y tiene como objetivo más particular mejorar las propiedades de los mismos, y más particularmente las propiedades combinadas de alta transmisión de luz y baja emisividad de tales acristalamientos.

El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar artículos de vidrio, en particular acristalamientos que comprenden una pila de capas que les confieren propiedades de aislamiento térmico y/o control solar como se describió anteriormente, mientras que tienen una transmisión de luz T_L típicamente superior al 30%, preferiblemente mayor o igual al 40%, o incluso mayor o igual al 50%, y una baja emisividad normal ϵ_n , es decir, inferior al 50%, o inferior al 45% o incluso inferior al 40%, siendo tal pila duradera en el tiempo, especialmente cuando se coloca directamente sobre una cara del acristalamiento expuesta al interior o incluso al exterior del edificio o de la cabina del vehículo, sin ninguna precaución específica.

Para los fines de la presente invención, se buscan artículos de vidrio con la mayor T_L/ϵ_n , es decir, emisividad normal (ϵ_n) con la menor transmisión de luz posible (T_L). Para los fines de la presente invención, un artículo de vidrio o acristalamiento permite por lo tanto la mayor parte de la luz en la región visible a través mientras refleja una gran proporción de la radiación IR entre 5 y 50 micras, y notablemente después del tratamiento térmico como templado, doblado, recocido, etc.

De este modo, la presente invención permite obtener acristalamientos de control solar capaces de someterse a un tratamiento térmico como templado, flexión, recocido o, más generalmente, un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 500°C, permitiendo tal tratamiento mejorar notablemente las propiedades ópticas y energéticas de los mismos, y aumentar notablemente su T_L/ϵ_n .

Un artículo de vidrio o acristalamiento de acuerdo con la invención también permite seleccionar la radiación que pasa a través del mismo, favoreciendo la transmisión de ondas de luz, es decir, con una longitud de onda de entre aproximadamente 380 y 780 nm y limitando el paso de la radiación infrarroja, con una longitud de onda superior a 780 nm.

5 De acuerdo con la invención, es posible mantener una fuerte iluminación de la habitación o del compartimiento de pasajeros protegido por el acristalamiento, minimizando al mismo tiempo la cantidad de calor que entra en él.

De acuerdo con otro aspecto, el acristalamiento de acuerdo con la presente invención también tiene propiedades de aislamiento térmico en virtud de las propiedades de baja emisividad de la capa
10 utilizada, lo que permite limitar los intercambios de calor entre el interior y el exterior del edificio.

De acuerdo con otra ventaja de la presente invención, los acristalamientos provistos con las pilas de acuerdo con la invención son fáciles de producir con respecto a otros acristalamientos conocidos que tienen propiedades de control solar, en particular aquellos que comprenden una pila a base de plata.

Además, son resistentes a la humedad, a los arañazos y a los ataques ácidos. En particular, los
15 acristalamientos de acuerdo con la invención exhiben una mayor longevidad, en el sentido de que sus propiedades iniciales de aislamiento térmico o solar varían solo muy ligeramente bajo los ataques químicos a los que están sometidos durante su uso planificado.

Por lo tanto, se pueden utilizar ventajosamente como acristalamiento simple (solo un sustrato de vidrio) o como acristalamiento múltiple, por ejemplo, doble acristalamiento o incluso acristalamiento
20 laminado; la pila orientada preferentemente hacia la cara interior del edificio o del compartimiento de pasajeros que se va a proteger

Para obtener tales artículos de vidrio o acristalamientos, los inventores han implementado el siguiente método de fabricación, que es el objeto de la presente invención. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un método para la fabricación de un artículo de vidrio que comprende al menos un
25 sustrato de vidrio sobre el que se deposita una pila de capas, tal pila de capas comprende la siguiente secuencia de capas, comenzando desde la superficie de tal sustrato de vidrio:

- una primera capa que comprende al menos un material dieléctrico,
- una segunda capa que comprende nitruro de titanio,
- una tercera capa que comprende al menos un material dieléctrico, tal capa que comprende nitruro
30 de titanio se deposita mediante pulverización catódica de magnetrón de impulso de alta potencia (HiPIMS).

Sorprendentemente, los inventores han descubierto que el uso de pulverización catódica de magnetrón de impulso de alta potencia para depositar la segunda capa que comprende nitruro de titanio en la pila específica descrita anteriormente permitió obtener artículos de vidrio con altas relaciones de transmisión de luz/emisividad normal T_L/ϵ_n , tanto antes y en particular después del tratamiento térmico, para una amplia gama
35 de espesores de la capa que comprende nitruro de titanio y, en particular, relaciones T_L/ϵ_n superiores a 2 para un rango de espesores en particular, de 20 nm a 50 nm, preferiblemente de 22 nm a 42 nm, sin necesidad de insertar la capa que comprende el nitruro de titanio en una pila compleja y costosa, es decir, sin necesidad de capas adicionales, tal como por ejemplo capas que comprenden óxido de silicio u óxido de indio estaño.

Preferiblemente, la pila de capas no contiene una capa que comprenda plata, platino, oro o cobre.

Preferiblemente, las tres capas de la pila se depositan sucesivamente y en contacto entre sí. Aún más preferiblemente, la primera capa que comprende un material dieléctrico se deposita de manera
5 preferible directamente sobre el sustrato de vidrio.

El sustrato de vidrio sobre el que se deposita una pila de capas, de acuerdo con la invención, se hace preferiblemente de vidrio transparente. Sin apartarse del alcance de la invención, también es posible depositar la pila sobre un sustrato hecho de vidrio teñido o coloreado en su cuerpo. Se entiende por “coloreado en su
10 cuerpo” que el sustrato comprende elementos en su composición de vidrio que están destinados a darle una coloración (es decir, diferente a la de un vidrio llamado “transparente”), en particular elementos como el cobalto, hierro, selenio o incluso el cromo, que también pueden estar destinados a reducir su transmisión de luz.

El sustrato de vidrio provisto con tal pila puede someterse a un tratamiento térmico después de la deposición de tal pila; En particular, puede ser templado, recocido o doblado.

En una modalidad preferida, la pila de capas no comprende, por encima de la tercera capa
15 dieléctrica, una capa superior que comprende al menos un material dieléctrico que tiene un índice de refracción a 550 nm menor o igual a 1.6, preferiblemente menor o igual a 1.5.

En otra modalidad preferida, todas las capas que comprenden un material dieléctrico tienen un índice de refracción a 550 nm mayor que 1.6, preferiblemente un índice de refracción a 550 nm entre 1.8 y 2.5, e incluso más preferentemente entre 1.9 y 2.4.

Por lo tanto, ventajosamente, la pila de capas comprende además una capa superior, colocada
20 sobre la tercera capa dieléctrica, que comprende al menos un material dieléctrico seleccionado de dióxido de titanio, dióxido de circonio y mezclas de los mismos, dióxido de estaño, óxido de zinc y mezclas de los mismos, y nitruro de silicio, nitruro de aluminio, nitruro de circonio y mezclas de los mismos; tal capa superior se coloca sobre la tercera capa dieléctrica.

El término “capa superior” en la presente solicitud se refiere a la posición respectiva de tales capas
25 con respecto a la(s) capa(s) funcional(es) en la pila, tal pila se soporta por el sustrato de vidrio. En particular, la capa superior es la capa más externa de la pila, de espaldas al sustrato.

En la presente solicitud, “capa dieléctrica” significa una capa que comprende al menos un material
30 dieléctrico.

Los materiales dieléctricos de la primera capa y de la tercera capa son preferiblemente un nitruro de al
menos un elemento de Si o Al, en particular nitruro de silicio que comprende opcionalmente al menos un elemento seleccionado de Al, Zr, B o nitruro de aluminio que comprende opcionalmente al menos un elemento seleccionado de Si, Zr, B, un óxido de estaño, un óxido mixto de zinc o estaño o un óxido de titanio.

Aún más preferentemente, el material dieléctrico de la primera capa y de la tercera capa es nitruro
35 de silicio que comprende opcionalmente al menos un elemento seleccionado de Al, Zr, B.

La primera capa que comprende al menos un material dieléctrico, de acuerdo con la invención, puede tener un espesor de entre 5 nm y 80 nm, preferiblemente un espesor de entre 10 nm y 70 nm, más preferentemente un espesor de entre 20 nm y 60 nm y la tercera capa que comprende al menos un material dieléctrico puede tener un espesor de entre 10 nm y 80 nm, preferiblemente un espesor de entre 15 nm y

70 nm, más preferentemente un espesor de entre 20 nm y 60 nm.

Las capas que comprenden al menos un material dieléctrico, de acuerdo con la invención, pueden depositarse mediante técnicas de deposición similares a la pulverización catódica al vacío de magnetrón utilizando un cátodo del material o un precursor del material a depositar, a menudo denominado técnica de pulverización catódica de magnetrón en el campo. Hoy en día, esta técnica se utiliza de manera convencional, especialmente cuando el recubrimiento a depositar consiste en una pila de capas sucesivas de espesores de unos pocos nanómetros o unas pocas decenas de nanómetros. Esta técnica de deposición por capas permite evitar problemas existentes con otras técnicas de deposición (como la deposición CVD).

La segunda capa de la pila de acuerdo con la invención que comprende nitruro de titanio comprende preferiblemente al menos el 50% en peso de nitruro de titanio, o incluso más del 60% en peso de nitruro de titanio, o incluso más del 80% en peso, o incluso más del 90% en peso de nitruro de titanio. Preferiblemente, la capa que comprende el nitruro de titanio consiste esencialmente en nitruro de titanio.

El nitruro de titanio de acuerdo con la invención no es necesariamente estequiométrico (relación atómica Ti/N de 1) sino que puede ser sobreestequiométrico o subestequiométrico. De acuerdo con una modalidad ventajosa, la relación N/Ti está entre 0.8 y 1.2, y aún más ventajosamente entre 0.9 y 1.1. Preferiblemente, el nitruro de titanio se llama "puro", en otras palabras, el nitruro de titanio comprende menos del 5% molar de impurezas.

De acuerdo con el método de la invención, la segunda capa que comprende nitruro de titanio se deposita mediante pulverización catódica de magnetrón de impulso de alta potencia, comúnmente abreviada como HiPIMS.

HiPIMS es una técnica de pulverización catódica de magnetrón conocida por la persona experta en la técnica con una fuente de alimentación modulada por pulsos para el cátodo de magnetrón que se usa comúnmente para mejorar las propiedades mecánicas (dureza, fricción) de capas gruesas de TiN en el rango de micras. Como resultado, no era obvio que su uso permitiera reducir la emisividad normal (ϵ_n) de las capas delgadas de TiN (con un espesor menor o igual a 60 nm), al tiempo que garantizaba una alta transmisión de luz, tal como es el caso de la presente invención. En particular, HiPIMS consiste en concentrar la corriente en pulsos de alta intensidad de decenas a cientos de microsegundos, que se aplican al cátodo a frecuencias que van desde unos pocos Hz hasta varios kHz.

El HiPIMS, de acuerdo con la invención, se lleva a cabo preferentemente con los siguientes parámetros:

- una potencia de pico comprendida entre 100kW y 1500kW, preferiblemente entre 300 kW y 1000 kW,
- una duración del pulso de entre 10 μ s y 1000 μ s, preferiblemente entre 50 μ s y 600 μ s,
- una frecuencia de pulsos comprendida entre 50Hz y 2000 Hz, preferiblemente entre 70 Hz y 1000 Hz,
- una corriente de pico de entre 50 A y 1500 A, preferiblemente entre 200 A y 1000 A, y
- un ciclo de trabajo inferior al 15%, preferiblemente inferior al 12%, y más preferencialmente sobre un ciclo de trabajo de entre el 2% y el 10%.

En la presente solicitud, "ciclo de trabajo" significa la relación entre el tiempo durante el cual el cátodo está sujeto a pulsos de corriente y la duración total del método para depositar la capa de TiN. Por ejemplo, para una duración de un segundo con pulsos de 100 μ s impuestos a una frecuencia de 200 Hz,

esto da una duración total del pulso de $10^{-4} \text{ s} \times 200 = 0.02 \text{ s}$ o 2% cuando se relaciona con una duración de un segundo. Un ciclo de trabajo relativamente bajo de acuerdo con la invención permite pulsos de alta intensidad y, por lo tanto, una gran fracción de átomos ionizados.

Por lo tanto, la deposición de la segunda capa que comprende nitruro de titanio se puede lograr utilizando un objetivo metálico de Ti que está envenenado por un gas reactivo, tal como el nitrógeno N_2 , diluido en un gas inerte, tal como el argón Ar. Ventajosamente, la segunda capa que comprende nitruro de titanio se deposita a una presión de menos de $8 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$, preferiblemente menos de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$, más preferentemente a una presión de entre $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ y $3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ en una cámara de vacío. Esta baja presión da como resultado una relación T_L/ϵ_n más alta, tal como se definió anteriormente.

Además, los inventores notaron que el mejor compromiso para tener un alto T_L/ϵ_n y una tasa de deposición óptima para la capa que comprende el nitruro de titanio, era mantener una corriente máxima entre 50 A y 1500 A, preferiblemente entre 200 A y 1000 A.

Además, para permitir una comparación de los parámetros utilizados a diferentes escalas, se puede realizar la normalización a la superficie activa (S) del objetivo. En la presente solicitud, el término “superficie objeto activa” se refiere a la superficie del objetivo que realmente se pulveriza catódicamente para garantizar la deposición de la capa que comprende el nitruro de titanio, esta superficie corresponde a 1/3 de la superficie total del objetivo para cualquier tipo de objetivo, especialmente para un objetivo giratorio o un objetivo plano. Por lo tanto, para un objetivo industrial de 3 metros de largo, en particular en forma de tubo (cátodo giratorio), esto se traduce en un área de superficie objeto activa $S = 0.33 \times \text{diámetro del objetivo} \times \text{longitud del objetivo}$, es decir, aproximadamente 1733 cm^2 .

Esto da como resultado una densidad de corriente superficial máxima de entre 0.05 A/cm^2 y 2.0 A/cm^2 , preferiblemente de entre 0.2 A/cm^2 y 1.0 A/cm^2 , y más preferentemente de entre 0.3 A/cm^2 y 0.5 A/cm^2 .

Las potencias máximas también se pueden normalizar a la superficie activa del objetivo para obtener densidades superficiales. Por lo tanto, se puede lograr una densidad de potencia superficial de pico de entre 0.01 kW/cm^2 y 1.0 kW/cm^2 , preferiblemente de entre 0.05 kW/cm^2 y 0.5 kW/cm^2 , y más preferentemente de entre 0.1 kW/cm^2 y 0.3 kW/cm^2 .

Preferiblemente, el espesor de la capa que comprende el nitruro de titanio es de entre 7 nm y 60 nm, en particular de entre 20 nm y 50 nm, y más concretamente de entre 22 nm y 42 nm.

De hecho, los inventores han demostrado que es posible reducir la emisividad de un artículo de vidrio que comprende una pila que tiene una capa a base de nitruro de titanio, manteniendo una alta transmisión de luz, sin aumentar sustancialmente el espesor de tal capa que comprende nitruro de titanio, depositando tal capa que comprende nitruro de titanio por pulverización catódica de magnetrón de impulso de alta potencia (HiPIMS).

En otra modalidad de la invención, la pila de capas del artículo de vidrio incorpora además por encima de la tercera capa que comprende al menos un material dieléctrico, una cuarta capa que comprende nitruro de titanio y, preferiblemente, una quinta capa que comprende un material dieléctrico. En esta modalidad, la cuarta capa que comprende nitruro de titanio puede o no ser depositada por HiPIMS.

Las capas funcionales de acuerdo con la invención comprenden nitruro de titanio y preferiblemente consisten sustancialmente en nitruro de titanio.

En una modalidad más ventajosa, la pila de capas del artículo de vidrio comprende una sola capa

funcional que comprende nitruro de titanio.

La presente solicitud también se refiere a un artículo de vidrio, en particular obtenible por el método descrito anteriormente, tal artículo de vidrio comprende al menos un sustrato de vidrio sobre el que se deposita una pila de capas, y tal pila de capas comprende la siguiente secuencia de capas, comenzando desde la superficie de tal sustrato de vidrio:

- una primera capa que comprende al menos un material dieléctrico,
- una segunda capa que comprende nitruro de titanio depositado por HiPIMS, y
- una tercera capa que comprende al menos un material dieléctrico, y se caracteriza porque:
- el espesor de la segunda capa que comprende el nitruro de titanio del artículo de vidrio está entre 7

10 y 10 nm y la relación de transmisión de luz/emisividad normal (T_L/ϵ_n) de tal artículo de vidrio está entre 1.30 y 1.70, o

- el espesor de la segunda capa que comprende el nitruro de titanio del artículo de vidrio está entre 10 y 15 nm y la relación de transmisión de luz/emisividad normal de tal artículo de vidrio está entre 1.40 y 2.10, o

15 y 22 nm y la relación de transmisión de luz/emisividad normal de tal artículo de vidrio está entre 1.70 y 2.90, o

- el espesor de la segunda capa que comprende el nitruro de titanio del artículo de vidrio está entre 22 y 42 nm y la relación de transmisión de luz/emisividad normal de tal artículo de vidrio está entre 2.20 y 3.30.

Los artículos de vidrio obtenidos de acuerdo con la invención tienen una alta relación T_L/ϵ_n para cada uno de los rangos de valores de bajos espesores de la segunda capa que comprende el nitruro de titanio como se define anteriormente, y como resultado tienen la ventaja de permitir el paso de una parte importante de la luz en la región visible (cuya longitud de onda está entre aproximadamente 380 nm y 780 nm) mientras reflejan una parte significativa de la radiación IR entre 5 nm y 50 micras, y en particular después del tratamiento térmico.

25 En particular, los artículos de vidrio de acuerdo con la invención son duraderos en el tiempo, en el sentido de que sus propiedades iniciales, en particular sus propiedades de aislamiento térmico o solar varían solo muy ligeramente bajo los ataques químicos, tal como la corrosión, o bajo los ataques mecánicos a los que están sometidos durante su uso previsto.

30 Por lo tanto, se pueden utilizar ventajosamente como acristalamiento simple o monolítico (un solo sustrato de vidrio), o como acristalamiento múltiple, por ejemplo, doble acristalamiento o incluso acristalamiento laminado.

De acuerdo con una primera alternativa, el artículo de vidrio es un acristalamiento que comprende un solo sustrato de vidrio (el llamado acristalamiento simple o monolítico) y la pila de capas está dispuesta en la cara interior del sustrato de vidrio, que es la cara que da al interior del edificio o vehículo (comúnmente conocida como "cara 2").

35 De acuerdo con una segunda alternativa, tal artículo es un acristalamiento laminado que consiste en un conjunto de al menos dos sustratos de vidrio conectados entre sí por una lámina termoplástica, en particular de butiral de polivinilo (PVB), estando tal acristalamiento equipado con una pila de capas como se describió anteriormente. En este caso, la pila se deposita preferiblemente en la cara interna del acristalamiento laminado, es decir, en la cara 4 del acristalamiento, las caras se numeran

convencionalmente del 1 al 4 desde el exterior hacia el interior del acristalamiento. De acuerdo con una tercera alternativa, tal artículo es un panel de doble acristalamiento formado por dos paneles de vidrio separados por una capa de gas, disponiéndose preferentemente tal pila en al menos una cara de uno de los paneles de vidrio que dan al interior de tal panel de doble acristalamiento, es decir, en la “cara 2” o “cara 3” del panel de doble acristalamiento.

De acuerdo con una cuarta alternativa, tal artículo es un conjunto de un acristalamiento compuesto que consiste en un acristalamiento laminado como se describió anteriormente contenido en una estructura de tipo doble acristalamiento como se describió anteriormente.

Además, el artículo de vidrio de acuerdo con la invención comprende una pila de capas que es capaz de someterse a un tratamiento térmico, tal como templado, doblado, recocido o, más generalmente, un tratamiento térmico a temperaturas de entre 600°C y 750°C, preferiblemente entre 650°C y 720°C, sin perder sus propiedades ópticas y térmicas. El artículo de vidrio, de acuerdo con la invención, puede templarse térmicamente y/o doblado, después de que la pila se haya depositado de acuerdo con la invención.

Para los propósitos de la presente invención, se entiende por “espesor de una capa” el espesor geométrico real de la capa, tal como puede medirse notablemente mediante microscopía electrónica convencional u otras técnicas.

Ejemplos

La invención y sus ventajas se describen con más detalle a continuación por medio de los siguientes ejemplos no limitativos de acuerdo con la invención. En todos los ejemplos y en la descripción, a menos que se especifique lo contrario, los espesores dados son geométricos.

En los siguientes ejemplos, varios artículos de vidrio, tal como los acristalamientos monolíticos, se fabrican utilizando un sustrato de vidrio transparente de 4 mm de espesor de sodio cal-sílice del tipo Planiclear® (comercializado por Saint-Gobain Glass France) sobre el que se deposita una pila de capas, que comprende la siguiente secuencia de capas a partir de tal sustrato de vidrio transparente:

- una primera capa que comprende nitruro de silicio, indicado Si_3N_4 , con un espesor superior a 35 nm,
- una segunda capa que comprende nitruro de titanio, denominada TiN, que tiene respectivamente diferentes espesores: es decir, 7 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm, 25 nm, 30 nm o 40 nm, y
- una tercera capa que comprende nitruro de silicio, indicado Si_3N_4 , con un espesor superior a 35 nm.

Por lo tanto, cada artículo de vidrio está formado por un sustrato de vidrio, sobre el cual se deposita una pila de capas de la siguiente manera:

“ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ (espesor de 7 nm, o 10 nm, o 15 nm, o 20 nm, o 25 nm, o 30 nm, o 40 nm)/ Si_3N_4 ”. Tenga en cuenta que, en los siguientes ejemplos, los espesores de las dos capas dieléctricas de Si_3N_4 se optimizan para cada pila con el fin de maximizar la transmisión de luz.

En ejemplos comparativos (fuera del alcance de la invención), la segunda capa que comprende TiN en cada una de las pilas se deposita mediante pulverización catódica de magnetrón de corriente continua convencional (DCMS).

En los ejemplos de acuerdo con la invención, la segunda capa que comprende TiN en cada una de las pilas se deposita mediante pulverización catódica de magnetrón de impulso de alta potencia (comúnmente abreviado como “HiPIMS”).

Por lo tanto, todas las capas de acuerdo con estos ejemplos se depositan mediante pulverización catódica de magnetrón (comúnmente conocida como “magnetrón”), sobre un sustrato de vidrio.

Las diferentes capas sucesivas se depositan en los compartimentos sucesivos del dispositivo de pulverización catódica, cada compartimento está provisto de un objetivo metálico específico hecho de Si o Ti, en condiciones seleccionadas para la deposición de una capa específica de la pila.

Más precisamente, para cada una de las pilas, la primera y la tercera capa a base de nitruro de silicio se depositan en compartimentos del dispositivo desde un objetivo metálico de silicio (dopado con 8% de aluminio en peso), en una atmósfera reactiva que contiene argón y nitrógeno (32% Ar y 68% N₂ en volumen), a una presión de deposición de $2.66 \cdot 10^{-3}$ mbar. Por lo tanto, estas capas de nitruro de silicio también contienen algo de aluminio y se denominan Si₃N₄ por conveniencia.

Luego, para cada una de las pilas, la segunda capa a base de nitruro de titanio se deposita en otros compartimentos del dispositivo desde un objetivo metálico de titanio puro en una atmósfera reactiva que contiene nitrógeno y argón. Las condiciones de deposición para esta capa que comprende nitruro de titanio se resumen en la Tabla 1, dependiendo de si tal capa se deposita por pulverización catódica de magnetrón de corriente continua convencional (DCMS) (de acuerdo con los ejemplos comparativos), o por pulverización catódica de magnetrón de impulso de alta potencia (HiPIMS) (de acuerdo con los ejemplos de acuerdo con la invención).

[Tabla 1]

	DCMS	HiPIMS
Gas	N ₂ /Ar	N ₂ /Ar
Presión de deposición	$2.66 \cdot 10^{-3}$ mbar	$2.66 \cdot 10^{-3}$ mbar
Superficie objetivo activa	1733 cm ²	1733 cm ²
Ciclo de trabajo	100%	4%
Actual	150 A (continuo)	800 A (corriente pico)
Potencia media	40kW	40 kW
Potencia pico	No aplicable	464 kW
Frecuencia de pulso	No aplicable	80 Hz
Duración del pulso	No aplicable	500 puntos de vida
Densidad máxima de corriente superficial	No aplicable	0.46 A/cm ²
Densidad de potencia superficial máxima	No aplicable	0.27 kW/cm ²

A-Medición de las características de los artículos de vidrio que son acristalamientos monolíticos

Las características térmicas y ópticas de los acristalamientos antes y después del tratamiento térmico se midieron de acuerdo con los siguientes principios y estándares:

1°) Propiedades ópticas:

Las mediciones se realizan de acuerdo con la norma NF EN 410:2011 mencionada anteriormente. Más precisamente, la transmisión de luz T_L se mide entre 380 y 780 nm de acuerdo con el iluminante D₆₅

2°) Propiedades térmicas:

La emisividad a incidencia normal ϵ_n se midió de acuerdo con la norma ISO 10292:1994 o la norma NF EN 12898:2019 mencionadas anteriormente.

Resultados B

Los resultados obtenidos para el acristalamiento monolítico de acuerdo con los ejemplos descritos anteriormente se compilan en la Tabla 2 a continuación:

[Tabla 2]

Antes del tratamiento térmico		T_L	T_L	ϵ_n	ϵ_n	T_L/ϵ_n	T_L/ϵ_n
Pila (espesor en nanómetros)		DCMS	HiPIMS (inv.)	DCMS	HiPIMS (inv.)	DCMS	HiPIMS (inv.)
Si ₃ N ₄ (61)/TiN (7)/Si ₃ N ₄ (51)		76.7	75	71.6	58.6	1.07	1.28
Si ₃ N ₄ (58)/TiN (10)/Si ₃ N ₄ (50)		74.1	71.7	67.1	51.7	1.10	1.39
Si ₃ N ₄ (54)/TiN (15)/Si ₃ N ₄ (48)		68	66.1	53.8	39.1	1.30	1.69
Si ₃ N ₄ (50)/TiN (20)/Si ₃ N ₄ (45)		62.7	60.1	44.1	30.5	1.42	1.97
Si ₃ N ₄ (47)/TiN (25)/Si ₃ N ₄ (44)		57.1	53.8	37.4	24.2	1.53	2.23
Si ₃ N ₄ (45)/TiN (30)/Si ₃ N ₄ (41)		51.4	47.3	32.8	20.3	1.57	2.33
Si ₃ N ₄ (40)/TiN (40)/Si ₃ N ₄ (39)		39.9	34.9	30.0	15.9	1.33	2.19

Los resultados reportados en esta tabla muestran que cada uno de los acristalamientos obtenidos de acuerdo con la invención, es decir, para los cuales la capa que comprende el nitruro de titanio es depositada por HiPIMS, cada uno de tales acristalamientos tiene un T_L/ϵ_n en comparación con los acristalamientos para los que la capa que comprende nitruro de titanio se deposita por DCMS.

En particular, se obtiene una relación T_L/ϵ_n igual o superior a 2 para acristalamientos en los que la capa que comprende el nitruro de titanio depositado por HiPIMS tiene un espesor que varía de 20 nm a 40 nm.

Todos los acristalamientos anteriores se someten a un tratamiento térmico a 650°C durante 10 minutos. Los resultados obtenidos se recopilan en la Tabla 3 a continuación:

[Tabla 3]

Después del tratamiento térmico		T_L	T_L	ϵ_n	ϵ_n	T_L/ϵ_n	T_L/ϵ_n
Pila (en nanómetros)		DCMS	HiPIMS (inv.)	DCMS	HiPIMS (inv.)	DCMS	HiPIMS (inv.)
Si ₃ N ₄ (61) / TiN (7) / Si ₃ N ₄ (51)		80.6	79.7	66.4	52.2	1.20	1.53
Si ₃ N ₄ (58) / TiN (10) / Si ₃ N ₄ (50)		78.2	76.5	60.6	45.6	1.27	1.68
Si ₃ N ₄ (54) / TiN (15) / Si ₃ N ₄ (48)		71.4	71.8	46.8	32.9	1.54	2.13
Si ₃ N ₄ (50) / TiN (20) / Si ₃ N ₄ (45)		65.9	65.9	35.6	25.0	1.82	2.63
Si ₃ N ₄ (47) / TiN (25) / Si ₃ N ₄ (44)		60.1	59.6	30.8	19.1	1.92	3.11
Si ₃ N ₄ (45) / TiN (30) / Si ₃ N ₄ (41)		54	53.1	25.1	16.1	2.10	3.30
Si ₃ N ₄ (40) / TiN (40) / Si ₃ N ₄ (39)		41.9	40	22.8	12.6	1.76	3.18

De la misma manera, estas pruebas mostraron una mayor relación T_L/ϵ_n para acristalamientos obtenidos de acuerdo con la invención, es decir, para los cuales la capa que comprende nitruro de titanio se deposita por HiPIMS, en comparación con la relación T_L/ϵ_n para acristalamientos para los cuales la capa que comprende nitruro de titanio fue depositada por DCMS.