

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0614721-6 A2**

(22) Data de Depósito: 13/07/2006
(43) Data da Publicação: 12/04/2011
(RPI 2101)



(51) *Int.Cl.:*
C03C 17/34

(54) Título: **MÉTODO DE REVENIR TERMICAMENTE UM PRODUTO REVESTIDO COM REVESTIMENTO DE ÓXIDO CONDUTOR TRANSPARENTE (TCO) USANDO UMA CAMADA PROTETORA INORGÂNICA DURANTE O REVENIDO, E UM PRODUTO PRODUZIDO USANDO-SE TAL MÉTODO**

(30) Prioridade Unionista: 02/08/2005 US 11/194,760

(73) Titular(es): Guardian Industries Corp.

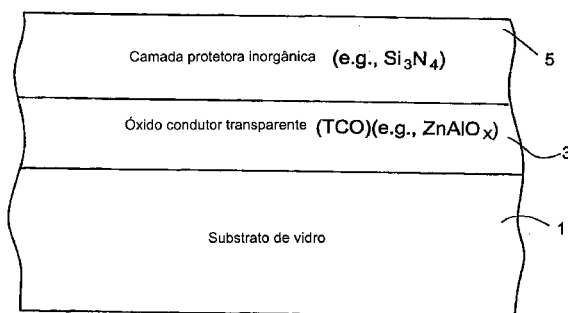
(72) Inventor(es): ALEXEY KRASNOV, PHILIP J. LINGLE, YIWEI LU

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006027208 de 13/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/018951 de 15/02/2007

(57) Resumo: MÉTODO DE REVENIR TERMICAMENTE UM PRODUTO REVESTIDO COM REVESTIMENTO DE ÓXIDO CONDUTOR TRANSPARENTE (TCO) USANDO UMA CAMADA PROTETORA INORGÂNICA DURANTE O REVENIDO, E UM PRODUTO PRODUZIDO USANDO-SE TAL MÉTODO. É fornecido um método de produção de um produto revestido incluindo uma película de óxido condutor transparente (TCO) sustentado por um substrato de vidro. O produto revestido incluindo a película TCO no substrato de vidro é revenido termicamente em um forno de revenido com uma película protetora inorgânica (por exemplo, de, ou incluindo, nitreto de silício) sendo fornecida no substrato de vidro sobre a película de TCO durante o revenido para evitar ou reduzir a oxidação da TCO durante o processo de revenido. Uma vez que a oxidação da película de TCO durante o processo de revenido é evitada ou reduzida, a película de TCO é capaz de manter sua condutividade elétrica, mesmo após o revenido.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO DE REVENIR TERMICAMENTE UM PRODUTO REVESTIDO COM REVESTIMENTO DE ÓXIDO CONDUTOR TRANSPARENTE (TCO) USANDO UMA CAMADA PROTETORA INORGÂNICA DURANTE O REVENIDO, E UM**
5 **PRODUTO PRODUZIDO USANDO-SE TAL MÉTODO"**.

A presente invenção refere-se a um método de produção de um produto revestido incluindo uma película de óxido condutor transparente (TCO) sustentado por um substrato de vidro. Em certas modalidades de exemplo, o produto revestido incluindo a película de TCO no substrato de vidro é revenido termicamente em um forno de revenido. Durante o revenido, uma película protetora inorgânica (por exemplo, de ou incluindo nitreto de silício) é fornecida no substrato de vidro sobre a película de TCO para evitar ou reduzir a oxidação do TCO durante o processo de revenido. Uma vez que a oxidação da película de TCO durante o processo de revenido é evitada ou reduzida, a película de TCO é capaz de manter sua condutividade elétrica, mesmo após o revenido. Um produto revestido, que é termicamente revenido e produzido por tal processo, é também fornecido. Produtos revestidos conforme certas modalidades de exemplo não-limitativos desta invenção podem ser usados em aplicações tais como células solares, portas de forno, janelas de degelo, ou outros tipos de janelas em certos exemplos.

20 **FUNDAMENTOS E SUMÁRIO DAS MODALIDADES DE EXEMPLO DA INVENÇÃO**

Tipicamente, métodos de formação de TCOs em substratos de vidro requerem altas temperaturas do substrato de vidro. Tais métodos incluem pirólise química onde os precursores são pulverizados no substrato de vidro a aproximadamente 400 a 500°C, e a deposição a vácuo onde o substrato de vidro é mantido a cerca de 150 a 300°C. Infelizmente, películas de TCO tais como $\text{SnO}_2\text{:F}$ formadas no substrato de vidro pela pirólise química sofrem de falta de uniformidade e assim podem ser imprevisíveis e/ou inconsistentes em relação a certas propriedades óticas e/ou elétricas.

30 Uma deposição por evaporação catódica de um TCO a aproximadamente a temperatura ambiente seria desejável, uma vez que a maioria

das plataformas de produção de vidro não são equipadas com os sistemas de aquecimento *in situ*. Uma vantagem potencial adicional da película de TCO depositada por evaporação catódica é que elas podem incluir a integração de revestimentos anti-reflexo, redução da resistividade, e assim por
5 diante.

Há freqüentemente uma necessidade de revenir termicamente produtos revestidos tendo um substrato de vidro revestido com uma película/revestimento de TCO. Por exemplo, em certas aplicações o revenido é necessário por código (por exemplo, para janelas sobre entradas, para jane-
10 las identificadas como janelas quebráveis para bombeiros, e outras aplicações). O revenido térmico tipicamente requer o aquecimento do substrato de vidro com um revestimento sobre ele em um forno de revenido a uma temperatura de pelo menos cerca de 580°C, mais preferivelmente pelo menos cerca de 600°C, a freqüentemente pelo menos cerca de 620 ou 640°C (por e-
15 xemplo, por pelo menos cerca de 2 minutos, mais preferivelmente por pelo menos cerca de 5 minutos). Assim, será notado que o revenido térmico envolve temperaturas muito altas.

Infelizmente, foi descoberto que substratos de vidro sustentando TCOs depositados por evaporação catódica não podem ser revenidos termi-
20 camente sem que os TCOs sofram uma perda significativa na condutividade elétrica. Temperaturas de revenido de vidros (veja acima) provocam uma rápida queda na condutividade em certos TCOs (Por exemplo, óxido de zinco depositado por evaporação catódica inclusive TCOs). Acredita-se que esta queda na condutividade é devida à oxidação do TCO durante o proces-
25 so de revenido.

Assim, será notado que existe uma necessidade, na técnica, de uma técnica ou método melhorado de revenir substratos de vidro inclusive películas/revestimentos de TCO, que podem evitar ou reduzir a oxidação do TCO durante o revenido e assim permitir que o TCO mantenha substancial-
30 mente sua condutividade elétrica durante e/ou após o processo de revenido.

Em certas modalidades de exemplo desta invenção, é fornecido um método para revenir termicamente um substrato de vidro com uma pelí-

cula/revestimento de TCO. O revenido térmico tipicamente envolve o aquecimento do substrato de vidro com o revestimento de TCO em um forno de revenido a uma temperatura de pelo menos cerca de 580°C, mais preferivelmente pelo menos cerca de 600°C, e freqüentemente pelo menos cerca de 620 a 640°C. O substrato de vidro com o revestimento TCO pode ficar no
5 forno de revenido por pelo menos cerca de 2 minutos, mais preferivelmente por cerca de pelo menos 5 minutos, em certas modalidades de exemplo desta invenção.

Em certas modalidades de amostra, uma camada protetora inorgânica é fornecida no substrato de vidro sobre a película de TCO de modo a proteger a película de TCO da oxidação durante o processo de revenido. O fornecimento da(s) camada(s) protetora(s) inorgânica(s) evita ou reduz a oxidação do TCO durante o processo de revenido. Reduzindo-se a oxidação do TCO durante o processo de revenido, a maioria da condutividade
10 elétrica do TCO pode ser mantida durante e/ou após o revenido.

Em certas modalidades de exemplo, a camada ou película protetora inorgânica é um dielétrico e compreende ou consiste essencialmente em uma camada de, ou incluindo, nitreto de silício. Em certas modalidades de exemplo desta invenção, a camada protetora inorgânica (por exemplo, nitreto de silício) pode ser substancialmente isenta de oxigênio. Assim, por exemplo, em certas modalidades de exemplo, a camada protetora de nitreto de silício contém não mais que cerca de 10% de oxigênio (% atômico), mais preferivelmente não mais que cerca de 5% de oxigênio, ainda mais preferivelmente não mais que cerca de 2% de oxigênio, e em alguns casos sem
20 oxigênio. A perda de oxigênio, ou perda de quantidades substanciais de oxigênio, na película inorgânica protetora ajuda a proteger a película de TCO da oxidação durante o processo de revenido e é vantajosa por esta razão.

Em certas modalidades de exemplo desta invenção, é vantajoso adaptar os índices de refração da película de TCO e da camada inorgânica protetora sobreposta. Assim, por exemplo, óxido de zinco alumínio (um exemplo de TCO em certas formas) e nitreto de silício (um exemplo de camada inorgânica protetora) têm ambos aproximadamente os mesmos índices
30

de refração (n) em torno de 2,0. A adaptação substancial de índices (n) ajuda a camuflar a camada protetora de uma perspectiva ótica, de modo a reduzir a reflexão ou similar. Em certas modalidades de exemplo desta invenção, os índices respectivos de refração (n) (a 450 nm) da película de TCO e da camada inorgânica protetora diferem por não mais que cerca de 0,2 ,
5 mais preferivelmente por não mais que cerca de 0,1.

Em certas modalidades de exemplo desta invenção, é vantajoso adaptar os coeficientes de expansão térmica da película de TCO e da camada inorgânica protetora sobreposta. Assim, por exemplo, óxido de zinco alumínio (um exemplo de TCO em certas formas) tem um coeficiente de expansão térmica de cerca de 6×10^{-6} ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) ($^{\circ}\text{K}^{-1}$) enquanto que o nitreto de silício (um exemplo de camada inorgânica protetora) tem um coeficiente de expansão térmica de cerca de $3,3 \times 10^{-6}$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$) ($^{\circ}\text{C}^{-1}$). A adaptação substancial dos respectivos coeficientes de expansão térmica é vantajoso
15 em relação à durabilidade, pelo fato de que o estresse provocado pela incompatibilidade térmica entre as camadas pode ser reduzida; e a delaminação e/ou falhas de revestimento durante o revenido, ou em seguida ao revenido, podem também ser reduzidas. Em certas modalidades de exemplo desta invenção, o coeficiente de expansão térmica da película de TCO não
20 difere daquela da camada inorgânica protetora por mais de cerca de 10%, mais preferivelmente não por mais de cerca de 5%, e ainda mais preferivelmente por não mais que cerca de 1%.

Em certas modalidades de exemplo desta invenção, a película de TCO pode ser depositada por evaporação catódica em um substrato de vidro (quer direta ou indiretamente) aproximadamente à temperatura ambiente. Em modalidades alternativas, é possível preaquecer o substrato de vidro antes da deposição por evaporação catódica da película de TCO. Exemplos de películas de TCO depositadas por evaporação catódica incluem películas de, ou incluindo, $\text{ZnAlO}_x\text{:Ag}$, ZnO , ITO (óxido de índio-estanho),
25 SnO_2 e/ou $\text{SnO}_2\text{:F}$. Outros tipos de películas de TCO podem ser usadas em
30 lugar dessas.

Em certas modalidades de exemplo desta invenção, é fornecido um método de produção de um produto revestido revenido termicamente incluindo uma película condutora transparente em um substrato de vidro, o método compreendendo: fornecimento de um substrato de vidro; deposição por evaporação catódica de uma película condutora transparente compreendendo um óxido condutor transparente no substrato de vidro; deposição por evaporação catódica de uma camada inorgânica protetora compreendendo nitreto de silício no substrato de vidro diretamente sobre e contatando a película condutora transparente; e revenindo-se termicamente o produto revestido incluindo o substrato de vidro, a película condutora transparente, e a camada protetora compreendendo nitreto de silício, onde a camada protetora compreendendo nitreto de silício evita ou reduz a oxidação da película condutora transparente durante o revenido permitindo assim que a película condutora transparente tenha propriedades eletricamente condutoras após o revenido.

Em outras modalidades de exemplo desta invenção, é fornecido um método de produção de um produto revestido revenido termicamente incluindo uma película condutora transparente em um substrato de vidro, o método compreendendo: fornecimento de um substrato de vidro; formação de uma película condutora transparente compreendendo um óxido condutor transparente no substrato de vidro sobre pelo menos uma película condutora transparente; e revenir termicamente o produto revestido incluindo o substrato de vidro, a película condutora transparente, e a camada protetora.

Em ainda outras modalidades de exemplo desta invenção, é fornecido um produto revestido revenido termicamente compreendendo: um substrato de vidro revenido termicamente; uma película condutora transparente de óxido compreendendo óxido de zinco e/ou óxido e de estanho fornecido no substrato de vidro revenido; e uma camada inorgânica protetora fornecida no substrato de vidro sobre a película condutora transparente de óxido.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 é uma vista de seção transversal de um produto re-

vestido conforme uma modalidade de exemplo desta invenção.

A figura 2 é um fluxograma ilustrando um método de produção de um produto revestido termicamente revenido termicamente conforme uma modalidade de exemplo desta invenção.

5 A figura 3 é uma vista de seção transversal de um produto revestido conforme um outro exemplo desta invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DE MODALIDADES DE EXEMPLO DA INVENÇÃO

Produtos revestidos incluindo camada(s) condutora(s) conforme
10 certos exemplos de modalidades não limitadoras desta invenção podem ser usados em aplicações tais como baterias solares, portas de fornos, janelas de degelo, aplicações em mostradores, ou outros tipos de janelas em certos casos de exemplos. Por exemplo e sem limitação, as camadas condutoras transparentes discutidas aqui podem ser usadas como eletrodos em baterias
15 solares, como camadas de aquecimento em janelas de degelo, como camadas de controle solar em janelas, aplicações de radiação eletromagnética/blindagens de ondas (blindagem de ondas) e/ou similares.

A deposição por evaporação catódica de películas de óxido condutor transparente (TCO) tem sido de crescente interesse. Para um número de produtos, um vidro revestido de TCO que pode ser revenido é necessário ou desejado. Películas de óxido de estanho misturado com flúor
20 que pode ser revenido, disponibilizada comercialmente, produzidas por pirólise química, sofrem de não-uniformidade. Vantagens potenciais adicionais de películas de evaporação catódica podem também incluir a integração de revestimentos anti-reflexo, redução de resistividade, e assim por diante.
25

Um exemplo de película TCO depositada por evaporação catódica é o óxido de zinco misturado com alumínio (por exemplo, ZnAlO_x). Para tais TCOs, eles são substancialmente subestequiométricos em relação ao oxigênio, permitindo, portanto, que eles sejam eletricamente condutores. O
30 óxido de zinco depositado por evaporação catódica misturado com alumínio, depositado de maneira subestequiométrica, resulta em uma película de TCO de baixa resistividade tendo alta transmissão visível. Entretanto, quando ele

é submetido a temperaturas de revenido, a película rapidamente perde sua condutividade; acredita-se que esta perda de condutividade é devida à oxidação do TCO durante o revenido.

Em certas modalidades de exemplo desta invenção, é fornecido um método para revenir termicamente um substrato de vidro com uma película/revestimento de TCO. O revenido térmico envolve aquecer o substrato de vidro com o revestimento de TCO em um forno de revenido a uma temperatura de pelo menos cerca de 580°C, mais preferivelmente pelo menos cerca de 600°C, e freqüentemente pelo menos cerca de 620 ou 640°C. O substrato de vidro com o revestimento de TCO deve ficar no forno de revenido por pelo menos cerca de 2 minutos, mais preferivelmente por cerca de 5 minutos, em certas modalidades de exemplo desta invenção.

Em certas modalidades de exemplo desta invenção, uma camada ou camadas protetora(s) inorgânica(s) é fornecida no substrato de vidro sobre a película de TCO de modo a proteger a película de TCO da oxidação durante o processo de revenido. O fornecimento de película inorgânica protetora evita ou reduz a oxidação do TCO durante o processo de revenido. Reduzindo-se a oxidação do TCO durante o processo de revenido, muito da condutividade elétrica do revestimento do TCO pode ser mantido durante e/ou após o revenido.

A condutividade elétrica pode ser medida em termos de resistência da chapa (R_s). O TCO discutido aqui tem uma resistência de chapa (R_s) de não mais que cerca de 200 ohms/quadrado, mais preferivelmente não mais que cerca de 100 ohms/quadrado, e mais preferivelmente ainda de cerca de 5-100 ohms/quadrado. A condutividade de uma película de TCO é freqüentemente causada pela deposição da película de uma maneira tal que a película é subestequiométrica em reação ao oxigênio. A subestequiometria do oxigênio provoca vacâncias de oxigênio que permitem que a corrente flua através da camada. Como exemplo, o óxido de zinco estequiométrico (ZnO) é geralmente alto resistivo e, assim, dielétrico por natureza devido ao seu amplo intervalo de energia (bandgap); entretanto, o óxido de zinco pode ser tornado condutor pela criação de não-idealidades (nonidealities) ou defeitos

pontuais em sua estrutura cristalina para gerar níveis eletricamente ativos (por exemplo, tornando-o deficiente em oxigênio o que é subestequiométrico em relação ao oxigênio) fazendo, assim, que sua resistência da chapa caia significativamente na faixa discutida acima. Isto pode ser feito usando-se
5 uma atmosfera deficiente em oxigênio durante o crescimento do cristal e/ou por dopagem.

A Figura 1 é uma vista de seção transversal de um produto revestido, antes e/ou após o revenido, de acordo com uma modalidade de exemplo desta invenção. O produto revestido inclui o substrato de vidro 1,
10 película ou camada de TCO 3 fornecida no substrato de vidro, e uma camada inorgânica protetora 5 fornecida no substrato de vidro sobre pelo menos a película TCO 3. O vidro 1 pode ser um vidro de soda-cal-sílica em certas modalidades de exemplo desta invenção, embora outros tipos de vidro possam ser usados. Em certas modalidades, a camada/revestimento de TCO 3
15 pode ser feita de uma ou mais camadas e é fornecida diretamente sobre e contatando a superfície superior do substrato de vidro 1. Entretanto, como em outras modalidades de exemplo desta invenção, outra(s) camada(s) (não mostrada(s)) pode(m) ser fornecida(s) entre o substrato de vidro 1 e a camada condutora transparente 3. A camada 3 é dita estar "sobre" e "sustentada" por/sobre o substrato 1, independentemente de se outras camadas
20 forem fornecidas entre eles. Em certas modalidades de exemplo desta invenção, o produto revestido tem uma transmissão visível de pelo menos cerca de 30%, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 50%, e mesmo mais preferivelmente de menos de cerca de 70%.

25 A Figura 2 é um fluxograma ilustrando certas etapas executadas na produção de um produto revestido termicamente revenido conforme uma modalidade de exemplo desta invenção. Inicialmente, uma película ou revestimento 3 de, ou incluindo, óxido condutor transparente (TCO) é formada ou depositada em um substrato de vidro 1 (etapa S1 na Figura 2; veja também
30 a película 3 no substrato de vidro 1 na Figura 1). A película de TCO 3 pode ser depositada por evaporação catódica em certas modalidades de exemplo desta invenção; por exemplo, evaporação catódica de um alvo magnetron

aproximadamente à temperatura ambiente. Em modalidades alternativas, é possível preaquecer o substrato de vidro antes da deposição por evaporação catódica da película de TCO 3. Por exemplo e sem limitação, exemplos de película de TCO 3 incluem películas de, ou incluindo, $\text{ZnAlO}_x\text{:Ag}$, ZnAlO_x , ZnO , ITO , SnZnO_x , SnO_2 e/ou $\text{SnO}_2\text{:F}$. A película de TCO 3 pode ser uma
5 camada simples de TCO, ou alternativamente pode ser uma pilha de múltiplas camadas, um composto ligado, ou sua combinação em diferentes modalidades de exemplo desta invenção. Em certos exemplos, o uso de SnZnO_x como película de TCO 3 pode ser vantajoso para melhor adaptar as
10 propriedades elétricas e/ou óticas da película, por exemplo, para melhorar a capacidade de causticação da camada para aplicações em mostradores aumentar a mobilidade e/ou transmissão do transportador, e assim por diante;

Após a deposição da película de TCO 3 no substrato de vidro 1,
15 pelo menos uma camada protetora inorgânica 5 é formada no substrato de vidro sobre pelo menos a película de TCO 3 (veja a etapa S2 na Figura 2; e a Figura 1). Em certas modalidades de exemplo desta invenção, a película protetora 5 pode ser formada diretamente sobre e contatando a película de TCO 3, embora seja possível para outra(s) camada(s) serem fornecidas entre
20 elas em modalidades alternativas. A camada protetora 5 é formada por deposição por evaporação catódica em certas modalidades de exemplo desta invenção (por exemplo, evaporação catódica de Si ou SiAl em uma atmosfera gasosa incluindo uma mistura de gases Ar e N para formar uma camada protetora 5 à base de ou incluindo nitreto de silício).

25 Por exemplo, e sem limitação, um exemplo de camada protetora inorgânica 5 é de, ou inclui, nitreto de silício (por exemplo, Si_3N_4 ou outra estequiometria adequada). Em certas modalidades de exemplo desta invenção, a camada protetora inorgânica 5 (por exemplo, de, ou incluindo, nitreto de silício) pode ser substancialmente isenta de oxigênio. Assim, por exemplo,
30 por exemplo, em certas modalidades de exemplo, a camada protetora de nitreto de silício 5 contém não mais que cerca de 10% de oxigênio (% atômico), mais preferivelmente não mais que cerca de 5% de oxigênio, ainda mais preferi-

velmente não mais que cerca de 2% de oxigênio, e em alguns casos, sem oxigênio. A falta de oxigênio, ou a falta de quantidades substanciais de oxigênio, na camada protetora inorgânica 5 ajuda a proteger a película de TCO 3 da oxidação durante o processo de revenido e é vantajoso pelo menos por esta razão.

Em certas modalidades de exemplo desta invenção, é vantajoso adaptar substancialmente os índices de refração da película de TCO 3 e a camada protetora inorgânica sobreposta, 5. Assim, por exemplo, em certas modalidades de exemplo desta invenção, óxido de zinco alumínio (um exemplo de TCO em certas formas estequiométricas) e nitreto de silício (um exemplo de película protetora inorgânica) ambos têm aproximadamente os mesmos índices de refração (n) em torno de 2,0. A adaptação substancial de índices (n) ajuda a camuflar a camada protetora 5 de uma perspectiva ótica, de modo a reduzir na reflexão ou similar. Em certas modalidades de exemplo desta invenção, os respectivos índices de refração (n) (a cerca de 555 nm) da película de TCO 3 e da camada protetora inorgânica 5 diferem por não mais que cerca de 0,2, mais preferivelmente por não mais que cerca de 0,1.

Em certas modalidades de exemplo desta invenção, é vantajoso adaptar substancialmente o coeficiente de expansão térmica da película de TCO 3 e da camada protetora inorgânica sobreposta 5. Assim, por exemplo, óxido de zinco alumínio (um exemplo de TCO em certas formas estequiométricas) tem um coeficiente de expansão térmica de cerca de $6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ enquanto que o nitreto de silício (um exemplo de camada protetora inorgânica) tem um coeficiente de expansão térmica de cerca de $3,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$. O substrato adaptado dos respectivos coeficientes de expansão térmica é vantajoso em relação à durabilidade mecânica, pelo fato de que o estresse provocado pelo desacordo entre as camadas pode ser reduzido e delaminações e/ou falhas de revestimento durante ou após o revenido podem ser também reduzidas. Em certas modalidades de exemplo desta invenção, o coeficiente de expansão térmica da película de TCO 3 não difere daquele da camada protetora inorgânica 5 por mais que cerca de 10%, mais preferivelmente por

mais que cerca de 5%, e ainda mais preferivelmente por não mais que cerca de 1%. Enquanto a camada protetora 5 é preferivelmente de, ou inclui, nitrato de silício em uma forma dielétrica em certas modalidades de exemplo desta invenção, é possível usar outros materiais como camada protetora 5.

5 Após a película de TCO 3 e a camada protetora 5 terem sido formadas no substrato de vidro 1, o produto revestido incluindo a película de TCO 3 e a camada protetora 5 o substrato de vidro 1 entra em um forno de revenido térmico para revenir (etapa S3 na Figura 2). O revenido térmico envolve tipicamente o aquecimento do substrato de vidro 1 com o revesti-
10 mento de TCO 3 no forno de revenido a uma temperatura de pelo menos cerca de 580°C, mais preferivelmente pelo menos cerca de 600°C, e frequentemente pelo menos cerca de 620 ou 640°C. O substrato de vidro 1 com a película de TCO 3 e a camada protetora 5 podem estar no forno de revenido por pelo menos cerca de 2 minutos, mais preferivelmente por pelo
15 menos cerca de 5 minutos, em certas modalidades de exemplo desta invenção. Durante o revenido, a(s) camada(s) protetora(s) 5 protege(m) a película de TCO 3 da oxidação substancial. Reduzindo-se a oxidação da película de TCO 3 durante o processo de revenido, muito da condutividade elétrica do revestimento de TCO pode ser mantida durante e/ou após o revenido.

20 Após o substrato de vidro 1 com a película de TCO 3 e a camada protetora 5 sair do forno de revenido, o vidro é deixado esfriar de maneira conhecida resultando, portanto, no seu revenido térmico. Assim, um substrato de vidro 1 termicamente revenido foi fornecido com uma película de TCO 3 e uma camada protetora 5 sobre ele. O produto revestido revenido pode
25 então ser usado em aplicações de janelas monolíticas, aplicações em portas de forno, aplicações em unidades de janelas IG, baterias solares, aplicações em janelas que se podem esquentar, ou similares. O TCO pode funcionar como camada que se pode esquentar/revestimento (quando é aplicada voltagem através dela) em certas aplicações tais como aplicações em janelas
30 que se podem esquentar, ou alternativamente pode funcionar como camada bloqueadora de calor ou IR/revestimento e aplicações tais como portas de forno, ou alternativamente podem funcionar como um eletrodo em aplica-

ções tais como baterias solares.

Após o revenido, é possível deixar a camada protetora 5 no lugar no substrato (veja etapa S4 na Figura 2). Assim, o produto final revestido incluiria cada um dos itens 3 e 5 no substrato de vidro. Entretanto, em modalidades alternativas, é possível remover-se a camada 5 do substrato após o processo de revenido expondo, assim, a película de TCO 3 à atmosfera (por exemplo, em certas aplicações de eletrodos).

Com o propósito de exemplificar e sem limitação, um exemplo de deposição por evaporação catódica de uma película de TCO em um substrato de vidro será descrito agora. Em certas modalidades de exemplo desta invenção, inclusive a película de TCO 3 é depositada por evaporação catódica no substrato 1 a uma baixa temperatura (por exemplo, menos de cerca de 150°C, mais preferivelmente menos de cerca de 100°C, e possivelmente aproximadamente à temperatura ambiente) de modo a incluir tanto um dopante primário quanto um co-dopante. Para propósitos de exemplo, a película 3 pode ser à base de óxido de zinco, o dopante primário pode ser Al, e o co-dopante opcional pode ser Ag. Em tal situação de exemplo, a película de TCO 3 pode ser ou incluir $\text{ZnAlO}_x\text{:Ag}$, onde Ag é o co-dopante. O Al é o dopante transportador de carga primário. Entretanto, se muito Al for adicionado (sem Ag), sua eficácia como transportador de carga é comprometida porque o sistema compensa o Al pela geração de defeitos nativos (tais como vacâncias de zinco). Também, a baixas temperatura do substrato, defeitos mais agrupados eletricamente inativos (ainda que opticamente absorvidos) tendem a ocorrer. Entretanto, quando a Ag é adicionada como co-dopante, isto promove o desagrupamento do Al e permite que mais Al funcione como dopante gerador de carga (o Al é mais eficaz quando em locais substituindo o Zn). Assim, o uso de Ag permite que o Al seja um dopante mais eficaz na geração de carga inclusive na película de TCO 3. Conseqüentemente, o uso de Ag em ZnAlO é usado para aumentar as propriedades elétricas da película. Em certas modalidades de exemplo desta invenção, a quantidade de dopante primário (por exemplo, Al), na película 3 pode ser de cerca de 0,5 a 7%, mais preferivelmente de cerca de 0,5 a 5%, e mais preferivelmente de

cerca de 1 a 4% (% atômico). Além disso, em certas modalidades de exemplo desta invenção, a quantidade de co-dopante (por exemplo, Ag) na película 3 pode ser de cerca de 0,001 a 3%, mais preferivelmente de cerca de 0,01 a 1%, e mais preferivelmente ainda de cerca de 0,02 a 0,25% (% atômico).

5 Em certas instâncias de exemplo, há mais dopante primário na película que co-dopante (preferivelmente pelo menos três vezes mais, e mais preferivelmente pelo menos dez vezes mais). Além disso, há significativamente mais Zn e O na película e que Al e Ag, uma vez que a película 3 deve ser à base de óxido de zinco – várias estequiometrias diferentes podem ser usadas para a película 3. O uso de tanto dopante primário (por exemplo, Al) quanto co-

10 dopante (por exemplo, Ag) na deposição (por exemplo por evaporação catódica) da película incluindo TCO (por exemplo, $\text{ZnAlO}_x\text{:Ag}$) 3 evita ou reduz a formação de defeitos compensadores nativos em um material semiconductor de amplo intervalo de energia (**bandgap**) durante a introdução de impurezas pelo controle do nível Fermi na borda ou aproximadamente na borda do crescimento. Imediatamente após serem capturado pelas forças da superfície, os átomos começam a migrar e seguem o princípio de neutralidade da carga. O nível Fermi é diminuído na borda do crescimento pela adição de uma pequena quantidade de impureza aceitadora (tal como Ag) então previne a formação das espécies compensadoras (nesse caso, negativas) tais com,o vacâncias de zinco. Após a etapa inicial da formação da camada semicondutora, a mobilidade dos átomos é reduzida e a probabilidade da formação de defeitos pontuais é primariamente determinada pelo respectivo ganho de energia. Átomos de prata nesse caso particular tendem a ocupar o

15 espaços intersticiais onde desempenham o papel de centros predominantemente neutros, impelindo os átomos de Al para os espaços preferíveis de substituição de zinco, onde o Al desempenha o papel desejado de doador superficial, eventualmente aumentando assim o nível Fermi. Em adição, o fornecimento de co-dopante (Ag) promove o desagrupamento do dopante primário (Al), liberando assim espaço na subestrutura da película 3 e permitindo que mais dopante primário (Al) funcione como fornecedor de carga de modo a melhorar a condutividade da película. Conseqüentemente, o uso de

25

30

co-dopante (Ag) permite que o dopante primário (Al) seja mais eficaz em aumentar a condutividade do TCO inclusive a película 3, sem sacrificar significativamente as características de transmissão visíveis. Além disso, o uso de co-dopante melhora surpreendentemente a cristalinidade inclusive da película de TCO 3 e também a sua condutividade, e o tamanho de grão da película cristalina 3 pode também aumentar, o que leva a uma mobilidade aumentada. Enquanto a prata é discutida como co-dopante em certas modalidades de exemplo desta invenção, é possível usar um outro Grupo IB, IA ou V elementos tais como Cu ou Au ao invés de, ou em adição a, prata como co-dopante na película de TCO 3. Além disso, enquanto o Al é discutido como um dopante primário em certas modalidades de exemplo desta invenção, é possível usar outro material tal como Mn (ao invés de, ou em adição a, Ag) como dopante primário para a película TCO 3.

A Figura 3 é uma vista de seção transversal de um produto revestido conforme outra modalidade de exemplo desta invenção. A modalidade da Figura 3 é a mesma que a modalidade das Figs. 1 e 2 discutidas acima, exceto que uma camada dielétrica adicional 2 e um revestimento anti-reflexo opcional (AR) são fornecidos no substrato. A camada dielétrica 2 pode ser de, ou incluir, um material tal como óxido de alumínio para bloquear a migração de sódio do substrato de vidro 1 durante o revenido, protegendo assim a camada de TCO de experimentar uma perda na sua condutividade. Assim, a camada dielétrica 2 é vantajosa a esse respeito. Em certas modalidades de exemplo, óxido de alumínio da camada 2 forma silicato de alumínio na camada 2 devido à migração do sódio do vidro durante o revenido, permitindo assim que a camada 2 aja como uma barreira particularmente densa contra a migração do sódio. Outros materiais possíveis para a camada dielétrica 2 incluem nitreto de silício e/ou oxinitreto de silício. A camada dielétrica 2 é tipicamente depositada por evaporação catódica aproximadamente à temperatura ambiente. Um revestimento AR opcional 6 pode ser feito de uma ou mais camadas e é fornecido com propósitos anti-reflexo. O revestimento AR 6 (por exemplo, de, ou incluindo, SiO_2) é preferivelmente um revestimento dielétrico em certas modalidades de exemplo desta invenção.

Embora a invenção tenha sido descrita em conexão com o que é presentemente considerado como sendo a modalidade mais prática e preferida, deve ser entendido que a invenção não é limitada pela modalidade descrita, mas ao contrário, pretende-se cobrir várias modificações e arranjos equivalentes incluídos dentro do espírito e do escopo das reivindicações anexas.

Por exemplo, em certas modalidades de exemplo uma camada ou uma pilha de camadas mecanicamente adaptadas pode ser fornecida entre a película de TCO 3 e a camada protetora inorgânica 5 para reduzir o estresse provocado pela divergência entre as camadas diferentes durante o revenido. Além disso, em certas modalidades de exemplo, uma camada ou uma pilha de camadas adaptadas óticamente pode ser fornecida entre a película de TCO 3 e a camada protetora inorgânica 5. Além disso, em certas modalidades de exemplo, um revestimento anti-reflexo pode ser fornecido sobre a camada protetora 5 na forma de uma camada única ou de uma pilha de camadas múltiplas para produtos que possam sofrer revenido. Em ainda outras modalidades de exemplo, a camada protetora 5 pode ser parte integral de um sistema de revestimento anti-reflexo fornecido no substrato sobre a película de TCO 3.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de produção de um produto revestido termicamente revenido incluindo uma película condutora transparente em um substrato de vidro, o método compreendendo:

5 fornecimento de um substrato de vidro;
 deposição por evaporação catódica de uma película condutora transparente compreendendo um óxido condutor transparente no substrato de vidro;

 deposição por evaporação catódica de uma camada protetora inorgânica compreendendo nitreto de silício no substrato de vidro diretamente sobre e contatando a película condutora transparente; e

 revenir termicamente o produto revestido inclusive o substrato de vidro, a película condutora transparente compreendendo nitreto de silício, onde a camada protetora contendo nitreto de silício evita ou reduz a oxidação da película condutora transparente durante o revenido permitindo assim
15 que a película condutora transparente tenha propriedades eletricamente condutoras após o revenido.

2. Método de acordo com reivindicação 1, em que a camada protetora inorgânica contém não mais que cerca de 10% de oxigênio, e onde
20 a película condutora transparente tem uma resistência de chapa (R_s) de cerca de 5 a 100 ohms/quadrado.

3. Método de acordo com reivindicação 1, em que a camada protetora inorgânica contém não mais que cerca de 5% de oxigênio.

4. Método de acordo com reivindicação 1, em que a camada
25 protetora inorgânica contém não mais que cerca de 2% de oxigênio.

5. Método de acordo com reivindicação 1, em que a camada protetora inorgânica não contém oxigênio.

6. Método de acordo com reivindicação 1, onde uma outra camada é fornecida no substrato de vidro de modo a ser localizada entre o
30 substrato de vidro e a película condutora transparente.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, onde o produto revestido tem uma transmissão visível de pelo menos cerca de 50% antes e/ou

após o revenido.

8. Método de acordo com reivindicação 1, onde a película condutora transparente compreende ZnAlO_x , e é subestequiométrica em relação ao oxigênio.

5 9. Método de acordo com reivindicação 1, onde a película condutora transparente compreende óxido de zinco e/ou óxido de estanho, e é subestequiométrica em relação ao oxigênio.

10 10. Método de acordo com reivindicação 1, onde os respectivos índices de refração (n) da película condutora transparente e da camada protetora diferem por não mais que cerca de 0,2.

11. Método de acordo com reivindicação 1, onde os índices respectivos de refração (n) da película condutora transparente e da camada protetora diferem por não mais que cerca de 0,1.

15 12. Método de acordo com reivindicação 1, onde os respectivos coeficientes de expansão térmica da película condutora transparente e da camada protetora não diferem por mais de cerca de 10%.

13. Método de acordo com reivindicação 1, onde os respectivos coeficientes de expansão térmica da película condutora transparente e da camada protetora não diferem por mais de cerca de 1%.

20 14. Método de produção de um produto revestido termicamente revenido incluindo uma película condutora transparente em um substrato de vidro, o método compreendendo:

fornecimento de um substrato de vidro;

25 formação de uma película condutora transparente compreendendo um óxido condutor transparente no substrato de vidro;

formação de uma camada protetora inorgânica no substrato de vidro sobre pelo menos a película condutora transparente; e

revenir termicamente o produto revestido incluindo o substrato de vidro, a película condutora transparente, e a camada protetora.

30 15. Método de acordo com reivindicação 14, em que a camada protetora inorgânica contém não mais que cerca de 10% de oxigênio.

16. Método de acordo com a reivindicação 14, em que a camada

protetora inorgânica contém não mais que cerca de 5% de oxigênio.

17. Método de acordo com reivindicação 14, em que a camada protetora inorgânica contém não mais que cerca de 2% de oxigênio.

5 18. Método de acordo com reivindicação 14, onde o produto revestido tem uma transmissão visível de pelo menos cerca de 50% antes e/ou após o revenido.

19. Método de acordo com reivindicação 14, onde os respectivos índices de refração (n) da película condutora transparente e da camada protetora diferem por não mais que cerca de 0,2.

10 20. Método de acordo com reivindicação 14, em que os respectivos índices de expansão térmica da película condutora transparente e da camada protetora diferem por não mais que cerca de 1%.

21. Produto revestido termicamente revenido compreendendo:

um substrato de vidro termicamente revenido;

15 uma película de óxido condutor transparente compreendendo óxido de zinco e/ou óxido de estanho fornecido no substrato de vidro revenido; e

uma camada inorgânica protetora fornecida no substrato de vidro sobre a película de óxido condutora transparente.

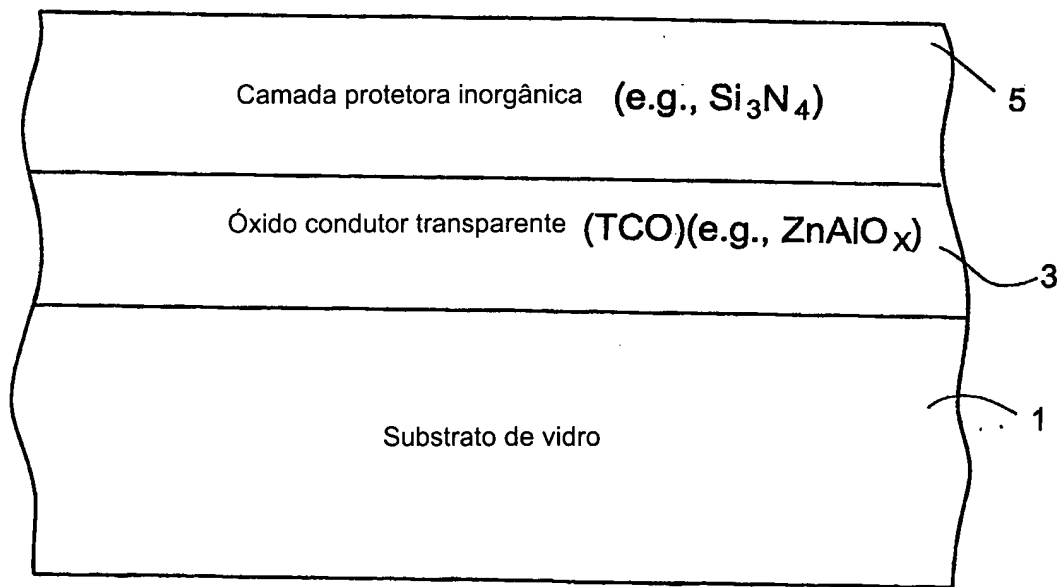


Fig. 1

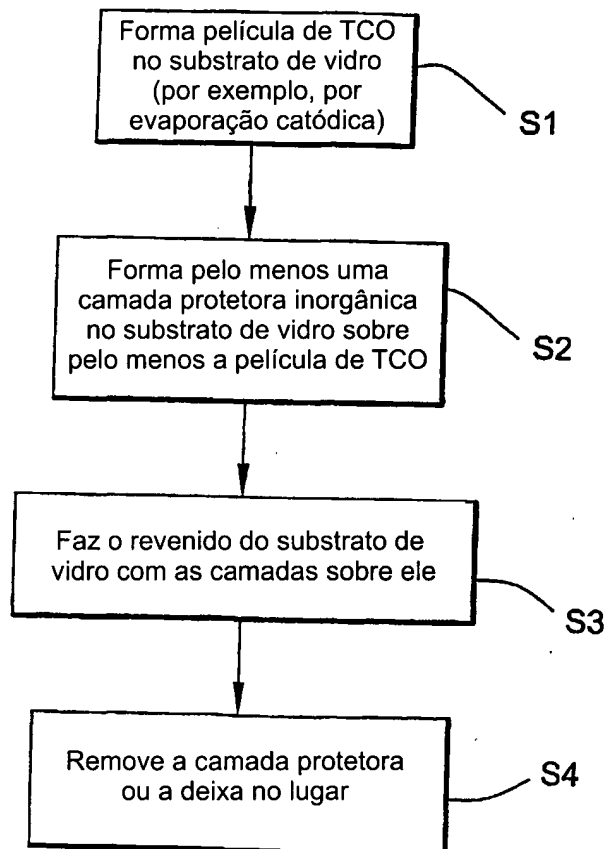


Fig. 2

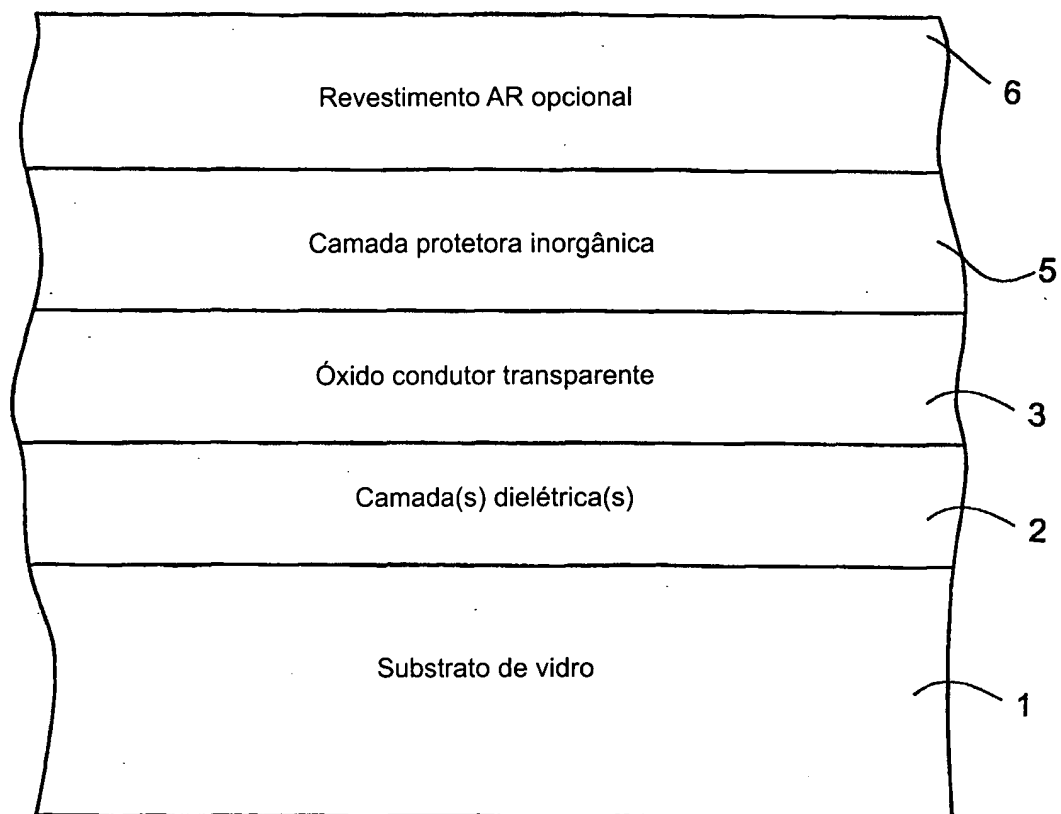


Fig. 3

RESUMO

Patente de Invenção: "MÉTODO DE REVENIR TERMICAMENTE UM PRODUTO REVESTIDO COM REVESTIMENTO DE ÓXIDO CONDUTOR TRANSPARENTE (TCO) USANDO UMA CAMADA PROTETORA INORGÂNICA DURANTE O REVENIDO, E UM PRODUTO PRODUZIDO USANDO-SE TAL MÉTODO".

É fornecido um método de produção de um produto revestido incluindo uma película de óxido condutor transparente (TCO) sustentado por um substrato de vidro. O produto revestido incluindo a película TCO no substrato de vidro é revenido termicamente em um forno de revenido com uma película protetora inorgânica (por exemplo, de, ou incluindo, nitreto de silício) sendo fornecida no substrato de vidro sobre a película de TCO durante o revenido para evitar ou reduzir a oxidação da TCO durante o processo de revenido. Uma vez que a oxidação da película de TCO durante o processo de revenido é evitada ou reduzida, a película de TCO é capaz de manter sua condutividade elétrica, mesmo após o revenido.