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

(11) PI 0808458-0 B1

(22) Data do Depósito: 04/01/2008

(45) Data de Concessão: 17/07/2018

(54) Título: PROCESSO DE TRATAMENTO DE PELO MENOS UMA CAMADA DE PRATA FINA CONTÍNUA DEPOSITADA SOBRE UMA PRIMEIRA FACE DE UM SUBSTRATO

(51) Int.Cl.: C03C 17/09; C03C 17/245; C03C 17/36; C03C 23/00

(30) Prioridade Unionista: 05/01/2007 FR 0752550

(73) Titular(es): SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE

(72) Inventor(es): NICOLAS NADAUD; ANDRIY KHARCHENKO; ULRICH BILLERT; RENÉ GY

“PROCESSO DE TRATAMENTO DE PELO MENOS UMA CAMADA DE PRATA FINA CONTÍNUA DEPOSITADA SOBRE UMA PRIMEIRA FACE DE UM SUBSTRATO”

[0001] A invenção se refere ao domínio das camadas finas inorgânicas, notadamente depositadas sobre substratos de vidro. Ela se refere mais particularmente a um processo de cristalização pelo menos parcial das referidas camadas finas e certos produtos obtidos através deste processo.

[0002] Numerosas camadas finas são depositadas sobre substratos, notadamente em vidro plano ou ligeiramente curvo, a fim de conferir aos materiais obtidos propriedades particulares, a saber: propriedades ópticas, por exemplo, de reflexão ou absorção de radiações de um domínio de comprimentos de onda dados, propriedades de condução elétrica particular, ou ainda propriedades ligadas à facilidade de limpeza ou à possibilidade para o material se auto limpar.

[0003] Estas camadas finas são mais frequentemente à base de compostos inorgânicos, tais como: óxidos, nitretos, ou ainda metais. Sua espessura varia geralmente de alguns nanômetros a algumas centenas de nanômetros, daí seu qualificativo de “finas”.

[0004] A título de exemplos, pode-se citar as camadas finas à base de óxidos mistos de estanho e de índio (chamados “ITO”), à base de óxidos mistos de índio e de zinco (chamados “IZO”), à base de óxido de zinco dopado com o gálio ou ao alumínio, à base de óxido de titânio dopado com o nióbio, base de estanato de cádmio ou de zinco, à base de óxido de estanho dopado com o flúor e/ou ao antimônio. Estas diferentes camadas têm a particularidade de ser camadas transparentes e, no entanto, condutoras ou semicondutoras, e são empregadas em numerosos sistemas onde estas duas propriedades são necessárias: telas com cristais líquidos (LCD), sensores solares ou fotovoltaicos, dispositivos eletrocrômicos ou eletroluminescentes…

[0005] Pode-se igualmente citar as camadas finas à base de prata metálica, ou ainda de molibdênio ou de nióbio metálicos, as quais têm propriedades de condução elétrica e de reflexão das radiações infravermelhas, por isso sua utilização em

vidraças com controle solar, notadamente anti-solares (visando diminuir a quantidade de energia solar que entra) ou com fraca emissividade (visando diminuir a quantidade de energia dissipada para o exterior de uma construção ou de um veículo).

[0006] Pode-se ainda citar as camadas finas à base de óxido de titânio, as quais têm a particularidade de serem auto-limpantes, facilitando a degradação dos compostos orgânicos sob a ação de radiações ultravioletas e a eliminação de sujeiras minerais (poeiras) sob a ação de um escoamento de água.

[0007] As diferentes camadas citadas apresentam a particularidade comum de ver algumas de suas propriedades melhoradas quando estão em um estado pelo menos parcialmente cristalizado. Procura-se geralmente aumentar no máximo a taxa de cristalização destas camadas (a proporção em massa ou em volume de material cristalizado) e o tamanho dos grãos cristalinos (ou o tamanho de domínios coerentes de difração medidos por processos de difração de raios X), até em certos casos favorecer uma forma cristalográfica particular.

[0008] No caso do óxido de titânio, é conhecido que o óxido de titânio cristalizado sob a forma anatásio é bem mais eficaz em termos de degradação dos compostos orgânicos do que o óxido de titânio amorfo ou cristalizado sob a forma rutilo ou brookita.

[0009] É igualmente conhecido que as camadas de prata que apresentam uma taxa de cristalização elevada e, consequentemente, um fraco teor residual em prata amorfa apresentam uma emissividade e uma resistividade mais baixas do que camadas de prata majoritariamente amorfas. A condutividade elétrica e as propriedades de fraca emissividade destas camadas são assim melhoradas.

[0010] Do mesmo modo, as camadas transparentes condutoras precitadas, notadamente estas à base de óxido de zinco dopado ou as camadas de óxido de índio dopado com o estanho apresentam uma condutividade elétrica tão mais forte quanto mais elevada for sua taxa de cristalização.

[0011] Um processo comumente empregado à escala industrial para o depósito de camadas finas, notadamente sobre substrato vítreo, é o processo de pulverização

catódico assistido por campo magnético, chamado processo “magnetron”. Neste processo, um plasma é criado sob um vácuo empurrado para a proximidade de um alvo que compreende os elementos químicos a depositar. As espécies ativas do plasma, bombardeando o alvo, arrancam os referidos elementos, que se depositam sobre o substrato formando a camada fina desejada. Este processo é dito “reativo” quando a camada é constituída de um material resultante de uma reação química entre os elementos arrancados do alvo e o gás contido no plasma. Assim é conhecido depositar, por processo magnetron do tipo reativo, camadas de óxido de titânio empregando um alvo de titânio metálico e um gás plasmagênio à base de oxigênio. A vantagem maior deste processo reside na possibilidade de depositar sobre uma mesma linha um empilhamento bastante complexo de camadas fazendo sucessivamente passar o substrato sob diferentes alvos, este geralmente em só um e mesmo dispositivo.

[0012] Durante o emprego industrial do processo magnetron, o substrato permanece à temperatura ambiente ou sofre uma elevação de temperatura moderada (menos de 80°C), particularmente quando a velocidade de passagem do substrato for elevada (o que é procurado geralmente por razões econômicas). O que pode parecer uma vantagem constitui, no entanto, um inconveniente no caso das camadas precitadas, pois as baixas temperaturas implicadas não permitem geralmente um crescimento cristalino suficiente. É este o caso muito particularmente para camadas finas de baixa espessura e/ou camadas constituídas de materiais cujo ponto de fusão é bastante elevado. As camadas obtidas de acordo com este processo são consequentemente majoritariamente ou até totalmente amorfas ou nanocristalizadas (o tamanho médio dos grãos cristalinos sendo inferior a alguns nanômetros), e tratamentos térmicos revelam-se necessários para obter a taxa de cristalização desejada ou o tamanho de grãos desejado.

[0013] Tratamentos térmicos possíveis consistem em aquecer o substrato quer durante o depósito, quer na sequência do depósito, na saída de linha magnetron. O mais geralmente, temperaturas pelo menos de 200°C ou 300°C são necessárias. A cristalização é, com efeito, tanto melhor e o tamanho dos grãos é ainda maior

quando a temperatura do substrato estiver próxima da temperatura de fusão do material que constitui a camada fina.

[0014] O aquecimento do substrato nas linhas magnetron industriais (durante o depósito), no entanto se revelou difícil de empregar, em particular porque as transferências de calor no vácuo, necessariamente de natureza radiante, são difíceis de controlar e implica um custo elevado no caso dos substratos de grande tamanho, de vários metros de largura. No caso de substratos de vidro de baixa espessura, este tipo de tratamento implica frequentemente em riscos de ruptura elevados.

[0015] O aquecimento do substrato revestido na sequência do depósito, por exemplo, colocando o substrato em um forno ou estufa ou submetendo o substrato à radiação infravermelha proveniente de dispositivos de aquecimento convencionais tais como lâmpadas infravermelhas, apresenta igualmente inconvenientes, pois estes diferentes processos contribuem para aquecer sem discernimento o substrato e a camada fina. O aquecimento do substrato a temperaturas superiores a 150°C é suscetível de gerar rupturas no caso de substratos de grande tamanho (vários metros de largura) pois é impossível assegurar uma temperatura idêntica sobre toda a largura do substrato. O aquecimento dos substratos desacelera igualmente o conjunto do processo, pois é necessário atingir seu resfriamento completo antes de iniciar seu corte ou seu armazenamento, que geralmente acontece empilhando os substratos uns sobre os outros. Um resfriamento bastante controlado é, além disso, indispensável para evitar a geração de tensões no vidro, e consequentemente a possibilidade de rupturas. Tal resfriamento bastante controlado sendo muito custoso, o recozimento geralmente não é suficientemente controlado para eliminar as tensões térmicas no vidro, o que gera um número acrescido de rupturas em linha. O recozimento apresenta, além disso, o inconveniente de tornar o corte do vidro mais difícil, as fissuras tendo uma tendência menos forte a se propagar linearmente.

[0016] O aquecimento dos substratos acontece se as vidraças forem curvadas e/ou temperadas, pois o reaquecimento do vidro acima de sua temperatura de amolecimento (geralmente a mais de 600°C, até 700°C durante alguns minutos) é efetuado. A têmpera ou encurvamento permite consequentemente obter o resultado

desejado de cristalização das camadas finas. Seria, no entanto, dispendioso submeter a tais tratamentos todas as vidraças com o único objetivo de melhorar a cristalização das camadas. Além disso, as vidraças temperadas não podem mais ser recortadas, e certos empilhamentos de camadas finas não suportam as temperaturas elevadas sofridas durante têmpera do vidro.

[0017] A invenção tem por objetivo propor um processo que permite melhorar as propriedades de cristalização de numerosas camadas finas, mas que não apresenta os inconvenientes precitados.

[0018] Para esse efeito, a invenção tem por objeto um processo de tratamento pelo menos de uma camada fina contínua depositada sobre uma primeira face de um substrato, caracterizado pelo fato de que se leva cada ponto da referida pelo menos uma camada fina a temperatura de pelo menos 300°C mantendo uma temperatura inferior ou igual a 150°C em qualquer ponto da face do substrato oposta à referida primeira face, de modo a aumentar a taxa de cristalização da referida camada fina conservando a contínua e sem etapa de fusão da referida camada fina.

[0019] Por “camada fina contínua”, entende-se na acepção da presente invenção que a camada recobre sensivelmente a totalidade do substrato ou, no caso de um empilhamento, a totalidade da camada subjacente. É importante que o caráter contínuo da camada fina (e consequentemente suas propriedades vantajosas) seja preservado pelo tratamento de acordo com a invenção.

[0020] Por “ponto da camada”, entende-se uma zona da camada que sofre o tratamento a um dado momento. De acordo com a invenção, a totalidade da camada (consequentemente cada ponto) é levada a uma temperatura de pelo menos 300°C, mas cada ponto da camada necessariamente não é tratado simultaneamente. A camada pode ser tratada no mesmo instante como um todo, cada ponto da camada sendo simultaneamente levado a uma temperatura de pelo menos 300°C. A camada pode alternativamente ser tratada de modo que os diferentes pontos da camada ou conjuntos de pontos sejam sucessivamente levados a uma temperatura de pelo menos 300°C, este segundo modo sendo empregado mais frequentemente no caso de um emprego contínuo à escala industrial.

[0021] O processo de acordo com a invenção permite trazer uma energia suficiente para favorecer a cristalização da camada fina, por um mecanismo físico-químico de crescimento cristalino em torno de germes já presentes na camada, permanecendo em fase sólida. O processo de acordo com a invenção não emprega mecanismo de cristalização por resfriamento a partir de um material fundido, por um lado porque isto necessitaria de levar a camada fina a temperaturas extremamente elevadas para obter sua fusão, e por outro lado porque isso seria suscetível de modificar as espessuras e/ou os índices de refração das camadas, e consequentemente suas propriedades. Isso modificaria notadamente seu aspecto óptico gerando heterogeneidades detectáveis ao olho.

[0022] O processo de acordo com a invenção apresenta a vantagem de não aquecer senão a camada fina (ou as camadas finas no caso de um empilhamento), sem aquecimento significativo da totalidade do substrato. Assim não é mais necessário proceder a um resfriamento lento e controlado do substrato antes do corte ou do armazenamento do vidro. Este processo torna igualmente a possível integração de um dispositivo de aquecimento sobre as linhas de produção contínua existentes, mais particularmente no espaço situado entre a saída do local de depósito a vácuo da linha magnetron e o dispositivo de armazenamento do vidro por empilhamento. É igualmente possível em certos casos realizar o tratamento de acordo com a invenção dentro mesmo do local de depósito a vácuo.

[0023] Em um emprego industrial integrada a uma linha de magnetron, o processo é geralmente contínuo no sentido onde o substrato está passando, consequentemente sofre um movimento linear em uma direção X. Cada ponto da camada fina é então de preferência tratado de acordo com um dos modos seguintes: ora os meios de aquecimento são fixos e pode tratar simultaneamente um conjunto de pontos que formam uma linha de acordo com uma direção Y perpendicular à direção X, ora os meios de aquecimento são móveis de acordo com a direção Y e trata-se sucessivamente cada ponto. O processo de acordo com a invenção pode ser empregado sobre um substrato colocado tanto horizontalmente quanto verticalmente. Pode igualmente ser empregado sobre um substrato provido de

camadas finas sobre suas duas faces, pelo menos uma camada de uma das faces ou de cada face sendo tratada de acordo com a invenção. Se camadas finas depositadas sobre as duas faces do substrato forem tratadas de acordo com a invenção, é possível tratar as referidas camadas finas de cada face quer simultânea, quer sucessivamente, por técnicas idênticas ou distintas, em particular de acordo com a natureza das camadas tratadas, idêntica ou distinta. O caso onde o tratamento de acordo com a invenção é realizado simultaneamente sobre as duas faces do substrato consequentemente é ainda compreendido no alcance da invenção.

[0024] Não é fisicamente possível aquecer a camada sem aquecer o substrato, pois a elevação de temperatura na camada provoca necessariamente, pelos mecanismos de condução térmica, um aquecimento da zona do substrato a mais próxima da camada, e consequentemente um gradiente térmico elevado na espessura do substrato. Tais gradientes térmicos elevados, às vezes denominados choques térmicos, são conhecidos por gerar sistematicamente rupturas no caso de vidros sílico-sodo-cálcicos correntemente empregados na indústria do vidro plano. Estas rupturas, que têm por origem o diferencial de dilatação térmico entre as diferentes zonas do vidro submetidas às diferentes temperaturas, são produzidas mais facilmente no caso de vidros sílico-sodo-cálcicos porque seu coeficiente de dilatação é bastante elevado. Elas são produzidas, do mesmo modo, mais facilmente no caso de substratos de grande dimensão (pelo menos de 1 m, até 2 ou mesmo 3 m de largura) pois é mais delicado assegurar uma homogeneidade de temperatura elevada para grandes substratos.

[0025] Os inventores, no entanto, destacaram que um tratamento térmico que emprega apenas um aquecimento moderado e controlado de uma zona limitada do substrato permitiria se livrar deste problema de ruptura, até então considerado inevitável. É consequentemente indispensável para o emprego da presente invenção que a temperatura da face do substrato oposta à face que traz a camada fina tratada não seja superior a 150°C. Esta característica é obtida escolhendo um modo de aquecimento especialmente adaptado ao aquecimento da camada fina e não do

substrato e controlando o tempo ou a intensidade de aquecimento e/ou outros parâmetros em função do modo de aquecimento empregado, como descrito mais em detalhe na sequência do texto.

[0026] Uma característica comum a todos os modos de aquecimento utilizáveis de acordo com a invenção reside no fato de permitem gerar uma potência por unidade de superfície extremamente elevada, que não pode, no entanto, ser quantificada de maneira absoluta pois depende de numerosos fatores entre os quais a natureza e a espessura da camada fina. Esta forte potência por unidade de superfície permite atingir no nível da camada a temperatura desejada extremamente rápido (em geral em um tempo inferior ou igual a 1 segundo) e consequentemente limitar também a duração do tratamento, o calor gerado que não tem então tempo de se difundir no substrato. Cada ponto da camada fina é submetido ao tratamento de acordo com a invenção (ou seja, levado a uma temperatura superior ou igual a 300°C) para uma duração geralmente inferior ou igual a 1 segundo, até 0,5 segundo. Ao contrário, as lâmpadas infravermelhas classicamente utilizadas que não permitem atingir estas fortes potências por unidade de superfície, o tempo de tratamento deve ser mais longo para atingir as temperaturas desejadas (frequentemente vários segundos), e o substrato é então necessariamente levado às temperaturas criadas por difusão do calor, assim, mesmo se o comprimento de ondas da radiação for adaptado para não ser absorvido senão pela camada fina e não pelo substrato.

[0027] A fim de limitar ao máximo o número de rupturas para os substratos maiores (por exemplo, de 6 m de comprimento sobre 3 m de largura), se mantém de preferência ao longo de todo o tratamento uma temperatura inferior ou igual a 100°C, notadamente 50°C, em qualquer ponto da face do substrato oposta à face sobre a qual é depositada a camada fina.

[0028] Outra vantagem da invenção reside no fato de que o processo faz a camada fina ou empilhamento de camadas finas sofrer o equivalente a uma têmpera. Acaba que certos empilhamentos de camadas finas têm suas propriedades ópticas (coordenadas colorimétricas, transmissão luminosa ou energética)

modificadas quando o vidro é temperado. O processo de acordo com a invenção permite então obter um vidro não temperado (consequentemente que não apresenta um perfil de tensões específico do vidro temperado, o que o torna recortável), mas apresentando sensivelmente as mesmas propriedades ópticas como se tivesse sido temperado.

[0029] A taxa de cristalização obtida através do processo de acordo com a invenção é de preferência superior ou igual a 20% ou 50%, notadamente 70% e mesmo 90%. Esta taxa de cristalização, definida como sendo a massa de material cristalizado sobre a massa total de material, pode ser avaliada por difração de raios X utilizando o método de Rietveld. Em função de um mecanismo de cristalização por crescimento de grãos cristalinos a partir de germes ou núcleo, o aumento da taxa de cristalização é, geralmente, acompanhado de um aumento do tamanho dos grãos cristalizados ou dos domínios coerentes de difração medidos por difração de raios X.

[0030] O substrato é de preferência transparente, de vidro, notadamente sílico-sodo-cálcico. Ele pode igualmente ser em material plástico, tal como o policarbonato ou o polimetacrilato de metila. Ele apresenta vantajosamente pelo menos um tamanho superior ou igual a 1 m, até 2 m e mesmo 3 m. A espessura do substrato varia geralmente entre 0,5 mm e 19 mm, o processo de acordo com a invenção particularmente vantajosa para os substratos mais finos, cuja espessura é inferior ou igual a 4 mm, até 2 mm.

[0031] A camada fina é de preferência uma camada na qual pelo menos uma propriedade é melhorada quando a taxa de cristalização da referida camada aumenta. Por razões evocadas supra, e ligadas à correlação entre propriedades e taxas de cristalização, a camada fina é de preferência à base de um metal, óxido, nitreto, ou mistura de óxidos escolhido dentre a prata, o molibdênio, o nióbio, o óxido de titânio, os óxidos mistos de índio e de zinco ou de estanho, o óxido de zinco dopado com o alumínio ou ao gálio, os nitretos de titânio, de alumínio ou de zircônio, o óxido de titânio dopado com o nióbio, o estanato de cádmio e/ou de estanho, o óxido de estanho dopado com o flúor e/ou ao antimônio. Ela, é ainda preferencialmente constituída de um tal metal, óxido, de nitreto ou mistura de óxidos.

A espessura da camada fina é, de preferência, compreendida entre 2 e 500 nm.

[0032] A maior parte das camadas finas precitadas tem a particularidade de ser globalmente transparente à radiação UV-Visível (a absorção inferior sendo a 50% no domínio do visível). Seu espectro de absorção sendo pouco diferente deste do substrato (notadamente se este último for de vidro) é tão mais difícil aquecer especificamente a camada e não o substrato. Outras camadas como o silício apresentam uma forte absorção no visível e o próximo infravermelho, o que facilita seu aquecimento seletivo, por exemplo, no caso da transformação do silício amorfo em silício policristalino.

[0033] A camada fina tratada de acordo com a invenção pode ser a única camada fina depositada sobre o substrato. Ela pode igualmente estar compreendida em um empilhamento de camadas finas que compreendem camadas finas, geralmente escolhidas dentre óxidos, nitretos ou metais. A camada fina pode igualmente ser ela própria um empilhamento de camadas finas. Se a camada fina tratada for compreendida em um empilhamento de camadas finas, o processo de acordo com a invenção pode melhorar as propriedades de cristalização de uma ou de várias camadas finas de empilhamento.

[0034] Quando a camada fina é uma camada de prata ou à base de prata, ela é, de preferência, compreendida em um empilhamento de camadas, notadamente a fim de evitar sua oxidação. No caso das vidraças com controle solar ou baixa emissividade, a camada fina à base de prata é disposta geralmente entre duas camadas finas dielétricas à base de óxido ou de nitreto. Podem estar igualmente dispostas sob a camada de prata uma camada muito fina destinada a favorecer a umidificação e a nucleação da prata (por exemplo, em óxido de zinco ZnO) e sobre a camada de prata uma segunda camada bastante fina (de sacrifício, por exemplo em titânio) destinada a proteger a camada de prata quando o depósito da camada subsequente for realizado em uma atmosfera oxidante ou no caso de tratamentos térmicos que conduzem a uma migração de oxigênio ao centro do empilhamento. Os empilhamentos podem igualmente compreender várias camadas de prata, cada uma destas camadas sendo geralmente afetada pelo emprego do processo de acordo

com a invenção. Se o empilhamento compreender uma camada de óxido de zinco, o tratamento da camada de prata é acompanhado também geralmente de um aumento da taxa de cristalização do óxido de zinco.

[0035] Quando a camada fina é uma camada transparente condutora, por exemplo, à base de óxido de zinco dopado com o gálio e/ou ao alumínio, ela pode ser compreendida em um empilhamento de camadas que compreendem pelo menos uma subcamada que serve de barreira à migração de alcalinos e/ou pelo menos uma sobrecamada que serve de barreira à oxidação. Este tipo de empilhamento, por exemplo, é descrito no pedido WO 2007/018951 incorporado por referência no presente pedido. O tratamento de acordo com a invenção permite, no entanto se livrar vantajosamente deste tipo de subcamadas ou de sobrecamadas, pois a rapidez do aquecimento gera muito pouca migração de alcalinos ou de oxigênio, em comparação com um recozimento ou uma têmpera. Isto é mais vantajoso se a camada condutora deve servir de elétrodo e deve consequentemente estar em contato elétrico direto com outras camadas funcionais (caso, por exemplo, das aplicações fotovoltaicas ou OLED): no caso de uma têmpera ou de um recozimento, a sobrecamada de proteção face à oxidação é necessária durante o tratamento e deve ser em seguida eliminada. Graças ao processo de acordo com a invenção, é possível ultrapassar esta sobrecamada.

[0036] A camada à base de óxido de titânio é de preferência uma camada de óxido de titânio (eventualmente dopado). A integralidade da superfície desta camada está, de preferência, em contato com o exterior de modo que o óxido de titânio possa plenamente exercer sua função auto-limpante. A fim de melhorar ainda a cristalização destas camadas, é possível prever sob a camada à base de óxido de titânio uma subcamada que tem por efeito favorecer o crescimento cristalino do óxido de titânio, notadamente sob forma anatásio. Pode notadamente tratar-se de uma subcamada em ZrO_2, tal como descrito no pedido WO 02/40417, ou ainda uma subcamada que favorece o crescimento heteroepitaxial do óxido de titânio sob forma anatásio, tal como descrito, por exemplo, no pedido WO2005/040058 incorporado a título de referência, notadamente uma camada em $BaTiO_3$ ou $SrTiO_3$.

[0037] A camada fina antes tratamento de acordo com a invenção pode ser obtida por qualquer tipo de processo, em particular processos que geram camadas majoritariamente amorfas ou nanocristalizadas, tais como o processo magnetron, o processo de depósito químico em fase vapor assistido por plasma (PECVD), o processo de evaporação a vácuo, ou o processo sol-gel. Ela é, no entanto, de preferência, uma camada “seca”, que não contém solvente aquoso ou orgânico, em oposição com uma camada “úmida”, por exemplo, obtida pelo processo sol-gel. Ela é, ainda preferencialmente, obtida por pulverização catódica, notadamente assistida por campo magnético (processo magnetron). No caso de uma camada obtida pelo processo sol-gel, precursores em solução (sol) são depositados sobre o substrato, a camada obtida devendo em seguida ser secada e recozida para eliminar qualquer vestígio de solvente. Neste caso, a energia trazida pelo aquecimento serve então majoritariamente para eliminar este solvente, sem afetar necessariamente as propriedades de cristalização da camada, e é consequentemente mais difícil melhorar as referidas propriedades em um tempo suficientemente curto para aquecer igualmente o substrato.

[0038] Para maior simplicidade, o aquecimento da camada se faz, de preferência, sob ar e/ou pressão atmosférica. Certos modos de aquecimento são, no entanto, compatíveis com o vácuo, e pode ser vantajoso proceder ao aquecimento da camada dentro mesmo do local de depósito a vácuo, por exemplo, antes de um depósito subsequente.

[0039] Diferentes meios de aquecimento permitem empregar o processo de acordo com a invenção, permitindo a geração de uma potência por unidade de superfície muito elevada. Os parâmetros do aquecimento tais como a potência dos meios de aquecimento ou o tempo de aquecimento são adaptados caso a caso pelo especialista em função de diversos parâmetros tais como a natureza do processo de aquecimento, a espessura ou a natureza da camada, o tamanho e a espessura dos substratos a tratar etc.

[0040] Quando a camada fina é eletrocondutora (caso da prata, por exemplo), o aquecimento da camada fina pode ser realizado por indução.

[0041] O aquecimento por indução de peças metálicas é um processo bem conhecido por atingir de maneira rápida e controlada temperaturas elevadas em peças maciças condutoras (reforço dos aços, fusão de zona do silício…). As principais aplicações se referem aos domínios do agro-alimento (aquecimento de cubas, cozimento de produtos chatos sobre tiras metálicas, cozimento-extrusão) e a fabricação dos metais (fusão, reaquecimento antes moldagem, tratamento térmico na massa, tratamento térmico superficial, tratamento de revestimentos, soldagem, brasagem).

[0042] Uma corrente alternada que percorre uma bobina (denominada solenoide ou espira) gera dentro desta um campo magnético oscilante com mesma frequência. Se uma peça condutora da eletricidade for colocada dentro da bobina (ou solenoide), correntes induzidas pelo campo magnético se desenvolvem ali e aquecem a peça por efeito Joule.

[0043] As correntes aparecem na superfície da peça a aquecer. Uma profundidade característica denominada espessura de pele pode ser definida, dando em primeira aproximação a espessura da camada de corrente. A espessura de pele das correntes depende da natureza do metal aquecido e diminui quando a frequência da corrente aumenta.

[0044] No caso do aquecimento de um substrato isolante recoberto por uma camada condutora, é preferível utilizar uma polarização com frequência elevada a fim de concentrar a influência do indutor sobre a parte superficial do material. A frequência é, de preferência, compreendida entre 500 kHz e 5 MHz, notadamente entre 1 MHz e 3 MHz. Um indutor especialmente adaptado ao tratamento de superfícies planas é, de preferência, empregado.

[0045] A indução não é preferida quando a camada fina apresenta uma espessura com menos de 20 nm, até menos de 10 nm. Para estas camadas particularmente finas, é necessária uma frequência bastante elevada, e o volume da camada sendo muito fraco, a eficácia do tratamento é comprometida.

[0046] Quando a camada fina absorve pelo menos uma parte da radiação infravermelha, o aquecimento da camada fina pode ser realizado através de uma

radiação cujo comprimento de onda é compreendido na referida parte da radiação infravermelha absorvida pela referida camada. A fim de limitar ao máximo os aumentos de calor ao substrato, o comprimento de onda da radiação escolhida não está, de preferência, compreendido na parte da radiação infravermelha absorvida pelo substrato. Pelas razões precitadas, a radiação deve ser caracterizada por uma potência por unidade de superfície elevada. Por esta razão, o aquecimento da camada fina é, de preferência, realizado através de um laser que emite uma radiação infravermelha. Sistemas de lâmpadas infravermelhas associadas a um dispositivo de focalização que permite atingir fortes potências por unidade de superfície são igualmente utilizáveis.

[0047] No caso de uma camada à base de óxido de titânio, é preferível empregar um laser que emita uma radiação cujo comprimento de ondas é compreendido entre 5 e 15 micrômetros, por exemplo, um laser à CO_2 que emite uma radiação cujo comprimento de onda é de 10,6 micrômetros. No caso de uma camada à base de prata, é preferível empregar um laser que emite uma radiação cujo comprimento de ondas é compreendido entre 0,5 e 5 micrômetros. Um laser YAG (granada de alumínio e de ítrio $Y_2Al_{15}O_2$) dopado com neodímio, emitindo, em modo contínuo ou intermitente, uma radiação de cerca de 1 micrômetro de comprimento de onda, se revelou particularmente bem adaptado, notadamente quando o substrato não absorve neste domínio comprimentos de ondas, como é o caso para vidros claros, cujo teor ponderal de óxido de ferro é de 0,1% ou menos.

[0048] A utilização de lasers excímeros, emitindo uma radiação no domínio do ultravioleta, é igualmente possível para camadas que absorvem tal radiação.

[0049] Para uma simplicidade de emprego aumentada, os lasers empregados no quadro da invenção podem ser fibras, o que significa que a radiação laser é injetada em uma fibra óptica e em seguida emitida próxima da superfície a tratar por cabeça de focalização. O laser pode igualmente ser à fibra, no sentido onde o meio de amplificação é ele próprio uma fibra óptica.

[0050] Os lasers que não podem irradiar mais do que uma fraca superfície (tipicamente da ordem de uma fração de mm^2 a algumas centenas de mm^2), é

necessário, a fim de tratar toda a superfície, prever um sistema de deslocamento do feixe laser no plano do substrato ou um sistema que forma um feixe laser em linha que irradia simultaneamente toda a largura do substrato, e sob a qual este último vem passar.

[0051] O aquecimento da camada fina pode ainda ser realizado por técnicas de projeção térmica, notadamente por uma técnica de projeção por tocha de plasma (plasma pulverizador).

[0052] Um plasma é um gás ionizado geralmente obtido submetendo um gás dito “plasmagênio” a uma excitação tal como um forte campo elétrico contínuo ou alternativo (por exemplo, um arco elétrico). Sob a ação desta excitação, elétrons são arrancados aos átomos do gás e as cargas assim criadas migram para os elétrodos de carga oposta. Estas cargas excitam em seguida outros átomos do gás por colisão, criando por efeito de avalanche uma descarga homogênea ou microfilamentar ou ainda um arco. Os plasmas podem ser “quentes” (o gás então inteiramente ionizado e a temperatura do plasma é da ordem de 10^{6o}C), ou “térmicos” (o gás é quase inteiramente ionizado e a temperatura do plasma é da ordem de $10^{4º}$C, caso, por exemplo, de arcos elétricos). Os plasmas contêm muitas espécies ativas, ou seja, suscetíveis de interagir com a matéria, incluindo os íons, os elétrons ou os radicais livres. No caso de uma tocha de plasma, um gás é insuflado através de um arco elétrico, e o plasma térmico formado é insuflado para o substrato a tratar. A tocha de plasma é empregada correntemente para depositar camadas finas sobre substratos diversos adicionado no plasma precursores sob a forma de pós.

[0053] No quadro da invenção, a tocha de plasma é, de preferência, associada a um sistema de deslocamento automático situado perpendicularmente no sentido do deslocamento do substrato revestido e permitindo o tratamento do conjunto da superfície por ida-e-volta sucessiva da tocha acima do substrato.

[0054] O gás insuflado é, de preferência, o nitrogênio, o ar ou o argônio, compreendendo vantajosamente um teor em volume de hidrogênio compreendido entre 5 e 50%, notadamente entre 15 e 30%.

[0055] O aquecimento da camada fina pode igualmente ser realizado submetendo a referida camada fina à ação de pelo menos uma chama.

[0056] Este tratamento de tratamento com chama é, de preferência, realizado sobre um banco de tratamento com chama situado perpendicularmente no sentido de deslocamento do substrato. O comprimento do dispositivo de tratamento com chama é de preferência pelo menos igual à largura do substrato revestido, o que permite facilmente o tratamento ao deslocamento sem necessitar de sistema de deslocamento. O gás utilizado pode ser uma mistura de um gás oxidante, notadamente escolhido entre o ar, o oxigênio ou suas misturas, e de um gás combustível, notadamente escolhido entre o gás natural, o propano, o butano, até o acetileno ou o hidrogênio, ou suas misturas. O oxigênio é preferido como gás oxidante, em particular em combinação com o gás natural (metano) ou o propano, por um lado porque permite atingir temperaturas mais elevadas e consequentemente encurtar o tratamento e evitar aquecimento do substrato, e por outro lado porque permite evitar a criação de óxidos de nitrogênio NO_x. Para atingir as temperaturas desejadas no nível da camada fina, o substrato revestido é posicionado geralmente na chama visível, notadamente no nível da zona mais quente da chama, uma parte da chama visível que se estende então em torno da zona tratada.

[0057] A chama é uma técnica correntemente empregada para o tratamento da superfície de polímeros a fim de melhorar suas propriedades de absorção e facilitar seu revestimento por pinturas. Na utilização que é feita, o princípio é submeter a superfície a tratar à ação de radicais criados pela combustão, sem levar a referida superfície a uma temperatura elevada. O pedido US 2006/128563 descreve a utilização desta técnica para ativar superfícies de camadas de óxido de titânio a fim de melhorar suas propriedades de hidrofilia. Os tratamentos descritos, bastante similares a estes praticados nos substratos polímeros, consistem em fazer passar um substrato no nível ou ligeiramente abaixo (alguns centímetros) da ponta da chama visível. Este tipo de tratamento, que visa criar grupamentos hidroxilas na superfície do óxido de titânio, não é, no entanto, próprio para levar a camada fina de óxido de titânio a temperaturas superiores a 200°C e para aumentar a taxa de

cristalização do óxido de titânio, porque as temperaturas no nível da ponta da chama visível são insuficientes.

[0058] O aquecimento da camada fina pode ainda ser realizado através de uma radiação no domínio de microondas (comprimentos de onda que vão de 1 milímetro a 30 centímetros, ou seja, frequências que vão de 1 a 300 GHz).

[0059] O aquecimento da camada fina pode ainda ser realizado colocando a referida camada fina em contato com um sólido ou um líquido quente. Pode, por exemplo, tratar-se de um rolo aquecido móvel em rotação em contato do que vem passar o substrato revestido da camada fina a aquecer. O rolo pode ser cilíndrico ou compreender uma multiplicidade de facetas, permitindo assim aumentar a superfície de contato entre o rolo e o substrato. O sólido quente, de preferência sob forma de rolo é, de preferência, realizado em um material flexível a fim de poder se conformar às eventuais irregularidades de superfície ou deformações do substrato. Possui de preferência uma condutividade térmica elevada a fim de obter uma boa transferência de calor na superfície do substrato. O sólido é, de preferência, levado às temperaturas pelo menos de 500°C, até 600°C e mesmo 700°C.

[0060] Os modos de aquecimento por indução e por chama são preferidos quando não se deseja empregar dispositivo mecânico de deslocamento acima do substrato. Os modos de aquecimento por radiação infravermelha ou indução podem propriamente ditos serem empregados no dispositivo de depósito a vácuo da linha magnetron. Estes últimos são igualmente vantajosos quando não se deseja consumir grandes quantidades de gases.

[0061] Quando a camada fina é à base de óxido de titânio (ou é constituído de óxido de titânio), um modo de realização preferido da invenção consiste em levar a referida camada fina a uma temperatura compreendida entre 300 e 800°C, de preferência entre 400 e 600°C, de modo que a referida camada fina comporta o óxido de titânio sob forma anatásio. Como indicado supra, tal cristalização permite aumentar consideravelmente a atividade fotocatalítica do óxido de titânio. O aquecimento da camada é, de preferência, realizado por uma das técnicas seguintes:

- por contato com um sólido quente a uma temperatura superior ou igual a 400°C, - por aquecimento através de uma tocha de plasma,

- através de um laser a CO_2 emitindo uma radiação cujo comprimento de onda é da ordem de 10 micrômetros,

- submetendo a referida camada fina à ação de pelo menos uma chama.

[0062] O processo de acordo com a invenção é particularmente vantajoso no caso do óxido de titânio, pois quando um substrato que contém íons alcalinos (por exemplo, um vidro do tipo sílico-sodo-cálcico) é levado a uma temperatura elevada, os referidos íons têm tendência a se difundir sensivelmente na camada de óxido de titânio diminuindo muito, ou mesmo anulando, suas propriedades fotocatalíticas. Por esta razão, é comum intervir entre a camada fina de óxido de titânio e o substrato uma camada barreira à migração de alcalinos, como ensinado no pedido EP-A-0 850 204, ou aumentar a espessura da camada de óxido de titânio de modo que pelo menos a extrema superfície da camada não seja contaminada, como ensinado no pedido EP-A- 0 966 409. No caso do processo de acordo com a invenção, o substrato quase não é aquecido e a migração de alcalinos é consequentemente quase nula. O processo de acordo com a invenção permite consequentemente obter substratos de vidro silico-sodo-cálcico revestidos diretamente por uma fina camada de óxido de titânio (por exemplo, da ordem de 10 nanômetros de espessura) e apresentando, no entanto, uma atividade fotocatalítica muito forte.

[0063] Quando a camada fina é à base de prata (ou é constituído de prata), leva-se de preferência a referida camada fina a uma temperatura compreendida entre 300 e 600°C, de preferência entre 350 e 550°C. As técnicas preferidas são o aquecimento através de um laser que emite uma radiação infravermelha, por indução, por tocha de plasma ou por chama.

[0064] Observou-se no caso das camadas à base de prata que um aquecimento demasiado longo ou de intensidade muito forte, notadamente através de um laser que emite no infravermelho ou por indução, podia não somente conduzir a uma elevação de temperatura do substrato, mas também destruir a continuidade da camada criando a partir de uma camada inicialmente contínua uma camada

descontínua que compreende nódulos de prata isolados, produzindo uma nebulosidade por observação direta ou sob iluminação forte. Este modo de realização não é evidentemente desejável e não está incluído no alcance da invenção.

[0065] A invenção tem igualmente por objeto um processo de obtenção de um material que compreende um substrato e pelo menos uma camada fina, caracterizado pelo fato de que se deposita a referida pelo menos uma camada fina sobre o referido substrato por pulverização catódica assistida por campo magnético, e pelo fato de que se apresenta a referida pelo menos uma camada fina a um tratamento térmico de acordo com a invenção.

[0066] A invenção tem ainda por objeto os materiais suscetíveis de serem obtidos pelo processo de acordo com a invenção.

[0067] O processo de acordo com a invenção permite, com efeito, obter materiais que compreendem uma camada fina cuja taxa de cristalização podia ser obtida apenas por tratamentos térmicos de têmpera, abaulamento ou recozimento, ou seja, tratamentos que afetam o conjunto do substrato durante depósito. Os materiais obtidos de acordo com a invenção se diferenciam consequentemente dos materiais conhecidos da técnica anterior por uma estrutura diferente, notadamente pelo fato de não apresentam em sua espessura um perfil de tensões característico deste de um vidro temperado e/ou que não acontecem com a mesma difusão de elementos (alcalinos, oxigênio etc.) proveniente do substrato ou do exterior.

[0068] Tal material é, por exemplo, constituído de um substrato de vidro não temperado, revestido de um empilhamento de camadas finas que compreendem pelo menos uma camada de prata de espessura e (expresso em nm). O empilhamento se caracteriza por uma resistência quadrada R_c (expressa em ohm) que responde à fórmula:

$$R_c \times e^2 - 120 < 25 \times e.$$

[0069] A resistência por quadrado de uma camada fina condutora depende da sua espessura de acordo com a lei de Fuchs-Sondheimer que se exprime $R_c \times e^2 = \rho \times e + A$. Nesta fórmula ρ designa resistividade intrínseca do material que forma a

camada fina e A corresponde à reflexão especular ou difusa dos portadores de cargas no nível das interfaces. A invenção permite obter uma melhoria resistividade intrínseca ρ tal como ρ é inferior ou igual a 25 e uma melhoria da reflexão dos portadores tal como A é inferior ou igual a 120, de preferência 110 e mesmo 105.

[0070] O processo de acordo com a invenção permite assim obter camadas que apresentam muito baixas resistividades, que teriam podido até então serem obtidas apenas através de uma têmpera. O vidro não sendo temperado, não apresenta, no entanto, em sua espessura o perfil de tensões característico de um vidro temperado (presença de tensões de extensão no centro do vidro e de compressão no nível das duas faces), e não é consequentemente recortável.

[0071] O empilhamento é de preferência do tipo precedentemente descrito no presente texto, ou nos pedidos WO2007/110552, WO2007/101964, WO2007/101963, WO2007/054656, WO2007/054655, WO2007/042688, WO2007/042687, WO2005/110939, WO2005/051858, WO2005/019126, WO04/043871, WO00/24686, WO00/29347, EP0995724, EP0995725 WO99/45415, EP922681, EP894774, EP877006, EP745569, EP718250 incorporadas por referência.

[0072] Um material de acordo com a invenção é ainda constituído de um substrato de vidro do tipo sílico-sodo-cálcico, revestido pelo menos de uma camada fina que compreende o óxido de titânio (e notadamente constituída de óxido de titânio) pelo menos parcialmente cristalizado sob forma anatásio, suscetível de ser obtido pelo processo de acordo com a invenção. Este material se distingue dos substratos revestidos por uma camada de óxido de titânio depositada por processo magnetron sobre um substrato quente e/ou recozimento em um forno, e pelo fato de que a camada de óxido de titânio (ou eventuais subcamadas) compreende menos óxido de sódio proveniente do substrato. O processo não empregando aquecimento substancial do substrato, os íons sódio têm, com efeito, naturalmente menos tendência a difundir na camada à base de óxido de titânio. A camada à base de óxido de titânio é, de preferência, depositada diretamente sobre o substrato, sem camada intermédia. Ela pode igualmente ser depositada sobre camadas intermédias

que não têm propriedades de barreira à difusão dos íons alcalinos, mas apresentando propriedades desejáveis (propriedades ópticas, por exemplo). O substrato de vidro é, de preferência, não temperado.

[0073] Um material de acordo com a invenção é ainda constituído de um substrato revestido pelo menos de uma camada fina transparente condutora à base de óxidos mistos de índio e zinco ou estanho, óxido de zinco dopado com o alumínio ou ao gálio, à base de óxido de titânio dopado com o nióbio, à base de estanato de cádmio e/ou de zinco, à base de óxido de estanho dopado com o flúor e/ou ao antimônio.

[0074] Em particular, um material particularmente interessante, que não podia ser obtido até então pelas técnicas conhecidas, consiste em um substrato de vidro não temperado, revestido pelo menos de uma camada à base de óxido de zinco dopado com o alumínio ou ao gálio. Este material é caracterizado pelo fato de que a rugosidade da camada à base de óxido de zinco dopado com o alumínio ou ao gálio apresenta uma rugosidade RMS inferior ou igual a 10 nm e uma resistência quadrada inferior ou igual a 15 ohms. A rugosidade RMS é calculada a partir de uma medida por AFM (microscopia à força atômica) realizada sobre uma amostra de um mícron quadrado. A rugosidade RMS é mesmo de preferência inferior ou igual a 9 nm, até 8 nm, e mesmo 6 nm ou 5 nm.

[0075] Tais camadas tão pouco resistivas (cuja espessura é bastante elevada, às vezes, superior ou igual a 500 nm) e, no entanto, tão pouco rugosas poderiam até então ser obtidas apenas por um tratamento de têmpera. Ao contrário, camadas tão pouco resistivas podiam ser obtidas sobre vidro não temperado por um depósito de tipo magnetron efetuado sobre substrato aquecido, mas neste caso as rugosidades obtidas seriam muito mais elevadas.

[0076] As camadas dos diferentes materiais que acabaram de ser descritas podem obviamente apresentar qualquer uma das características descritas no conjunto do texto, sozinha ou em combinação com outras características que são aqui descritas igualmente.

[0077] Os substratos obtidos de acordo com a invenção podem ser utilizados em

vidraças simples, múltiplas ou laminadas, espelhos, revestimentos murais de vidro. No caso de uma vidraça múltipla que comporta pelo menos duas folhas de vidro separadas por uma lâmina de gás, é preferível que a camada fina esteja disposta sobre a face em contato com a referida lâmina de gás. Eles podem igualmente ser utilizados em vidraças fotovoltaicas ou painéis solares, a camada fina tratada de acordo com a invenção sendo, por exemplo, um elétrodo superior à base de ZnO: Al ou Ga em empilhamentos à base de calcopiritas (notadamente do tipo CIS - $CuInSe_2$) ou à base de silício amorfo e/ou policristalino, ou ainda à base de CdTe. Eles podem também ser utilizados em telas de visualização do tipo LCD (Liquid Cristal Display), OLED (Organic Light Emitting Diodes) ou FED (Field Emission Display), a camada fina tratada de acordo com a invenção sendo, por exemplo, uma camada eletrocondutora em ITO. Eles podem ainda ser utilizados em vidraças eletrocrômicas, a camada fina tratada de acordo com a invenção sendo, por exemplo, uma camada eletrocondutora transparente superior, como ensinada no pedido FR-A-2 833 107.

[0078] A invenção é ilustrada através dos exemplos de realização não limitativos que seguem.

EXEMPLO 1

[0079] Um substrato de vidro sílico-sodo-cálcico obtido pelo processo float e depois recortado de modo que seu tamanho seja de 3 m de largura por 6 m de comprimento é revestido de maneira conhecida pelo processo magnetron de uma camada fina de óxido de titânio de 10 nm de espessura. Em um primeiro exemplo, uma camada de sílica de 20 nm de espessura é interposta entre o substrato e a camada de óxido de titânio (amostra A). Em um segundo exemplo, a camada de óxido de titânio é depositada diretamente sobre o substrato (amostra B).

[0080] Entre a saída da linha magnetron e o dispositivo de armazenamento se insere um dispositivo que compreende:

- um laser CO_2 que emite uma radiação a 10,6 micrometro de comprimento de onda focalizado sobre a camada de TiO_2, a largura do spot sendo de cerca de 0,3 a 0,5 mm, e

- um sistema de deslocamento rápido do laser (da ordem de 3 a 5 metros/segundo) em uma direção perpendicular à direção de deslocamento do substrato.

[0081] A temperatura do substrato de vidro durante o tratamento não excede 50°C, medida por pirometria no nível da face do substrato oposta à face que leva o revestimento de camadas finas.

[0082] A tabela 1 abaixo indica a atividade fotocatalítica da camada antes e após tratamento.

[0083] A atividade fotocatalítica corresponde a uma medida de velocidade de degradação de azul de metileno na presença de radiação ultravioleta. Uma solução aquosa de azul de metileno é colocada em contato em uma célula estanque com o substrato revestido (este último formando o fundo da célula). Após exposição a uma radiação ultravioleta durante 30 minutos, a concentração de azul de metileno é avaliada por uma medida de transmissão luminosa. O valor de atividade fotocatalítica (notado Kb e expresso em $g.l^{-1}.min^{-1}$), corresponde à diminuição da concentração azul de metileno por unidade de tempo de exposição.

Tabela 1

Amostra	Kb, antes do tratamento	Kb, após tratamento
A	< 7	25
B	< 7	23

[0084] O aumento importante da atividade fotocatalítica após tratamento de acordo com a invenção ilustra a melhoria da cristalinidade da camada de óxido de titânio. A semelhança dos valores obtidos de acordo com uma subcamada é interposta ou não entre o substrato e a camada de óxido de titânio que testemunha o fato de que o fraco aquecimento do substrato não gera difusão significativa dos íons alcalinos na camada de óxido de titânio. O tratamento de acordo com a invenção permite consequentemente tornar inútil a subcamada barreira à difusão dos íons alcalinos.

EXEMPLO 2

[0085] Um substrato de vidro sílico-sodo-cálcico obtido pelo processo float e

depois recortado de modo que seu tamanho seja de 3 m de largura por 6 m de comprimento é revestido de maneira conhecida pelo processo magnetron de um empilhamento de camadas finas que compreendem uma camada de prata, a referida camada de prata conferindo propriedades de baixa emissividade ao vidro.

[0086] Este empilhamento compreende na ordem (desde o substrato até a superfície externa) as camadas de óxidos, metálicas ou de nitretos seguintes, as espessuras geométricas indicadas entre parênteses:

Vidro/SnO_2 (20 nm)/ZnO (15 nm)/Ag (8,5 nm)/Ni-Cr/ZnO (15 nm)/Si_3N_4 (25 nm).

[0087] Entre a saída da linha magnetron e o dispositivo de armazenamento, insere-se um dispositivo que compreende:

- um laser YAG (granada de alumínio e de ítrio $Y_2Al_{15}O_2$) dopado à neodímio, emitindo, em modo contínuo ou intermitente, uma radiação a 1,09 micrômetro de comprimento de onda focalizado sobre a camada de prata, a largura do spot sendo de cerca de 0,3 a 0,5 mm, e

- um sistema de deslocamento rápido do laser (da ordem de 3 a 5 metros/segundo) em uma direção perpendicular à direção de deslocamento do substrato.

[0088] A temperatura do substrato de vidro durante o tratamento não excede 50°C, medida por pirometria no nível da face do substrato oposta à face que leva o revestimento de camadas finas.

[0089] A tabela 2 abaixo indica a variação após o tratamento das propriedades seguintes:

- a transmissão luminosa sob iluminante D65, calculada a partir de um espectro experimental, tomando em referência o iluminante padrão D65 e o observador de referência “CIE 1964”, para uma dupla vidraça cujas folhas de vidro têm uma espessura de 4 mm e a lâmina de gás (mistura de 90% de argônio e 10% de ar) apresenta uma espessura de 16 mm, transmissão notada “TL” e expressa em porcentagens,

- a resistência quadrada, notada Rc e expressa em ohms,

- a emissividade normal à temperatura de 283 K calculada de acordo com

a norma EM 12898 a partir de um espectro em reflexão na gama espectral 5 - 50 micrômetros, notado ε_n, e expresso em porcentagens.

[0090] Estas duas últimas propriedades (resistência quadrada e emissividade), que ilustram os desempenhos de condutividade elétrica e de baixa emissividade da camada, refletem a taxa de cristalização e o tamanho dos cristais da camada de prata porque as camadas de prata melhor cristalizadas apresentam ao mesmo tempo uma condutividade elétrica mais elevada e de melhores propriedades de emissividade.

Tabela 2

TL (%)		R_c (Ω)		ε_η (%)	
antes	após	antes	após	antes	após
77,0	78,3	5,0	4,5	5,5	5,0

[0091] As variações devidas ao tratamento em termos de resistência quadrada e de emissividade normal são da ordem de 10%. Estes resultados mostram que o tratamento do empilhamento (e notadamente o tratamento da camada de prata) através do laser infravermelho teve por consequência uma melhoria da cristalização da camada de prata, caracterizada em particular por uma taxa de cristalização mais forte e um tamanho de cristais maior. Pode-se, além disso, notar um aumento significativo da transmissão luminosa da vidraça obtida.

EXEMPLO 3

[0092] Utiliza-se neste exemplo um substrato revestido idêntico a este do exemplo 2, consequentemente revestido por um empilhamento que compreende uma camada de prata.

[0093] O processo de aquecimento é a indução, realizada através de um indutor cuja geometria é adaptada especificamente ao tratamento de superfícies planas. A frequência é de 2 MHz, a potência podendo variar em torno de alguns kW.

[0094] A temperatura do substrato de vidro durante o tratamento, o qual dura apenas alguns segundos, não ultrapassa 150°C.

[0095] A tabela 3 abaixo indica a variação das propriedades descritas no caso do exemplo 2.

Tabela 3

TL (%)		R_c (Ω)		ε_η (%)	
antes	após	antes	após	antes	após
76,9	77,5	5,0	4,6	5,5	5,1

[0096] As variações de resistência quadrada e de emissividade, bastante comparáveis com estas induzidas pelo tratamento a laser infravermelho testemunham ainda um aumento da taxa de cristalização da camada de prata.

EXEMPLO 4

[0097] Utiliza-se neste exemplo substratos revestidos idênticos a estes do exemplo 1, consequentemente revestidos por um empilhamento que compreende uma camada de óxido de titânio.

[0098] O processo de aquecimento empregado é o contato com uma superfície plana aquecida à 700°C durante 1 segundo. A temperatura do vidro (lado oposto à camada) não ultrapassa 150°C durante o tratamento.

[0099] A tabela 4 abaixo indica a atividade fotocatalítica antes e após tratamento.

Tabela 4

Amostra	Kb, antes do tratamento	Kb, após tratamento
A	< 7	22
B	< 7	23

[0100] Os valores obtidos são semelhantes àqueles obtido de acordo com o exemplo 1.

EXEMPLO 5

[0101] Um substrato idêntico a este tratado de acordo com os exemplos 2 e 3 sofre no quadro deste exemplo um aquecimento realizado através de uma tocha de plasma. O gás produtor de plasma é uma mistura de argônio ou de nitrogênio com hidrogênio em uma relação 4:1.

[0102] A tocha de plasma, de potência 25 a 40 kw, é montada sobre um dispositivo de deslocamento rápido (da ordem de 1 a 4 metros/segundo) em uma direção perpendicular à direção de deslocamento do substrato. A largura da zona

afetada pela tocha de plasma é de cerca de 3 a 10 mm.

[0103] A temperatura do substrato de vidro durante o tratamento não ultrapassa 90°C.

[0104] A tabela 5 abaixo apresenta as variações devidas ao aquecimento em termos de transmissão luminosa, de resistência quadrada e de emissividade normal.

Tabela 5

TL (%)		R_c (Ω)		ε_η (%)	
antes	após	antes	após	antes	após
77,0	78,5	5,0	4,4	5,5	4,9

[0105] A tabela 6 abaixo detalha as mesmas propriedades, mas para um empilhamento no qual a camada de prata tem uma espessura de 15 nm.

Tabela 6

TL (%)		R_c (Ω)		ε_η (%)	
antes	após	antes	após	antes	após
71,0	72,0	2,2	2,0	2,4	2,2

[0106] Como no caso dos exemplos 2 e 3, o aquecimento induz uma melhoria das propriedades, sinal de uma melhor cristalização da camada de prata.

EXEMPLO 6:

[0107] Utiliza-se neste exemplo substratos revestidos idênticos a estes dos exemplos 1 e 4, consequentemente revestidos por um empilhamento que compreende uma camada de óxido de titânio.

[0108] O dispositivo de tratamento por tocha de plasma é idêntico a este descrito no caso do exemplo 5. A temperatura do substrato de vidro durante o tratamento não ultrapassa 90°C.

[0109] A tabela 7 abaixo indica a atividade fotocatalítica da camada de óxido de titânio antes e após tratamento.

Tabela 7

Amostra	Kb, antes do tratamento	Kb, após tratamento
A	< 7	25

B	< 7	25

EXEMPLO 7

[0110] O mesmo substrato revestido que este tratado nos exemplos 2, 3 e 5 sofre no quadro deste exemplo um aquecimento através de chamas. O combustível é o propano, o carburante sendo o ar. O oxigênio permite igualmente obter bons resultados.

[0111] O substrato revestido, após depósito no local de depósito magnetron, é deslocado à velocidade constante sob um banco de tratamento com chama fixo cuja largura é superior ou igual à largura do substrato, este último passando a uma velocidade compreendida entre 2 e 10 metros/minuto sob o banco. A camada a tratar é colocada no nível da zona mais quente da chama.

[0112] A temperatura do substrato de vidro durante o tratamento não ultrapassa, no entanto 100°C.

[0113] A tabela 8 abaixo mostra igualmente uma evolução favorável da cristalização da camada de prata.

Tabela 8

TL (%)		R_c (Ω)		ε_η (%)	
antes	após	antes	após	antes	após
77,0	78,2	5,1	4,5	5,6	5,0

EXEMPLO 8:

[0114] Utiliza-se neste exemplo substratos revestidos idênticos a estes dos exemplos 1,4 e 6, consequentemente revestido por um empilhamento que compreende uma camada de óxido de titânio.

[0115] O tratamento é semelhante a este sofrido no caso do exemplo 7 (tratamento por com chama). A temperatura do vidro (lado oposto à camada) não ultrapassa 150°C.

[0116] A tabela 9 abaixo indica os valores de atividade fotocatalítica antes e após tratamento.

Tabela 9

Amostra	Kb, antes do tratamento	Kb, após tratamento
A	< 7	20
B	< 7	18

EXEMPLO 9:

[0117] Uma camada de óxido mista de índio e estanho (ITO) de espessura 500 nm é depositada sobre um substrato de vidro de maneira conhecida por processo magnetron.

[0118] Sua resistência quadrada é de 20 Ω, o que testemunha um caráter muito majoritariamente amorfo da camada.

[0119] O tratamento é semelhante a este sofrido no caso do exemplo 7 (tratamento por chama), a temperatura do vidro (lado oposto à camada) que não ultrapassa 150°C.

[0120] Após tratamento, a resistência quadrada da camada é 4 Ω, sinal de uma melhoria notável de sua taxa de cristalização.

EXEMPLO 10:

[0121] Uma camada transparente condutora à base de óxido de zinco dopado com alumínio de 200 nm de espessura é depositada sobre um substrato de vidro por um processo magnetron.

[0122] O tratamento sofrido é semelhante a este do exemplo 5 (tocha de plasma).

[0123] A tabela 10 seguinte indica os valores de resistência quadrada, de absorção luminosa, de mobilidade eletrônica e de densidade eletrônica (estes dois últimos sendo medidos por efeito Hall) antes e após tratamento.

Tabela 10

Absorção (%)		R_c (Ω)		Densidade eletrônica ($x10^{20}.cm^{-3}$)		Mobilidade ($cm^2/V.s$)	
antes	após	antes	após	antes	após	antes	após
8,5	3,2	106	35	1,3	2,6	18	28

[0124] O processo de acordo com a invenção permite consequentemente melhorar consideravelmente as propriedades de condução eletrônica graças à melhora da cristalização da camada: esta última permite, com efeito, não somente aumentar a mobilidade dos elétrons pela diminuição das juntas de grãos, mas também pela densidade de portadores pela diminuição de defeitos cristalinos. A resistividade após tratamento é assim dividida por um fator que vai de 2 a 3.

[0125] A rugosidade RMS da camada após tratamento é de 3 nm, calculada a partir de uma medida AFM realizada sobre uma amostra de um mícron quadrado.

[0126] No caso de um tratamento realizado sobre um empilhamento que compreende, além da camada de ZnO dopado, uma subcamada e uma sobrecamada de proteção, a melhoria é menor (cerca de 35%).

EXEMPLO 11:

[0127] Uma camada transparente condutora à base de óxido de zinco dopado com alumínio de 180 nm de espessura é depositada sobre um substrato de vidro por um processo magnetron.

[0128] O tratamento sofrido é semelhante a este do exemplo 7 (chama).

[0129] A tabela 11 abaixo indica os valores de resistência quadrada e de transmissão luminosa antes e após tratamento.

Tabela 11

Transmissão (%)		R_c (Ω)	
antes	após	antes	após
72,5	75,0	120	60

[0130] A rugosidade RMS da camada após tratamento de 3 nm, é calculada a partir de uma medida AFM realizada sobre uma amostra de um mícron quadrado.

[0131] O mesmo tipo de tratamento foi efetuado sobre uma camada de óxido de zinco dopado com alumínio de 750 nm de espessura. A resistência quadrada passou de 26 ohms (antes do tratamento) para 9,7 ohms (após tratamento), para uma rugosidade RMS compreendida entre 3 e 5 nm.

EXEMPLO 12:

[0132] Uma camada transparente condutora à base de óxido de zinco dopado

com alumínio (espessura 190 nm) é depositada sobre um substrato de vidro por um processo magnetron.

[0133] O tratamento sofrido é semelhante a este do exemplo 1 (tratamento a laser CO_2).

[0134] A tabela 12 abaixo indica os valores de resistência quadrada e de transmissão luminosa antes e após o tratamento.

Tabela 12

Transmissão (%)		R_c (Ω)	
antes	Após	antes	após
74,4	78,3	94,8	40,5

[0135] A rugosidade RMS da camada após tratamento de 3 nm, calculada a partir de uma medida AFM realizada sobre uma amostra de um mícron quadrado.

EXEMPLO 13 (comparativo)

[0136] Um substrato revestido por um empilhamento que compreende uma camada de prata já descrito nos exemplos 2, 3, 5 e 7, mas no qual a espessura da camada de prata é de 9 nm, é deslocado após o depósito sob uma série de lâmpadas que emitem uma radiação infravermelha e aquecedora sem discernir a camada assim como o substrato.

[0137] A potência da lâmpada era de cerca de 150 kW/m^2 e o comprimento de ondas da radiação emitida compreendido entre 1 e 3 micrômetros.

[0138] A tabela 13 abaixo mostra que o aquecimento através das lâmpadas melhora sensivelmente a cristalização das camadas de prata.

[0139] A temperatura do substrato no nível da face oposta à face que traz o empilhamento de camada, no entanto, ultrapassou 300°C durante o tratamento, gerando uma ruptura da maioria das folhas de vidro tratadas.

Tabela 13

TL (%)		R_c (Ω)		ε_η (%)	
antes	após	antes	após	antes	após
77,2	78,5	4,6	3,8	5,1	4,3

EXEMPLO 14: (comparativo)

[0140] Utiliza-se neste exemplo substratos revestidos idênticos a estes do exemplo 1, consequentemente revestidos de empilhamentos que compreendem uma camada de TiO_2.

[0141] O tratamento é realizado deslocando o substrato após o depósito sob uma série de lâmpadas que emitem uma radiação infravermelha e aquecedora sem discernir a camada como o substrato.

[0142] A potência da lâmpada era de cerca de 150 kW/m^2 e o comprimento de ondas da radiação emitida compreendido entre 1 e 3 micrômetros. Somente uma fraca parte da radiação é absorvida pelo substrato e pela camada.

[0143] A tabela 14 seguinte mostra que o aquecimento através das lâmpadas permite melhorar a atividade fotocatalítica das camadas TiO_2.

Tabela 14

Amostra	Kb, antes do tratamento	Kb, após tratamento
A	< 7	25
B	< 7	10

[0144] Para tempo de aquecimento de 2 a 3 minutos, a temperatura do substrato no nível da face oposta à face que traz o empilhamento de camada, no entanto, ultrapassou 300°C durante o tratamento, gerando uma ruptura da maioria das folhas de vidro tratadas.

[0146] O aquecimento importante do substrato provoca, além disso, a difusão do sódio na camada, diminuindo consideravelmente a atividade fotocatalítica quando nenhuma subcamada é empregada (caso do exemplo B).

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de tratamento de pelo menos uma camada de prata fina contínua depositada sobre uma primeira face de um substrato e disposta entre duas camadas finas dielétricas à base de óxido ou de nitreto, caracterizado pelo fato de que cada ponto da referida pelo menos uma camada fina é levado a uma temperatura de pelo menos de 300°C mantendo uma temperatura inferior ou igual a 150°C em qualquer ponto da face do referido substrato oposta à referida primeira face, de maneira a aumentar a taxa de cristalização da referida camada fina conservando-a contínua e sem etapa de fusão da referida camada fina.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o substrato é de vidro, notadamente sílico-sodo-cálcico.

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que se mantém uma temperatura inferior ou igual a 100°C, notadamente 50°C, em qualquer ponto da face do substrato oposta à face sobre a qual é depositada a camada fina.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que cada ponto da camada fina é levado a uma temperatura superior ou igual a 300°C por um período inferior ou igual a 1 segundo, ou até mesmo a 0,5 segundo.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o substrato apresenta pelo menos uma dimensão superior ou igual a 1 m, ou até mesmo a 2 m.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a camada fina antes de tratamento não contém nenhum solvente aquoso ou orgânico, e notadamente é obtida por pulverização catódica.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a camada fina é eletrocondutora, e o aquecimento da camada fina é realizado por indução.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6,

caracterizado pelo fato de que a camada fina absorve pelo menos uma parte da radiação infravermelha, e o aquecimento da camada fina é realizado através de uma radiação cujo comprimento de onda está compreendido na referida parte da radiação infravermelha absorvida pela referida camada.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a camada fina é aquecida usando um laser emitindo radiações infravermelhas.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o laser emite radiações tendo comprimento de onda de 0,5 a 5 micrômetros.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que um sistema formando um feixe de laser como uma linha que irradia simultaneamente toda a largura do substrato, e sob a qual este último vem passar, é usado.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o aquecimento da camada fina é realizado por técnicas de projeção térmica, notadamente por uma técnica de projeção por tocha de plasma.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o aquecimento da camada fina é realizado submetendo a referida camada fina à ação de pelo menos uma chama.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que, a camada fina sendo à base de prata, se leva a referida camada fina a uma temperatura compreendida entre 300 e 600°C, de preferência entre 350 e 550°C.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que compreende depositar a referida pelo menos uma camada de prata fina contínua sobre o referido substrato por pulverização catódica assistida por campo magnético (magnetron) antes do tratamento da referida pelo menos uma camada de prata fina contínua.