



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0914569-9 B1



(22) Data do Depósito: 12/05/2009

(45) Data de Concessão: 21/05/2019

(54) Título: ARTIGO REVESTIDO COM REVESTIMENTO DE BAIXA EMISSIVIDADE CONTENDO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO E/OU OXINITRETO DE ZIRCÔNIO E SILÍCIO E MÉTODOS PARA SUA FABRICAÇÃO

(51) Int.Cl.: C03C 17/36.

(30) Prioridade Unionista: 25/06/2008 US 12/213,879.

(73) Titular(es): CENTRE LUXEMBOURGEOIS DE RECHERCHES POUR LE VERRE ET LA CERAMIQUE S.A. (C.R.V.C.); GUARDIAN INDUSTRIES CORP..

(72) Inventor(es): BERND DISTELDORF; PHILIP J. LINGLE; JINGYU LAO; BRENT BOYCE.

(86) Pedido PCT: PCT US2009002912 de 12/05/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/157970 de 30/12/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/12/2010

(57) Resumo: ARTIGO REVESTIDO COM REVESTIMENTO DE BAIXA EMISSIVIDADE CONTENDO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO E/OU OXINITRETO DE ZIRCÔNIO E SILÍCIO E MÉTODOS PARA SUA FABRICAÇÃO A presente invenção refere-se a um artigo revestido contendo pelo menos uma camada refletora de infravermelho (IR) de um material como prata ou similar em um revestimento de baixa emissividade (low-E). Em certos modos de realização, pelo menos uma camada do revestimento é de ou contém óxido de zircônio (por exemplo, ZrO_2) ou oxinitreto de zircônio e silício (por exemplo, $ZrSiO_xNy$). Quando uma camada contendo óxido de zircônio ou oxinitreto de zircônio e silício é provida como a de topo ou camada externa do artigo revestido (por exemplo, sobre uma camada baseada em nitreto de silício), isto resulta em melhor estabilidade química e térmica em certos modos de realização tomados como exemplos. Artigos revestidos aqui considerados podem ser usados no contexto de unidades de janela de vidro isolante (IG), janelas de veículos, ou outras aplicações adequadas como aplicações de janelas monolíticas, janelas laminadas, e/ou similares.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"ARTIGO REVESTIDO COM REVESTIMENTO DE BAIXA EMISSIVIDADE CONTENDO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO E/OU OXINITRETO DE ZIRCÔNIO E SILÍCIO E MÉTODOS PARA SUA FABRICAÇÃO"**.

5 A presente invenção refere-se a um artigo revestido contendo pelo menos uma camada refletora de infravermelho (IR) de um material como prata ou similar em um revestimento de baixa emissividade. Em certos modos de realização, pelo menos uma camada do revestimento é de, ou contém, óxido de zircônio (por exemplo, ZrO_2), oxinitreto de zircônio, ou oxinitreto de zircônio e silício (por exemplo, $ZrSiO_xN_y$). Em certos modos de
10 realização tomados como exemplos, a provisão de uma camada contendo óxido de zircônio ou oxinitreto de zircônio e silício permite que seja usada uma camada que tem alto índice de refração e absorção de ultravioleta (UV). Quando uma camada contendo óxido de zircônio ou oxinitreto de zircônio e
15 silício é fornecida como a de topo ou camada externa do artigo revestido (por exemplo, sobre a camada baseada em nitreto de silício), isto resulta em melhor estabilidade química e térmica em certos modos de realização tomados como exemplos. Assim, em certos modos de realização tomados como exemplos, a absorção de UV por exemplo pode ser melhorada, se desejado.
20 Artigos revestidos aqui considerados podem ser usados no contexto de unidades de janela de vidro isolante (IG), janelas de veículos, ou outras aplicações adequadas como aplicações de janelas monolíticas, janelas laminadas, e/ou similares.

25 **ANTECEDENTES E SUMÁRIO DE MODOS DE REALIZAÇÃO EXEMPLARES DA INVENÇÃO**

 Artigos revestidos são conhecidos na arte para aplicação em janelas como unidades de janela de vidro isolante (IG), janelas de veículos, janelas monolíticas, e/ou similares. Em certos casos tomados como exemplos, projetistas de artigos revestidos procuram frequentemente uma combinação de transmissão de alta visibilidade, baixa emissividade (ou baixa emi-
30 tância), e/ou baixa resistência de chapa (R_s). Transmissão de alta visibilidade pode permitir que artigos revestidos sejam usados em aplicações em que

estas características são desejadas como janelas em arquitetura ou em veículos, onde as características de baixa emissividade (low-E), e baixa resistência de chapa permitem que tais artigos revestidos bloqueiem montantes significativos de radiação IR de modo a reduzir, por exemplo, aquecimento indesejável de interiores de veículos ou edifícios. Assim, tipicamente, para revestimentos usados em vidro arquitetônico para bloquear montantes significativos de radiação IR, alta transmissão no espectro visível é frequentemente desejada. Entretanto, baixa transmitância e/ou alta refletância nas faixas IR e/ou próximas a IR do espectro é também desejada para reduzir, por exemplo, aquecimento indesejável de interiores de veículos ou edifícios.

Infelizmente, revestimentos de baixa emissividade muitas vezes não bloqueiam montantes significativos de radiação ultravioleta (UV). Em outras palavras, revestimentos de baixa emissividade tipicamente proporcionam proteção contra UV apenas moderada ou desprezível, pois os materiais usados nas pilhas de camadas são transparentes para pequenos comprimentos de onda (por exemplo, abaixo de 400 nm). Em particular, materiais usados em tais pilhas de camadas como óxido de estanho e óxido de titânio não podem prover adequada proteção contra UV dada as pequenas espessuras de tais materiais exigidas para revestimentos de baixa emissividade. Assim, mesmo quando tais revestimentos são fornecidos em janelas como janelas de IG ou janelas de veículos, montantes significativos de radiação UV passam pelas janelas para o edifício ou veículo. Radiação UV tende a danificar mobília e outros elementos dentro de edifícios ou veículos.

Materiais como óxido de vanádio e óxido de cério absorvem montantes significativos de radiação UV. Entretanto, embora tais materiais sejam caracterizados por um início intensamente crescente de absorção para radiação UV, este início de absorção de radiação ocorre na parte visível do espectro em porção significativa, ocasionando assim uma significativa distorção de cores na visão através do revestimento (por exemplo, um desvio para amarelo). Assim as características de visão tendem a ser degradadas quando camadas de tais materiais são usadas.

Existe também necessidade na arte de estabilidade química (du-

tabilidade química) e estabilidade térmica (estabilidade em tratamento térmico como têmpera térmica) melhoradas.

Em vista do exposto acima será entendido que existe uma necessidade na arte de um artigo revestido contendo um revestimento de baixa emissividade que seja capaz de bloquear de modo eficiente alguma radiação UV. Certos modos de realização exemplares desta invenção referem-se a um artigo revestido que permite a obtenção de propriedades de significativa absorção de UV.

Em certos modos de realização tomados como exemplos desta invenção, foi surpreendentemente descoberto que a provisão de uma camada consistindo essencialmente em, ou contendo, óxido de zircônio (por exemplo, ZrO_2), oxinitreto de zircônio, ou oxinitreto de zircônio e silício (por exemplo, $ZrSiO_xN_y$) melhora inesperadamente o bloqueio (por reflexão e/ou absorção) de radiação UV de um modo que não degrada significativamente outras propriedades ópticas de um artigo revestido como transmissão visível e/ou cor. Surpreendentemente, quando uma camada contendo óxido de zircônio ou oxinitreto de zircônio e silício é provida como a camada de topo ou a última ou camada externa do artigo revestido (por exemplo, sobre uma camada baseada em nitreto de silício), isto resulta em melhor estabilidade química e térmica em certos modos de realização tomados como exemplos.

Em certos modos de realização tomados como exemplos desta invenção, uma camada de óxido de zircônio ou oxinitreto de zircônio e silício pode ser ajustada de modo a alcançar o montante desejado de bloqueio e/ou absorção de UV, bem como durabilidade melhorada. Foi verificado que óxido de zircônio ou oxinitreto de zircônio e silício têm constantes ópticas (n e k) que permitem ajuste do começo de absorção pela variação do teor de oxigênio da camada, por exemplo. Além disso, foi verificado que óxido de zircônio, oxinitreto de zircônio, ou oxinitreto de zircônio e silício tem um índice de refração (n) em uma faixa que é muito adaptável a revestimentos de baixa emissividade, de modo que tais camadas podem ser usadas em revestimento de baixa emissividade sem mudança significativa da aparência visível do artigo revestido ou de certos dados de desempenho. Assim, em certos

modos de realização tomados como exemplos desta invenção, a borda (edge) de absorção da curva definida por uma camada de óxido de zircônio ou oxinitreto de zircônio e silício pode ser ajustada mudando o teor de oxigênio da mesma, o que pode ser feito, por exemplo, ajustando o montante de oxigênio introduzido na(s) câmaras de pulverização catódica (sputtering) durante a deposição por pulverização catódica reativa da camada. Em particular, por exemplo, quando o teor de oxigênio da camada aumenta, a borda de absorção da curva definida pela camada de óxido de zircônio ou oxinitreto de zircônio e silício desloca-se para comprimentos de onda mais baixos fora de certos comprimentos de onda visíveis. Assim, em certos modos de realização tomados como exemplos, pode ser feito um balanceamento ou sintonização para obtenção do balanço desejado entre transmissão visível e absorção de UV.

Em certos modos de realização tomados como exemplos desta invenção, é provido um artigo revestido contendo um revestimento suportado por um substrato de vidro, contendo o revestimento, sequencialmente do substrato de vidro para fora: uma primeira camada dielétrica; uma primeira camada de contato; uma camada refletora de infravermelho (IR) contendo prata localizada no substrato sobre pelo menos e em contato com a primeira camada de contato; uma segunda camada de contato contendo Ni e/ou Cr localizada sobre e em contato com a camada refletora de IR; uma segunda camada dielétrica contendo nitreto de silício localizada sobre a segunda camada de contato; e uma camada dielétrica externa contendo um ou mais entre óxido de zircônio, oxinitreto de zircônio, e/ou oxinitreto de zircônio e silício localizada sobre e em contato com a segunda camada dielétrica contendo nitreto de silício.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 é uma vista em corte transversal de um artigo revestido de acordo com um modo de realização tomado como exemplo desta invenção.

A figura 2 é uma vista em corte transversal de um artigo revestido de acordo com outro modo de realização tomado como exemplo desta

invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DE MODOS DE REALIZAÇÃO E- XEMPLARES DA INVENÇÃO

5 Nas referências agora feitas a desenhos, números de referência
iguais indicam partes iguais em várias vistas.

Artigos revestidos aqui considerados podem ser usados em apli-
cações de artigos revestidos como janelas monolíticas, unidades de janela
de vidro isolante (GI), janelas de veículos, e/ou qualquer outra aplicação a-
dequada que inclua substratos simples ou múltiplos como substratos de vi-
10 dro.

Certos modos de realização desta invenção referem-se a um ar-
tigo revestido que inclui pelo menos um substrato de vidro suportando um
revestimento. O revestimento tem tipicamente pelo menos uma camada re-
fletora de infravermelho (IR) que reflete e/ou bloqueia pelo menos alguma
15 radiação IR. A(s) camada(s) refletora(s) de IR pode(m) ser de um material
como prata, ouro, NiCr ou similar em diferentes modos de realização desta
invenção. Muitas vezes, uma camada refletora de IR é colocada entre pelo
menos a primeira e a segunda camadas dielétricas do revestimento. Em cer-
tos modos de realização tomados como exemplos desta invenção, foi sur-
20 preendentemente descoberto que a provisão de uma camada 16 consistindo
essencialmente em, ou contendo, óxido de zircônio ou oxinitreto de zircônio
e silício (por exemplo, $ZrSiO_xN_y$) como uma camada dielétrica de tal revesti-
mento inesperadamente melhora o bloqueio (por reflexão e/ou absorção) de
radiação UV de uma maneira que não degrada significativamente outras
25 propriedades ópticas de um artigo revestido como transmissão visível e/ou
cor. Uma ou mais de tais camadas de óxido de zircônio ou de oxinitreto de
zircônio e silício podem ser providas em um dado revestimento em diferen-
tes modos de realização desta invenção. Além disso, tal camada de óxido de
zircônio ou de oxinitreto de zircônio e silício pode ser provida em qualquer
30 tipo de revestimento de controle solar ou low-E (baixa emissividade, ou baixa
emitância) em diferentes modos de realização desta invenção (por exemplo,
como uma camada externa), e os revestimentos específicos de baixa emis-

sividade aqui descritos servem apenas como exemplos, a não ser quando mencionados nas reivindicações. Quando uma camada contendo óxido de zircônio ou oxinitreto de zircônio e silício é provida como a camada extrema ou camada externa do artigo revestido (por exemplo, sobre uma camada baseada em nitreto de silício), isto resulta em melhor estabilidade química e térmica em certos modos de realização tomados como exemplos. Foi surpreendentemente verificado que o uso de uma camada de óxido de zircônio ou oxinitreto de zircônio e silício neste caso (por exemplo, como uma camada externa) melhora a estabilidade química e a estabilidade térmica, sendo também estável durante o processamento por pulverização catódica.

Em certos modos de realização tomados como exemplos desta invenção, o teor de oxigênio da(s) camada(s) 16 de oxinitreto de zircônio ou oxinitreto de zircônio e silício (por exemplo, vide figura 1) é ajustado de modo que a camada contendo oxinitreto de zircônio e silício tem um índice de refração (n) (em um comprimento de onda de 550 nm) de cerca de 1,6 a 2,8, mais preferivelmente de cerca de 1,7 a 2,5, e ainda mais preferivelmente de cerca de 1,8 a 2,4. Além disso, o teor de oxigênio da(s) camada(s) 16 de oxinitreto de zircônio e silício é ajustado de modo a que a camada contendo oxinitreto de zircônio e silício tenha um coeficiente de extinção (k) (em um comprimento de onda de 550 nm) não superior a cerca de 2,3, mais preferivelmente não superior a cerca de 2,0, ainda mais preferivelmente não superior a cerca de 1,8. O ajuste do teor de oxigênio do oxinitreto de zircônio e silício 16 desta maneira mostrou-se capaz de permitir que seja obtida boa absorção de UV sem afetar significativamente de modo adverso as características visíveis do artigo revestido. Além disso, ajuste do teor de oxigênio dessa maneira faz com que o oxinitreto de zircônio e silício tenha um índice de refração próximo ao de certas camadas muitas vezes usadas em revestimentos de baixa emissividade como óxidos de Ti, Sn, Zn e/ou similares. Como um exemplo, a borda de absorção de uma camada 16 de oxinitreto de zircônio e silício pode ser movida ao longo de uma grande faixa de comprimentos de onda e ser posicionada acima, abaixo ou substancialmente sobre uma borda de referência de ZnO apenas pela mudança do nível de oxidação

da camada permitindo assim igualdade substancial com ZnO do ponto de vista óptico em certos casos tomados como exemplos. Assim, tal oxinitreto de zircônio e silício pode substituir parte de todas essas camadas em revestimentos de baixa emissividade em certas situações, sem afetar significativamente de modo adverso características visíveis do artigo revestido. A proteção contra UV obtenível é grandemente dependente da posição da borda de absorção e da espessura de camada requerida pelas propriedades ópticas do revestimento total.

Além disso, na formação da(s) camada(s) 16 de oxinitreto de zircônio e silício de acordo com certos modos de realização exemplares desta invenção (por exemplo, via pulverização catódica reativa), a relação nitrogênio/oxigênio (por exemplo, N_2/O_2) no gás usado na câmara de pulverização catódica não é superior a cerca de 25, mais preferivelmente não superior a cerca de 18, mais preferivelmente não superior a cerca de 10. Em certos modos de realização tomados como exemplos desta invenção, a relação nitrogênio/oxigênio (por exemplo, N_2/O_2) no gás usado na câmara de pulverização catódica na formação de uma camada 16 de ou contendo oxinitreto de zircônio e silício é de cerca de 1 a 25, mais preferivelmente de cerca de 2 a 18, e algumas vezes de cerca de 2 a 10. Adicionalmente, de acordo com certos modos de realização exemplares desta invenção, uma camada 16 de oxinitreto de zircônio e silício é caracterizada por uma relação entre nitrogênio e oxigênio (percentual atômico) de cerca de 1 a 25, mais preferivelmente de cerca de 2 a 18, e algumas vezes de cerca de 2 a 10. Naturalmente, outros gases como Ar podem também ser usados na câmara de pulverização catódica juntamente com oxigênio e nitrogênio quando depositando por pulverização catódica uma camada de oxinitreto de zircônio e silício. Em certos modos de realização tomados como exemplos, o montante de gás Ar usado na pulverização catódica é maior que o montante de oxigênio, mas menor que o montante de nitrogênio usado para formar uma camada de oxinitreto de zircônio ou oxinitreto de zircônio e silício 16. Por exemplo, em certos modos de realização tomados como exemplos, a composição relativa do gás usado na deposição por pulverização catódica de uma camada de oxinitreto

de zircônio e silício é 40 ml de Ar, 55 ml de N₂ e 10 ml de O₂.

Além disso, em certos modos de realização tomados como exemplos desta invenção, o pico da curva de índice de refração (por exemplo, vide figura 4) para uma camada de óxido de zircônio ou oxinitreto de zircônio e silício está em um comprimento de onda menor que cerca de 400 nm, mais preferivelmente menor que cerca de 375 nm, algumas vezes menor que cerca de 350 nm, e mesmo algumas vezes menor que cerca de 300 nm. Além das vantajosas propriedades ópticas citadas, camadas de óxido de zircônio ou de oxinitreto de zircônio e silício de acordo com diferentes modos de realização desta invenção têm boa durabilidade mecânica e química. Assim, tais camadas podem ser adequadas para uso em revestimentos de base ou de topo em controle solar e/ou revestimentos de baixa emissividade por exemplo.

Em certos modos de realização tomados como exemplos desta invenção, a relação Zr/Si (percentual atômico) em uma camada de oxinitreto de zircônio ou oxinitreto de zircônio e silício tomada como exemplo pode ser de cerca de 0,25 a 5,0, mais preferivelmente de cerca de 0,5 a 4,0 ainda mais preferivelmente de cerca de 0,75 a 3,0, ainda mais preferivelmente de cerca de 1,0 a 2,0, no máximo de preferência de cerca de 1,25 a 1,75. Assim, em certos modos de realização tomados como exemplos desta invenção existe mais Zr que Si em uma camada de ou contendo oxinitreto de zircônio e silício em termos de percentual atômico. Além disso, em certos modos de realização tomados como exemplos, um exemplo de camada de oxinitreto de zircônio e silício pode ter espessura de cerca de 2 a 40 nm, mais preferivelmente de cerca de 4 a 30 nm, e ainda mais preferivelmente de cerca de 5 a 25 nm. Em certos modos de realização tomados como exemplos, a camada de ou contendo oxinitreto de zircônio e silício pode ser de ou incluir cerca de 20-45% (mais preferivelmente 25-40%, no máximo de preferência cerca de 30-36%, ou 33%) de Si, cerca de 40-65% (mais preferivelmente 45-63%, no máximo de preferência cerca de 50-59%, ou 54%) de Zr, com o restante consistindo em dopante opcional como Al e/ou Y₂O₃. Um exemplo é cerca de 60% de Zr e cerca de 40% de Si, em um exemplo de ca-

mada 16 da figura 1. Em certos modos de realização tomados como exemplos, a camada 16 (da figura 1 ou da figura 2) contém cerca de 2-8% (mais preferivelmente cerca de 3-7%, ou cerca de 5%) de Al, e cerca de 2-12% (mais preferivelmente cerca de 4-10%, ou cerca de 6-8%) de Y_2O_3 . É notado que no modo de realização da figura 1, a camada 16 pode ser de nitreto de zircônio, óxido de zircônio, ou oxinitreto de zircônio.

Como explicado acima, camadas de óxido de zircônio ou de oxinitreto de zircônio e silício de acordo com diferentes modos de realização exemplares desta invenção podem ser usadas em vários locais em revestimentos de controle solar. Os revestimentos descritos abaixo são fornecidos como exemplos.

As figuras 1-2 são vistas em seção transversal de um artigo revestido de acordo com um modo de realização tomado como exemplo desta invenção. O artigo revestido consta de um substrato de vidro 1 (por exemplo, substrato de vidro claro, verde, bronzeado, ou verde azulado com cerca de 1,0 a 10,0 mm de espessura, mais preferivelmente de cerca de 1,0 mm a 6,0 mm de espessura), e um revestimento multicamada (ou sistema de camadas) fornecido sobre o substrato, direta ou indiretamente. Como mostrado na Fig. 1, o revestimento 25 contém camada dielétrica 20, camada de contato 8 de ou contendo NiCr ou um óxido de níquel cromo (por exemplo, NiCr ou $NiCrO_x$), camada refletora de IR 9 contendo ou feita de prata, ouro, ou similar, camada de contato superior 10 de ou contendo NiCr ou um óxido de níquel cromo (por exemplo, NiCr ou $NiCrO_x$), camada dielétrica 15 (por exemplo, de ou contendo nitreto de silício), e camada dielétrica 16 de ou contendo material como óxido de zircônio, oxinitreto de zircônio, ou oxinitreto de zircônio e silício que pode em certos casos tomados como exemplos ser um revestimento de topo protetor. Certas características da camada 16 estão discutidas acima quando a camada 16 é de ou contém oxinitreto de zircônio e silício. A camada 16 de óxido de zircônio, oxinitreto de zircônio, ou oxinitreto de zircônio e silício pode ser dopada (por exemplo, com Al ou similar) em certos modos de realização tomados como exemplo desta invenção. Outras camadas e/ou materiais podem também ser fornecidos em certos modos de

realização tomados como exemplo desta invenção, e é também possível que certas camadas possam ser removidas ou divididas (split) em certos casos tomados como exemplos.

5 A camada refletora de infravermelho (IR) 9 é preferivelmente substancialmente ou inteiramente metálica e/ou condutiva, e pode conter ou consistir essencialmente em prata (Ag), ouro, ou qualquer outro material adequado refletor de IR. A camada refletora de IR 9 contribui para que o revestimento tenha baixa emissividade e/ou boas características de controle solar como baixa emitância, baixa resistência de chapa, etc. A camada re-
10 fletora de IR 9 pode, entretanto, ser ligeiramente oxidada em certos modos de realização desta invenção.

As camadas de contato superior e inferior 8 e 10 podem ser de ou incluir um óxido de Ni e/ou Cr. Em certos modos de realização tomados como exemplos, camadas de contato superior e inferior 8, 10 podem ser de
15 ou incluir níquel (Ni), cromo (Cr), uma liga de níquel como níquel cromo (Ni-Cr), liga Haynes, um óxido de qualquer destes, ou outros materiais adequados. Por exemplo, uma destas camadas pode ser de ou incluir óxido de zinco em vez de NiCr. O uso de, por exemplo, NiCr nestas camadas melhora a durabilidade em certos casos tomados como exemplos, e as espessuras
20 providas permitem que valores baixos de ΔE^* sejam obtidos. Camadas de contato 8 e 10 (por exemplo, de ou contendo Ni e/ou Cr) podem ser ou não contínuas em diferentes modos de realização desta invenção através de toda a camada refletora IR. Em certos modos de realização tomados como exemplo, uma ou as duas camadas 8, 10 de NiCr contem cerca de 70-81%
25 de Ni, cerca de 15-19% de Cr, cerca de 3-6% de Al, e possivelmente cerca de 0-4% (ou 1-4%) de Fe. Um exemplo é 76,5% de Ni, 17% de Cr, 4,3% de Al, e opcionalmente cerca de 2,2% Fe, para uma ou as duas camadas 8, 10.

As camadas dielétricas 15 e 20 podem ser de ou incluir nitreto de silício (por exemplo, Si_3N_4) ou qualquer outro material adequado em cer-
30 tos modos de realização tomados como exemplo desta invenção como oxinitreto de silício. Estas camadas são providas para fins de durabilidade, para proteger as camadas inferiores, e também para finalidades antirrefletoras.

Em certos modos de realização tomados como exemplo, camadas 15 e 20 têm um índice de refração (n) de cerca de 1,9 a 2,2, mais preferivelmente de cerca de 1,95 a 2,05.

5 Foi verificado que a provisão de uma camada externa 16 de ou
contendo óxido de zircônio (por exemplo, vide figura 2) pode reduzir e/ou
eliminar problemas de estabilidade térmica. Em particular, em certos modos
de realização tomados como exemplo desta invenção, o uso de uma cama-
da externa 16 com óxido de zircônio em combinação com a camada basea-
da em nitreto de silício 15 e a camada de contato 10 pode resultar em um
10 artigo revestido que pode ser significativamente tratado termicamente (por
exemplo, termicamente temperado) sem sofrer dano por manchas significati-
vo ou outro dano proveniente do tratamento térmico (por exemplo, o artigo
revestido pode apresentar valores a^* e/ou b^* de transmissão visível aceitá-
veis, após tratamento térmico como têmpera térmica). Em certos modos de
15 realização tomados como exemplos, o índice "n" da camada 16 de óxido de
zircônio é cerca de 2,1 a 2,25, mais preferivelmente cerca de 2,16 (em 550
nm).

Foi verificado que pelo uso de óxido de zircônio ou oxinitreto de
zircônio e silício como uma camada de topo ou externa 16 com nitreto de
20 silício 15 abaixo da mesma como mostrado nas figuras 1-2, o artigo revesti-
do passa a ter transmissão de luz mais alta e uma significativa queda em
resistência da chapa – sendo ambos os melhoramentos/resultados inespe-
rados. Vantagens inesperadas em relação à UV são também obtidas como
discutido acima, com o uso de óxido de zircônio ou oxinitreto de zircônio e
25 silício. Este produto pode ser tratado termicamente (temperado termicamen-
te com o revestimento aplicado) em certos modos de realização tomados
como exemplos desta invenção.

Outra(s) camada(s) abaixo ou acima do revestimento 25 ilustra-
do pode(m) também ser fornecida(s). Assim, se o sistema de camadas ou
30 revestimento está "sobre" ou "suportado por" substrato 1 (diretamente ou
indiretamente), outra(s) camada(s) pode(m) ser fornecida(s) entre elas. As-
sim, por exemplo, o revestimento da figura 1 pode ser considerado "sobre" e

"suportado por" substrato 1 mesmo se outra(s) camada(s) são providas entre camada 3 e substrato 1. Além disso, certas camadas do revestimento ilustrado podem ser removidas em certos modos de realização, enquanto outras podem ser adicionadas entre as várias camadas ou as várias camadas podem ser divididas, com outra(s) camada(s) adicionada(s) entre seções divididas em outros modos de realização desta invenção sem haver desvio do espírito geral de certos modos de realização desta invenção.

O(s) valor(es) de ΔE^* é (são) importante(s) para determinar se existe ou não estabilidade térmica, comparabilidade, ou comparabilidade substancial de cor em HT, no contexto de certos modos de realização desta invenção (isto é, o termo ΔE^* é importante para determinar estabilidade de cor no HT). Cor é aqui especificada por referência aos valores convencionais a^* , b^* . Por exemplo, o termo Δa^* indica quanto o valor de cor a^* muda devido a HT. O termo ΔE^* (e ΔE) é bem entendido na arte. A definição do termo ΔE^* pode ser encontrada, por exemplo, em WO 02/090281 e/ou Patente US No. 6 475 626, cujas divulgações são aqui incorporadas por referência. Em particular, ΔE^* corresponde à escala CIELAB L^* , a^* , b^* , e é representado por:

$$\Delta E^* = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2} \quad (1)$$

em que:

$$\Delta L^* = L^*_1 - L^*_0 \quad (2)$$

$$\Delta a^* = a^*_1 - a^*_0 \quad (3)$$

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_0 \quad (4)$$

Acima, o subscrito "0" representa o revestimento (ou artigo revestido) antes do tratamento térmico e o subscrito "1" representa o revestimento (ou artigo revestido) após o tratamento térmico; e os valores empregados (por exemplo, a^* , b^* , L^*) são os calculados pela técnica de coordenadas L^* , a^* , b^* citada (CIE LAB 1976). De modo similar, ΔE pode ser calculado usando a equação (1) substituindo a^* , b^* , L^* por valores a_h , b_h , L_h de Hunter Lab. Também dentro do escopo desta invenção e a quantificação de ΔE^* são os números equivalentes se convertidos nos calculados por qualquer outra técnica empregando o mesmo conceito de ΔE^* como definido acima.

Foi verificado que redução de espessura das camadas NiCr 8 e 10 resulta em bons (mais baixos) valores ΔE^* na comparação com situação em que as camadas 8, 10 não tiveram redução de espessura. Em certos modos de realização tomados como exemplos, a camada baseada em NiCr superior 10 é mais fina que a camada baseada em NiCr inferior 8. Em certos modos de realização tomados como exemplos desta invenção, camadas baseadas em NiCr 8, 10 têm espessura reduzida e o artigo revestido resultante devido a tratamento térmico tem um valor ΔE^* (lado do vidro refletor) não superior a 3,0, mais preferivelmente não superior a 2,5, ainda mais preferivelmente não superior a 2,0 e possivelmente não superior a 1,5.

Embora várias espessuras possam ser usadas em diferentes modos de realização desta invenção, exemplos de espessuras e materiais para as respectivas camadas sobre o substrato de vidro 1 em modos de realização das figuras 1 -2 são mostrados a seguir, ordenados do substrato de vidro para fora:

Tabela 1 (Exemplo Materiais/Espessura)

Camada	Faixa nm	Preferida nm	Exemplo nm
Si ₃ N ₄ (camada 20)	15-70	20-60	38
NiCr (camada 8)	$\leq 1,2$	≤ 1	0,7-0,8
Ag (camada 9)	3-17	4-11	6,7
NiCr (camada 10)	$\leq 1,1$	$\leq 0,9$	0,6-0,8
Si ₃ N ₄ (camada 15)	115-70	20-60	36,5
ZrO ₂ ou ZrSiO _x N _y (camada 16)	44-40	10-20	15

Em certos modos de realização tomados como exemplos desta invenção, artigos revestidos podem ter as características de baixa emissividade, solar e/ou óptica mostradas na tabela 2 quando medidas monolítica-

mente.

Tabela 2: Características Low-E/Solar (Monolítica)

Característica	Geral	Preferida	Máxima Preferência
Rs (ohm/quadrado):	$\leq 20,0$	$\leq 15,0$	$\leq 10,0$
T _{vis} (%)	≥ 50	≥ 60	≥ 70 ou 75

Além disso, artigos revestidos contendo revestimentos de acordo com certos modos de realização exemplares desta invenção têm as seguintes características ópticas (por exemplo, quando o(s) revestimento(s) é (são) fornecido(s) sobre um substrato de vidro claro de soda cal sílica 1 com 1 a 10 mm de espessura, preferivelmente cerca de 4 mm de espessura). Na tabela 3, todos os parâmetros são medidos monoliticamente (antes e/ou após tratamento térmico).

Tabela 3 : Exemplos de características ópticas (Monolíticas)

Característica	Geral	Preferido
T _{vis} (ou TY) (III. C, 2°)	$\geq 60\%$	$\geq 70\%$ ou 75%
a _t [*] (III. C, 2°):	-6 to +6	-3 a 0
b _t [*] (III. C, 2°):	-10 a +10,0	-4 a 0
L _t [*] :	≥ 89	≥ 90
R _f Y (III. C, 2°):	$\leq 10\%$	$\leq 6\%$
a _f [*] (III. C, 2°):	-5 a +5	-3 a +2
b _f [*] (III. C, 2°):	-14,0 a +10,0	-10,0 a +5
L _f [*]	22-30	24-27
R _g Y (III. C, 2°):	$\leq 11\%$	$\leq 7\%$
a _g [*] (III. C, 2°):	-7 a +7	-2 a +2
b _g [*] (III. C, 2°):	-10,0 a +10,0	-2,0 a +7
L _g [*] :	23-38	25-37

Embora a invenção tenha sido descrita em conexão com o que é presentemente considerado ser o modo de realização mais prático e preferido, deve ser entendido que a invenção não é limitada ao modo de realização divulgado, mas pelo contrário, abrange várias modificações e arranjos equivalentes incluídos no espírito e no escopo das reivindicações anexas.

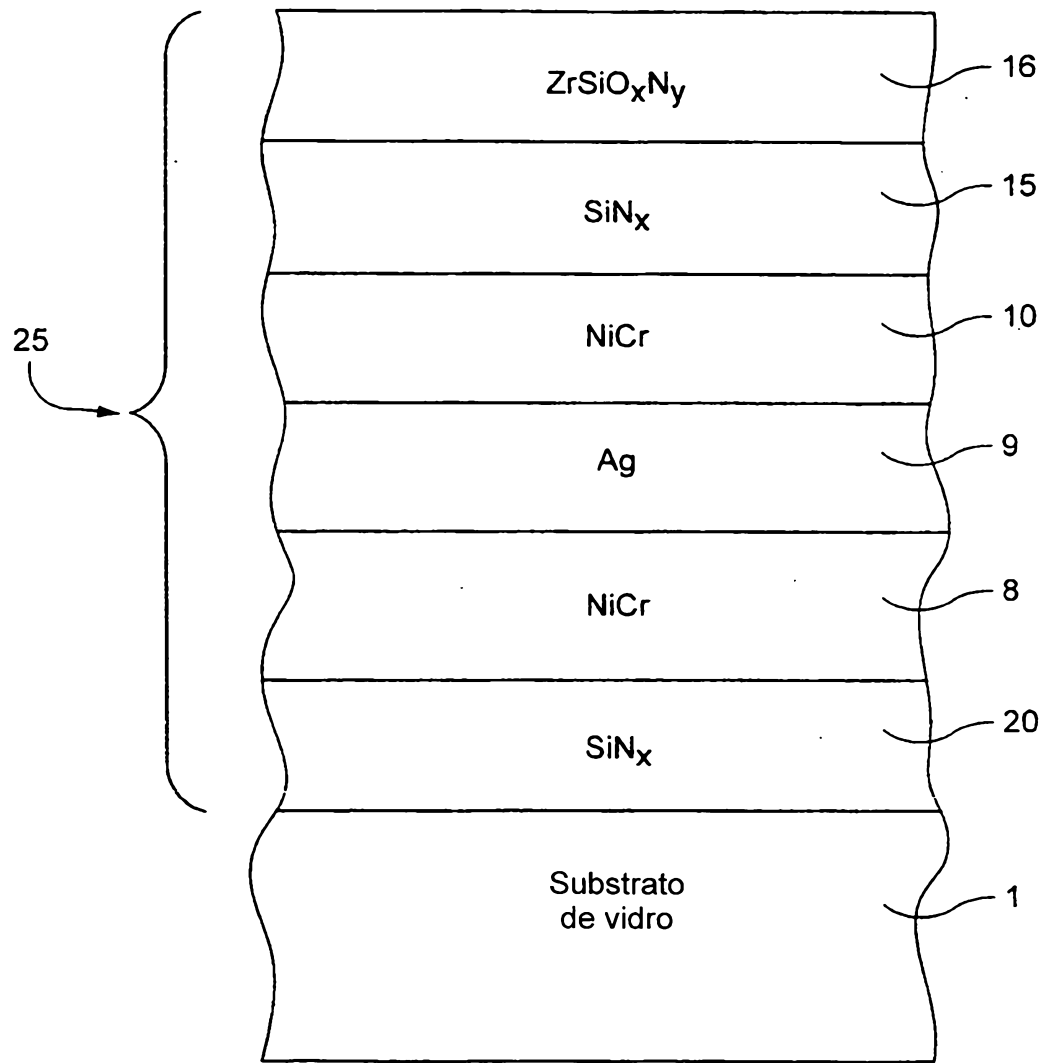
REIVINDICAÇÕES

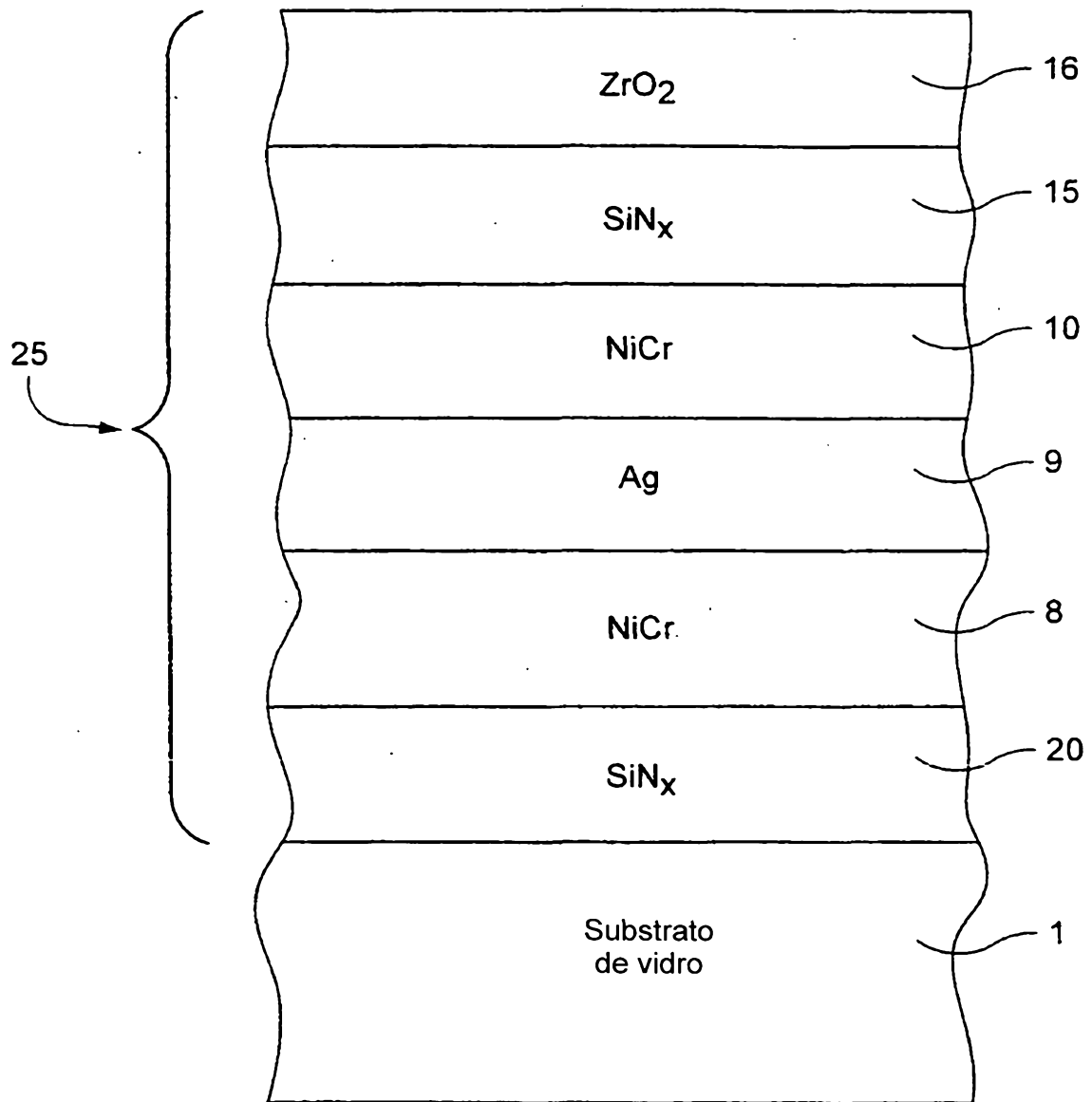
1. Artigo revestido incluindo um revestimento (25) suportado por um substrato de vidro (1), o revestimento (25) compreendendo, nesta ordem a partir do substrato de vidro para fora:

- 5 uma primeira camada dielétrica (20);
 uma primeira camada de contato (8);
 uma camada refletora de infravermelho (IR) (9) compreendendo prata localizada sobre o substrato sobre pelo menos e em contato com a primeira camada de contato (8);
- 10 uma segunda camada de contato (10) compreendendo Ni e/ou Cr localizada sobre e em contato com a camada refletora de IR (9);
 uma segunda camada dielétrica (15) compreendendo nitreto de silício localizada sobre a segunda camada de contato (10); e
 uma camada dielétrica externa (16) compreendendo oxinitreto
- 15 de zircônio e silício localizada sobre e em contato com a segunda camada dielétrica compreendendo nitreto de silício,
 caracterizado pelo fato de que a razão atômica Zr/Si na camada de oxinitreto de zircônio e silício é de 1,0 a 5,0,
 em que:
- 20 a primeira camada dielétrica (20) compreende nitreto de silício;
 a primeira camada de contato compreende Ni e/ou Cr (8);
 a segunda camada dielétrica (15) entra em contato com a segunda camada de contato (10).

2. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira camada dielétrica (20) compreende nitreto de silício e está em contato direto com o substrato de vidro (1).

3. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o artigo revestido tem uma resistência de chapa (R_s) não superior a cerca de 15 ohms/quadrado e uma transmissão visível de pelo menos cerca de 70%.

*Fig. 1*

*Fig. 2*