



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

(21) **PI 0614971-5 A2**

(22) Data de Depósito: 10/08/2006
(43) Data da Publicação: 02/01/2013
(RPI 2191)



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

(54) Título: SISTEMA DE CAMADAS DE BAIXA EMISSIVIDADE E ALTA RESISTÊNCIA TÉRMICA PARA SUBSTRATOS TRANSPARENTES, EM ESPECIAL PARA VIDRAÇAS

(30) Prioridade Unionista: 23/08/2005 DE 102005039707.7

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

(72) Inventor(es): HEINZ SCHICHT, LARS IHLO, RALF COMTESSE, UWE SCHIMIDT

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT FR2006050797 de 10/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/042688de 19/04/2007

(57) Resumo: SISTEMA DE CAMADAS DE BAIXA EMISSIVIDADE E ALTA RESISTÊNCIA TÉRMICA PARA SUBSTRATOS TRANSPARENTES, EM ESPECIAL PARA VIDRAÇAS. Em um sistema de camadas de baixa emissividade ("Low-E") que compreende uma camada de prata como camada funcional, de alta resistência térmica, para substratos transparentes, em especial para vidraças, que apresenta entre a superfície do substrato e a camada de prata uma camada de alta refração, em especial feita de TiO_2 , Nb_2O_5 ou $TiNbO_x$, e imediatamente embaixo da camada de prata uma camada essencialmente constituída de ZnO, uma camada de óxido misto de uma espessura de pelo menos 0,5 nm, feita de $NiCrO_x$ ou $InSnO_x$ (ITO) que serve como camada anti-difusão é disposta entre a camada de alta refração e a camada ZnO.

“SISTEMA DE CAMADAS DE BAIXA EMISSIVIDADE E ALTA RESISTÊNCIA TÉRMICA PARA SUBSTRATOS TRANSPARENTES, EM ESPECIAL PARA VIDRAÇAS”

5 A invenção se refere a um sistema de camadas de baixa emissividade e alta resistência térmica para substratos transparentes, em especial para vidraças, que apresenta as características do preâmbulo de acordo com a reivindicação 1.

10 Ele compreende um revestimento anti-reflexo inferior que apresenta uma camada bastante refringente com notadamente uma camada feita de TiO_2 , Nb_2O_5 ou $TiNbO_x$ assim como uma camada de ancoragem essencialmente constituída de ZnO , à qual se une uma camada funcional à base de prata, com uma camada de barreira acima da camada de prata, um revestimento superior anti-reflexo constituído por uma camada ou por várias camadas parciais e um revestimento de recobrimento constituído por uma
15 camada ou por várias camadas parciais, uma outra camada de óxido metálico que serve como camada antidifusão sendo disposta no revestimento anti-reflexo inferior de base entre a camada de alta refringência e a camada de ZnO .

20 Sistemas de camadas que convêm para as operações de recurvamento e/ou de têmpera térmica de vidraças e nos quais a camada de ancoragem à base de ZnO é imediatamente adjacente a uma camada de TiO_2 são divulgados por exemplo pelo documento DE 197 26 966 e pelo documento DE 198 50 023. Entretanto foi verificado que depois da têmpera, a proporção de luz difundida por esses sistemas de camada é relativamente
25 elevada. Como causa provável, supõe-se que no documento EP 1 158 131 por ocasião da operação de têmpera, processos de difusão pelos quais a camada de TiO_2 é destruída ocorrem na superfície fronteira entre TiO_2 e ZnO . É possível também apresentar a hipótese que em alta temperatura, Zn_2TiO_4 se forme por processos de difusão na superfície fronteira e que no estado

cristalino, ele pode ser a causa da alta proporção de luz difundida.

Para inibir esse processos de difusão, o documento EP 1 538 131 propõe dispor uma camada antidifusão feita de SnO_2 entre a camada de alta refração e a camada de ZnO . A camada de alta refração será assim protegida por ocasião da operação de têmpera, de modo que o alto índice de refração dessa camada poderá ser utilizado completamente mesmo depois da operação de têmpera.

Ainda que seja observada uma nítida diminuição da proporção de luz difundida quando se dispõe uma camada antidifusão feita de SnO_2 , essa última é entretanto sempre bastante elevada. A emissividade também não atinge os baixos valores desejados.

A invenção é baseada em um sistema de camadas de alta resistência térmica que tem a estrutura fundamental mencionada mais acima. O problema na base da invenção é melhorar ainda mais as propriedades de um tal sistema de camadas e em especial diminuir ainda mais a proporção de luz difundida depois da operação de têmpera, aumentar ainda mais a transmissão no domínio visível, diminuir ainda mais a resistência superficial e portanto os valores de emissão e atingir valores que sejam os mais elevados possíveis da reflexão na faixa de radiação térmica.

De acordo com a invenção, esse problema é resolvido com as características indicadas na reivindicação 1.

O sistema de camadas de baixa emissividade e alta resistência térmica para substratos transparentes, em especial para vidraças, de acordo com a invenção apresenta um revestimento anti-reflexo inferior que apresenta uma camada de alta refração, uma camada de ancoragem constituída essencialmente de ZnO à qual se une uma camada funcional à base de prata, uma camada barreira acima da camada funcional, um revestimento anti-reflexo superior constituído por uma camada ou por várias camadas parciais e um revestimento de recobrimento constituído por uma camada ou por várias

camadas parciais, uma outra camada de óxido metálico que serve como camada antidifusão sendo disposta no revestimento anti-reflexo inferior entre a camada de alta refração e a camada de ancoragem. A camada antidifusão situada entre a camada de alta refração e a camada de ancoragem é uma camada de óxido misto de uma espessura de pelo menos 0,5 nm, feita de NiCrO_x ou InSnO_x (ITO).

Por “camada de alta refração” no sentido da presente invenção, entende-se uma camada da qual o índice óptico é superior ou igual a 2,2. Essa camada é, de preferência, uma camada não nitretada, e em especial uma camada de óxido.

Composições preferidas do sistema de camadas assim como as faixas de espessura preferidas das camadas individuais se destacam das reivindicações secundárias e dos exemplos de realização que se seguem.

Em especial, a camada de alta refração é, de preferência, feita de TiO_2 , Nb_2O_5 ou TiNbO_x .

Por outro lado, a camada de alta refração é disposta diretamente na superfície do vidro ou uma camada dielétrica cujo índice de refração, n , é menor – quer dizer é inferior a 2,2 ao mesmo tempo em que é, de preferência superior a 1,8 – do que o índice de refração da camada de alta refração que segue é disposta entre a superfície do vidro e a camada de alta refração, em especial quando a camada de alta refração é feita de TiO_2 , Nb_2O_5 ou TiNbO_x . Nesse caso, essa camada dielétrica disposta entre a superfície do vidro e a camada de alta refração é, de preferência, constituída de SnO_2 , de ZnO , de SiO_2 ou de Si_3N_4 .

A camada barreira é, de preferência, uma camada metálica ou pouco hidrogenada de uma liga de titânio constituída por 50 a 80 % em peso de Ti e por 20 a 50 % em peso de Al.

Em uma variante especial o sistema de camadas de baixa emissividade e alta resistência térmica para substratos transparentes, em

especial para vidraças, de acordo com a invenção apresenta um revestimento anti-reflexo inferior que apresenta uma camada de alta refração, uma camada de ancoragem constituída essencialmente de ZnO à qual se une uma camada funcional à base de prata, uma camada barreira acima da camada funcional, um revestimento anti-reflexo superior constituído por uma camada ou por várias camadas parciais e um revestimento de recobrimento constituído por uma camada ou por várias camadas parciais, uma outra camada de óxido metálico que serve como camada antidifusão sendo disposta no revestimento anti-reflexo inferior entre a camada de alta refração e a camada de ancoragem, a camada antidifusão situada entre a camada de alta refração e a camada de ancoragem sendo uma camada de óxido misto de uma espessura de pelo menos 0,5 nm, feita de NiCrO_x ou InSnO_x (ITO).

Em uma variante vantajosa o sistema de camadas de acordo com a invenção apresenta a estrutura de camadas seguinte: vidro / SnO_2 / TiO_2 / NiCrO_x / ZnO:Al / Zn / Ag / TiAl (TiH_1) / ZnO:Al / Si_3N_4 / ZnSnSbO_x / Zn_2TiO_4 .

Em uma outra variante vantajosa o sistema de camadas de acordo com a invenção apresenta a estrutura de camadas seguinte: vidro / SnO_2 / TiO_2 / ITO / ZnO:Al / Zn / Ag / TiAl (TiH_1) / ZnO:Al / Si_3N_4 / ZnSnSbO_x / Zn_2TiO_4 .

A invenção é descrita mais em detalhe com o auxílio de dois exemplos de realização que são comparados com dois exemplos comparativos do estado da técnica. Como as disposições de acordo com a invenção otimizam em especial as propriedades ópticas e energéticas, a avaliação da qualidade das camadas é baseada fundamentalmente nas medições da luz difundida, da resistência superficial e da emissividade. Em consequência disso, para avaliar as propriedades das camadas, são realizados nas vidraças revestidas as medições e testes dados abaixo.

A. Medição da espessura (d) da camada de prata por análise da

fluorescência de raios X.

B. Medição da luz difundida (H) em % com o auxílio do aparelho de medição de luz difundida da firma Gardner.

5 C. Medição da transmissão (T) em % com o auxílio do aparelho de medição da firma Gardner.

D. Medição da resistência elétrica superficial, (R) em Ω/\square com o auxílio do aparelho FPP 5000 Veeco Instr. e do aparelho de medição manual SGOHM-1.

10 E. Medição da emissividade (E_m) em % com o aparelho de medição MK2 da firma Sten Löfring.

Depois da medição da emissividade, são calculados os valores de emissividade com o auxílio dos valores de resistência superficial pela fórmula $E_n^* = 0,0106 \times R$ (ver H.-J. Gläser: "Dünnschichttechnologie auf Flachglas", Verlag Karl Hofmann 1999, página 144) e os valores de medição E_n são comparados com os valores calculados E_n^* . Quanto menor for a diferença entre os valores de medição E_n e os valores calculados E_n^* , melhor é a estabilidade térmica do sistema de camadas.

20 Para cada uma das medições, são utilizados corpos de provas de dimensões 40 x 50 cm recortados na parte central de vidraça revestida com uma espessura de 4 mm. Os corpos de prova são aquecidos a uma temperatura de 720 a 730°C em um forno de têmpera da firma EFKO tipo 47067 e em seguida temperados termicamente por brusco resfriamento com ar. Todos os corpos de prova são submetidos dessa maneira à mesma solicitação térmica.

25 É preciso por outro lado indicar que o sistema de camadas de acordo com a invenção só atinge seus melhores valores em termos de isolamento térmico, de reflexão do infravermelho e de transmissão da luz em vidraças depois do tratamento térmico dos substratos nos quais ele é colocado (têmpera). A camada antidifusão desempenha também um papel essencial por ocasião dos tratamentos térmicos. No entanto, o sistema de camadas descrito

aqui pode ser utilizado comercialmente com leves defeitos de isolamento térmico e de transmissão de luz mesmo sem ter sido tratado termicamente, e portanto em especial em vidraças não temperadas, em vidraças feitas de matéria sintética e também em filmes. Os exemplos de realização abaixo se referem entretanto todos eles à utilização do sistema de camadas em substratos constituídos por vidraças feitas de vidros temperados termicamente.

Exemplo comparativo 1

Em uma instalação industrial de revestimento de modo contínuo, com o auxílio do processo de pulverização catódica reativa assistida por campo magnético, é colocado um sistema de camadas de baixa emissividade que corresponde ao estado da técnica (DE 102 35 154 B4) sobre vidraças feitas de vidro flutuante com uma espessura de 4 mm, os números que precedem os símbolos químicos indicando para cada camada a espessura em nm:

Vidro / 18 SnO₂ / 10 TiO₂ / 6 ZnO:Al / 1,5 Zn / 11,6 Ag / 2 TiAl (TiH₁) / 5 ZnO:Al / 30 Si₃N₄ / 3 ZnSnSbO_x / 2 Zn₂TiO₄.

A camada de TiO₂ é colocada por pulverização de dois alvos tubulares feitos de cerâmica de TiO_x em um gás de trabalho constituído por uma mistura de Ar e de O₂, a adição de O₂ sendo de cerca de 3 % em volume. As camadas de ZnO:Al são colocadas por pulverização de um alvo metálico feito de ZnAl a 2 % em peso de Al. A fina camada metálica de Zn é colocada em condições não reativas a partir do mesmo material de alvo. A camada barreira disposta na camada de prata é colocada por pulverização reativa de um alvo metálico em uma mistura de gás de trabalho de Ar/H₂ (90/10 % em volume), o alvo contendo 64 % em peso de Ti e 36 % em peso de Al. Por ocasião da pulverização reativa, é formado hidreto de titânio cujo grau de hidrogenação só pode ser definido dificilmente. Se a ligação é estequiométrica, o valor de l está compreendido entre 1 e 2.

A camada anti-reflexo superior é colocada por pulverização reativa de um alvo de Si em uma mistura de gás de trabalho de Ar/N₂.

A camada de recobrimento inferior feita de ZnSnSbO_x é realizada a partir de um alvo metálico constituído por uma liga de ZnSnSb que contém 68 % em peso de Zn, 30 % em peso de Sn e 2 % em peso de Sb, em um gás de trabalho de Ar/O₂, e a camada de recobrimento superior (camada final) é também colocada por pulverização reativa de um alvo metálico constituído por uma liga de ZnTi a 73 % em peso de Zn e 27,5 em peso de Ti.

10 Nos corpos de prova temperados e revestidos desse exemplo comparativo, são determinados os valores seguintes:

	Espeçura d da camada de prata	11,6 nm
	Luz difundida H	0,70 %
	Transmissão T	87,2 %
15	Resistência superficial R	3,75 Ω/□
	Emissividade E _n medida	9,65 %
	Emissividade E* _n calculada	3,97 %
	E _n - E* _n	5,68 %

20 A proporção de luz difundida, que é de 0,7 %, ultrapassa nitidamente o limite ainda tolerável de 0,5 %. Por outro lado, é constatada uma grande diferença entre o valor medido e o valor calculado da emissividade. Sob iluminação oblíqua por uma lâmpada de halogênio, é vista uma fina névoa (perturbação enevoadada).

Exemplo comparativo 2

25 Para prosseguir a comparação, dota-se o sistema de camadas do documento EP 1 538 131 ensinado no exemplo comparativo 1 com uma camada antidifusão feita de SnO₂ entre a camada de TiO₂ e a camada de ZnO. Esse sistema de camadas apresenta portanto a estrutura seguinte;

Vidro / 18 SnO₂ / 10 TiO₂ / 5 SnO₂ / 6 ZnO:Al / 1,5 Zn / 11,6

Ag / 2 TiAl (TiH₁) / 5 ZnO:Al / 30 Si₃N₄ / 3 ZnSnSbO_x / 2 Zn₂TiO₄.

As medições realizadas nos corpos de prova temperados termicamente nas mesmas condições que no exemplo comparativo 1 dão os valores seguintes:

5	Espessura d da camada de prata	11,7 nm
	Luz difundida H	0,50 %
	Transmissão T	87,0 %
	Resistência superficial R	3,1 Ω/□
	Emissividade E _n medida	7,2 %
10	Emissividade E* _n calculada	3,3 %
	E _n - E* _n	3,9 %

Graças à disposição da camada antidifusão feita de SnO₂, a proporção de luz difusa diminuiu nitidamente em relação ao exemplo comparativo precedente, mas ela é ainda de 0,5 %. Também é observada uma aproximação entre o valor medido e o valor calculado da emissividade. A 3,9 %
15 a diferença é ainda relativamente grande, e é preciso concluir disso que a camada de Ag sofreu ainda uma degradação considerável por ocasião da operação de têmpera.

A inserção da camada de SnO₂ tornou globalmente para o
20 resto o sistema de camadas mais maleável, o que é exprimido por uma maior sensibilidade às marcas e uma tendência maior a danos de superfície por ocasião das operações de lavagem.

Exemplo de realização 1

Na mesma instalação de revestimento que aquela utilizada
25 para os exemplos comparativos 1 e 2, é realizado um sistema de camadas modificado de acordo com a invenção, que apresenta a estrutura seguinte:

Vidro / 18 SnO₂ / 10 TiO₂ / 2,5 NiCrO_x / 6 ZnO:Al / 1,5 Zn /
11,6 Ag / 2 TiAl (TiH₁) / 7 ZnO:Al / 30 Si₃N₄ / 3 ZnSnSbO_x / 2 Zn₂TiO₄.

A modificação em relação ao exemplo comparativo 2 reside no

fato de que no lugar da camada de SnO_2 , é inserida uma camada antidifusão feita de NiCrO_x entre a camada de TiO_2 e a camada de ZnO . A camada de NiCrO_x sub-oxidada é colocada por pulverização de um alvo plano metálico em modo corrente contínuo e em uma atmosfera de Ar/O_2 , o teor em O_2 no gás de trabalho sendo de cerca de 30 % em volume.

Os corpos de prova são temperados da mesma maneira que os corpos de prova dos exemplos comparativos. As medições realizadas nos corpos de prova temperados e revestidos dão os valores seguintes:

	Espessura d da camada de prata	11,5 nm
10	Luz difundida H	0,20 %
	Transmissão T	89,1 %
	Resistência superficial R	3,68 Ω/\square
	Emissividade E_n medida	4,3 % (de 4,0 a 4,6)
	Emissividade E_n^* calculada	3,9 %
15	$E_n - E_n^*$	0,4 %

A proporção da luz difundida desceu portanto à metade daquela do exemplo comparativo 2. Do mesmo modo, a diferença entre a emissividade medida e a emissividade calculada se tornou nitidamente menor, o que permite concluir que a inserção da camada de NiCrO_x tornou a camada de prata nitidamente mais estável por ocasião da operação de têmpera.

O comportamento do sistema de camadas em utilização melhorou consideravelmente, o que se exprime por uma sensibilidade nitidamente menor às marcas. Mesmo quando as durações de têmpera são prolongadas de 20 %, não se observa efeito desfavorável. Isso significa que a resistência do sistema de camadas à temperatura foi ainda melhorada. O sistema de camadas é óticamente brilhante e mesmo sob iluminação oblíqua com o auxílio de uma lâmpada de halogênio, não se vê nenhuma névoa (ligeira nuvem).

Exemplo de realização 2

Na mesma instalação de revestimento que para os exemplos precedentes, é realizado um sistema de camadas modificado de acordo com a invenção, de estrutura seguinte:

5 Vidro / 18 SnO₂ / 6 TiO₂ / 2,5 ITO / 6 ZnO:Al / 1,5 Zn / 11,6 Ag / 2 TiAl (TiH₁) / 7 ZnO:Al / 30 Si₃N₄ / 3 ZnSnSbO_x / 2 Zn₂TiO₄.

A fina camada anti-difusão de ITO é colocada por pulverização de um alvo plano feito de cerâmica em uma atmosfera de argônio, sem adição de oxigênio.

10 Depois do tratamento térmico e de têmpera que são efetuados nas mesmas condições que para os exemplos precedentes, determina-se nos corpos de prova os valores seguintes:

	Espessura d da camada de prata	11,6 nm
	Luz difundida H	0,25 %
	Transmissão T	89,1 %
15	Resistência superficial R	3,67 Ω/□
	Emissividade E _n medida	4,4 % (de 4,2 a 4,6)
	Emissividade E* _n calculada	3,9 %
	E _n - E* _n	0,5 %

20 A comparação com o exemplo 2 comparativo mostra que do mesmo modo, uma camada anti-difusão de acordo com a invenção feita de ITO, dá resultados melhores do que uma camada anti-difusão feita de SnO₂.

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema de camadas de baixa emissividade e alta resistência térmica para substratos transparentes, em especial para vidraças, que apresenta um revestimento anti-reflexo inferior que apresenta uma camada de alta refração, uma camada de ancoragem constituída essencialmente de ZnO à qual se une uma camada funcional à base de prata, uma camada barreira acima da camada funcional, um revestimento anti-reflexo superior constituído por uma camada ou por várias camadas parciais e um revestimento de recobrimento constituído por uma camada ou por várias camadas parciais, uma outra camada de óxido metálico que serve como camada anti-difusão sendo disposta no revestimento anti-reflexo inferior entre a camada de alta refração e a camada de ancoragem, caracterizado pelo fato de que a camada anti-difusão situada entre a camada de alta refração e a camada de ancoragem é uma camada de óxido misto de uma espessura de pelo menos 0,5 nm, feita de NiCrO_x ou InSnO_x (ITO).

2. Sistema de camadas de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada de alta refração é feita de TiO_2 , Nb_2O_5 ou TiNbO_x .

3. Sistema de camadas de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a camada de alta refração é disposta diretamente na superfície do vidro.

4. Sistema de camadas de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que uma camada dielétrica cujo índice de refração, n , é menor do que o índice de refração da camada de alta refração que segue é disposta entre a superfície do vidro e a camada de alta refração.

5. Sistema de camadas de acordo com a reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que a camada dielétrica disposta entre a superfície do vidro e a camada de alta refração é constituída de SnO_2 , de ZnO, de SiO_2 ou de Si_3N_4 .

6. Sistema de camadas de acordo com as reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a camada barreira é uma camada metálica ou pouco hidrogenada de uma liga de titânio constituída por 50 a 80 % em peso de Ti e por 20 a 50 % em peso de Al.
- 5 7. Sistema de camadas de acordo com uma das reivindicações 1, 2, e 4 a 6, caracterizado pela estrutura de camadas seguinte: vidro / SnO_2 / TiO_2 / NiCrO_x / ZnO:Al / Zn / Ag / $\text{TiAl (TiH}_1)$ / ZnO:Al / Si_3N_4 / ZnSnSbO_x / Zn_2TiO_4 .
- 10 8. Sistema de camadas de acordo com uma das reivindicações 1, 2, e 4 a 6, caracterizado pela estrutura de camadas seguinte: vidro / SnO_2 / TiO_2 / ITO / ZnO:Al / Zn / Ag / $\text{TiAl (TiH}_1)$ / ZnO:Al / Si_3N_4 / ZnSnSbO_x / Zn_2TiO_4 .

RESUMO

“SISTEMA DE CAMADAS DE BAIXA EMISSIVIDADE E ALTA RESISTÊNCIA TÉRMICA PARA SUBSTRATOS TRANSPARENTES, EM ESPECIAL PARA VIDRAÇAS”

5 Em um sistema de camadas de baixa emissividade (“Low-E”) que compreende uma camada de prata como camada funcional, de alta resistência térmica, para substratos transparentes, em especial para vidraças, que apresenta entre a superfície do substrato e a camada de prata uma camada de alta refração, em especial feita de TiO_2 , Nb_2O_5 ou $TiNbO_x$, e
10 imediatamente embaixo da camada de prata uma camada essencialmente constituída de ZnO, uma camada de óxido misto de uma espessura de pelo menos 0,5 nm, feita de $NiCrO_x$ ou $InSnO_x$ (ITO) que serve como camada anti-difusão é disposta entre a camada de alta refração e a camada de ZnO.