



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

(21) **PI1000354-1 A2**



\* B R P I 1 0 0 0 3 5 4 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 18/02/2010  
(43) Data da Publicação: 22/03/2011  
(RPI 2098)

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

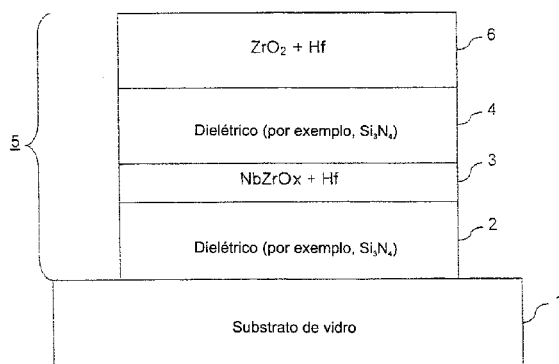
(54) Título: **ARTIGO REVESTIDO TRATÁVEL TERMICAMENTE COM CAMADA REFLETORA À RADIAÇÃO INFRAVERMELHA INCLUINDO NIÓBIO, ZIRCÔNIO E HÁFNIO, E PROCESSO DE PRODUÇÃO DO MESMO**

(30) Prioridade Unionista: 20/03/2009 US 61/202,633,  
23/04/2009 US 61/202,957

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

(72) Inventor(es): Bernd Disteldorf, Jingyu Lao, Kevin O Connor

(57) Resumo: ARTIGO REVESTIDO TRATÁVEL TERMICAMENTE COM CAMADA REFLETORA À RADIAÇÃO INFRAVERMELHA INCLUINDO NIÓBIO, ZIRCÔNIO E HÁFNIO, E PROCESSO DE PRODUÇÃO DO MESMO. A presente invenção refere-se a um artigo revestido que é proporcionado de modo a incluir um revestimento de controle solar, tendo uma camada refletora de radiação infravermelha (IV) intercalada entre pelo menos um par de camadas dielétricas. A camada refletora IV inclui NbZr e/ou NbZrO<sub>x</sub>, juntamente com háfnio em certas concretizações desta invenção. Um sobre-revestimento protetor de óxido de zircônio (por exemplo, ZrO<sup>2</sup> ou outra estequiometria adequada) e háfnio pode ser também proporcionado em certas concretizações exemplificativas. O uso destes materiais, como uma ou mais camadas refletoras IV, permite que o artigo revestido tenha uma boa resistência à corrosão a soluções alcalinas, um bom comportamento mecânico tal como resistência ao risco, e/ou uma boa estabilidade de cor (isto é, um ou mais baixos valores de AE\*), após tratamento térmico. O artigo revestido pode ser ou não tratado termicamente nas diferentes concretizações da invenção.





PI1000354-1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "ARTIGO REVESTIDO TRATÁVEL TERMICAMENTE COM CAMADA REFLETORA À RADIAÇÃO INFRAVERMELHA INCLUINDO NIÓBIO, ZIRCÔNIO E HÁFNIO, E PROCESSO DE PRODUÇÃO DO MESMO".

5 CAMPO DA INVENÇÃO

Certas concretizações exemplificativas desta invenção referem-se a artigos revestidos, que incluem pelo menos uma camada refletora à radiação infravermelha (IR) incluindo óxido de nióbio e zircônio (NbZrOx) e háfnio (Hf), e/ou a um processo de produção dos mesmos. Em certas concretizações exemplificativas, uma sobrecamada protetora de óxido de zircônio (por exemplo, ZrO<sub>2</sub> ou de outra estequiometria adequada) e háfnio pode ser também proporcionada. Estes artigos revestidos podem ser usados no contexto de janelas monolíticas, unidades de janela de vidro isolante (IG), janelas laminadas e/ou outras aplicações adequadas.

15 ANTECEDENTES E SUMÁRIO DAS CONCRETIZAÇÕES EXEMPLIFICATIVAS DA INVENÇÃO

Os revestimentos de controle solar tendo uma pilha de camadas de vidro / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / NiCr / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> são conhecidos, nos quais a camada metálica de NiCr é a única camada refletora à radiação infravermelha (IV) no revestimento. Em certos casos, a camada de NiCr pode ser nitrificada. Infelizmente, ainda que estas pilhas de camadas com camadas refletoras IV de NiCr proporcionem um eficiente controle solar e sejam no todo bons revestimentos, algumas vezes são carentes em termos de: (a) resistência à corrosão a ácido (por exemplo, HCl em ebulição); (b) comportamento mecânico, tal como resistência ao risco; e/ou (c) estabilidade de cor sob tratamento térmico para revenido, encurvamento térmico ou assemelhados (isto é, valor ou valores de  $\Delta E^*$  muito altos). Por exemplo, um artigo tratável termicamente conhecido tendo uma pilha de camadas de vidro / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / NiCr / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tem, de preferência, um alto valor de  $\Delta E^*$  de reflexão no lado do vidro acima de 5,0, após tratamento térmico (HT) a 625 ou 650°C por cerca de dez minutos. O alto valor de  $\Delta E^*$  de reflexão no lado do vidro significa que o artigo revestido, quando submetido a HT, não será aproximadamente comparável à sua con-

traparte sem HT com relação à cor refletora no lado do vidro após tal HT.

Conseqüentemente, existe uma necessidade na técnica para um artigo revestido, que tenha características aperfeiçoadas com relação a (a), (b) e/ou (c), em comparação a uma pilha de camadas convencional de vidro /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / NiCr /  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mas que seja ainda capaz um comportamento térmico aceitável (por exemplo, bloqueio de um grau razoável de radiação IV e/ou UV) e/ou tratamento térmico. É um aspecto de certas concretizações exemplificativas da invenção satisfazer pelo menos uma das necessidades listadas acima, e/ou outras necessidades que vão ficar evidentes para aqueles versados na técnica, desde que sendo propiciada a descrição apresentada a seguir.

Um desenvolvimento recente pelo cessionário da presente invenção, apresentado na patente U.S. 6.994.910 (incorporada no presente relatório descritivo por referência), é o uso de uma pilha de camadas de vidro /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{NbN}_x$  /  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , em que o  $\text{NbN}_x$  é usado como a camada refletora IR. Esta pilha de camadas é vantajosa com relação à pilha de camadas de vidro /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / NiCr /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mencionada acima, pelo fato de que os artigos revestidos com a camada refletora IR de  $\text{NbN}_x$  propiciam uma estabilidade de cor aperfeiçoada (isto é, valores de  $\Delta E^*$  mais baixos) e/ou uma durabilidade aperfeiçoada.

Ainda que os artigos revestidos, tendo uma pilha de camadas de vidro /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{NbN}_x$  /  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , representem aperfeiçoamentos na técnica, são algumas vezes carentes com relação à durabilidade química. Isto é porque, por exemplo, O  $\text{NbN}_x$  sofre dano quando exposto a certas substâncias químicas, tais como soluções alcalinas, por exemplo, por exposição a um teste em ebulição com NaOH de uma hora, para medida de durabilidade. Em uso comercial, microporosidades podem se formar na camada externa de nitreto de silício, expondo, deste modo, o  $\text{NbN}_x$  em certas áreas; no caso de ser danificado por soluções alcalinas, isto pode provocar conseqüências na durabilidade. Por exemplo, certas fotografias na patente U.S. 6.852.419 (incorporada no presente relatório descritivo por referência) ilustram que as camadas de Nb e  $\text{NbN}_x$  são frequentemente danificadas pelo teste em ebulição

com NaOH de uma hora (uma hora em ebulição em solução incluindo uma solução aproximadamente 0,1 normal de NaOH - 0,4% NaOH em mistura com água - a aproximadamente 90,5°C (195°F). Para o teste de ebulição, consultar a norma ASTM d 1308-87, incorporada por referência no presente relatório descritivo.

Outro desenvolvimento recente é o uso de  $\text{CrN}_x$ , como uma camada refletora IR nesta pilha de camadas. Infelizmente, ainda que o  $\text{CrN}_x$  propicie uma durabilidade química excepcional, o seu comportamento térmico não é tão bom.

Além do mais, a patente U.S. 6.852.419 do mesmo requerente descreve o uso de NbCr e NbCrN, como as camadas refletoras IR. Ainda que ambos os NbCr e NbCrN propiciem uma excelente durabilidade, há um descompasso entre durabilidade química e comportamento térmico nos revestimentos à base de NbCr e NbCrN. Em particular, ligas com teores mais altos de Cr têm uma excelente durabilidade química, mas um melhor comportamento térmico é obtenível para teores mais baixos de Cr. Desse modo, um compromisso tem que ser estabelecido entre a  $\Delta E^*$  e o comportamento térmico, quando do uso de revestimentos que usam camadas refletoras IR de NbCr ou NbCrN.

Desse modo, será evidente que existe uma necessidade na técnica para artigos revestidos, que sejam capazes de obter um comportamento de controle solar aceitável e que sejam também duráveis à exposição a certas substâncias químicas, tais como soluções ácidas e/ou alcalinas (por exemplo, teste de ebulição com NaOH).

Em certas concretizações exemplificativas desta invenção, um sistema de revestimento ou camadas é proporcionado, que inclui uma camada refletora à radiação infravermelha (IR), que compreende nióbio e zircônio (NbZr) e/ou um óxido de nióbio e zircônio ( $\text{NbZrO}_x$ ), intercalada entre pelo menos um substrato e uma camada dielétrica. Surpreendentemente, verificou-se que a adição de Zr a Nb faz com que os artigos revestidos propiciem uma excelente durabilidade química e mecânica e também um excelente comportamento térmico. Além do mais, verificou-se, surpreendente-

mente, que a oxidação de NbZr (para formar NbZrO<sub>x</sub>) propicia uma estabilidade de cor ainda melhor durante tratamento térmico (isto é, um ou mais valores de  $\Delta E^*$  mais baixos), em comparação com situações nas quais o NbZr não é oxidado. Ainda mais, verificou-se que a inclusão de pequenas proporções de háfnio aperfeiçoa ainda mais a durabilidade do revestimento de NbZr.

Em certas concretizações exemplificativas de NbZrO<sub>x</sub>, verificou-se inesperadamente que a oxidação (por exemplo, a oxidação parcial) é particularmente benéfica com relação ao abaixamento do ou dos valores de  $\Delta E^*$ . Por exemplo, em certas concretizações exemplificativas, verificou-se que a oxidação parcial do NbZr é particularmente benéfica, quando uma faixa particular de teores de metais na camada é obtida. Por exemplo, a razão atômica na camada de oxigênio para a combinação de Nb e Zr pode ser representada, em certas concretizações exemplificativas, por (Nb + Zr)<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, em que a razão y/x (isto é, a razão de oxigênio para Nb + Zr) é de 0,00001 a 1,0, particularmente, de 0,03 a 0,20, e, especialmente, de 0,05 a 0,15. Verificou-se que estas faixas de teores de oxigênio / metal, apenas para fins exemplificativos e sem limitação, a menos que indicado de outro modo, levam a um ou mais valores de  $\Delta E^*$  significativamente aperfeiçoados, combinados a uma boa durabilidade. Como mencionado acima, verificou-se que a inclusão de pequenas proporções de háfnio aperfeiçoa ainda mais a durabilidade dos revestimentos de NbZrO<sub>x</sub>.

Em certas concretizações não limitantes exemplificativas, verificou-se que o fluxo de oxigênio (O<sub>2</sub>) gasoso, quando da crepitação de um ou mais alvos de NbZr, pode ser de cerca de 0,5 a 6 m<sup>3</sup> nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) / kW, particularmente, de cerca de 1 a 4 m<sup>3</sup> nas CNTP / kW (em que kW é uma unidade de potência elétrica usada em crepitação). Estes fluxos de oxigênio, apenas para fins exemplificativos e sem limitação, a menos que reivindicado de outro modo, para propiciar um ou mais valores de  $\Delta E^*$  aperfeiçoados.

Por exemplo, o uso de NbZrO<sub>x</sub> em uma ou mais camadas refletoras IV propicia que o um ou mais artigos revestidos obtenham pelo menos

um de: (a) uma resistência à corrosão aperfeiçoada a soluções alcalinas, tal como a NaOH (em comparação com as pilhas de camadas de vidro /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / Sb /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e vidro /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{NbN}_x$  /  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ); (b) um bom comportamento térmico comparável com aquele de Nb e  $\text{NbN}_x$ ; (c) um bom comportamento mecânico, tal como resistência ao risco; e/ou (d) uma boa estabilidade de cor em tratamento térmico (por exemplo, um ou mais valores de  $\Delta E^*$  mais baixos do que os artigos revestidos com pilhas de camadas de vidro /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / NiCr /  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

Devido a esta seletividade espectral, óxido de nióbio e zircônio ( $\text{NbZrO}_x$ ) proporciona comportamento térmico (por exemplo, bloqueio de IV) similar ou melhor do que o NiCr e o  $\text{NbN}_x$ , mas é, surpreendentemente, mais durável que ambos NiCr e  $\text{NbN}_x$ . Além do mais, verificou-se, surpreendentemente, que em certos casos exemplificativos, o uso de  $\text{NbZrO}_x$  em / como uma ou mais camadas refletoras IV propicia que o revestimento de controle solar tenha uma estabilidade de cor substancialmente aperfeiçoada em HT (por exemplo, um valor de  $\Delta E^*$  mais baixo com um determinado tempo de HT) do que o revestimento convencional mencionado acima, no qual o NiCr é usado como a camada refletora IV. Adicionalmente, verificou-se que a inclusão de pequenas proporções de háfnio aperfeiçoa ainda mais a durabilidade dos revestimentos de  $\text{NbZrO}_x$ .

Um artigo revestido de acordo com uma concretização exemplificativa desta invenção utiliza uma tal ou mais camadas refletoras IV de  $\text{NbZrO}_x$ , incluindo também háfnio, intercaladas entre pelo menos um par de camadas dielétricas de um ou mais materiais, tais como nitreto de silício ou alguns outros materiais dielétricos adequados. Em certas concretizações exemplificativas desta invenção, a camada incluindo  $\text{NbZrO}_x$  - háfnio não fica em contato com qualquer camada refletora IV metálica (por exemplo, não fica em contato com qualquer camada de Ag ou Au).

Em certas concretizações exemplificativas desta invenção, os artigos revestidos tratados termicamente (HT), incluindo uma ou mais camadas refletoras IV incluindo NbZr e/ou  $\text{NbZrO}_x$ , que também incluem háfnio, têm um valor de  $\Delta E^*$  de reflexão no lado do vidro, devido ao tratamento tér-

mico, de não mais do que 4,0, particularmente, não superior a 3,0, mais particularmente, não superior a 2,5, ainda mais particularmente, não superior a 2,0, especialmente, não superior a 1,5, e algumas vezes mesmo não superior a 1,0. Para fins exemplificativos, o tratamento térmico (HT) pode ser por  
5 pelo menos 5 minutos a uma ou mais temperaturas de pelo menos cerca de 580°C (por exemplo, dez minutos a cerca de 625 ou 650°C).

Em certas concretizações exemplificativas desta invenção, a razão de Zr : Nb (% atômico) na uma ou mais camadas refletoras IV de NbZr e/ou NbZrO<sub>x</sub> pode ser de cerca de 0,001 a 1,0, particularmente, de cerca de  
10 0,001 a 1,0, mais particularmente, de cerca de 0,001 a 0,60, e, ainda mais particularmente, de cerca de 0,004 a 0,50, e, especialmente, de cerca de 0,05 a 0,20 (por exemplo, 0,11). Para fins exemplificativos apenas, se um alvo de Nb / Zr 90 / 10 for usado, a razão Zr : Nb será cerca de 0,11. Em certas concretizações exemplificativas, a camada refletora IV compreendendo  
15 NbZr e/ou NbZrO<sub>x</sub> pode incluir de cerca de 0,1 a 60% de Zr, de preferência, de cerca de 0,1 a 40% de Zr, particularmente, de 0,1 a 20%, mais particularmente, de 0,1 a 15%, ainda mais particularmente, de 0,4 a 15% de Zr, e, especialmente, de 3 a 12% de Zr (% atômico). Gás de nitreto pode ser também usado de modo a nitretar, pelo menos parcialmente, o NbZrO<sub>x</sub> em cer-  
20 tas concretizações alternativas desta invenção.

Em certas concretizações exemplificativas, uma camada refletora IV de NbZrO<sub>x</sub>, que também inclui háfnio, inclui geralmente, cerca de 10% de Zr, 80 - 90% de Nb e 0 - 19% de O<sub>x</sub>. Em certas outras concretizações exemplificativas, o NbZrO<sub>x</sub>, que também inclui háfnio, inclui, geralmente,  
25 cerca de 10% de Zr, 85 - 90% de Nb e 0 - 5% de O<sub>x</sub>. A proporção de háfnio incluída na ou nas camadas é pequena. Por exemplo, em certas concretizações exemplificativas, a camada refletora IV de NbZrO<sub>x</sub>, que também inclui háfnio, tem, de preferência, cerca de 0,001 - 2% em peso de háfnio, particularmente, de cerca de 0,001 - 1,0% de háfnio. Qualquer faixa intermediária  
30 também pode ser usada em certas concretizações exemplificativas. A camada refletora IV de NbZrO<sub>x</sub> adequada, que também inclui háfnio, pode ser depositada usando um alvo de crepitação tendo uma razão Nb / Zr de cerca de

90 / 10, particularmente, 95 / 5, em certas concretizações exemplificativas. Estes alvos de certas concretizações exemplificativas incluem cerca de 10 - 50 ppm de háfnio, particularmente, 15 - 45 ppm de háfnio, mais particularmente, cerca de 20 - 40 ppm de háfnio, e, especialmente, cerca de 30 ppm de háfnio. Qualquer faixa intermediária também pode ser usada em certas concretizações exemplificativas.

Opcionalmente, um sobrerrevestimento protetor de um material, tal como óxido de zircônio, pode ser também proporcionado em certas concretizações exemplificativas. Como a ou as camadas refletoras IV de Nb-ZrO<sub>x</sub>, que incluem háfnio, a camada de sobrerrevestimento protetor, que inclui óxido de zircônio, inclui também, de preferência, háfnio. No entanto, a camada de sobrerrevestimento protetor pode incluir mais háfnio do que na ou nas camadas refletoras IV de NbZrO<sub>x</sub>. Por exemplo, em certas concretizações exemplificativas, a camada de sobrerrevestimento protetor inclui de 0,001 - 5% em peso de háfnio, particularmente, de 0,003 - 4,5% em peso de háfnio, e, mais particularmente, de cerca de 0,003 - 1,5% em peso de háfnio. Qualquer faixa intermediária também pode ser usada em certas concretizações exemplificativas. Uma camada de sobrerrevestimento protetor, que inclui óxido de zircônio e háfnio, pode ser depositada por depositado por crepitação de um alvo de crepitação, que inclui cerca de 1 - 1.000 ppm de háfnio, de preferência, de 50 - 1.000 ppm de háfnio, particularmente, de 50 - 500 ppm, mais particularmente, de 50 - 400 ppm, ainda mais particularmente, cerca de 50 - 350 ppm, e, especialmente, cerca de 50 - 300 ppm. Qualquer faixa intermediária também pode ser usada em certas concretizações exemplificativas. Em certas concretizações alternativas, a camada de sobrerrevestimento protetor, que inclui óxido de zircônio e háfnio, pode ser depositada por depositado por crepitação de um alvo de crepitação, que inclui cerca de 1 - 200 ppm de háfnio, de preferência, de 10 - 120 ppm de háfnio. A camada refletora IV pode ser depositada por crepitação, usando um alvo de crepitação tendo as mesmas proporções de háfnio indicadas acima neste parágrafo em conjunto com a camada de sobrerrevestimento.

Em certas concretizações exemplificativas desta invenção, pro-

porciona-se um artigo revestido, incluindo um sistema de camadas suportado por um substrato, o sistema de camadas compreendendo: uma primeira camada dielétrica; uma camada compreendendo um óxido de nióbio e zircônio ( $\text{NbZrO}_x$ ) e háfnio proporcionada no substrato, sobre pelo menos a primeira camada dielétrica; e uma segunda camada dielétrica proporcionada no substrato, sobre pelo menos a camada compreendendo o óxido de nióbio e zircônio, e háfnio. Em certas concretizações exemplificativas, a camada compreendendo o óxido de nióbio e zircônio e háfnio incluir de 0,001 - 1% em peso de háfnio.

10 Em certas outras concretizações exemplificativas desta invenção, proporciona-se um processo de produção de um artigo revestido, o processo compreendendo: crepitar um alvo compreendendo nióbio, zircônio e háfnio, em uma atmosfera incluindo oxigênio para formar uma camada compreendendo um óxido de nióbio e zircônio, suportado por um substrato; e  
15 crepitar uma camada dielétrica sobre pelo menos uma camada compreendendo o óxido de nióbio e zircônio. Em certas concretizações exemplificativas, o alvo inclui cerca de 1 - 200 ppm de háfnio, particularmente, de cerca de 10 - 120 ppm, e, possivelmente, de cerca de 10 - 50 ppm de háfnio.

Em certas concretizações exemplificativas, uma camada de sobre-revestimento compreendendo háfnio e óxido de zircônio é proporcionada. Em certas concretizações exemplificativas, a camada de sobre-revestimento inclui cerca de 0,001 - 5% de háfnio, particularmente, de cerca de 0,003 - 4,5%, e, especialmente, de cerca de 0,003 - 1,5% de háfnio. Em certas concretizações exemplificativas, um alvo usado para produzir a camada  
20 de sobre-revestimento inclui cerca de 100 - 1.000 ppm de háfnio. Em certas concretizações exemplificativas, a camada de sobre-revestimento pode compreender mais háfnio do que a camada refletora IV.

Em certas concretizações exemplificativas desta invenção, um artigo revestido, incluindo um sistema de camadas suportado por um substrato, é proporcionado. O sistema de camadas compreende: uma primeira  
30 camada dielétrica; uma camada refletora de radiação infravermelha (IV) compreendendo um óxido de nióbio e zircônio ( $\text{NbZr}$ ) e proporcionada sobre

5 pelo menos a primeira camada dielétrica, a camada refletora IV compreendendo ainda háfnio; uma segunda camada dielétrica proporcionada no substrato, sobre pelo menos a camada refletora IV; e uma camada de sobrerrevestimento compreendendo óxido de zircônio sobre pelo menos a segunda  
camada dielétrica, a camada de sobrerrevestimento compreendendo ainda háfnio. A camada refletora IR compreende cerca de 0,001 - 1% em peso de háfnio e a camada de sobrerrevestimento pode também compreender de cerca de 0,001 - 5% em peso de háfnio.

10 Os processos de produção do mesmo são também proporcionados em certas concretizações exemplificativas, por exemplo, quando algumas ou todas as camadas no sistema de camadas são depositadas por crepitação.

15 Em certas concretizações exemplificativas, a camada de sobrerrevestimento tem mais háfnio do que a camada refletora IV. Em certas concretizações exemplificativas, a camada de sobrerrevestimento tem pelo menos 10 vezes mais háfnio do que a camada refletora IV, particularmente, pelo menos 50 vezes mais háfnio do que a camada refletora IV. Em certas concretizações exemplificativas, a camada de sobrerrevestimento tem muitas vezes mais háfnio do que a camada refletora IV, tal como, por exemplo, qualquer  
20 proporção ou faixa dentro de um fator de 100 a mesmo 5.000 vezes.

25 Em certas concretizações exemplificativas não limitantes, a primeira camada dielétrica tem uma espessura de 70 - 440 Å, a camada refletora IV tem uma espessura de 30 - 305 Å, a segunda camada dielétrica tem uma espessura de 80 - 545 Å, e a camada de sobrerrevestimento tem uma espessura de 40 - 60 Å.

30 Em um primeiro caso exemplificativo, a primeira camada dielétrica tem uma espessura de 70 - 110 Å, a camada refletora IV tem uma espessura de 200 - 305 Å, a segunda camada dielétrica tem uma espessura de 80 - 120 Å, e a camada de sobrerrevestimento tem uma espessura de 40 - 60 Å.

Em um segundo caso exemplificativo, a primeira camada dielétrica tem uma espessura de 180 - 280 Å, a camada refletora IV tem uma espessura de 135 - 205 Å, a segunda camada dielétrica tem uma espessura de

230 - 350 Å, e a camada de sobre-revestimento tem uma espessura de 40 - 60 Å.

Em um terceiro caso exemplificativo, a primeira camada dielétrica tem uma espessura de 180 - 270 Å, a camada refletora IV tem uma espessura de 60 - 95 Å, a segunda camada dielétrica tem uma espessura de 220 - 330 Å, e a camada de sobre-revestimento tem uma espessura de 40 - 60 Å.

Em um quarto caso exemplificativo, a primeira camada dielétrica tem uma espessura de 290 - 440 Å, a camada refletora IV tem uma espessura de 105 - 160 Å, a segunda camada dielétrica tem uma espessura de 360 - 545 Å, e a camada de sobre-revestimento tem uma espessura de 40 - 60 Å.

Em um quinto caso exemplificativo, a primeira camada dielétrica tem uma espessura de 125 - 195 Å, a camada refletora IV tem uma espessura de 30 - 47 Å, a segunda camada dielétrica tem uma espessura de 170 - 225 Å, e a camada de sobre-revestimento tem uma espessura de 40 - 60 Å.

Nas concretizações exemplificativas não limitantes mencionadas acima, o artigo revestido pode ser tratado termicamente e pode ter um valor de  $\Delta E^*$  (refletivo no lado do vidro) não superior a 2,5, após o e/ou devido ao tratamento térmico. Adicionalmente, a camada refletora IV pode ser intercalada entre e entram em contato com ambas as primeira e segunda camadas dielétricas em certas concretizações exemplificativas. Além do mais, as primeira e segunda camadas dielétricas podem ambas compreender um nitreto (por exemplo, um nitreto de silício não absorvente) e/ou um óxido metálico em certas concretizações exemplificativas.

Em certas concretizações exemplificativas, um artigo revestido incluindo um sistema de camadas suportado por um substrato é proporcionado. O sistema de camadas compreende: uma primeira camada dielétrica; uma camada refletora de radiação infravermelha (IV) compreendendo um óxido de nióbio e zircônio (NbZr), proporcionada sobre pelo menos a primeira camada dielétrica, a dita camada refletora IV compreendendo ainda háfnio; e uma segunda camada dielétrica proporcionada no substrato, sobre pelo menos a camada refletora IV. A camada refletora IV compreende cerca de 0,001 - 1% em peso de háfnio.

Em certas concretizações exemplificativas, um artigo revestido incluindo um sistema de camadas suportado por um substrato é proporcionado. O sistema de camadas compreende: uma primeira camada dielétrica; uma camada refletora de radiação infravermelha (IV); uma segunda camada dielétrica proporcionada no substrato, sobre pelo menos a camada refletora IV; e uma camada de sobre-revestimento compreendendo óxido de zircônio sobre pelo menos a segunda camada dielétrica, a dita camada de sobre-revestimento compreendendo ainda háfnio. A camada de sobre-revestimento compreende cerca de 0,01 - 5% em peso de háfnio.

As características, aspectos, vantagens e concretizações exemplificativas descritos no presente relatório descritivo podem ser combinados para propiciar mais outras concretizações.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Estas e outras características e vantagens vão ser melhor e mais completamente entendidas por referência à descrição detalhada apresentada a seguir das concretizações ilustrativas exemplificativas, em conjunto com o desenho, em que a Figura 1 é uma vista em seção transversal parcial de uma concretização de um artigo revestido monolítico (tratado ou não termicamente), de acordo com uma concretização exemplificativa desta invenção.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DAS CONCRETIZAÇÕES EXEMPLIFICATIVAS DA INVENÇÃO

Certas concretizações desta invenção proporcionam artigos revestidos, que podem ser usados em janelas, tais como janelas monolíticas (por exemplo, janelas de veículos, residenciais e/ou arquitetônicas), unidades de janela IG, e/ou outras aplicações adequadas. Certas concretizações exemplificativas desta invenção proporcionam um sistema de camadas, que é caracterizado por pelo menos um de: (a) boa resistência à corrosão a ácidos, e a soluções alcalinas, tal como de NaOH; (b) bom comportamento térmico tal como bloqueio de graus significativos de radiações IV e/ou UV; (c) bom comportamento mecânico tal como resistência ao risco; e/ou (d) boa estabilidade de cor em tratamento térmico (isto é, valor ou valores de  $\Delta E^*$

baixos). Com relação à estabilidade de cor em tratamento térmico (HT), isto significa um baixo valor de  $\Delta E^*$ , em que  $\Delta$  é indicativo de variação de  $a^*$ ,  $b^*$  e  $L^*$ , em vista de HT, tal como revenido térmico, encurvamento térmico ou reforço térmico, monoliticamente e/ou no contexto de meios físicos de painéis duplos, tais como unidades ou laminados IG.

A Figura 1 é uma vista em seção transversal lateral de um artigo revestido, de acordo com uma concretização exemplificativa desta invenção. O artigo revestido inclui pelo menos um substrato 1 (por exemplo, substrato claro, verde, bronze, cinza, azul ou azul-esverdeado de espessura de cerca de 1,0 a 12,0 mm), uma primeira camada dielétrica opcional 2 (por exemplo, de ou incluindo nitreto de silício (por exemplo,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou outra estequiométrica adequada), óxido de estanho, ou algum outro dielétrico adequado, tal como um óxido e/ou nitreto metálico), uma camada refletora de radiação infravermelha (IR) 3 de ou incluindo nióbio zircônio (NbZr) e/ou um óxido de nióbio de zircônio ( $\text{NbZrO}_x$ ) juntamente com háfnio, e uma segunda camada dielétrica 4 (por exemplo, de ou incluindo nitreto de silício (por exemplo,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), óxido de estanho, ou algum outro dielétrico adequado, tal como um óxido e/ou nitreto metálico). Em certas concretizações alternativas, a camada dielétrica de fundo 2 pode ser omitida, de modo que a camada refletora IV 3 é localizada em contato com o substrato de vidro. Também, é possível nitratar a camada refletora IV de  $\text{NbZrO}_x$ , tendo háfnio em algum grau, em certas concretizações alternativas desta invenção.

Opcionalmente, um sobrerrevestimento protetor de ou incluindo um material, tal como óxido de zircônio, e háfnio, 6 pode ser proporcionada sobre as camadas 2 - 4, em certas concretizações exemplificativas desta invenção. Os sobrerrevestimentos protetores compreendendo nitreto de silício, óxido de zircônio e/ou óxido de cromo, que podem ser usados opcionalmente em certas concretizações exemplificativas desta invenção, são descritos na patente U.S. 7.147.924, cuja descrição é incorporada por referência no presente relatório descritivo.

Em certas concretizações exemplificativas desta invenção, o revestimento 5 pode, opcionalmente, não incluir qualquer camada refletora

ou de bloqueio IV de Ag ou Au. Nestas concretizações, uma ou mais camadas incluindo NbZr e/ou NbZrO<sub>x</sub> 3, que também incluem háfnio, podem ser apenas a camada refletora IV no revestimento 5, embora muitas destas camadas possam ser proporcionadas em certos casos. Em certas concretizações exemplificativas desta invenção, a camada refletora IV de NbZr e/ou NbZrO<sub>x</sub> 3, que também inclui háfnio, reflete pelo menos parte da radiação IV. Em certas concretizações exemplificativas, é possível que a camada de NbZr e/ou NbZrO<sub>x</sub> 3, que também inclui háfnio, inclua também outros materiais, tais como dopantes. Em qualquer caso, determinou-se que a inclusão de háfnio na camada de NbZr e/ou NbZrO<sub>x</sub> 3 aumenta a durabilidade e, desse modo, é vantajosa.

O revestimento global 5 inclui pelo menos as camadas 2 - 4. Deve-se notar que os termos "óxido" e "nitreto", como usados no presente relatório descritivo incluem várias estequiometrias. Por exemplo, o termo nitreto de silício inclui o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> estequiométrico, bem como o nitreto de silício não estequiométrico. O nitreto de silício pode ser dopado com Al, Zr e/ou qualquer outro metal adequado. De modo similar, uma camada de sobrerrevestimento de óxido de zircônio 6, que também inclui háfnio, pode ser dopada com Si ou outros materiais. As camadas 2 - 4, que podem ser depositadas no substrato 1 por crepitação de magnétron, qualquer tipo de crepitação, ou por qualquer outra diferente técnica em diferentes concretizações desta invenção. Adicionalmente, verificou-se que a inclusão de háfnio aperfeiçoa a durabilidade da camada de sobrerrevestimento de óxido de zircônio e é, desse modo, vantajosa.

Surpreendentemente, verificou-se que o uso de Zr e Nb, juntamente com pequenas proporções de háfnio na camada refletora IV 3 propicia que o artigo revestido resultante tenha excelentes durabilidades química e mecânica, e também bom comportamento térmico. Por exemplo, o uso de NbZr e/ou NbZrO<sub>x</sub> em uma ou mais camadas refletoras IV 3, juntamente com háfnio, permite que o um ou mais artigos revestidos resultantes tenham: (a) uma resistência à corrosão aperfeiçoada a soluções alcalinas, tal como de NaOH (comparadas com as pilhas de camadas de vidro / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / Nb / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e

vidro /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{NbN}_x$  /  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (b) excelente comportamento térmico, comparável àquele de Nb e  $\text{NbN}_x$ ; (c) bom comportamento mecânico, tal como resistência ao risco; e/ou (d) boa estabilidade de cor em tratamento térmico (por exemplo, um ou mais valores de  $\Delta E^*$  mais baixos do que com pilhas de camadas de vidro /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{NiCr}$  /  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Verificou-se, surpreendentemente que em certos casos exemplificativos, o uso de NbZr juntamente com háfnio, em vez de Nb, propicia um ou mais valores de  $\Delta E^*$  mais baixos.

Além do mais, em certas concretizações exemplificativas de  $\text{NbZrO}_x$  com háfnio, verificou-se, inesperadamente que a oxidação (por exemplo, a oxidação parcial) é particularmente benéfica com relação ao abaixamento do um ou mais valores de  $\Delta E^*$ . Por exemplo, em certas concretizações exemplificativas, os fluxos de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) gasoso, quando da crepitação de um ou mais alvos de NbZr, que incluem pequenas proporções de háfnio, podem ser de 0,5 a 6  $\text{cm}^3$  nas CNTP / kw, particularmente, de cerca de 1 a 4  $\text{cm}^3$  nas CNTP / kW (em que kW é uma unidade de potência elétrica usada em crepitação). Estes fluxos de oxigênio são considerados como propiciando um ou mais valores de  $\Delta E^*$  significativamente aperfeiçoados. Como será mostrado abaixo, o um ou mais valores de  $\Delta E^*$  podem ser ainda mais diminuídos, devido à oxidação da camada incluindo NbZr, para formar uma camada compreendendo  $\text{NbZrO}_x$  com háfnio, em comparação com as camadas não oxidadas de NbZr e  $\text{NbZrN}_x$ .

Em certas concretizações exemplificativas, a razão Zr : Nb (% atômico) da camada 3 pode ser de cerca de 0,001 a 1,0, mais particularmente, de cerca de 0,001 a 0,60, e, ainda mais particularmente, de cerca de 0,004 a 0,50, e, especialmente, de cerca de 0,05 a 0,20 (por exemplo, 0,11). Em certas concretizações exemplificativas, com relação ao teor metálico, a camada refletora IV pode incluir de cerca de 0,1 a 60% de Zr, de preferência, de cerca de 0,1 a 40% de Zr, particularmente, de 0,1 a 20%, mais particularmente, de 0,1 a 15%, ainda mais particularmente, de 0,4 a 15% de Zr, e, especialmente, de 3 a 12% de Zr (% atômico). Observou-se, surpreendentemente, o aperfeiçoamento da durabilidade, mesmo para teores de Zr muito baixos, determinados para ficarem abaixo de 0,44% atômico (razão Zr / Nb

de 0,00438), enquanto que ao mesmo tempo o comportamento térmico é comparável àquele quando de uso de Nb.

Nas concretizações nas quais a camada refletora IV 3 é de ou inclui  $\text{NbZrO}_x$  (isto é, um óxido de NbZr), a razão atômica na camada de oxigênio para a combinação total de Nb e Zr pode ser representada, em certas concretizações exemplificativas, por  $(\text{Nb} + \text{Zr})_x\text{O}_y$ , em que a razão  $y/x$  (isto é, a razão de oxigênio para Nb + Zr) é de 0,00001 a 1,0, particularmente, de 0,03 a 0,20, e, especialmente, de 0,05 a 0,15. Esta razão é aplicável antes e/ou depois de tratamento térmico. Desse modo, pode-se notar que em certas concretizações exemplificativas desta invenção, a camada incluindo Nb-Zr é parcialmente oxidada, embora esta oxidação seja certamente material, pelo fato de que resulta em vantagens significativas em relação às versões não oxidadas.

Em certas concretizações exemplificativas, uma camada refletora IV de  $\text{NbZrO}_x$ , que também inclui háfnio, incluir, geralmente, cerca de 10% de Zr, 80 - 90% de Nb e 0 - 19% de  $\text{O}_x$ . Em certas outras concretizações exemplificativas, o  $\text{NbZrO}_x$ , que também inclui háfnio, inclui, geralmente, cerca de 10% de Zr, 85 - 90% de Nb e 0 - 5% de  $\text{O}_x$ . A proporção de háfnio incluída na ou nas camadas é pequena. Por exemplo, em certas concretizações exemplificativas, a camada refletora IV de  $\text{NbZrO}_x$ , que também inclui háfnio, tem, de preferência, cerca de 0,001 - 1% em peso de háfnio de háfnio. Qualquer faixa intermediária também pode ser usada em certas concretizações exemplificativas. A camada refletora IV de  $\text{NbZrO}_x$  adequada, que também inclui háfnio, pode ser depositada usando um alvo de crepitação tendo uma razão Nb / Zr de cerca de 90 / 10, particularmente, 95 / 5, em certas concretizações exemplificativas. Estes alvos de certas concretizações exemplificativas incluem cerca de 1 - 1.000 ppm de háfnio, de preferência, 50 - 1.000 ppm de háfnio, particularmente, cerca de 50 - 500 ppm de háfnio, mais particularmente, cerca de 50 - 350 ppm de háfnio, e, especialmente, cerca de 50 - 300 ppm de háfnio. Em certas concretizações exemplificativas, os alvos podem incluir de 1 - 200 ppm de háfnio, possivelmente, de cerca de 10 - 120 ppm de háfnio, possivelmente, de 10 - 50 ppm de háfnio, de preferên-

cia, 15 - 45 ppm de háfnio, particularmente, cerca de 20 - 40 ppm de háfnio, e, especialmente, cerca de 30 ppm de háfnio. Qualquer faixa intermediária pode ser também usada em certas concretizações exemplificativas. Vantajosamente, a inclusão de háfnio deste e/ou de outras maneiras foi verificada como aperfeiçoando a durabilidade do revestimento de NbZr e/ou NbZrO<sub>x</sub>.

Ainda que a Figura 1 ilustre o revestimento 5 em uma maneira na qual a camada de NbZr e/ou NbZrO<sub>x</sub> com háfnio 3 fique em contato direto com as camadas dielétricas 2 e 4, e em que a camada 3 é a única camada refletora IV no revestimento, a presente invenção não é assim limitada. Outra ou outras camadas podem ser proporcionadas entre as camadas 2 e 3 (e/ou entre as camadas 3 e 4) em certas outras concretizações desta invenção. Além do mais, outra ou outras camadas (não mostradas) podem ser proporcionadas entre o substrato 1 e a camada 2 em certas concretizações desta invenção; e/ou outra ou outras camadas (não mostradas) podem ser proporcionadas no substrato 1 sobre a camada 4, em certas concretizações exemplificativas desta invenção. Desse modo, ainda que o revestimento 5 ou suas camadas estejam "no" ou "suportados pelo" substrato 1 (direta ou indiretamente), outra ou outras camadas podem ser proporcionadas entre eles. Desse modo, por exemplo, o sistema de camadas 5 e as suas camadas mostrados na Figura 1 são considerados "no" substrato 1, mesmo quando outra ou outras camadas (não mostradas) sejam proporcionadas entre eles (isto é, os termos "no" e "suportados pelo", como usados no presente relatório descritivo, não são limitados a contato direto). Também, mais de uma camada refletora IV de NbZr e/ou NbZrO<sub>x</sub> com háfnio pode ser proporcionada em concretizações alternativas desta invenção.

Em certas concretizações exemplificativas desta invenção, a camada dielétrica antirreflexão 2 pode ter um índice de refração "n" de 1,7 a 2,7, particularmente, de 1,9 a 2,5 em certas concretizações, enquanto que a camada 4 pode ter um índice de refração "n" de cerca de 1,4 a 2,5, particularmente, de 1,9 a 2,3. Enquanto isto, a camada 3, quando compreendendo um óxido de NbZr com háfnio, pode ter um índice de refração "n" de cerca de 2,0 a 3,2, particularmente, de 2,2 a 3,0, e, especialmente, de 2,4 a 2,9, e

pode ter um coeficiente de extinção "k" de 2,5 a 4,, particularmente, de 3,0 a 4,0, e, especialmente, de 3,3 a 3,8. Nas concretizações desta invenção, em que as camadas 2 e/ou 4 compreendem nitreto de silício (por exemplo,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), os alvos de crepitação incluindo Si, empregados para formar estas camadas, podem ou não ser misturados com até 1 - 40% em peso de alumínio, zircônio e/ou aço inoxidável (por exemplo, SSnúmero316), com aproximadamente esta proporção aparecendo então nas camadas assim formadas. Mesmo com estas proporções de alumínio e/ou aço inoxidável, estas camadas 2 e 4 são ainda consideradas camadas dielétricas no presente relatório descritivo.

Além do mais, um sobrerrevestimento protetor de um material, tal como óxido de zircônio 6, pode ser também proporcionado em certas concretizações exemplificativas. Como a ou as camadas refletoras IV de  $\text{NbZrO}_x$  que incluem háfnio, a camada de sobrerrevestimento protetor, que inclui óxido de zircônio 6, também inclui, de preferência, háfnio. No entanto, o sobrerrevestimento protetor 6 pode incluir mais háfnio do que a ou as camadas refletoras IV 3. Por exemplo, em certas concretizações exemplificativas, a camada de sobrerrevestimento protetor 6 inclui, de preferência, 0,001 - 5% em peso de háfnio, particularmente, de 0,003 - 4,5% em peso, e, especialmente, de 0,003 - 1,5% em peso de háfnio. Qualquer faixa intermediária pode ser também usada em certas concretizações exemplificativas. Uma camada de sobrerrevestimento protetor, que inclui óxido de zircônio de háfnio, 6 pode ser depositada por crepitação de um alvo de crepitação, que inclui cerca de 1 - 1.000 ppm de háfnio, de preferência, 1 - 500 ppm de háfnio, particularmente, 200 - 400 ppm de háfnio, mais particularmente, cerca de 250 - 350 ppm de háfnio, e, especialmente, cerca de 300 ppm de háfnio. Qualquer faixa intermediária pode ser também usada em certas concretizações exemplificativas. Em certas concretizações exemplificativas, o alvo pode ter de 1 - 200 ppm de háfnio, particularmente, de cerca de 10 - 120 ppm de háfnio.

Ainda que a Figura 1 ilustre um artigo revestido de acordo com uma concretização desta invenção, em forma monolítica, os artigos revesti-

dos de acordo com outras concretizações desta invenção podem compreender unidades de janelas IG (de vidro isolante). Nas concretizações IG, o revestimento 5 da Figura pode ser proporcionado na parede interna do substrato externo da unidade IG, e/ou na parede interna do substrato interno, ou em qualquer outro local adequado em outras concretizações desta invenção.

Voltando à Figura 1, várias espessuras podem ser usadas compatíveis com esta invenção. De acordo com certas concretizações exemplificativas ilustrativas não limitantes desta invenção, as espessuras e os materiais exemplificativos para as respectivas camadas 2 - 4 no substrato de vidro 1 são os apresentados na tabela a seguir.

Tabela 1: Espessuras exemplificativas não limitantes

Camada	Faixa exemplificativa (Å)	Preferida (Å)	Particularmente preferida (Å)
nitreto de silício (camada 2)	0,1 - 1.500 Å	20 - 1.300 Å	50 - 1.200 Å
NbZr ou NbZrO <sub>x</sub> com háfnio (camada 3)	30 - 700 Å	100 - 500 Å	120 - 350 Å
nitreto de silício (camada 4)	10 - 900 Å	100 - 800 Å	150 - 500 Å
óxido de zircônio com háfnio (camada 6)	25 - 65 Å	30 - 60 Å	35 - 55 Å

Em certas concretizações exemplificativas, a estabilidade de cor com HT pode resultar em uma semelhança substancial entre as versões tratadas termicamente ou não tratadas termicamente do revestimento ou sistema de camadas. Em outras palavras, em aplicações monolíticas e/ou IG, em certas concretizações desta invenção, dois substratos de vidro, tendo o mesmo sistema de revestimento nele (um HT após a deposição e o outro não HT), parecem a olho nu substancialmente iguais.

O ou os valores de  $\Delta E^*$  são importantes para a determinação se ou não há semelhança, ou semelhança de cor substancial depois de HT, no contexto de certas concretizações desta invenção (isto é, o termo  $\Delta E^*$  é importante na determinação da estabilidade de cor após HT). A cor no presente relatório descritivo é descrita por referência aos valores convencionais de  $a^*$  e  $b^*$ . Por exemplo, o termo  $\Delta a^*$  é indicativo de quanto valor de cor  $a^*$  mu-

da devido ao HT. O termo  $\Delta E^*$  (e  $\Delta E$ ) é bem entendido na técnica. A definição do  $\Delta E^*$  pode ser encontrada, por exemplo, no pedido de patente internacional WO 02/090281 e/ou na patente U.S. 6.475.626, cujas descrições são incorporadas por referência no presente relatório descritivo. Em particular,  $\Delta E^*$  corresponde a  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  da escala CIE LAB, e é representado por:

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

em que:

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

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

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

em que o subscrito "0" representa o revestimento (ou artigo revestido) antes do tratamento térmico e o subscrito "1" representa o revestimento (ou artigo revestido) depois do tratamento térmico, e os números empregados (por exemplo,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$ ) são aqueles calculados pela técnica de coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  (CIE LAB 1976) mencionada acima. De uma maneira similar,  $\Delta E$  pode ser calculado usando a equação (1), por substituição de  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  com os valores da Hunter Lab  $a_h$ ,  $b_h$ ,  $L_h$ . Também dentro do escopo desta invenção e da quantificação de  $\Delta E^*$  estão os números equivalentes, se convertidos naqueles calculados por qualquer outra técnica empregando o mesmo conceito de  $\Delta E^*$  como definido acima.

Antes do tratamento térmico (HT), tal como revenido térmico, em certas concretizações exemplificativas desta invenção os artigos revestidos têm características de cor como apresentadas na Tabela 2 (unidade monolítica e/ou IG). Deve-se notar que o subscrito "G" representa a cor refletora no lado do vidro, o subscrito "T" representa uma cor transmissiva, e o subscrito "F" representa a cor no lado do filme. Como é conhecido na técnica, o lado do vidro (G) significa a cor refletora, quando vista do lado do vidro (oposto ao lado da camada / filme) do artigo revestido. O lado do filme (F) significa a cor refletora, quando vista do lado do artigo revestido, no qual o revestimento é proporcionado. A Tabela 3 apresentada abaixo ilustra certas características de artigos revestidos, de acordo com certas concretizações exemplificativas ilustrativas desta invenção, após HT, tal como revenido térmico (unida-

des monolíticas e/ou IG) - as características abaixo na Tabela 2 (sem HT) são também aplicáveis aos artigos revestidos HT na presente invenção, exceto para as adições apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 2:** Características de cor / ópticas (sem HT)

	Gerais	Preferidas	Particularmente preferidas
$T_{vis}$	6 - 80%	8 - 50%	10 - 30%
$L^*_T$	29 - 92	34 - 76	37 - 62
$a^*_T$	-16 a +10	-6 a +5	-3 a +3
$b^*_T$	-20 a +20	-15 a +10	-10 a +10
$R_{GY}$ (lado do vidro):	6 - 50%	10 - 40%	10 - 35%
$L^*_G$	29 - 76	37 - 70	37 - 65
$a^*_G$	-20 a +10	-12 a 6	-5 a +3
$b^*_G$	-30 a +20	-25 a +10	-20 a +10
$R_F$ (lado do filme)	6 - 50%	6 - 40%	6 - 35%
$L^*_F$	29 - 76	29 - 70	29 - 68
$a^*_F$	-20 a +20	-10 a +10	-5 a +5
$b^*_F$	-40 a +40	-30 a +30	-20 a +20
$E_h$ (emissividade)	$\leq 0,50$	$\leq 0,40$	$\leq 0,38$
$R_s$ ( $\Omega$ /quadrado)	< 250	< 100	< 60

- 5 **Tabela 3:** Características de cor / ópticas (após HT; em complemento à Tabela 2)

	Gerais	Preferidas	Particularmente preferidas
$\Delta E^*_G$	$\leq 4,00$	$\leq 2,50$	$\leq 1,50$
$\Delta E^*_T$	$\leq 5,00$	$\leq 3,00$	$\leq 2,50$
$\Delta a^*_G$	$\leq 2,50$	$\leq 1,00$	$\leq 0,80$
$\Delta b^*_G$	$\leq 4,00$	$\leq 2,00$	$\leq 0,60$
$\Delta a^*_G$	$\leq 4,00$	$\leq 2,50$	$\leq 1,50$

Como explicado no presente relatório descritivo, a oxidação da camada refletora IV incluindo NbZr, que tem háfnio para formar uma camada compreendendo NbZrO<sub>x</sub> com háfnio, é vantajosa pelo fato de que propicia inesperadamente um valor de  $\Delta E^*$  ainda mais baixo a ser obtido. Em certas

concretizações de NbZrO<sub>x</sub> com háfnio, o artigo revestido pode ter um valor de  $\Delta E^*$  de reflexão no lado do vidro, devido ao tratamento térmico, não superior a 4,0, particularmente, não superior a 3,0, mais particularmente, não superior a 2,5, e, especialmente, não superior a 2,0. Algumas vezes, não será superior a 1,5, e algumas vezes não será superior a 1,0.

Para fins exemplificativos apenas, vários exemplos representando diferentes concretizações exemplificativas desta invenção são apresentados abaixo.

### EXEMPLOS

Os Exemplos 1, 2 e 4 são exemplos sem oxidação desta invenção (isto é, camadas refletoras IV de NbZr), enquanto que os Exemplos 3 e 5 a 7, nos quais a camada refletora IV é oxidada de modo a incluir NbZrO<sub>x</sub>.

### EXEMPLOS 1 e 2

Os Exemplos 1 e 2 foram de artigos revestidos monolíticos (ambos recozidos e tratados termicamente, embora nem todas as concretizações da presente invenção precisam ser HT), com a pilha de camadas, como mostrado na Figura 1, sem o sobrerrevestimento de óxido de zircônio com háfnio. As camadas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 2 e 4 em todos os exemplos foram depositados por crepitação de alvo de silício (dopado com cerca de 10% de Al), em uma atmosfera incluindo gases de nitrogênio e argônio. A camada refletora IV de NbZr com háfnio 3 em todos os exemplos foi depositada por crepitação de um alvo de cerca de 90% de Nb e cerca de 10% de Zr, em uma atmosfera incluindo gás de argônio. Para o Exemplo 1, os parâmetros do processo de crepitação apresentados na tabela a seguir foram usados na deposição do revestimento. A velocidade em linha é em centímetros por minuto (polegadas por minuto - IPM) e os fluxos de gás (Ar, O e N) foram em unidades de cm<sup>3</sup> CNTP.

Tabela 4: Parâmetros do processo de revestimento do Exemplo 1

Camada	Potência	Voltagem	Velocidade em linha	número de passagens	Fluxo de Ar	Fluxo de N	Fluxo de O <sub>2</sub>
camada de SiN 2	2,5 kW	485 V	95,0 (37,4)	6	40	55	0
camada	1,0 kW	368 V	81,3	1	30	0	0

Camada	Potência	Voltagem	Velocidade em linha	número de passagens	Fluxo de Ar	Fluxo de N	Fluxo de O <sub>2</sub>
de NbZr sem Hf 3			(32,0)				
camada de SiN 4	2,5 kW	486 V	119,4 (47,0)	2	40	55	0

Para o Exemplo 2, os parâmetros do processo de crepitação apresentados na tabela a seguir foram usados na deposição do revestimento. A velocidade em linha é em centímetros por minuto (polegadas por minuto - IPM) e os fluxos de gás (Ar, O e N) foram em unidades de cm<sup>3</sup> CNTP.

5 Tabela 5: Parâmetros do processo de revestimento do Exemplo 2

Camada	Potência	Voltagem	Velocidade em linha	número de passagens	Fluxo de Ar	Fluxo de N	Fluxo de O <sub>2</sub>
camada de SiN 2	2,5 kW	485 V	108,7 (42,8)	2	40	55	0
camada de NbZr sem Hf 3	1,0 kW	368 V	78,7 (31,0)	1	30	0	0
camada de SiN 4	2,5 kW	484 V	83,6 (32,9)	2	40	55	0

Deve-se notar que todos os exemplos podem ser facilmente transformados em uma concretização de NbZrN<sub>x</sub> com háfnio por uso de uma quantidade adequada de fluxo de nitrogênio gasoso, durante o processo de crepitação da camada refletora IV 3. Além do mais, é possível que a camada de NbZr com háfnio 3 possa ser nitrificada em consequência da difusão de nitrogênio durante o tratamento térmico, ainda que nenhum nitrogênio seja adicionado intencionalmente durante a crepitação. O NbZr com háfnio depositado sobre nitreto de silício e/ou NbZr com háfnio sobrerrevestido com ni-

treto de silício podem ter algum nitrogênio neles, devido à difusão mesmo antes do tratamento térmico.

Após serem crepitados, os Exemplos 1 e 2 apresentaram as características apresentadas na tabela a seguir (com recozimento e sem HT, monolítico) (observador de grau III.C.2)

**Tabela 6:** Características (sem HT)

Parâmetro	Ex. 1	Ex. 2
$T_{vis}$ (TY) (transmissão)	19,4%	20,9%
$a^*_T$	-1,5	-1,4
$b^*_T$	3,9	-4,9
$L^*_T$	51,2	52,9
$R_{GY}$ (% de refletância no lado do vidro):	19,0%	30,8%
$a^*_G$	-0,7	-2,9
$b^*_G$	-19,2	-0,9
$L^*_G$	50,7	62,3
$R_{FY}$ (% de refletância no lado do filme)	38,1%	22,3%
$a^*_F$	0,2	0,4
$b^*_F$	14,5	23,4
$L^*_F$	68,1	54,4
$T_{sol}$ (TS)	15%	15%
Coefficiente de sombreamento (SC)	0,366	0,335
SHGC:	0,315	0,288
$T_{uv}$ (transmissão UV)	11%	16,5%
Emissividade (hemisférica)	0,36	0,34
$R_s$ (resistência de folha; ohms/quadrado)	49,7	45,1

Ambos os Exemplos 1 e 2 tiveram uma pilha de camadas como apresentando abaixo, mostrado na Tabela 7. As espessuras e estequiometrias listadas abaixo na Tabela 7 para os Exemplos 1 e 2 são aproximações e não exatas. Os substratos de vidro eram claros e com espessura de cerca de 6 mm em ambos os exemplos.

**TABELA 7:** Revestimentos nos exemplos

Exemplo 1:	vidro / SiN <sub>4</sub> (850 Å) / NbZr (190 Å) / Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (210 Å)
Exemplo 2:	vidro / Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (190 Å) / NBZr (200 Å) / Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (300 Å)

Ambos os exemplos foram então avaliados e testados para durabilidade, mostrando um excelente desempenho em testes mecânicos e químicos usuais, tanto com revestimento quanto após HT. Por exemplo, o teste de risco Teledyne, com uma carga de 500 g, não produziu riscos significativos em quaisquer das amostras. Um teste de abrasão com rodas após 500 revoluções foi também feito. Um teste de ebulição com NaOH de uma hora foi também conduzido, embora algumas variações na cor tenham sido observadas. Quando um sobrerrevestimento de óxido de zircônio com háfnio foi proporcionado, o teste de ebulição com NaOH foi conduzido de um modo aperfeiçoado.

Após revestimento por crepitação, os Exemplos 1 e 2 (como nas Tabelas 4 - 7 acima com um sobrerrevestimento de ZrO) foram tratados termicamente por 10 minutos a cerca de 625 ou 650°C. A Tabela 8 abaixo mostra certas características de estabilidade de cor dos Exemplos 1 e 2 durante / depois de tal tratamento térmico (HT).

**TABELA 8:** Estabilidade de cor de reflexão no lado do vidro durante HT

Parâmetro	Exemplo 1	Exemplo 2
$\Delta E^*_G$	1,7	2,5

Como pode-se notar da Tabela 8, os Exemplos 1 e 2 foram caracterizados por valores de  $\Delta E^*$  de reflexão no lado do vidro satisfatórios (quanto mais baixos melhores). Estes baixos valores ilustram quão pouco as características ópticas de reflexão no lado do vidro do revestimento variam com HT. Isto é indicativo da boa estabilidade de cor durante tratamento térmico. Verificou-se, adicionalmente, em outros exemplos de NbZr com Hf, similares aos Exemplos 1 e 2, tendo um teor de Zr mais alto de cerca de 10% na camada 3 que o  $\Delta E^*$  de reflexão no lado do vidro é de cerca de 1,9 a 2,0.

Para fins de comparação, considerar a seguinte pilha de cama-

das: vidro /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / NiCr /  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que tem um valor de  $\Delta E^*$  de reflexão no lado do vidro acima de 5,0, após tratamento térmico (HT) a 625 ou 650°C por dez minutos. Os Exemplos 1 e 2 acima ilustram claramente a vantagem comparativa do uso de nióbio zircônio com háfnio, em oposição ao NiCr, para a  
5 camada refletora IV (um valor de  $\Delta E^*$  de reflexão no lado do vidro muito mais baixo é obtível).

### EXEMPLOS 3 - 7

Os Exemplos 3 a 7 ilustram a descoberta inesperada de que o oxidação da camada refletora IV de NbZr com háfnio 3 abaixa mais ainda o  
10 ou os valores de  $\Delta E^*$ , de acordo com certas concretizações desta invenção. Embora os revestimentos dos Exemplos 1 e 2 com camadas de NbZr com háfnio 3 têm boa estabilidade de cor por HT, o ou os valores de  $\Delta E^*$  ainda mais baixos representam uma vantagem comercial significativa. O olho humano é capaz de notar ligeiras diferenças em aparência entre duas amostras tendo um valor de  $\Delta E^*$  de 2,0 (a primeira amostra não sendo HT e a segunda amostra tendo sido submetida a HT). No entanto, o olho humano não é tipicamente capaz de notar ligeiras diferenças em aparência entre duas amostras tendo um valor de  $\Delta E^*$  inferior a cerca de 1,5. Por esta razão, a  
15 possibilidade de encontrar um olho humano capaz de notar ligeiras diferenças em aparência entre duas amostras, tendo um valor de  $\Delta E^*$  igual ou inferior a 1,5, representaria uma vantagem na técnica. Pode ser possível encontrar este ou estes valores de  $\Delta E^*$  muito baixos usando uma camada refletora IV de NbN ou NbZrO<sub>x</sub>, embora, os nitretos tenham algumas vezes um desempenho térmico e/ou óptico visivelmente pior do que os materiais metálicos.

25 Surpreendentemente, como será mostrado nos Exemplos 3 - 7, verificou-se que a oxidação parcial de NbZr com camadas de háfnio (depositadas reativamente com baixos fluxos de oxigênio gasoso, o gás principal sendo argônio) propicia valores de  $\Delta E^*$  significativamente baixos, que serão obtidos sem qualquer impacto negativo na seletividade espectral (por exemplo, comportamento térmico). Verificou-se também que permite que com teor de Zr mais alto fique estável a fluxos de oxigênio mais baixos, e que ligas  
30 com um teor de oxigênio mais alto são geralmente mais estáveis em trans-

missão - dependendo do projeto do filme. Verificou-se que cerca de 10% de Zr funciona muito bem em certas concretizações exemplificativas desta invenção. Além do mais, verificou-se que os melhores resultados podem ser obtidos por uso de fluxos gasosos de oxigênio ( $O_2$ ), quando da crepitação de um ou mais alvos de NbZr, de cerca de 0,5 a 6  $cm^3$  nas CNTP, particularmente, de cerca de 1 a 4  $cm^3$  nas CNTP / kW (em que kW é uma unidade de potência elétrica usada em crepitação) - consultar os exemplos abaixo.

Os exemplos foram artigos revestidos monolíticos (todos basicamente recozidos e tratados termicamente, embora nem todas as concretizações da presente invenção precisam ser HT), com a pilha de camadas, como mostrada na Figura 1 de novo, carente de sobrerrevestimento de óxido de zircônio com háfnio. As camadas de  $Si_3N_3$  2 e 4 em todos os Exemplos 3 - 7 foram depositadas por crepitação de um alvo de silício (dopado com cerca de 10% de Al) em uma atmosfera incluindo nitrogênio e argônio gasosos. A camada refletora IV de NbZrO<sub>x</sub> com háfnio 3, nos Exemplos 3 - 6, foi depositada por crepitação de um alvo de cerca de 90% de Nb e cerca de 10% de Zr, enquanto que a camada refletora IV de NbZrO<sub>x</sub> com háfnio 3, no Exemplos 7, foi depositada por crepitação de um alvo de cerca de 85% de Nb e cerca de 15% de Zr. No Exemplo 3, foram usados os parâmetros apresentados a seguir no processo de crepitação na deposição do revestimento. A velocidade em linha é em centímetros por minuto (polegadas por minuto - IPM), e os fluxos dos gases (Ar, O e N) são em unidades de  $cm^3$  nas CNTP:

**TABELA 9:** Parâmetros do processo de revestimento do Exemplo 3

Camada	Potência	Voltagem	Velocidade em linha	número de passagens	Fluxo de Ar	Fluxo de N	Fluxo de $O_2$
camada de SiN 2	1,0 kW	434 V	117,6 (46,3)	5	40	40	0
camada de NbZr sem Hf 3	1,0 kW	374 V	147,3 (58,0)	2	30	0	3
camada de SiN 4	1,0 kW	437 V	117,3 (46,2)	7	40	55	0

Desse modo, pode-se notar que a camada refletora IV no Exemplo 3 foi oxidada. Após ser crepitado, o Exemplo 3 apresentou as seguintes características (recozido e sem HT, monolítico) (III. C, observador a 2°)

TABELA 10. Características do Exemplo 3 (sem HT)

Parâmetro	Ex. 3
$T_{vis}$ (TY) (transmissão)	19,5%
$a^*_T$	-1,1
$b^*_T$	-4,3
$L^*_T$	52,9
$R_{GY}$ (% de refletância no lado do vidro):	30,4%
$a^*_G$	-2,7
$b^*_G$	-0,9
$L^*_G$	62,0
$R_{FY}$ (% de refletância no lado do filme)	26,5%
$a^*_F$	-0,4
$b^*_F$	18,2
$L^*_F$	58,5
Emissividade (hemisférica)	0,34
$R_s$ (resistência de folha; ohms/quadrado)	48,1

- 5 O Exemplo 3 apresentou uma pilha de camadas como apresentada a seguir, mostrada na Tabela 7. As espessuras e estequiometrias são listadas abaixo na Tabela 11. O substrato de vidro era claro e com espessura de cerca de 6 mm.

TABELA 11: Revestimento no Exemplo 3

Exemplo 3	vidro / $Si_3N_4$ (230 Å) / NBZr (175 Å) / $Si_3N_4$ (320 Å)
-----------	--

- 10 O Exemplo 3 foi então avaliado e testado para durabilidade, mostrando excelente desempenho em testes mecânicos e químicos usuais, como revestido e após HT. Por exemplo, o teste de risco Teledyne com uma carga de 500 g não produziu riscos significativos em quaisquer das amostras. Um teste de abrasão com roda, após 500 revoluções, foi também conduzido. Um teste de ebulição em NaOH de uma hora foi também conduzido,
- 15

embora algumas variações em cor tivessem sido observadas.

Após ser revestido por crepitação, o Exemplo 3 foi tratado termicamente por cerca de 10 minutos a cerca de 625 ou 650°C. A Tabela 12 abaixo apresenta certas características de estabilidade de cor dos Exemplos 3 - 7. A Tabela 12 inclui a quantidade de oxigênio usada na crepitação da camada refletora IV 3 em todos os Exemplos 3 - 7, e também inclui os valores de  $\Delta E^*$  de reflexão no lado do vidro devido ao HT (as camadas refletoras IV 3 para todos os Exemplos 3 - 7 foram depositadas por uso de um fluxo de Ar gasoso de 30 cm<sup>3</sup> nas CNTP e 1 kW de potência).

10 **TABELA 12:** Estabilidade de cor de reflexão no lado do vidro durante HT

	Fluxo de oxigênio (cm <sup>3</sup> nas CNTP)	$\Delta E^*_G$
Ex. 3	3	0,9
Ex. 4	0	2,6
Ex. 5	2	1,2
Ex. 6	4	2,6
Ex. 7	3	0,8

Como pode-se notar da Tabela 8, os Exemplos 1 e 2 foram caracterizados por valores de  $\Delta E^*$  de reflexão no lado do vidro satisfatórios (quanto mais baixos melhores). Estes baixos valores ilustram quão pouco as características ópticas de reflexão no lado do vidro do revestimento variam com HT. Isto é indicativo da boa estabilidade de cor durante tratamento térmico. Verificou-se, adicionalmente, em outros exemplos de NbZr com Hf, similares aos Exemplos 1 e 2, tendo um teor de Zr mais alto de cerca de 10% na camada 3 que o  $\Delta E^*$  de reflexão no lado do vidro é de cerca de 1,9 a 2,0.

20 Além do mais, a Tabela 12 ilustra que mesmo os valores de  $\Delta E^*$  mais baixos (no lado do vidro) podem ser obtidos por oxidação da camada refletora IV incluindo NbZr com háfnio 3, de modo a formar uma camada compreendendo NbZrO<sub>x</sub> com háfnio. Isto é mostrado pelo fato de que os exemplos de NbZrO<sub>x</sub> com háfnio (Exemplos 3 e 5 a 7) foram caracterizados por valores de  $\Delta E^*$  (no lado do vidro) iguais ou inferiores àquele do Exemplo 25 4 não oxidado, como mostrado na Tabela 12. Além do mais, a Tabela 12

ilustra que os fluxos de oxigênio gasoso nas faixas descritas acima propiciaram inesperadamente que melhores valores de  $\Delta E^*$  (no lado do vidro) (isto é, os mais baixos) fossem obtidos.

### EXEMPLOS 8 - 18

5 Os Exemplos 8 - 18 também ilustram a descoberta inesperada de que a oxidação da camada refletora IV de NbZr com háfnio 3 diminuiu ainda mais os valores de  $\Delta E^*$ , de acordo com certas concretizações desta invenção. A pilha de camadas para cada um dos Exemplos 8 - 18 foi de vidro /  $Si_3N_4$  / NbZrO /  $Si_3N_4$ . Nos Exemplos 8 - 10, 14 - 16 e 18 o sobrerrevestimento de nitreto de silício era de uma espessura de cerca de 280 a 330 Angströms, e nos Exemplos 11 - 13 e 17, o sobrerrevestimento de nitreto de silício (dopado com Al em todos os casos nestes exemplos) era de uma espessura de cerca de 800 Angströms e o sobrerrevestimento de nitreto de silício era de uma espessura de cerca de 200 a 300 Angströms. As únicas outras variações entre estes exemplos foram as variações no fluxo de oxigênio, usado durante a crepitação (fluxo de  $O_2$  gasoso em unidades de  $cm^3$  nas CNTP) da camada de NbZrO<sub>x</sub> com háfnio 3, e a variação no teor de Zr do alvo de liga de ZrNb, e os resultados relativos a elas são apresentados na tabela abaixo. Substratos de vidro claro foram usados, e os dados de  $\Delta E^*$  abaixo são para artigos tratados termicamente monolíticos. Como mostrado na tabela abaixo, verificou-se surpreendentemente que uma razão de oxigênio para átomos metálicos (por exemplo, Zr e Nb) na camada de NbZrO<sub>x</sub> com háfnio 3 (isto é,  $O / (Zr + Nb)$ ) de 0,05 a 0,15 foi verificada inesperadamente como sendo particularmente benéfica. Os Exemplos 8 - 13 usaram alvos de crepitação para a camada 3 tendo um teor de Zr de 5%, enquanto que os Exemplos 14 - 17 usaram alvos de crepitação tendo um teor de 10% de Zr, e o Exemplo 18 usou um alvo com um teor de Zr de 15%. O tratamento térmico não limitante exemplificativo, usado na determinação dos dados de  $\Delta E^*$  para os Exemplos 8 - 18, foi cerca de dez minutos a cerca de 625 ou 650°C (embora outros tipos de HT podem ser naturalmente usados - os valores de  $\Delta E^*$  vão ser mais baixos para períodos mais curtos de HT e/ou temperaturas mais baixas, durante o HT).

TABELA 13: Exemplos 8 - 18

Ex.	$\Delta E^*_g$	Razão atômica: O / (Nb + Zr)
8	2,40	0,05 a 0,10
9	2,05	0,07 a 0,12
10	1,70	0,09 a 0,15
11	n/d	0,05 a 0,10
12	1,20	0,07 a 0,12
13	1,20	0,09 a 0,15
14	1,24	0,05 a 0,10
15	1,20	0,07 a 0,12
16	0,80	0,09 a 0,15
17	1,10	0,07 a 0,12
18	0,75	0,09 a 0,15

### OUTROS EXEMPLOS

Para fins exemplificativos apenas, vários outros exemplos representando diferentes concretizações exemplificativas desta invenção são apresentados abaixo. Diferentemente dos exemplos proporcionados abaixo, os outros exemplos apresentados a seguir incluem um sobrerrevestimento de óxido de zircônio com háfnio. Desse modo, os outros exemplos apresentados a seguir são similares à configuração exemplificativa mostrada na Figura 1. A introdução de um sobrerrevestimento de óxido de zircônio com háfnio aumentou a durabilidade química e mecânica dos revestimentos ainda além dos níveis discutidos acima em conjunto com os exemplos que careciam de um sobrerrevestimento de óxido de zircônio com háfnio. Também diferentemente dos exemplos proporcionados acima, os outros exemplos apresentados a seguir incluem pequenas proporções de háfnio na ou nas camadas de NbZr e/ou NbZrO<sub>x</sub>. A inclusão de uma pequena proporção de háfnio na ou nas camadas de NbZr e/ou NbZrO<sub>x</sub> aumenta, vantajosamente, a durabilidade da camada na qual está localizado, com ou sem a inclusão de um sobrerrevestimento de óxido de zircônio e/ou óxido de zircônio com háfnio.

tras concretizações exemplificativas, descritas em detalhes abaixo e esta invenção. De acordo com certas concretizações exemplificativas ilustrativas não limitantes desta invenção, as espessuras e os materiais exemplificativos para as respectivas camadas 2 - 4 e 6 no substrato de vidro 1 são os seguintes:

**TABELA 14:** Espessuras não limitantes exemplificativas

Camada	Faixa exemplificativa (Å)	Preferida (Å)	Particularmente preferida (Å)
nitreto de silício (camada 2)	90 - 367	70 - 440	80 - 405
NbZr ou NbZrO <sub>x</sub> com háfnio (camada 3)	39 - 253	30 - 305	35 - 280
nitreto de silício (camada 4)	100 - 453	80 - 545	90 - 500
óxido de zircônio com háfnio (camada 6)	40 - 60	40 - 60	45 - 55

Antes do tratamento térmico (HT), tal como revenido térmico, em certas concretizações exemplificativas desta invenção, os artigos revestidos têm características de cor como apresentadas na Tabela 15 (unidade monolítica e/ou IG).

**TABELA 15:** Características de cor / ópticas e/ou outras (sem HT)

	Exemplificativas	Preferidas	Particularmente preferidas
Tvis (TY):	13,0 - 34,5	11,1 - 39,7	11,7 - 38,0
L*T	42,8 - 65,4	36,3 - 75,2	38,5 - 71,9
A*T	-3,7 a -1,4	-3,1 a -1,6	-3,3 a -1,5
B*T	-4,0 a -0,5	-3,4 a -0,6	-3,6 a -0,6
RGY (lado do vidro):	22,5 - 32,0	19,1 - 36,8	20,3 - 35,2
L*G	54,6 - 63,3	46,4 - 72,8	49,1 - 69,7
A*G	-3,8 a -2,0	-3,2 a -2,3	-3,4 a -2,2
B*G	-3,3 a +1,0	-2,8 a +1,2	-3,0 a +1,1
RFY (lado do filme)	6,2 - 35,0	5,3 - 40,3	5,6 - 38,5
L*F	30,0 - 65,7	25,5 - 75,6	27,0 - 72,3

	Exemplificativas	Preferidas	Particularmente preferidas
A*F	-2,0 a 16,5	-1,7 a 19,0	-1,8 a 18,2
B*F	2,7 - 12,0	2,3 - 13,8	2,4 - 13,2
T <sub>vis</sub>	14,0 - 34,5	11,9 - 39,7	12,6 - 38,0
REF IN	6,2 - 35,0	5,3 - 40,3	5,6 - 38,5
REF OUT	23,0 - 32,0	19,6 - 36,8	20,7 - 35,2
valor de U (noite)	2,2 - 2,6	1,9 - 3,0	2,0 - 2,9
coeficiente de sombreamento	0,2 - 0,5	0,2 - 0,5	0,2 - 0,5
fator solar	17,0 - 33,0	14,5 - 38,0	15,3 - 36,3
T <sub>uv</sub>	8,0 - 20,0	6,8 - 23,0	7,2 - 22,0

De modo similar como explicado acima, a oxidação da camada refletora IV incluindo NbZr, que tem háfnio, para formar uma camada compreendendo NbZrO<sub>x</sub> com háfnio, é vantajosa, pelo fato de que propicia inesperadamente que um valor de  $\Delta E^*$  ainda mais baixo seja obtida, enquanto também aumentando a durabilidade. Em certas concretizações de NbZrO<sub>x</sub> com háfnio, o artigo revestido pode ter um valor de  $\Delta E^*$  de reflexão no lado do vidro, devido ao tratamento térmico, não superior a 4,0, particularmente, não superior a 3,0, mais particularmente, não superior a 2,5, e, especialmente, não superior a 2,0. Algumas vezes, não será superior a 1,5 e algumas vezes ainda não superior a 1,0.

Em certas concretizações exemplificativas, uma camada refletora IV de NbZrO<sub>x</sub>, que também inclui háfnio, inclui, geralmente, cerca de 10% de Zr, 80 - 90% de Nb e 0 - 10% de Ox. Em certas concretizações exemplificativas, o NbZrO<sub>x</sub>, que também inclui háfnio, inclui, geralmente, cerca de 10% de Zr, 85 - 90% de Nb e 0 - 5% de Ox. A proporção de háfnio incluída na ou nas camadas é pequena. Por exemplo, em certas concretizações exemplificativas, a camada refletora IV de NbZrO<sub>x</sub>, que também inclui háfnio, tem cerca de 0,001 - 1% em peso de háfnio. Qualquer faixa intermediária pode ser também usada em certas concretizações exemplificativas. A cama-

da refletora IV de  $\text{NbZrO}_x$ , que também inclui háfnio, pode ser depositada usando um alvo de crepitação tendo uma razão de Nb/Zr de cerca de 90/10, particularmente, 95/5 em certas concretizações exemplificativas. Estes alvos de certas concretizações exemplificativas incluem cerca de 1 - 200 ppm de háfnio, de preferência, 10 - 120 ppm, particularmente, 10 - 50 ppm de háfnio, mais particularmente, 15 - 45 ppm de háfnio, ainda mais particularmente, cerca de 20 - 40 ppm de háfnio, e, especialmente, cerca de 30 ppm de háfnio. Qualquer faixa intermediária pode ser também usada em certas concretizações exemplificativas.

10                    Como a uma ou mais camadas refletoras IR de  $\text{NbZrO}_x$ , que incluem háfnio, a camada de sobrerrevestimento protetor, que inclui óxido de zircônio, inclui também, de preferência, háfnio. No entanto, a camada de sobrerrevestimento protetor pode incluir mais háfnio do que a uma ou mais camadas refletoras IR. Por exemplo, em certas concretizações exemplificativas, a camada de sobrerrevestimento protetor inclui, de preferência, 0,1 - 5% em peso de háfnio, particularmente, 1 - 4,5% em peso de háfnio, e, especialmente, 1 - 4% em peso de háfnio. Qualquer faixa intermediária pode ser também usada em certas concretizações exemplificativas. Uma camada de sobrerrevestimento protetor adequada, que inclui óxido de prata e háfnio, pode ser depositada por crepitação de um alvo de crepitação, que inclui cerca de 1 - 1.000 ppm, de preferência, 100 - 1.000 ppm de háfnio, particularmente, 100 - 500 ppm de háfnio, mais particularmente, 200 - 400 ppm de háfnio, ainda mais particularmente, cerca de 250 - 350 ppm de háfnio, e, especialmente, cerca de 300 ppm de háfnio.

25                    Os outros exemplos apresentados a seguir são pilhas de camadas compreendendo vidro / dielétrico /  $\text{NbZrO}_x$  + Hf / dielétrico /  $\text{ZrO}_x$  + Hf. Os dielétricos podem compreender materiais, tais como, por exemplo, nitreto de silício não absorvente (por exemplo,  $\text{Si}_3\text{N}_x$  ou outra estequiometria adequada). Todos são vantajosos pelo fato de que oferecem durabilidade e transmissão superiores com relação às suas aplicações particulares. Todos são vantajosos pelo fato de que oferecem igualmente de cor entre os artigos recozidos e tratados termicamente (por exemplo, revenidos termicamen-

te). As espessuras e propriedades ópticas e outras exemplificativas são proporcionadas para cada exemplo adicional.

#### EXEMPLO ADICIONAL 1

- 5 A Tabela 16 mostra as espessuras exemplificativas, preferidas e particularmente preferidas para o exemplo adicional 1, enquanto que a Tabela 17 mostra as propriedades ópticas e outras exemplificativas, preferidas e particularmente preferidas para o exemplo adicional 1.

Tabela 16 (Espessuras exemplificativas não limitantes)

Camada	Faixa exemplificativa (Å)	Preferida (Å)	Particularmente preferida (Å)
óxido de zircônio com háfnio (camada 6)	~ 50	40 - 60	45 - 55
nitreto de silício (camada 4)	~ 100	80 - 120	90 - 110
NbZrO <sub>x</sub> com háfnio (camada 3)	~ 253	200 - 305	225 - 280
nitreto de silício (camada 2)	~ 90	70 - 110	80 - 110

Tabela 17: Características de cor / ópticas e/ou outras (sem HT)

	Gerais	Preferidas	Particularmente preferidas
Tvis (TY):	13,0	11,1 - 15,0	11,7 - 14,3
L*T	42,8	36,3 - 49,2	38,4 - 47,0
a*T	-1,4	-1,6 a -1,2	-1,5 a -1,3
b*T	-0,5	-0,6 a -0,4	-0,6 a -0,5
RGY (lado do vidro):	32,0	27,2 - 36,8	28,8 - 35,2
L*G	63,3	53,8 - 72,8	57,0 - 69,7
a*G	-2,0	-2,3 a -1,7	-2,2 a -1,8
b*G	-2,0	-2,3 a -1,7	-2,2 a -1,8
RFY (lado do filme)	35,0	29,8 - 40,3	31,5 - 38,5
L*F	65,7	55,9 - 75,6	59,2 - 72,3
a*F	-1,7	-2,0 a -1,4	-1,9 a -1,5
b*F	5,0	4,3 - 5,8	4,5 - 5,5

	Gerais	Preferidas	Particularmente preferidas
$T_{vis}$	14,0	11,9 - 16,1	12,6 - 15,4
REF IN	35,0	27,2 - 36,8	28,8 - 35,2
REF OUT	32,0	27,2 - 36,8	28,8 - 35,2
Valor de U (noite)	2,3	2,0 - 2,6	2,1 - 2,5
Coeficiente de sombreamento	0,20	0,10 - 0,30	0,15 - 0,25
Fator solar	17	14,5 - 19,6	15,3 - 18,7
$T_{uv}$	8	6,8 - 9,2	7,2 - 8,8

#### EXEMPLO ADICIONAL 2

A Tabela 18 mostra as espessuras exemplificativas, preferidas e particularmente preferidas para o exemplo adicional 2, enquanto que a Tabela 19 mostra as propriedades ópticas e outras exemplificativas, preferidas e particularmente preferidas para o exemplo adicional 2.

5

Tabela 18 (Espessuras exemplificativas não limitantes)

Camada	Faixa exemplificativa (Å)	Preferida (Å)	Particularmente preferida (Å)
óxido de zircônio com háfnio (camada 6)	~ 50	40 - 60	45 - 55
nitreto de silício (camada 4)	~ 291	230 - 350	260 - 320
NbZrO <sub>x</sub> com háfnio (camada 3)	~ 170	135 - 205	150 - 190
nitreto de silício (camada 2)	~ 231	180 - 280	205 - 255

Tabela 19: Características de cor / ópticas e/ou outras (sem HT)

	Gerais	Preferidas	Particularmente preferidas
$T_{vis}$ (TY):	18,5	15,7 - 21,3	16,7 - 20,4
$L^*T$	50,1	42,6 - 57,6	45,1 - 55,1
$a^*T$	-2,0	-2,3 a -1,7	-2,2 a -1,8
$b^*T$	-3,0	-3,5 a -2,6	-3,3 a -2,7
RGY (lado do vidro):	31,5	26,8 - 36,2	28,4 - 34,7
$L^*G$	62,9	53,5 - 72,4	56,6 - 69,2

	Gerais	Preferidas	Particularmente preferidas
a*G	-2,8	-3,2 a -2,4	-3,1 a -2,5
b*G	-1,2	-1,4 a -1,0	-1,3 a -1,1
RFY (lado do filme)	26,0	49,3 - 66,7	52,2 - 63,8
L*F	58,0	49,3 - 66,7	52,2 - 63,8
a*F	-1,6	-1,8 a -1,4	-1,7 a -1,5
b*F	12,0	10,2 - 13,8	10,8 - 13,2
T <sub>vis</sub>	18,0	15,3 - 20,7	16,2 - 19,8
REF IN	28,5	24,2 - 32,8	25,7 - 31,4
REF OUT	32,0	27,2 - 36,8	28,8 - 35,2
Valor de U (noite)	2,2	1,9 - 2,5	2,0 - 2,4
Coeficiente de sombreamento	0,24	0,2 - 0,3	0,2 - 0,3
Fator solar	21	17,9 - 24,2	18,9 - 23,1
T <sub>uv</sub>	11	9,4 - 12,7	9,9 - 12,1

### EXEMPLO ADICIONAL 3

A Tabela 20 mostra as espessuras exemplificativas, preferidas e particularmente preferidas para o exemplo adicional 3, enquanto que a Tabela 21 mostra as propriedades ópticas e outras exemplificativas, preferidas e particularmente preferidas para o exemplo adicional 3.

5

Tabela 20 (Espessuras exemplificativas não limitantes)

Camada	Faixa exemplificativa (Å)	Preferida (Å)	Particularmente preferida (Å)
óxido de zircônio com háfnio (camada 6)	~ 50	40 - 60	45 - 55
nitreto de silício (camada 4)	~ 275	220 - 330	245 - 305
NbZrO <sub>x</sub> com háfnio (camada 3)	~ 77	60 - 95	70 - 85
nitreto de silício (camada 2)	~ 225	180 - 270	200 - 250

**Tabela 21:** Características de cor / ópticas e/ou outras (sem HT)

	Gerais	Preferidas	Particularmente preferidas
Tvis (TY):	30,0	25,5 - 34,5	27,0 - 33,0
L*T	61,7	52,4 - 70,9	55,5 - 67,8
a*T	-2,0	-2,3 a -1,7	-2,2 a -1,8
b*T	-4,0	-4,6 a -3,4	-4,4 a -3,6
RGY (lado do vidro):	22,5	19,1 - 25,6	20,3 - 24,8
L*G	54,6	46,4 - 62,7	49,1 - 60,0
a*G	-2,0	-2,3 a -1,7	-2,2 a -1,8
b*G	-3,3	-3,8 a -2,8	-3,6 a -3,0
RFY (lado do filme)	23,0	19,6 - 26,5	20,7 - 25,3
L*F	55,1	46,8 - 63,3	49,6 - 60,6
a*F	-2,0	-2,3 a -1,7	-2,2 a -1,8
b*F	9,0	7,7 - 10,4	8,1 - 9,9
T <sub>vis</sub>	30,0	25,5 - 34,5	27,0 - 33,0
REF IN	25,5	21,7 - 29,3	23,0 - 28,1
REF OUT	23,0	19,6 - 26,5	20,7 - 25,3
Valor de U (noite)	2,6	2,2 - 3,0	2,3 - 2,9
Coeficiente de sombreamento	0,38	0,30 - 0,40	0,35 - 0,40
Fator solar	33	28,1 - 38,0	29,7 - 36,3
T <sub>uv</sub>	20	17,0 - 23,0	18,0 - 22,0

**EXEMPLO ADICIONAL 4**

A Tabela 22 mostra as espessuras exemplificativas, preferidas e particularmente preferidas para o exemplo adicional 4, enquanto que a Tabela 23 mostra as propriedades ópticas e outras exemplificativas, preferidas e particularmente preferidas para o exemplo adicional 4.

Tabela 22 (Espessuras exemplificativas não limitantes)

Camada	Faixa exemplificativa (Å)	Preferida (Å)	Particularmente preferida (Å)
óxido de zircônio com háfnio (camada 6)	~ 50	40 - 60	45 - 55
nitreto de silício (camada 4)	~ 453	360 - 545	405 - 500
NbZrO <sub>x</sub> com háfnio (camada 3)	~ 132	105 - 165	120 - 145
nitreto de silício (camada 2)	~ 367	290 - 440	330 - 405

Tabela 23: Características de cor / ópticas e/ou outras (sem HT)

	Gerais	Preferidas	Particularmente preferidas
T <sub>vis</sub> (TY):	34,5	29,4 - 39,7	31,1 - 38,0
L*T	65,4	55,6 - 75,2	58,9 - 71,9
a*T	-3,7	-4,3 a -3,1	-4,1 a -3,3
b*T	-0,6	-0,7 a -0,5	-0,7 a -0,5
RGY (lado do vidro):	26,1	22,2 - 30,0	23,5 - 28,7
L*G	58,1	49,4 - 66,8	52,3 - 63,9
a*G	-3,8	-4,4 a -3,2	-4,2 a -3,0
b*G	1,0	0,9 - 1,2	0,9 - 1,1
RFY (lado do filme)	6,2	5,3 - 7,2	5,6 - 6,9
L*F	30,0	25,5 - 34,5	27,0 - 33,0
a*F	16,5	14,0 - 19,0	14,9 - 18,2
b*F	2,7	2,3 - 3,1	2,4 - 3,0
T <sub>vis</sub>	34,5	29,3 - 39,7	31,1 - 38,0
REF IN	6,2	5,3 - 7,1	5,6 - 6,8
REF OUT	26,1	22,2 - 30,0	23,5 - 28,7
Valor de U (noite)			
Coefficiente de sombreamento	0,46	0,38 - 0,52	0,4 - 0,5
Fator solar			
T <sub>uv</sub>			

**EXEMPLO ADICIONAL 5**

A Tabela 24 mostra as espessuras exemplificativas, preferidas e particularmente preferidas para o exemplo adicional 5, enquanto que a Tabela 25 mostra as propriedades ópticas e outras exemplificativas, preferidas e particularmente preferidas para o exemplo adicional 5.

**Tabela 24 (Espessuras exemplificativas não limitantes)**

Camada	Faixa exemplificativa (Å)	Preferida (Å)	Particularmente preferida (Å)z
óxido de zircônio com háfnio (camada 6)	~ 50	40 - 60	45 - 55
nitreto de silício (camada 4)	~ 212	170 - 255	190 - 235
NbZrO <sub>x</sub> com háfnio (camada 3)	~ 39	30 - 47	35 - 45
nitreto de silício (camada 2)	~ 161	125 - 195	145 - 180

**Tabela 25: Características de cor / ópticas e/ou outras (sem HT)**

	Gerais	Preferidas	Particularmente preferidas
Tvis (TY):	47,0	40,0 - 54,1	42,3 - 51,7
L*T	74,1	63,0 - 85,2	66,7 - 81,5
a*T	-2,5	-2,9 a -2,1	-2,8 a -2,3
b*T	-2,0	-2,3 a -1,7	-2,2 a -1,8
RGY (lado do vidro):	15,0	12,8 - 17,3	13,5 - 16,5
L*G	45,6	38,8 - 52,4	41,0 - 50,2
a*G	0	-0,2 a +0,2	-0,1 a +0,1
b*G	-9,0	-10,4 a -7,7	-9,9 a -8,1
RFY (lado do filme)	15,5	13,2 - 17,8	14,0 - 17,1
L*F	46,3	39,4 - 53,2	41,7 - 50,9
a*F	-0,3	-0,5 a -0,1	-0,4 a -0,2
b*F	2,5	2,1 - 2,9	2,3 - 2,8

	Gerais	Preferidas	Particularmente preferidas
$T_{vis}$	47,5	40,4 - 54,6	42,8 - 52,3
REF IN	16,5	14,0 - 19,0	14,9 - 18,2
REF OUT	15,5	13,2 - 17,8	14,0 - 17,1
Valor de U (noite)	2,7	2,3 - 3,1	2,4 - 3,0
Coeficiente de sombreamento	0,50	0,40 - 0,60	0,50 - 0,60
Fator solar			
$T_{uv}$	281	23,8 - 25,2	25,2 - 30,8

Certos termos são usados predominantemente na técnica de revestimento de vidro, particularmente, quando da definição das propriedades e das características de controle solar de vidro revestido. Estes termos são usados no presente relatório descritivo de acordo com os seus significados bem conhecidos. Por exemplo, como usado no presente relatório descrito:

intensidade de luz de comprimento de onda visível refletido, isto é, "refletância", definida pelo seu percentual e indicada como  $R_xY$  (isto é, o valor de Y citado abaixo na norma ASTM E-308-85), em que "X" é "G" para o lado do vidro ou "F" para o lado do filme. "Lado do vidro" (por exemplo, "G") significa, como visto do lado do substrato do vidro oposto àquele no qual fica o revestimento, enquanto que "lado do filme" (isto é, "F") significa, como visto do lado do substrato de vidro no qual fica o revestimento.

As características de cor são medidas e registradas no presente relatório descritivo usando as coordenadas e a escala  $a^*b^*$  CIE LAB (isto é, o diagrama  $a^*b^*$  CIE, observador a 2° CIE-C). Outras coordenadas similares podem ser usadas de forma equivalente, tal como pelo subscrito "h", para significar o uso convencional da Escada Hunter Lab, ou observador a 10°, CIE-C, ou as coordenadas  $u^*v^*$  CIE LUV. Estas escalas são definidas no presente relatório descritivo de acordo com a norma ASTM D-2244-93 "Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates" 9/15/93 como expandidas pela Norma ASTM E-308-85, Livro Anual dos Padrões ASTM, vol. 06.01 "Standard Me-

thod for Computing the Colors of Objects by 10 Using the CIE System", e/ou como indicado no volume de referência IES LIGHTING HANDBOOK.

Os termos "emitância" e "transmitância" são bem entendidos na técnica e são usados no presente relatório descritivo de acordo com os seus significados bem conhecidos. Desse modo, por exemplo, os termos transmitância de luz visível (TY), transmitância de radiação infravermelha e transmitância de radiação ultravioleta ( $T_{UV}$ ) são conhecidos na técnica. A transmitância de energia solar total (TS) é então caracterizada usualmente como uma média ponderada destes valores de 300 a 2.500 nm (UV, visível e próxima ao infravermelho). Com relação a estas transmitâncias, a transmitância visível (TY), como indicada no presente relatório descritivo, é caracterizada pelo Iluminante CIE padrão, observador a 2°, técnica a 380 - 720 nm; próximo ao infravermelho é 750 - 2.500 nm; ultravioleta é 300 - 380 nm; e solar total é 300 - 2.500 nm. Para fins de emitância, no entanto, uma faixa infravermelha particular (isto é, 2.500 - 40.000 nm) é empregada.

A transmitância visível pode ser medida usando técnicas convencionais conhecidas. Por exemplo, por uso de espectrofotômetro, tal como um Lambda 90 da Perkin Elmer ou Hitachi U4001, a curva espectral de transmissão é obtida. A transmissão visível é então calculada por uso da metodologia ASTM 308/2244 - 93 mencionada acima. Um número menor de pontos de comprimento de onda pode ser empregado do que o indicado, se desejado. Outra técnica para medir a transmitância visível é empregar um espectrômetro, tal como um espectrofotômetro Spectrogard comercialmente disponível, manufaturado pela Pacific Scientific Corporation. Este dispositivo mede e registra diretamente a transmitância visível. Como indicado e medido na presente invenção, a transmitância visível (isto é, o valor de Y no sistema de estímulo triplo CIE, ASTM E-308-85) usa o observador de 2° III. C.

Outro termo empregado no presente relatório descritivo é "resistência de folha". A resistência de folha ( $R_s$ ) é um termo bem conhecido na técnica e é usado no presente relatório descritivo de acordo com o seu significado bem conhecido. Registra-se no presente relatório descritivo em ohms por unidades de quadrado. De um modo geral, o termo se refere à resistên-

cia em ohms por qualquer quadrado de um sistema de camadas em um substrato de vidro a uma corrente elétrica passada pelo sistema de camadas. A resistência de folha é uma indicação de quão bem a camada ou sistema de camadas está refletindo energia infravermelha, e é, desse modo, usada, frequentemente, junto com a emitância, como uma medida desta característica. "Resistência em folha" pode ser, por exemplo, medida convenientemente por uso de um ohmímetro de 4 pontos de sonda, tal como uma sonda de resistividade de 4 pontos distribuível, com uma cabeça da Magnetron Instruments Corp., modelo M-800, produzida pela Signatone Corp. de Santa Clara, Califórnia.

Os termos "tratamento térmico" e "tratando termicamente", como usados no presente relatório descritivo significam o aquecimento do artigo a uma temperatura suficiente para permitir revenido térmico, encurvamento e/ou reforço térmico do artigo incluindo vidro. Esta definição inclui, por exemplo, o aquecimento de um artigo revestido a uma temperatura de pelo menos cerca de 580 ou 600°C, por um período suficiente para propiciar o revenido e/ou reforço térmico. Em alguns casos exemplificativos, o HT pode ser por pelo menos cerca de 4 ou 5 minutos.

Ainda que a invenção tenha sido descrita em conjunto com o que se considera atualmente como sendo a concretização preferida e mais prática, deve-se entender que a invenção não limitada à concretização descrita, mas, ao contrário, é intencionada para cobrir as várias modificações e disposições equivalentes incluídas dentro do espírito e âmbito das reivindicações em anexo.

## REIVINDICAÇÕES

1. Artigo revestido incluindo um sistema de camadas suportado por um substrato, o sistema de camadas compreendendo:

uma primeira camada dielétrica;

5 uma camada refletora de radiação infravermelha (IR) compreendendo um óxido de nióbio e zircônio (NbZr), proporcionada no substrato sobre pelo menos a primeira camada dielétrica, a dita camada refletora IV compreendendo ainda háfnio;

10 uma segunda camada dielétrica proporcionada no substrato, sobre pelo menos a camada refletora IV; e

uma camada de sobre-revestimento compreendendo óxido de zircônio sobre pelo menos a segunda camada dielétrica, a dita camada de sobre-revestimento compreendendo ainda háfnio,

15 em que a camada refletora IV compreende cerca de 0,001 - 1% em peso de háfnio.

2. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que a camada de sobre-revestimento compreende de cerca de 0,001 a 5% em peso de háfnio, particularmente, de cerca de 0,003 a 4,5% em peso de háfnio, e, especialmente, de 0,003 a 1,5% em peso de háfnio.

20 3. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que a camada de sobre-revestimento compreende háfnio, tendo mais háfnio do que a camada refletora IV.

25 4. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 3, em que a camada de sobre-revestimento tem pelo menos 10 vezes mais háfnio do que a camada refletora IV.

5. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que o artigo revestido não tem qualquer camada refletora de radiação infravermelha (IV) metálica compreendendo Ag ou Au.

30 6. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que a camada refletora IV é intercalada entre os contatos de ambas as primeira e segunda camadas dielétricas.

7. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que ambas

as primeira e segunda camadas dielétricas compreendem um nitreto e/ou um óxido metálico.

5 8. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que ambas as primeira e segunda camadas dielétricas compreendem nitreto de silício.

9. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 8, em que ambas as primeira e segunda camadas dielétricas compreendem nitreto de silício não absorvente.

10 10. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que uma camada de contato ou nucleação é proporcionada entre a camada refletora IR e a primeira camada dielétrica.

11. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que a camada refletora IV compreende de 0,05 a 10% de oxigênio.

15 12. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que a camada refletora IV compreende  $(\text{Nb} + \text{Zr})_x\text{O}_y$ , em que a razão  $y/x$  de oxigênio para Nb-Zr é de 0,03 a 0,20.

13. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que a razão de zircônio para nióbio ( $\text{Zr}/\text{Nb}$ ) é de cerca de 0,004 a 0,500.

20 14. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que o artigo revestido é tratado termicamente e tem um valor de  $\Delta E^*$  (reflexão no lado do vidro) não superior a 2,5, após e/ou devido ao tratamento térmico.

15. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que o artigo revestido compreende uma unidade de janela IG, uma janela monolítica ou uma janela laminada.

25 16. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que:  
a primeira camada dielétrica tem uma espessura de 70 - 110 Å;  
a camada refletora IV tem uma espessura de 200 - 305 Å;  
a segunda camada dielétrica tem uma espessura de 80 - 120 Å; e  
a camada de sobre-revestimento tem uma espessura de 40 - 60 Å.

30 17. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que:  
a primeira camada dielétrica tem uma espessura de 180 - 280 Å;  
a camada refletora IV tem uma espessura de 135 - 205 Å;

a segunda camada dielétrica tem uma espessura de 230 - 350 Å; e

a camada de sobre-revestimento tem uma espessura de 40 - 60 Å.

5 18. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que:  
a primeira camada dielétrica tem uma espessura de 180 - 270 Å;  
a camada refletora IV tem uma espessura de 60 - 95 Å;  
a segunda camada dielétrica tem uma espessura de 220 - 330

Å; e

10 a camada de sobre-revestimento tem uma espessura de 40 - 60 Å.  
19. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que:  
a primeira camada dielétrica tem uma espessura de 290 - 440 Å;  
a camada refletora IV tem uma espessura de 105 - 160 Å;  
a segunda camada dielétrica tem uma espessura de 360 - 545

Å; e

15 a camada de sobre-revestimento tem uma espessura de 40 - 60 Å.  
20. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 1, em que:  
a primeira camada dielétrica tem uma espessura de 125 - 195 Å;  
a camada refletora IV tem uma espessura de 30 - 47 Å;  
a segunda camada dielétrica tem uma espessura de 170 - 255

20 Å; e

a camada de sobre-revestimento tem uma espessura de 40 - 60

Å.

25 21. Processo de produção de um artigo revestido, incluindo um sistema de camadas suportado por um substrato, o processo compreendendo:

depositar por crepitação uma primeira camada dielétrica no substrato;

30 depositar por crepitação uma camada refletora de radiação infravermelha (IV), compreendendo um óxido de nióbio e zircônio (NbZr) e háfnio, a camada refletora IV compreendendo ainda háfnio;

depositar por crepitação uma segunda camada dielétrica, sobre pelo menos a camada refletora IV; e

depositar por crepitação uma camada de sobrerrevestimento, compreendendo óxido de zircônio, sobre pelo menos a segunda camada dielétrica, a camada de sobrerrevestimento compreendendo ainda háfnio; em que a camada refletora IV compreende de cerca de 0,001 - 1% em peso de háfnio, e a camada de sobrerrevestimento compreende de cerca de 0,001 - 5% em peso de háfnio.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, em que a camada de sobrerrevestimento compreende de cerca de 0,003 a 4,5% em peso de háfnio.

10 23. Processo de acordo com a reivindicação 21, em que ambas as primeira e segunda camadas dielétricas compreendem nitreto de silício.

24. Processo de acordo com a reivindicação 21, em que a camada refletora IV compreende de 0,05 a 10% de oxigênio.

15 25. Processo de acordo com a reivindicação 21, em que a camada refletora IV é depositada por crepitação usando um alvo de crepitação, incluindo de cerca de 1 - 200 ppm de háfnio, particularmente, de cerca de 10 a 120 ppm de háfnio.

20 26. Processo de acordo com a reivindicação 21, em que a camada de sobrerrevestimento é depositada por crepitação usando um alvo de crepitação, incluindo de cerca de 1 - 200 ppm de háfnio, particularmente, de cerca de 10 a 120 ppm de háfnio.

25 27. Processo de acordo com a reivindicação 21, em que:  
a primeira camada dielétrica tem uma espessura de 70 - 440 Å;  
a camada refletora IV tem uma espessura de 30 - 305 Å;  
a segunda camada dielétrica tem uma espessura de 80 - 545 Å; e  
a camada de sobrerrevestimento tem uma espessura de 40 - 60 Å.

28. Processo de acordo com a reivindicação 21, em que o artigo revestido é tratado termicamente e tem um valor de  $\Delta E^*$  (reflexão no lado do vidro) não superior a 2,5, após e/ou devido ao tratamento térmico.

30 29. Artigo revestido incluindo um sistema de camadas suportado por um substrato, o sistema de camadas compreendendo:  
uma primeira camada dielétrica;

uma camada refletora de radiação infravermelha (IV) compreendendo um óxido de nióbio e zircônio (NbZr), proporcionado no substrato sobre pelo menos a primeira camada dielétrica, a dita camada refletora IV compreendendo ainda háfnio; e

5                    uma segunda camada dielétrica proporcionada no substrato sobre pelo menos a camada refletora IV,

em que a camada refletora IV compreende cerca de 0,001 - 1% em peso de háfnio.

30. Artigo revestido incluindo um sistema de camadas suportado  
10 por um substrato, o sistema de camadas compreendendo:

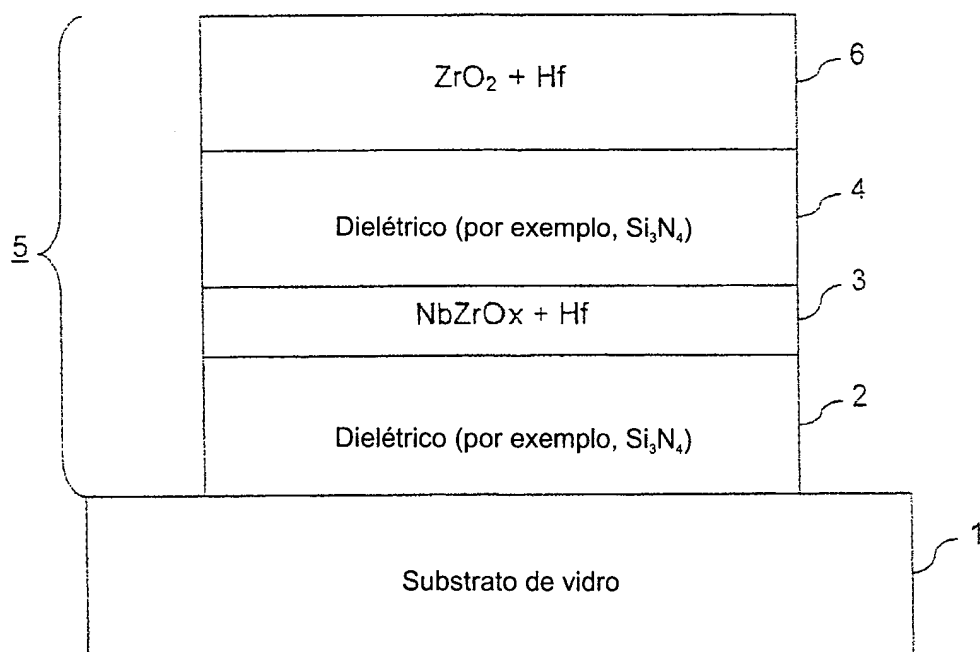
uma primeira camada dielétrica;

uma camada refletora de radiação infravermelha (IV);

uma segunda camada dielétrica proporcionada no substrato, sobre pelo menos a camada refletora IV; e

15                    uma camada de sobre-revestimento compreendendo óxido de zircônio, sobre pelo menos a segunda camada dielétrica, a dita camada de sobre-revestimento compreendendo ainda háfnio,

em que a camada de sobre-revestimento compreende cerca de 0,001 - 5% em peso de háfnio.



**Fig.1**

## RESUMO

Patente de Invenção: "ARTIGO REVESTIDO TRATÁVEL TERMICAMENTE COM CAMADA REFLETORA À RADIAÇÃO INFRAVERMELHA INCLUINDO NIÓBIO, ZIRCÔNIO E HÁFNIO, E PROCESSO DE PRODUÇÃO DO MESMO".

A presente invenção refere-se a um artigo revestido que é proporcionado de modo a incluir um revestimento de controle solar, tendo uma camada refletora de radiação infravermelha (IV) intercalada entre pelo menos um par de camadas dielétricas. A camada refletora IV inclui NbZr e/ou NbZrO<sub>x</sub>, juntamente com háfnio em certas concretizações desta invenção. Um sobrerrevestimento protetor de óxido de zircônio (por exemplo, ZrO<sub>2</sub> ou outra estequiometria adequada) e háfnio pode ser também proporcionado em certas concretizações exemplificativas. O uso destes materiais, como uma ou mais camadas refletoras IV, permite que o artigo revestido tenha uma boa resistência à corrosão a soluções alcalinas, um bom comportamento mecânico tal como resistência ao risco, e/ou uma boa estabilidade de cor (isto é, um ou mais baixos valores de  $\Delta E^*$ ), após tratamento térmico. O artigo revestido pode ser ou não tratado termicamente nas diferentes concretizações da invenção.