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

(11) **PI0214149-3 B1**

BRPI0214149B1

(22) Data de Depósito: 13/11/2002
(45) Data da Concessão: 28/06/2011
(RPI 2112)

(51) Int.Cl.:
C03C 17/34 2006.01
C23C 14/06 2006.01
C23C 16/26 2006.01

(54) Título: **ARTIGO DE VIDRO REVESTIDO E MÉTODO PARA FABRICAR DITO ARTIGO.**

(30) Prioridade Unionista: 15/11/2001 US 09/987,692

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

(72) Inventor(es): Vijayen S. Veerasamy

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"ARTIGO DE VIDRO REVESTIDO E MÉTODO PARA FABRICAR DITO ARTIGO".**

A presente invenção refere-se a um revestimento hidrofílico que inclui um carbono como diamante (DLC) provido sobre (diretamente ou indiretamente) um substrato de vidro, plástico ou similar, e um método para fabricar o mesmo. Mais especificamente, esta invenção refere-se a um revestimento inclusivo de DLC que é exposto a pelo menos uma radiação ultravioleta (UV) de modo a fazer com que o revestimento ou torne-se hidrofílico ou torne-se mais hidrofílico (isto é, fazer com que o ângulo de contato θ do revestimento diminua).

Fundamentos da Invenção

É frequentemente desejável prover um revestimento hidrofílico (por exemplo, um revestimento antineblina) em um substrato tal como um pára-brisa automotivo, uma janela automotiva, um espelho automotivo, um espelho arquitetônico, um espelho de banheiro, ou similar. Tais revestimentos podem reduzir a probabilidade de que gotas de água depositadas sobre o substrato tomem forma(s) globular(es), por meio disto permitindo que a visibilidade seja melhorada. Em outras palavras os revestimentos hidrofílicos funcionam para reduzir a condensação como gotas sobre as superfícies de substrato (por exemplo, na superfície interior de um pára-brisa ou janela automotiva). Um revestimento hidrofílico pode reduzir a formação de muitas gotículas de líquido, as quais difundem a luz, sobre uma superfície (isto é, tornam a condensação sobre uma superfície como um filme em oposição a como gotas).

Infelizmente, certos revestimentos hidrofílicos não são tão duráveis e/ou duros como de outro modo seria desejado e assim não são eficientes de um ponto de vista prático para aplicações tais como os pára-brisas automotivos e/ou outros tipos de janelas.

Em vista do acima, fica aparente que existe uma necessidade na técnica para (i) um artigo revestido (por exemplo, um substrato de vidro ou de plástico revestido) que tenha propriedades hidrofílicas, e um método para fabricar o mesmo, e/ou (ii) um revestimento hidrofílico protetor para substra-

tos de janela e/ou espelho que seja um tanto resistente a arranhões, danos, ou similares.

É um propósito de diferentes modalidades desta invenção satisfazer qualquer uma ou todas as necessidades na técnica acima descritas, e/ou outras necessidades que ficarão aparentes para alguém versado na técnica uma vez dada a seguinte descrição.

Sumário da Invenção

Um objeto desta invenção é prover um artigo revestido durável que seja menos provável de atrair ou ser afetado por condensação de líquido como gotas. As aplicações exemplares para as quais tal(is) revestimento(s) hidrofílico(s) pode(m) ser aplicado(s) inclui(em), por exemplo sem limitação, os pára-brisas automotivos, vidros traseiros automotivos (isto é, janelas traseiras de veículo), janelas laterais automotivas, janelas arquitetônicas, espelhos, etc.

Outro objeto desta invenção é prover um revestimento hidrofílico resistente a arranhões para utilização em conjunto com um artigo revestido.

Outro objeto desta invenção é formar ou prover um revestimento hidrofílico dopando um carbono como diamante (DLC) com pelo menos um dopante(s) de indução polar tal como, por exemplo, o boro (B) e/ou nitrogênio (N). Em certas modalidades, a percentagem atômica do(s) dopante(s) de indução polar (por exemplo, os dopantes de B e/ou N, mas não incluindo os dopantes de H que podem ou não ser adicionados porque o H não é um dopante de indução polar) não é maior do que aproximadamente 10% mais de preferência não maior do que 5%, e ainda mais de preferência não maior do que aproximadamente 4%. Um dopante de indução polar é um dopante que faz com que o DLC torne-se mais grafítico (por exemplo, cause mais ligações sp^2), em oposição a mais tetraédrico (isto é, mais ligações sp^3). O(s) dopante(s) de indução polar tende(m) a fazer com que a camada inclusiva de DLC torne-se mais polar, o que por sua vez aumenta a energia da superfície e assim provê um revestimento mais hidrofílico.

Outro objeto desta invenção é prover um artigo revestido, em que uma camada do revestimento inclui ambas as ligações de carbono-

carbono sp^2 e sp^3 e tem uma molhabilidade W em relação à água de pelo menos aproximadamente 700 mN/m, mais de preferência pelo menos aproximadamente 750 mN/m, e ainda mais de preferência pelo menos aproximadamente 800 mN/m. Isto pode também ser explicado ou medido em Joules por área unitária (mJ/m^2).

Outro objeto desta invenção é fazer com que o ângulo de contato θ de uma camada ou revestimento inclusivo de DLC diminua devido à exposição ultravioleta (UV). O ângulo de contato antes de uma tal exposição pode ou não ser hidrofílico, mas após a dita exposição em certas modalidades exemplares o ângulo de contato θ pós-UV é menor do que aproximadamente 20 graus, mais de preferência menor do que aproximadamente 15 graus, ainda mais de preferência menor do que aproximadamente 10 graus, e ainda mais de preferência menor do que aproximadamente 8 graus.

Outro objeto desta invenção é de prover um artigo revestido, em que uma camada do revestimento inclui ambas as ligações de carbono-carbono sp^2 e sp^3 e tem uma energia de superfície Υ_c de pelo menos aproximadamente 24 mN/m, mais de preferência pelo menos aproximadamente 26 mN/m, e ainda mais de preferência pelo menos aproximadamente 28 mN/m.

Outro objeto desta invenção é prover um artigo revestido, em que uma camada inclusiva de DLC do revestimento tem um ângulo de contato de água inicial θ (isto é, antes de ser exposto a testes ambientais, testes de esfregamento, testes de ácido, testes de UV, ou similares) não maior do que aproximadamente 10 graus, mais de preferência não maior do que aproximadamente 8 graus, ainda mais de preferência não maior do que aproximadamente 6 graus e ainda mais de preferência não maior do que aproximadamente 4 graus. O ângulo de contato inicial θ do artigo pode ser tão baixo quanto 1-3 graus em certas modalidades. Em certas modalidades o ângulo de contato do artigo pode aumentar ao longo do tempo quando da exposição a elementos ambientais (conforme as ligações de C-C sp^2 grafíticas desgastam-se) enquanto que em outras modalidades o ângulo de contato do artigo pode diminuir ao longo do tempo quando de tal exposição.

Outro objeto desta invenção é prover uma camada inclusiva de DLC hidrofílica para revestir um substrato. Em pelo menos uma porção da camada não mais do que aproximadamente 70% das ligações naquela porção da camada são do tipo sp^3, e mais de preferência não mais do que aproximadamente 60% das ligações são do tipo sp^3. Uma porção substancial do restante das ligações pode ser do tipo grafítico ou sp^2. As ligações na camada podem incluir, por exemplo, as ligações de carbono-carbono (C-C) as ligações de carbono-nitrogênio (C-N), as ligações de carbono-boro (C-B), e/ou as ligações de carbono-hidrogênio (C-H). As ligações do tipo sp^3 (por exemplo, as ligações de C-C) funcionam para aumentar a dureza e a resistência a arranhões do revestimento, enquanto que as ligações grafíticas do tipo sp^2 (por exemplo, as ligações de C-C, C-N e/ou C-B) fazem com que o revestimento seja mais hidrofílico e tenha um menor ângulo de contato.

Outro objeto desta invenção é prover um revestimento o qual possa fazer com que uma condensação acumulada forme-se em um modo mais como filme, em oposição a um modo mais como gotícula.

Ainda outro objeto da invenção é formar grupos funcionais de amina (NH_2) próximo da superfície do revestimento ou camada hidrofílica de modo a melhorar a hidrofilicidade.

Ainda outro objeto desta invenção é de satisfazer um ou mais dos objetos e/ou necessidades acima listados.

Certas modalidades exemplares da presente invenção satisfazem um ou mais dos objetos ou necessidades acima listados provendo um artigo de vidro revestido que compreende:

um substrato de vidro;

uma camada que compreende um carbono como diamante (DLC) com ligações de carbono-carbono sp^3 provida sobre o dito substrato de vidro; e

em que a dita camada que compreende o DLC é exposta à radiação ultravioleta (UV) de modo a fazer com que a camada tenha um ângulo de contato θ com uma gota de água sobre a mesma não maior do que aproximadamente 20 graus.

Outras modalidades exemplares da presente invenção satisfazem um ou mais dos objetos ou necessidades acima listados provendo um método para fabricar um artigo revestido, o método compreendendo:

uma deposição de feixe de íons de uma camada inclusiva de carbono como diamante (DLC) sobre um substrato; e

expor a camada inclusiva de DLC à radiação ultravioleta (UV) em um modo suficiente para fazer com que um ângulo de contato θ da camada inclusiva de DLC diminua por pelo menos aproximadamente 20%.

Ainda modalidades exemplares adicionais da presente invenção satisfazem um ou mais dos objetos e/ou necessidades acima listados pela provisão de um artigo revestido que compreende uma camada inclusiva de DLC sustentada por um substrato de vidro, em que a camada inclusiva de DLC tem um ângulo de contato θ menor do que ou igual a 10 graus.

Esta invenção será agora descrita em relação a certas suas modalidades, juntamente com referência às ilustrações acompanhantes.

Breve Descrição

Figura 1 é uma vista em corte transversal lateral de um artigo revestido de acordo com uma modalidade desta invenção, em que um substrato de vidro ou de plástico é provido com uma revestimento hidrofílico sobre o mesmo que inclui uma camada inclusiva de DLC.

Figura 2 é uma vista em corte transversal lateral de um artigo revestido de acordo com outra modalidade desta invenção, em que um substrato de vidro ou de plástico é provido com uma revestimento hidrofílico sobre o mesmo que inclui uma camada inclusiva de DLC.

Figura 3 é uma vista em corte transversal lateral de um artigo revestido de acordo com outra modalidade desta invenção, em que um substrato de vidro ou de plástico é provido com um revestimento hidrofílico sobre o mesmo que inclui uma camada inclusiva de DLC.

Figura 4 é uma vista parcialmente esquemática em corte transversal lateral que ilustra um ângulo de contato θ de uma gota (por exemplo, uma gota de água séssil) sobre um substrato de vidro não revestido.

Figura 5 é uma vista parcialmente esquemática em corte trans-

versal lateral que ilustra um alto ângulo de contato θ de uma gota sobre um artigo revestido que inclui um revestimento hidrofóbico de, por exemplo, um artigo descrito no pedido 09/442.805 relativo.

Figura 6 é uma vista parcialmente esquemática em corte transversal lateral que ilustra um baixo ângulo de contato θ de uma gota (por exemplo, uma gota de água séssil) sobre um artigo revestido de acordo com uma modalidade desta invenção.

Figura 7 é uma vista em corte transversal lateral de uma fonte de feixe de íons linear a qual pode ser utilizada em qualquer modalidade desta invenção para depositar uma camada(s) hidrofílica(s) inclusiva(s) de DLC.

Figura 8 é uma vista em perspectiva da fonte de feixe de íons linear da Figura 7.

Figura 9 é fluxograma que ilustra as etapas feitas de acordo com outra modalidade desta invenção onde uma camada inclusiva de DLC é exposta à luz / radiação ultravioleta (UV) de modo a diminuir o seu ângulo de contato θ.

Descrição Detalhada de Certas Modalidades desta Invenção

Referindo agora mais especificamente aos desenhos acompanhantes nos quais os números de referência iguais indicam os elementos iguais através de todas as vistas acompanhantes.

Certas modalidades desta invenção relacionam-se a aperfeiçoar as qualidades hidrofílicas de um artigo revestido (por exemplo, um pára-brisa automotivo, um vidro traseiro automotivo uma janela lateral automotiva, um pára-brisa de trator de neve, uma janela arquitetônica, um espelho, etc.) provendo uma camada ou revestimento inclusivo de carbono como diamante (DLC) sobre um substrato em um modo tal que o artigo e/ou camada resultante tenha qualidades ou características hidrofílicas. Um modo de prover o DLC com características hidrofílicas foi descoberto ser pelo dopamento do DLC com pelo menos um dopante de indução polar (por exemplo, o Nitrogênio (N), o Boro (B), e/ou qualquer outro dopante de indução polar adequado), a camada inclusiva de DLC pode ser tornada mais polar de modo a ter uma maior energia de superfície e assim ser mais hidrofílica.

Em outras modalidades desta invenção, uma camada inclusiva de DLC (por exemplo, que tem um ângulo de contato θ de 5-100 graus) pode ser exposta à radiação ultravioleta (UV) de modo a diminuir o ângulo de contato θ da camada inclusiva de DLC para, por exemplo, uma faixa hidrofílica. Opcionalmente, a camada inclusiva de DLC pode ser exposta à água ao mesmo tempo que a exposição ao UV de modo a acelerar o processo de redução do ângulo de contato θ. A modalidade de exposição ao UV pode ser utilizada ou em combinação com, ou separada da, modalidade de dopamento acima mencionada de modo a prover um revestimento hidrofílico.

Nas modalidades de dopamento desta invenção, a provisão do pelo menos um dopante de indução polar aumenta o componente polar da energia de superfície da camada inclusiva de DLC, o que por sua vez aumenta a energia de superfície total da camada. Quanto maior a energia de superfície, mais hidrofílica a camada e menor o ângulo de contato θ. Assim, aumentando a energia de superfície através do(s) dopante(s), a hidrofilicidade pode ser aperfeiçoada e assim o ângulo de contato θ pode ser diminuído.

Combinando hidrofilicidade com a utilização de uma camada / revestimento de carbono como diamante (DLC) amorfo provida sobre o substrato de base permite que o artigo revestido resultante tenha um baixo ângulo de contato θ assim como uma dureza de superfície e característica de resistência a arranhões suficientes tais que o artigo pode ser utilizado em ambientes automotivos e de outras altas exposições onde a durabilidade é desejada.

A Figura 1 é uma vista em corte transversal lateral de um artigo revestido de acordo com uma modalidade desta invenção, em que pelo menos um revestimento(s) ou camada de proteção inclusiva de carbono como diamante (DLC) 3 é provido sobre o substrato 1. O artigo revestido tem uma superfície exterior ou externa 9. O substrato 1 pode ser de vidro, plástico, cerâmica, ou similar.

Nas modalidades de dopamento, a camada ou revestimento 3 inclui pelo menos um dopante de indução polar na mesma o que faz com que as ligações na camada inclusiva de DLC fiquem mais polares, o que por

sua vez causa uma maior energia de superfície e um menor ângulo de contato θ. O(s) dopante(s) faz(em) com que as ligações do tipo sp^2 mais grafíticas ou polares (por exemplo, as ligações de C-C do tipo sp^2, as ligações de C-N do tipo sp^2, e/ou ligações de C-B do tipo sp^2) sejam formadas na camada 3 de modo que a camada inclua as ligações tanto do tipo sp^2 quanto do tipo sp^3 (por exemplo, de C-C do tipo sp^3). Quando mais ligações na camada 3 tornam-se polares, isto resulta na água sendo mais atraída para a camada 3 já que a água é polar. As ligações de C-C do tipo sp^3, amorfas tetraédricas (ta-C) provêm a camada 3 com uma dureza aceitável e/ou características de resistência a arranhões enquanto que as ligações de C-C e C-dopante do tipo sp^2 melhoram a hidrofilicidade da camada. De preferência, uma porção substancial do carbono na camada 3 está em uma forma amorfa ou desordenada (em oposição a uma forma cristalina por exemplo).

Os pontos na camada / revestimento 3 na Figura 1 ilustram o dopante, o qual é mostrado como sendo regularmente ou uniformemente distribuído através de toda a espessura da camada 3. Como evidente do acima, os dopantes de indução polar exemplares incluem, mas não estão limitados a, Nitrogênio (N), Boro (B), Fósforo (P), As, S, Sb, Ga, In, e similares. Os dopantes tais como o N e o B podem ser utilizados ou sozinhos ou em combinação para dopar a camada inclusiva de DLC 3 em certas modalidades de modo a melhorar a hidrofilicidade da camada. A camada 3 funciona em um modo hidrofílico (isto é, é caracterizada por baixos ângulos de contato θ e/ou altas energias de superfície) de modo a reduzir a ocorrência de condensação como gotas formando sobre o artigo revestido. As características hidrofílicas podem ser vantajosas em ambientes tais como as superfícies de espelho de banheiros, as superfícies internas de pára-brisas ou janelas automotivas, e similares.

Nas modalidades de exposição ao UV (as quais podem ser executadas em combinação com as modalidades de dopamento, ou sem dopamento), a camada inclusiva de DLC 3 pode ou não ter o(s) dopante(s) acima mencionado(s) na mesma. Mais especificamente, nas modalidades de exposição ao UV, a camada inclusiva de DLC 3 como depositada pode ser hidro-

hidrofílica, ou pode ser não-hidrofílica (isto é, a camada 3 como depositada pode ter um ângulo de contato θ de qualquer valor de 5-100 graus). A exposição da camada 3 à radiação UV (e opcionalmente água) faz com que o ângulo de contato da camada 3 diminua (por exemplo, para faixa(s) hidrofílica(s)). Assim, após uma quantidade significativa de exposição ao UV, o ângulo de contato θ da camada inclusiva de DLC 3 nas modalidades de exposição ao UV é de preferência menor do que aproximadamente 20 graus, mais de preferência menor do que aproximadamente 15 graus, ainda mais de preferência menor do que aproximadamente 10 graus, e mais de preferência menor do que aproximadamente 8 graus.

Em certas modalidades, a camada hidrofílica 3 pode ser de aproximadamente 10 a 1.000 Angstroms de espessura, mais de preferência de aproximadamente 50 a 200 Angstroms de espessura. Em uma modalidade exemplar, a camada 3 pode ser de aproximadamente 100 Angstroms de espessura. Mais ainda, em certas modalidades exemplares desta invenção, a camada 3 tem uma dureza média de pelo menos aproximadamente 10 GPa, mais de preferência de pelo menos aproximadamente 20 GPa, ainda mais de preferência de pelo menos aproximadamente 50 GPa, e ainda mais de preferência de pelo menos aproximadamente 50-600 GPa. Em certas modalidades a camada 3 pode ter uma dureza média de aproximadamente 75 GPa. A camada 3 de preferência tem uma boa resistência à abrasão, um coeficiente de atrito de aproximadamente 0,05 a 0,20 (por exemplo, 0,15), e uma rugosidade de superfície média não maior do que aproximadamente 0,3 nm. Devido à presença das ligações tanto do tipo sp^2 quanto do tipo sp^3 na camada 3, a camada de preferência tem uma densidade de pelo menos aproximadamente 2,4 g/cm^3 (mais de preferência de aproximadamente 2,5 a 3,0 g/cm^3). A camada 3 é de preferência resistente à corrosão, mesmo no contexto de umidade e/ou calor significativos. A camada 3 pode também ser inerte a ácidos, álcalis, solventes, sais, e/ou água em certas modalidades desta invenção. Assim, a camada 3 pode atuar como uma barreira a ataques químicos ao substrato 1 subjacente (por exemplo, um substrato de vidro de soda - cal - sílica).

A camada hidrofílica 3 tem uma superfície exposta ao ar ou à atmosfera. Nas modalidades de dopamento, a camada 3 após ter sido dopada para torná-la mais hidrofílica, tem um ângulo de contato θ muito menor com uma gota de água séssil que de outro modo teria sem o dopamento. Em certas modalidades de dopamento desta invenção, a camada 3 tem um ângulo de contato θ inicial com uma gota de água séssil não maior do que aproximadamente 10 graus, mais de preferência não maior do que aproximadamente 8 graus, ainda mais de preferência não maior do que aproximadamente 6 graus, e ainda mais de preferência não maior do que aproximadamente 4 graus. Em certas modalidades, o ângulo de contato pode ser tão baixo quanto 1-3 graus. Como acima mencionado, em certas modalidades de exposição ao UV, o ângulo de contato da camada 3 pode ser diminuído de uma faixa não-hidrofílica para uma faixa hidrofílica quando da exposição da camada a raios UV significativos.

Em certas modalidades de dopamento desta invenção, a quantidade de material dopante de indução polar (um ou mais materiais) na camada hidrofílica 3 é de aproximadamente 1-30% de percentagem atômica, mais de preferência de aproximadamente 1-10%, ainda mais de preferência de aproximadamente 1-5%, e ainda mais de preferência de aproximadamente 1-4%. Em certas modalidades, o(s) dopante(s) de indução polar na camada 3 pode(m) representar aproximadamente 3-4% (atômica) dos átomos na camada 3. O restante pode ser C e/ou H em certas modalidades. Em certos casos, foi descoberto que aumentar demais a percentagem de dopante pode diminuir as propriedades como diamante da camada 3, tornando a camada muito grafítica para aplicações práticas em certas circunstâncias (por exemplo, quanto mais grafítico o revestimento mais escuro e menos transmissor / transparente este se torna). Como a camada inclusiva de DLC 3 é somente dopada com baixas quantidades de dopante(s) de indução polar tal como o B e/ou o N, muito da natureza como diamante da ligação na camada 3 é preservada. Outros tipos de dopante (por exemplo, o H não é um dopante de indução polar) podem ou não ser providos na camada 3 em certas modalidades.

Treze composições exemplares de uma camada hidrofílica dopada 3 são abaixo apresentadas no Diagrama Nº 1, estas composições exemplares sendo aplicáveis a qualquer modalidade aqui incluindo qualquer uma das modalidades das Figuras 1-3.

Diagrama N° 1

% Atômica de C	% Atômica de N	% Atômica de B	Componente Polar	% Atômica de H
97	1,5	1,5	6	0
97	2,1	0,9	10	0
96	3,0	1,0	7	0
87	2,1	0,9	--	10,0
89	2,0	1,0	--	8,0
96	4,0	0,0	--	0
97	0	3,0	--	0
70	10,0	0	--	20,0
75	0	5,0	--	20,0
71	7	0	--	22,0
69	6	0	--	25,0
68	0	8	--	24,0
67	9	0	--	25,0

As camadas ou filmes 3 dopados independentemente com ou N ou B foram descobertas serem hidrofílicas. No entanto, foi também descoberto que propriedades hidrofílicas surpreendentes podem resultar quando uma mistura de dopantes (por exemplo N e B) é utilizada para dopar a camada inclusiva de DLC 3. Em certas modalidades, a razão de N para B pode ser de aproximadamente 2:1 (N:B). Outros dopantes podem é claro ser utilizados; e nas modalidades de exposição ao UV os dopantes são opcionais.

As características óticas da camada 3, tais como os índices refrativos n & k, e intervalo de banda ótica Tauc, podem ser modeladas / ajustadas pela mudança da concentração ou percentagem de dopantes (por exemplo, N e/ou B) na camada / filme. O intervalo de banda ótica pode ser variado entre 1,75 e 3,2 eV em certas modalidades. O índice refrativo "n" em

550 nm pode ser variado entre, por exemplo, 1,6 e 2,3, enquanto que o índice refrativo "k" em 550 nm pode ser variado entre, por exemplo, 0,01 e 0,1 em certas modalidades (permissividade a GHz 4,7). Em certas modalidades, um alto intervalo de banda (por exemplo, acima de 3 eV) e/ou um coeficiente de absorção maior do que 10^6 cm^{-1} implica que tais camadas / filmes 3 são absorventes de UV. Uma forte energia de ligação também implica em uma forte resistência à radiação UV. Em certas modalidades, a transmissão de UV da camada 3 a 350 nm não é maior do que 40% (de preferência não maior do que aproximadamente 35%).

Nas modalidades de dopamento da Figura 1, o(s) dopante(s) pode(m) ser distribuído(s) em um modo bastante uniforme através de toda a espessura da camada 3, como ilustrado. Por exemplo, um gás inclusivo de dopante pode ser provido em um aparelho de deposição de íons através do curso inteiro do processo de deposição para a camada 3.

Na modalidade da Figura 2, o(s) dopante(s) não é/são uniformemente distribuído(s) através da espessura inteira da camada hidrofílica 3. Ao contrário, uma porção mais significativa de dopante(s) é provida mais próximo da superfície externa da camada 3 do que próximo da interface entre a camada 3 e o substrato 1, como mostrado na Figura 2. A presença do(s) dopante(s) na ou próximo da superfície externa da camada 3 permite que as ligações próximo da superfície da camada sejam mais grafíticas. Assim, a camada 3 ainda tem as propriedades hidrofílicas aqui descritas (por exemplo, baixo(s) ângulo(s) de contato). Por exemplo, em certas modalidades a porção com 10 Angström (A) de espessura mais externa (ou a porção de 10 nm de espessura nas outras modalidades) da camada 3 pode incluir pelo menos aproximadamente 3% de átomos de dopante (por exemplo, N, B, P, As, Sb, Ga, e/ou In), mais de preferência pelo menos aproximadamente 5%, e mais de preferência pelo menos aproximadamente 7%. A provisão destes átomos de dopante de indução polar próximo da superfície do revestimento resulta em uma superfície de revestimento mais polar. O resto da camada 3 (isto é, o meio da camada 3 e/ou a porção da camada 3 adjacente ao substrato ou a alguma camada intermediária) pode ser de ou incluir

DLC não dopado em certas modalidades, ou alternativamente pode ser de ou incluir DLC dopado com Si, O, ou H. Isto permite que muitas das ligações grafíticas do tipo sp^2 fiquem localizadas na ou próximo da superfície externa da camada 3. Muitas ligações do tipo sp^2 na camada 3 podem reduzir indesejavelmente a sua transparência ou características de transmissão, assim em algumas modalidades pode ser desejável minimizar a presença de ligações do tipo sp^2 em outros locais do que na ou próximo da superfície externa onde estas são necessárias para diminuir o ângulo de contato θ da camada 3.

Em uma modalidade exemplar desta invenção (ver a décima composição exemplar acima listada no Diagrama Nº 1) onde o C é dopado com N e H, foi descoberto que a provisão do N faz com que grupos funcionais de amina (NH_2) sejam formados na ou próximo da superfície da camada 3. Em tais grupos de amina, por exemplo, uma das ligações de N é com um C (sp^2) enquanto que as outras duas ligações de N são com H. Estes grupos de amina melhoram a natureza hidrofílica da camada 3 e assim do artigo revestido. Nas modalidades inclusivas de aminas exemplares, a camada pode incluir de aproximadamente 60-84% C, de aproximadamente 1-12% B, e de aproximadamente 4-39% H (atômica); e mais de preferência de aproximadamente 65-75% C, de aproximadamente 5-10% B, e de aproximadamente 15-30% H.

A Figura 3 ilustra que em certas modalidades desta invenção, pelo menos uma camada intermediária 2 pode ser provida entre o substrato 1 e a uma ou mais camada(s) hidrofílica(s) 3. Assim, tanto a(s) camada(s) 3 quanto a(s) camada(s) 2 são depositadas sobre o, e providas sobre o, substrato 1 nesta modalidade. Qualquer camada desejada pode ser utilizada como uma camada intermediária 2. Por exemplo, a camada intermediária 2 pode incluir um sistema de deposição de baixo E, outra camada inclusiva de DLC, uma camada de óxido de silício, uma camada de nitreto de silício, e/ou uma camada de óxido de titânio em certas modalidades desta invenção. O termo "sobre" (em relação a uma camada sendo "sobre" um substrato ou outra camada) aqui significa sustentada por, independentemente se outra(s)

camada(s) são provida(s) ou não entre as mesmas. Assim, por exemplo, a camada inclusiva de DLC 3 pode ser provida diretamente sobre o substrato 1 como mostrado nas Figuras 1-2, ou pode ser provida sobre o substrato 1 com uma camada de baixo E ou outra(s) entre as mesmas como mostrado na Figura 3. Sistemas de camadas exemplares (no total ou qualquer porção destes revestimentos) que podem ser utilizados como baixo E ou outro(s) revestimento(s) 2 sobre o substrato 1 entre a camada 3 e o substrato são mostrados e/ou descritos em qualquer uma das Patentes U.S. Números 5.837.108, 5.800.933, 5.770.321, 5.557.462, 5.514.476, 5.425.861, 5.344.718, 5.376.455, 5.298.048, 5.242.560, 5.229.194, 5.188.887 e 4.960.645, as quais são todas por meio disto aqui incorporadas por referência.

Em certas modalidades, em pelo menos uma porção da camada inclusiva de DLC 3 não mais do que aproximadamente 70% das ligações na camada são do tipo sp^3, e mais de preferência não mais do que aproximadamente 60% das ligações na camada são do tipo sp^3, de modo que esta porção da camada possa atingir características hidrofílicas. Em certas modalidades preferidas, não mais do que aproximadamente 50% das ligações na camada 3 são do tipo sp^3 (por exemplo, as ligações de C-C do tipo sp^3), ou em outras modalidades isto pode ser o caso somente próximo da superfície exterior ou externa da camada 3. Uma porção substancial do restante das ligações são do tipo grafítico ou sp^2. As ligações na camada podem incluir, por exemplo, as ligações de carbono-carbono (C-C), as ligações de carbono-nitrogênio (C-N), as ligações de carbono-boro (C-B), e/ou as ligações de carbono-hidrogênio (C-H). As ligações do tipo sp^3 (por exemplo, as ligações de C-C) funcionam para aumentar a dureza e a resistência a arranhões do revestimento, enquanto que as ligações grafíticas do tipo sp^2 (por exemplo, as ligações de C-C, C-N e/ou C-B) fazem com que o revestimento seja mais hidrofílico e tenha um menor ângulo de contato. Foi descoberto que diferentes técnicas podem ser utilizadas para aumentar o número de ligações grafíticas do tipo sp^2, incluindo mas não limitado a: a) dopamento como aqui discutido, b) aquecimento do substrato subjacente durante o pro-

cesso de deposição da camada 3, e/ou c) utilização de uma energia eV de energia de íons mais alta durante o processo de deposição da camada 3 (por exemplo, de aproximadamente 200-600 eV, mais de preferência de aproximadamente 375 a 425 eV). Também, os grupos funcionais de amina acima discutidos podem também funcionar para melhorar a natureza hidrofílica do artigo. Uma energia eV mais alta utilizada durante o processo de deposição de íons da camada 3 resulta em menos ligações do tipo sp^3 e mais ligações do tipo sp^2. As técnicas b) e/ou c) podem ser utilizadas em combinação aqui com o dopamento para obter as características hidrofílicas.

Em certas modalidades, a camada inclusiva de DLC 3 e/ou o sistema de revestimento sobre o substrato 1 é/são pelo menos aproximadamente 75% transparentes aos ou transmissivos dos raios de luz visível, de preferência pelo menos aproximadamente 85%, e mais de preferência pelo menos aproximadamente 95%.

Quando o substrato 1 é de vidro, o vidro pode ser de aproximadamente 1,5 a 5,0 mm de espessura, de preferência de aproximadamente 2,3 a 4,8 mm de espessura, e mais de preferência de aproximadamente 3,7 a 4,8 mm de espessura.

O vidro de soda cal sílica convencional pode ser utilizado como o substrato 1 em certas modalidades, tal como o vidro comercialmente disponível da Guardian Industries, Corp., Auburn Hills, Michigan. Em certas outras modalidades desta invenção, o substrato 1 pode ser de vidro de borossilicato, ou de plástico substancialmente transparente. Em ainda outras modalidades, uma janela automotiva (por exemplo, um pára-brisa, um vidro traseiro, ou uma janela lateral) que inclui qualquer um dos substratos de vidro acima laminado a um substrato de plástico podem combinar para compor o substrato 1, com um sistema de revestimento de qualquer uma das Figuras 1-3 provido sobre uma superfície tal como um substrato para formar a janela. Em outras modalidades, o substrato 1 pode incluir uma primeira e uma segunda placas de vidro de qualquer um dos materiais de vidro acima mencionados laminados um no outro, para utilização na janela (por exemplo, um pára-brisa automotivo, uma janela residencial, uma janela arquitetônica co-

mercial, uma janela lateral automotiva, uma janela de vácuo IG, um vidro traseiro automotivo ou uma janela traseira, etc.) e/ou outros ambientes.

Quando o substrato 1 de qualquer um dos materiais acima mencionados é revestido com pelo menos uma camada inclusiva de DLC 3 de acordo com qualquer uma das modalidades das Figuras 1-3, o artigo revestido resultante tem as seguintes características em certas modalidades exemplares não limitantes: transmitância visível (Ill. A) maior do que aproximadamente 60% (de preferência maior do que aproximadamente 70%, e mais de preferência maior do que aproximadamente 80%), transmitância de UV (ultravioleta) menor do que aproximadamente 38%, transmitância solar total menor do que aproximadamente 45%, e transmitância de IR (infravermelho) menor do que aproximadamente 35% (de preferência menor do que aproximadamente 25%, e mais de preferência menor do que aproximadamente 21%). As técnicas de medição de transmitância visível, "solar total", UV, e IV são apresentadas na Patente U.S. Número 5.800.933.

O desempenho hidrofílico do revestimento / camada 3 em qualquer uma das modalidades acima é uma função do ângulo de contato, da energia de superfície Υ, e/ou da molhabilidade ou energia de adesão W. A energia de superfície Υ da camada 3 pode ser calculada medindo o seu ângulo de contato θ. Ângulos de contato θ exemplares são ilustrados nas Figuras 4-6. Um sistema de revestimento ou de camada hidrofílico 3 de acordo com uma modalidade desta invenção está sobre o substrato da Figura 6, enquanto que nenhum revestimento de nenhum tipo está sobre o substrato da Figura 4 e um revestimento hidrofóbico está sobre o substrato da Figura 5. Nenhum revestimento é ilustrado nas Figuras 4 e 6 para propósitos de simplicidade. Para medir o ângulo de contato em uma modalidade, uma gota séssil 31 de um líquido tal como a água é colocada sobre o substrato como mostrado nas Figuras 4-6. Um ângulo de contato θ entre a gota 31 e o artigo subjacente aparece, definindo um ângulo de contato θ dependendo da tensão da interface entre as três fases no ponto de contato. O ângulo de contato é maior na Figura 5 do que na Figura 4, porque a camada de revestimento sobre o substrato na Figura 5 é hidrofóbica (isto é, resulta em um

maior ângulo de contato). No entanto, devido esta invenção, o ângulo de contato θ na Figura 6 é muito menor do que em qualquer uma das Figuras 4-5.

Geralmente, a energia de superfície Υ_c de uma camada 3 ou de qualquer outro artigo / camada pode ser determinada pela adição de um componente polar e um dispersivo, como segue: $\Upsilon_c = \Upsilon_{CP} + \Upsilon_{CD}$, onde Υ_{CP} é o componente polar da camada / revestimento e Υ_{CD} o componente dispersivo da camada / revestimento. O componente polar da energia de superfície representa as interações da superfície principalmente com base em dipólos, enquanto o componente dispersivo representa, por exemplo, as forças de van der Waals, com base nas interações eletrônicas. Geralmente falando, quanto mais alta a energia de superfície Υ_c da camada 3, mais hidrofílica a camada (e o artigo revestido) e menor o ângulo de contato θ.

A energia de adesão (ou molhabilidade) W pode ser compreendida como uma interação entre forças polar com polar, e dispersiva com dispersiva, entre uma superfície externa 9 do artigo revestido e um líquido sobre a mesma tal como a água. Υ^P é o produto dos aspectos polares de tensão do líquido e da tensão do artigo; enquanto Υ^D é o produto das forças dispersivas da tensão do líquido e da tensão do artigo. Em outras palavras, $\Upsilon^P = \Upsilon_{LP} * \Upsilon_{CP}$; e $\Upsilon^D = \Upsilon_{LD} * \Upsilon_{CD}$; onde Υ_{LP} é o aspecto polar do líquido (por exemplo, a água), Υ_{CP} é o aspecto polar do revestimento / camada 3; Υ_{LD} é o aspecto dispersivo do líquido (por exemplo, a água), e Υ_{CD} é o aspecto dispersivo do revestimento / camada 3. É notado que a energia de adesão (ou energia interativa efetiva) W, que utiliza a equação de Fowkes estendida, pode ser determinada por:

$$W = [\Upsilon_{LP} * \Upsilon_{CP}]^{1/2} + = [\Upsilon_{LD} * \Upsilon_{CD}]^{1/2} = \Upsilon_l (1+ \cos\theta),$$

onde Υ_l é a tensão do líquido e θ é o ângulo de contato. O W de dois materiais (por exemplo, a camada 3 e a água sobre a mesma) é uma medição de molhabilidade indicativa de quanto hidrofílica a camada ou o artigo revestido é.

Quando analisando o grau de hidrofilicidade da camada 3 ou de um artigo revestido aqui em relação à água, é notado que para a água Υ_{LP} é

51 mN/m e Υ_{LD} é 22 mN/m. Em certas modalidades desta invenção, o aspeto polar Υ_{CP} de energia de superfície da camada 3 é pelo menos aproximadamente 5, e mais de preferência pelo menos aproximadamente 7, e mais de preferência de aproximadamente 7-10 (variável ou sintonizável entre 5 e 15 em certas modalidades) e o aspecto dispersivo Υ_{CD} da energia de superfície da camada 3 é de aproximadamente 16-22 mN/m (mais de preferência de aproximadamente 18-20 mN/m).

Utilizando os números acima listados, de acordo com certas modalidades desta invenção, a energia de superfície Υ_C da camada 3 é pelo menos aproximadamente 24 mN/m, e mais de preferência pelo menos aproximadamente 26 mN/m; e mais de preferência pelo menos aproximadamente 28 mN/m; e a energia de adesão W entre a água e a camada 3 é pelo menos aproximadamente 600 mN/m, mais de preferência de aproximadamente 700-1.300 mN/m e ainda mais de preferência de aproximadamente 750-950 mN/m, e mais de preferência de aproximadamente 800-950 mN/m. Estes altos valores de energia de adesão W e de energia de superfície Υ_C da camada 3, e os baixos ângulos de contato θ iniciais atingíveis, ilustram a natureza hidrofílica aperfeiçoada de artigos revestidos de acordo com as diferentes modalidades desta invenção.

O ângulo de contato θ inicial de um substrato de vidro 1 convencional com uma gota de água séssil 31 sobre o mesmo é tipicamente de aproximadamente 22-24 graus, como ilustrado na Figura 4 (apesar de poder ser tão baixo quanto 18 graus em certos casos). Assim, os substratos de vidro convencionais não são tão hidrofílicos quanto as modalidades desta invenção. Mais ainda, as camadas 3 aqui provêm uma resistência a aranhões e/ou uma alta durabilidade. Uma camada ta-C normal, não topada sobre um substrato de vidro não é tão hidrofílica quanto as modalidades desta invenção. As invenções aqui permitem que o ângulo de contato de uma camada inclusiva de ta-C 3 seja reduzida para melhorar a hidrofilicidade de um artigo revestido, como mostrado pelo baixo ângulo de contato θ na Figura 6.

Outra vantagem associada com certas camadas 3 de acordo

de eletricidade estática. Esta redução na resistividade é acreditada ser devido ao dopamento aqui descrito. Por exemplo, antes do dopamento a resistividade de uma camada de ta-C pode ser, por exemplo 10^8 ohms/cm, enquanto que após o dopamento a resistividade pode cair para, por exemplo, menos de aproximadamente 500 ohms/cm, mas de preferência menos de aproximadamente 100 ohms/cm, mais de preferência de aproximadamente 0,01 a 50 ohms/cm.

A camada 3 pode ter uma constante dielétrica de aproximadamente 8 a 12 a 10 kHz, de preferência aproximadamente 10, e pode ter uma constante dielétrica de aproximadamente 2 a 6 a 100 MHz, de preferência aproximadamente 4. Em certas modalidades, a camada 3 pode ter uma resistência de ruptura elétrica (V cm^{-1}) de aproximadamente 10^6. Quanto às propriedades térmicas, a camada 3 pode ter um coeficiente de expansão térmica de aproximadamente 9 x 10^{-6} /°C, e uma condutividade térmica de aproximadamente 0,1 Wcm K.

As Figuras 7-8 ilustram uma fonte de feixe de íons linear ou direta 25 exemplar a qual pode ser utilizada para depositar a(s) camada(s) 3, limpar um substrato 1, ou tratar por plasma de superfície uma camada inclusiva de DLC para adicionar átomos de dopamento à mesma de acordo com diferentes modalidades desta invenção. A fonte de feixe de íons 25 inclui uma entrada de gás / energia 26, um anodo em forma de pista de corrida 27, uma porção de imã de catodo aterrado 28, pólos de imã 29, e isoladores 30. Um suprimento de energia de 3 kV CC pode ser utilizado para a fonte 25 em algumas modalidades. A deposição de íons de fonte linear permite uma deposição substancialmente uniforme da camada inclusiva de DLC 3 quanto à espessura e à estequiometria.

A fonte de feixe de íons 25 é baseada em um projeto de fonte de íons sem grade conhecido. A fonte linear é composta de um invólucro linear (o qual é o catodo e aterrado) dentro do qual está um anodo concêntrico (o qual está em um potencial positivo). Esta geometria de catodo-anodo e campo magnético 33 faz surgir uma condição de flutuação próxima. A configuração de campo magnético ainda faz surgir um camada de anodo que

campo magnético 33 faz surgir uma condição de flutuação próxima. A configuração de campo magnético ainda faz surgir um camada de anodo que permite que a fonte de feixe de íons linear funcione na ausência de qualquer emissor de elétrons. A fonte de íons de camada de anodo pode também operar em um modo reativo (por exemplo, com oxigênio e/ou nitrogênio). A fonte inclui um alojamento metálico com uma fenda em uma forme de pista de corrida como mostrado nas Figuras 7-8. O alojamento oco está no potencial de terra. O eletrodo de anodo está situado dentro do corpo do catodo (apesar de eletricamente isolado) e posicionado logo abaixo da fenda. O anodo pode ser conectado a um potencial positivo tão alto quanto 3.000 volts. Ambos os eletrodos podem ser resfriados a água em certas modalidades.

Os gases de matéria-prima são alimentados através da cavidade 41 entre o anodo e o catodo. A fonte de íons linear também contém um sistema de labirinto que distribui o gás precursor uniformemente ao longo de seu comprimento e o qual permite que este expanda supersonicamente entre o espaço de anodo - catodo internamente. A energia elétrica então rompe o gás para produzir um plasma dentro da fonte. Os íons são expelidos para fora e direcionados para o substrato 1 sobre o qual a(s) camada(s) 3 deve(m) ser acumuladas. O feixe de íons que emana da fenda é aproximadamente uniforme na direção longitudinal e tem um perfil gaussiano na direção transversal. Íons 34 exemplares são mostrados na Figura 7. Uma fonte linear tão longa quanto 0,5 a 3 metros pode ser feita e utilizada, apesar de que fontes de diferentes comprimentos são previstas em diferentes modalidades desta invenção. Uma camada de elétrons 35 é mostrada na Figura 7 e completa o circuito por meio disto permitindo que a fonte de feixe de íons funcione apropriadamente.

Os métodos exemplares para depositar uma camada hidrofílica inclusiva de DLC 3 sobre o topo de e sobre um substrato 1 (o substrato pode ter outra(s) camada(s) (por exemplo, a camada 2) já provida sobre o mesmo) serão agora descritos. Estes métodos são para propósitos de exemplo somente e não pretendem ser limitantes. As energias utilizadas durante o pro-

cesso de deposição da camada 3 e/ou a direcionalidade provida pelas técnicas de deposição de feixe de íons permitem que a camada 3 seja bastante uniformemente depositada sobre todos os aspectos da estrutura subjacente.

Antes da camada 3 ser formada sobre o substrato 1, a superfície superior do substrato 1 pode ser limpa por meio de uma fonte de feixe de íons direta ou linear. Por exemplo, uma descarga de lustre em gás argônio (Ar) ou misturas de Ar/O_2 (alternativamente plasma de CF_4) pode ser utilizada pela fonte para remover todas as impurezas sobre a superfície do substrato. De preferência, nenhum oxigênio ou fluorocarbonetos são utilizados já que na próxima etapa o dopamento com átomos de N e/ou B acontece. Tais interações são físico-químicas por natureza. A densidade de potência pode ser, por exemplo, de 1 Watt/cm^2. O substrato 1 pode também ser limpo, por exemplo, por limpeza por borrifamento do substrato antes da real deposição da camada 3. Apesar da limpeza poder ser executada em algumas modalidades, esta não precisa ser executada em outras modalidades desta invenção.

Então, o processo de deposição para a camada inclusiva de DLC 3 sobre o substrato 1 pode ser executado utilizando a fonte de feixe de íons linear e a técnica de deposição correspondente como ilustrado nas Figuras 7-8 (por exemplo, ver o feixe de íons linear 25). A fonte de feixe de íons 25 (a qual pode ser a mesma ou uma diferente do que a fonte de feixe de íons de limpeza) funciona para depositar uma camada inclusiva de ta-C 3 (hidrogenada em certas modalidades) sobre o substrato 1, juntamente com os dopantes (por exemplo, N e/ou B) na mesma. Os gases de matéria-prima exemplares os quais podem ser utilizados incluem o gás Nitrogênio, o gás diborano, e/ou o gás C_2H_2.

Alternativamente, a camada 3 pode ser depositada utilizando um aparelho de feixe de íons de arco de vácuo catódico filtrado (FCVA-IB) como descrito em "Deposição de Carbono Amorfo Tetraédrico, Caracterização e Propriedades Eletrônicas", por Veerasamy, Cambridge 1994 (incorporado aqui por referência). Este processo de deposição pode ser executado logo após uma limpeza por plasma do substrato 1 utilizando a mesma câmara de

carbono Hoescht pode ser usinado em um eletrodo cilíndrico de aproximadamente 90 mm de diâmetro e aproximadamente 50 mm de profundidade. As condições de descarga de arco podem ser, por exemplo, 70 A e 17 V. A pressão durante o processo de arco catódico pode ser na faixa de 0,0133 Pa (um décimo de um mTorr). Um, dois, ou mais gases dopantes podem ser simultaneamente introduzidos na região de curva toroidal. Os gases exemplares podem ser o diborano (incluindo um dopante B) e Nitrogênio. Os fluxos de gás podem ser controlados por dois controladores de fluxo de massa em série com uma válvula de agulha. O gás diborano pode ser independentemente fluido através de um tal controlador. A potência é acoplada por colisões de plasma para a mistura dopante de gás diborano e Nitrogênio a qual pode ser introduzida através de um controlador de fluxo de massa na curva do filtro magnético. Um campo magnético toroidal exemplar pode ser de 100 mTesla. Os íons de carbono energético e os elétrons de alta energia juntamente com a radiação UV produzida pelo arco dissociam a mistura de gás em íons energéticos extremamente reativos. Em geral, somente as espécies ionizadas (por exemplo, C, N e B) são forçadas a seguir o tempo magnético toroidal no filtro enquanto que os neutros e as macropartículas são filtradas. O fluxo de átomos ionizados é transportados para a superfície de crescimento sobre o substrato 1 de modo que a camada 3 é formada. A energia do íon pode ser independentemente variada por uma grade a qual tem um potencial negativo ou uma polarização de RF sobre o substrato para sintonizar as propriedades físicas da camada 3. A faixa de potencial de auto polarização é de, por exemplo -1.000 a + 1.000 V. Em certas modalidades, uma janela de 120-200 V por espécie de íon pode ser utilizada. As pressões parciais utilizadas durante a deposição podem ser, por exemplo, de 133,32 x 10^{-6} a 10^{-4} Pa (10^{-6} a 10^{-4} Torr). Os parâmetros exemplares os quais podem ser utilizados em um tal processo de deposição são: pressão de base de 10^{-6}, gás N_2 0-5 cm^3, gás B_2H_4 0-2 cm^3, uma temperatura ambiente para o substrato 1, e uma potência de arco de 1.000 W. Deste modo, a camada 3 incluindo o DLC amorfo dopada com B e/ou N pode ser formada sobre o substrato 1.

A natureza hidrofílica da camada 3 pode ser melhorada em cer

W. Deste modo, a camada 3 incluindo o DLC amorfo dopada com B e/ou N pode ser formada sobre o substrato 1.

A natureza hidrofílica da camada 3 pode ser melhorada em certas modalidades pela utilização de um tratamento de plasma ou um procedimento de enxerto o qual adiciona certos grupos funcionais polares na superfície da camada 3, alternado a reatividade química na superfície enquanto que as propriedades brutas da camada permanecem substancialmente não afetadas. Em tais modalidades, um plasma de gás Nitrogênio (N_2) pode ser utilizado a uma pressão de aproximadamente 1 mTorr para melhorar a natureza hidrofílica.

Em um caso, filmes de ta-C tendo espessuras de 10 a 50 nm foram depositados sobre substratos de quartzo com uma rede planar interdigitada de eletrodos de Ni de 20 μm. Estes eletrodos foram preparados por técnicas litográficas convencionais. A influência das moléculas adsorvidas sobre as propriedades elétricas dos filmes dopados de ta-C foi então estudada utilizando as características I-C-V. Uma forte sensibilidade das características I-C-V foi encontrada na presença de água e álcool. A alta sensibilidade da capacitância sobre a concentração de vapor de água assim como a rápida resposta às moléculas de água sugeriram um alto componente polar das ligações de superfície. Uma camada 3 de ta-C:N:B também tem uma alta densidade como evidenciado por seu alto pico de plasma em aproximadamente 32,9 eV.

Quando é desejado hidrogenar a camada 3, por exemplo, um gás dopante pode ser produzido pelo borbulhamento de um gás carreador (por exemplo, C_2H_2) através do monômero precursor (por exemplo, TMS ou 3MS) mantido a aproximadamente 70 graus C (bem abaixo do ponto de fulgor). O gás de matéria prima de acetileno (C_2H_2) é utilizado em certas modalidades para impedir ou minimizar / reduzir a polimerização e obter uma energia apropriada para permitir que os íons de carbono e/ou hidrogênio penetrem no artigo e subimplantem no mesmo, por meio disto fazendo a camada 3 crescer. Outros gases adequados, que incluem os gases dopantes de indução polar, podem também ser utilizados na fonte para criar os íons

34.

Como acima mencionado, em adição ao dopamento, foi descoberto que a camada 3 pode ser tornada mais hidrofílica em natureza como uma função de como esta é depositada sobre o substrato 1. A temperatura do substrato 1 pode ser aumentada durante o processo de deposição (por exemplo, para aproximadamente 100-300 graus C). Um modo alternativo no qual tornar a camada mais hidrofílica é aumentar a energia do íon utilizado durante o processo de deposição, por exemplo, para aproximadamente 200 a 500 eV, mais de preferência aproximadamente 400 eV, de modo a reduzir o conteúdo de ligação sp^3 na camada 3. Em outras modalidades desta invenção (as modalidades de dopamento e/ou exposição ao UV), uma porção de base da camada 3 pode ser depositada por feixes de íons a uma energia de íon bastante alta (por exemplo, 750-1500 eV por dois átomos de C) e então para a deposição da porção superior da camada 3 a energia de íon é diminuída para um nível mais baixo (por exemplo, de 10-200 eV por dois átomos de C) para prover mais ligações de C-C sp^2 na superfície da camada 3.

Apesar das técnicas de deposição de feixe de íons serem preferidas em certas modalidades, outros métodos de deposição podem também ser utilizados em diferentes modalidades. Por exemplo, as técnicas de feixe de íons de arco de vácuo catódico filtrado podem ser utilizadas para depositar a camada 3 como acima discutido. Mais ainda, as técnicas de borrifamento podem também ser utilizadas para depositar a camada 3 sobre o substrato 1 em outras modalidades.

A Figura 9 é um fluxograma que ilustra as etapas tomadas de acordo com as modalidades de exposição ao ultravioleta (UV) da presente invenção (as quais podem ser ou não dopadas nas diferentes modalidades desta invenção). Inicialmente, uma camada inclusiva de DLC 3 é depositada por feixe de íons sobre um substrato 1 na etapa S1. A camada inclusiva de DLC 3 pode ou não ser dopada como acima descrito. Além do potencial de não ser dopada, a camada inclusiva de DLC 3 é como descrita em qualquer uma das modalidades acima descritas da presente invenção. A camada 3

como originalmente depositada pode ou não ser hidrofílica; por exemplo, a camada 3 tem um ângulo de contato θ em qualquer lugar dentro da faixa de 5-100 graus. A camada inclusiva de DLC 3 pode ser depositada diretamente sobre o substrato 1 (ver Figura 1), ou alternativamente sobre o substrato 1 sobre outra(s) camada(s) como acima descrito (ver Figura 3). Após a deposição da camada inclusiva de DLC 3, a camada 3 é exposta à radiação / raios UV na etapa S2. Esta exposição à radiação UV pode ser executada durante o processo de fabricação (por exemplo, uma fonte de UV para emitir raios UV na direção da camada 3 pode estar localizada no aparelho após a fonte de feixe de íons utilizada para depositar a camada 3) e/ou alternativamente a exposição ao UV pode acontecer na atmosfera ambiente (por exemplo, deixando o artigo revestido com a camada 3 sobre o mesmo ficar no exterior no sol / chuva). Em qualquer caso, a camada inclusiva de DLC 3 é exposta à radiação UV o que faz com que o ângulo de contato θ da camada 3 diminua. Opcionalmente, a água pode ser aplicada na camada 3 durante a exposição ao UV para acelerar o processo de redução do ângulo de contato. Esta diminuição resultante no ângulo de contato θ é ilustrada na etapa S3.

É notado que o UV A parece funcionar bem na exposição da camada 3 para causar uma diminuição no ângulo de contato. O tipo "A" (energia mais baixa) de UV tem comprimentos de onda na faixa de 315-380 nm (quase UV). Após e/ou durante a exposição ao UV, o filme permanece resistente a arranhões e duro (por exemplo, mesmo após 600 horas QUV), e a espessura do filme substancialmente não muda (isto é, não muda mais do que 0-5%).

Acredita-se que a exposição ao UV da camada inclusiva de DLC 3 resulta em oxidação e faz com que uma fina camada / porção de óxido de carbono forme-se na superfície da camada 3 (por exemplo, incluindo as ligações de -C=O e/ou O-C=O). Esta fina porção de camada de superfície parcialmente oxidada tem uma boa quantidade de atração às moléculas de água (ligações polares), assim explicando a sua hidrofilicidade. Esta fina camada / porção inclusiva de óxido de carbono pode ser de aproximadamente 1-30 Å

de espessura, mais provavelmente / de preferência aproximadamente 5-15 Å de espessura (neste aspecto, a alta freqüência de pontos na camada 3 na Figura 2 pode ser utilizada para representar esta fina porção de óxido de carbono na superfície superior de toda a camada 3; em um modo o UV está fazendo com que a superfície da camada de DLC 3 torne-se dopada com oxigênio). Acredita-se que esta fina porção de óxido de carbono vede o restante da camada 3 da atmosfera ambiente, de modo a impedir uma oxidação adicional (isto é, o bruto das ligações de carbono-carbono sp3 duro no interior da camada 3 são assim resistentes à oxidação de modo que a camada mantém a sua resistência a arranhões e similares). Esta vedação impede a degradação do interior da camada 3, enquanto que ao mesmo tempo provê propriedades hidrofílicas (isto é, baixo ângulo de contato). A camada quando da exposição ao UV também fica menos propensa ao pó ser atraído para a mesma.

Exemplo de Exposição ao UV

O seguinte Exemplo foi executado para propósitos de ilustrar uma implementação não limitante de uma modalidade de exposição ao UV desta invenção conforme a Figura 9. Em um substrato de vidro transparente de 2 mm de espessura, uma camada de DLC 3 foi depositada por feixe de íons a uma espessura de 14,69 Angstroms (Å) utilizando gás de matéria prima de acetileno (C_2H_2) (145 cm^3) a uma velocidade linear 254 centímetros / minuto (100 polegadas / minuto), a 2970 V e 0,57 A. A camada 3 não foi dopada com nenhum dos dopantes B, N, etc., acima. O resultado foi uma camada de DLC 3 de ta-C:H, tendo um ângulo de contato θ inicial de 73,47 graus. Então, o artigo revestido foi exposto ao QUV por 86 horas (uma combinação de radiação UV e água). A máquina de QUV foi ajustada para ciclos de calor (aproximadamente 60 graus C) de duas (2) horas e umidade (isto é, água) seguido por duas (2) horas de exposição à luz UV (a luz / radiação UV era de bulbos fluorescentes UVA-340 que coincide com o espectro de UV da luz solar também). Após a exposição ao QUV, o artigo revestido que inclui o substrato 1 com a camada de DLC 3 sobre o mesmo tinha um ângulo de contato θ o qual caiu até o final para 19,12 graus. Assim, pode ser visto que

o ângulo de contato diminui de aproximadamente 74% (isto é, 73,47 - 19,12 = 54,35; e 54,35 / 73,47 = 0,7398 ou aproximadamente 74%). Uma exposição ao UV adicional faria com que o ângulo de contato caísse ainda mais. Assim, a camada de DLC 3 como depositada não era hidrofílica, mas após uma exposição ao UV significativa o ângulo de contato θ do artigo caiu para a faixa hidrofílica (isto é, menos de 20 graus). Pode ser visto que a exposição ao UV fez com que o ângulo de contato da camada 3 caísse significativamente para a faixa hidrofílica de $\leq$ 20 graus.

Em certas modalidades exemplares desta invenção, a camada inclusiva de DLC 3 é exposta à radiação UV (e opcionalmente à água / umidade) em um modo (por exemplo, quantidade de exposição ao UV) suficiente para fazer com que o ângulo de contato θ da camada 3 diminua por pelo menos aproximadamente 20%, mais de preferência por pelo menos aproximadamente 30%, ainda mais de preferência por pelo menos aproximadamente 50%, e em certos casos (ver Exemplo acima) por pelo menos aproximadamente 70%.

É notado aqui que o termo "QUV" significa que o artigo revestido é exposto à radiação UV a água, utilizando um Testador de Clima Acelerado QUV disponível da "The Q-Panel Company, Cleveland, Ohio" para simular a luz solar / chuva / umidade. Esta máquina de QUV expõe o artigo revestido à radiação / luz UV utilizando lâmpadas UV fluorescentes, e simula chuva e orvalho com umidade de condensação. Os artigos revestidos são testados utilizando QUV expondo-os a ciclos alternados de luz e umidade em temperaturas elevadas, controladas (tipicamente de 50-90 graus C). Durante o ciclo de condensação, um reservatório de água no fundo da câmara de teste é aquecido para produzir vapor; e o vapor quente mantém a câmara em 100% de umidade relativa.

As vantagens de certas modalidades desta invenção incluem por exemplo, qualquer vantagem acima listada, a natureza hidrofílica do artigo / camada, a capacidade da camada 3 suportar altas temperaturas sem queimar, a redução de resistência de modo a reduzir a probabilidade de acúmulo estático, o fato que o processo de deposição pode ser executado a baixa(s)

temperatura(s) tal como a temperatura ambiente em certas modalidades, as altas taxas de deposição as quais podem ser utilizadas (por exemplo, > 2 nm/s), o fato que o processo de deposição é escalável para uma deposição de grande área (por exemplo, > 1 metro quadrado), a alta potência de lançamento do aparelho de deposição na sua capacidade de revestir dentro de 5-8% sobre superfícies curvas de um substrato 1, a natureza lisa da camada 3 com a ausência de muitos se alguns furos de alfinete, a capacidade de realizar um crescimento conforme da camada 3, a capacidade de utilizar a camada 3 em combinação com outras camadas subjacentes tais como as camadas de baixo E ou as camadas de nitreto de silício ou as camadas de óxido de silício, e/ou a capacidade de sintonizar as propriedades da camada variando a energia de íon e/ou os gases utilizados durante o processo de deposição.

Uma vez dada a descrição acima, muitas outras características, modificações, e aperfeiçoamentos ficarão aparentes para aqueles versados na técnica. Tais outras características, modificações, e aperfeiçoamentos são, portanto, considerados fazerem parte desta invenção, o escopo da qual deve ser determinado pelas reivindicações seguintes.

REIVINDICAÇÕES

1. Artigo de vidro revestido, caracterizado pelo fato de que compreende:

um substrato de vidro;

uma camada que compreende um carbono como diamante (DLC) hidrogenado com ligações carbono-carbono sp^3 provida sobre o dito substrato de vidro, em que dita camada compreendendo DLC hidrogenado inclui de aproximadamente 4 a 39% de hidrogênio e tem uma densidade média de pelo menos aproximadamente 2,4 g/cm^3; e

em que a dita camada que compreende o DLC é exposta à radiação ultravioleta (UV) de modo a fazer com que a camada tenha um ângulo de contato θ com uma gota de água sobre a mesma não maior do que aproximadamente 20 graus.

2. Artigo de vidro revestido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada é exposta ao UV de modo a fazer com que a camada tenha um ângulo de contato θ com uma gota de água sobre a mesma não maior do que aproximadamente 15 graus e em que a camada tem uma dureza média de pelo menos 10 GPa.

3. Artigo de vidro revestido de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a camada é exposta ao UV de modo a fazer com que a camada tenha um ângulo de contato θ com uma gota de água sobre a mesma não maior do que aproximadamente 8 graus.

4. Artigo de vidro revestido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada apresentava um ângulo de contato θ maior do que 20 graus e era assim não-hidrofílica antes da exposição ao UV, e a exposição ao UV fez com que o ângulo de contato θ da camada diminuísse para um valor 20 graus ou menos.

5. Artigo de vidro revestido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma porção superior da camada é pelo menos parcialmente oxidada de modo que uma porção de superfície da camada compreende óxido de carbono o qual funciona para impedir que o bruto da camada torne-se oxidado.

6. Artigo de vidro revestido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada que compreende o DLC inclui pelo menos um dopante que compreende pelo menos um de nitrogênio (N) e boro (B), e em que o dito pelo menos um dopante faz com que as ligações na dita camada inclusiva de DLC fiquem mais polares de modo a diminuir o ângulo de contato da camada.

7. Artigo de vidro revestido de acordo com a reivindicação 1, em que a camada que compreende o DLC é provida sobre o substrato sobre um revestimento de baixo E.

8. Artigo de vidro revestido de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o revestimento de baixo E compreende pelo menos uma camada de Ag.

9. Artigo de vidro revestido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o artigo de vidro revestido compreende as seguintes características:

transmitância visível (Ill. A, 2 graus):	> 60%
transmitância de UV:	< 38%
transmitância de IR:	< 35%.

10. Artigo de vidro revestido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que não mais de aproximadamente 70% das ligações na camada são ligações sp^3, e em que pelo menos aproximadamente 20% das ligações na camada são ligações do tipo sp^2.

11. Método para fabricar um artigo revestido, caracterizado pelo fato de compreender:

depositar por feixe de íons uma camada inclusiva de carbono como diamante (DLC) sobre um substrato; e

expor a camada inclusiva de DLC à radiação ultravioleta (UV) em um modo suficiente para fazer com que o ângulo de contato θ da camada inclusiva de DLC diminua de pelo menos aproximadamente 20%.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a dita exposição da camada inclusiva de DLC à radiação UV faz com que o ângulo de contato θ da camada inclusiva de DLC diminua de

pelo menos aproximadamente 30%, e em que a camada tem uma dureza média de pelo menos 10 GPa.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a dita exposição da camada inclusiva de DLC à radiação UV faz com que o ângulo de contato θ da camada inclusiva de DLC diminua de pelo menos aproximadamente 50%.

14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a dita exposição da camada inclusiva de DLC à radiação UV faz com que o ângulo de contato θ da camada inclusiva de DLC diminua de pelo menos aproximadamente 70%.

15. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de ainda compreender aplicar água na camada inclusiva de DLC de modo que faz com que a diminuição do ângulo de contato prossiga mais rápido do que se nenhuma água fosse aplicada na camada inclusiva de DLC.

16. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a exposição à radiação UV é executada por uma fonte de UV antes de uma exposição significativa da camada inclusiva de DLC à atmosfera ambiente que inclui o sol e a chuva.

17. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que após pelo menos parte da exposição ao UV o ângulo de contato θ da camada inclusiva de DLC é menor do que ou igual a 20 graus.

18. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que após a exposição ao UV o ângulo de contato θ da camada inclusiva de DLC é menor do que ou igual a 15 graus.

19. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que após a exposição ao UV o ângulo de contato θ da camada inclusiva de DLC é menor do que ou igual a 10 graus.

20. Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a camada inclusiva de DLC tem uma dureza média de pelo menos 10 GPa.

21. Método de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pe-

lo fato de que a camada inclusiva de DLC tem uma dureza média de pelo menos 20 GPa.

22. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a dita exposição da camada inclusiva de DLC à radiação UV faz com que uma porção superior da camada inclusiva de DLC torne-se oxidada por meio disto formando uma porção superior da camada inclusiva de DLC compreendendo o óxido de carbono.

23. Artigo revestido, caracterizado pelo fato de que compreende uma camada inclusiva de DLC hidrogenada sustentada por um substrato, em que a camada inclusiva de DLC hidrogenada tem um ângulo de contato θ menor do que ou igual a 15 graus, inclui de aproximadamente 4 a 39% de hidrogênio, e tem uma densidade média de pelo menos aproximadamente 2,4 g/cm^3;

em que a camada inclusiva de DLC é exposta a radiação ultravioleta (UV);

em que a porção superior da camada inclusiva de DLC é pelo menos parcialmente oxidada devido pelo menos parte à exposição UV da camada inclusiva de DLC de modo que uma porção de superfície da camada compreende o óxido de carbono o qual funciona para impedir que o bruto da camada torne-se oxidado.

24. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que a camada inclusiva de DLC tem uma dureza média de pelo menos 10 GPa.

25. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que a camada inclusiva de DLC tem uma dureza média de pelo menos 20 GPa.

26. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que a camada inclusiva de DLC é exposta à radiação ultravioleta (UV) de modo que o ângulo de contato θ caiu pelo menos 20% como um resultado da exposição ao UV.

27. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que a camada inclui pelo menos um dopante, o pelo me-

nos um dopante sendo pelo menos um de boro e nitrogênio.

28. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que a oxidação da porção superior da camada inclusiva de DLC é devido pelo menos em parte à exposição ao UV A da camada inclusiva de DLC.

29. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que a camada inclusiva de DLC tem um ângulo de contato θ menor ou igual a 8 graus.

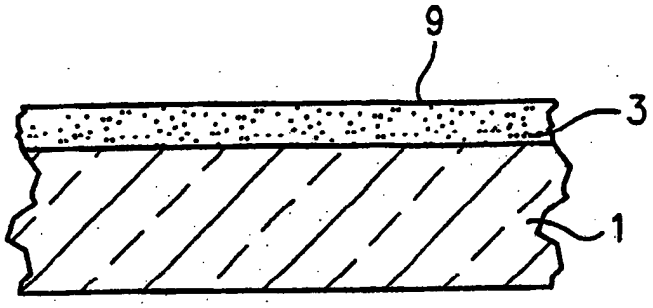

FIG. 1

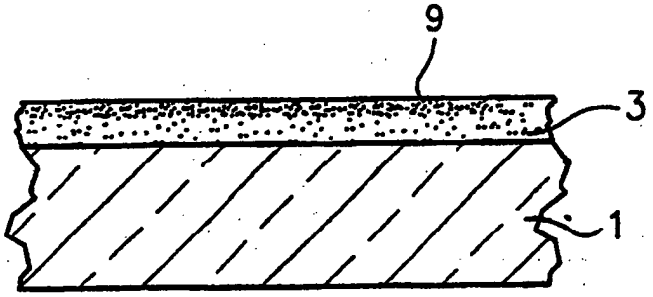

FIG. 2

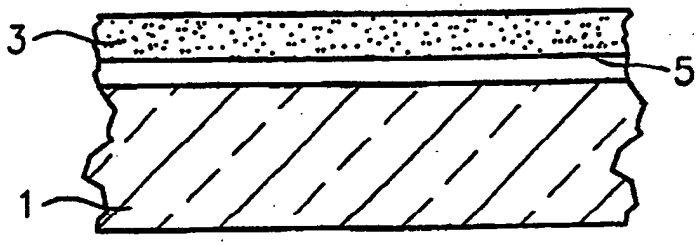

FIG. 3

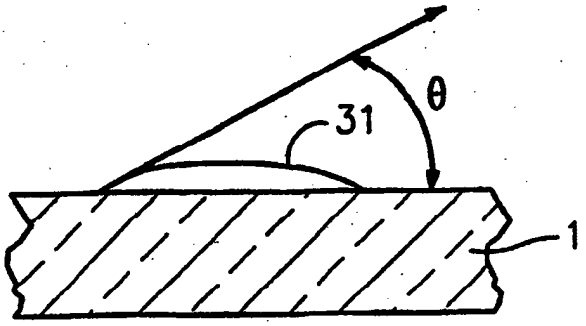

FIG. 4

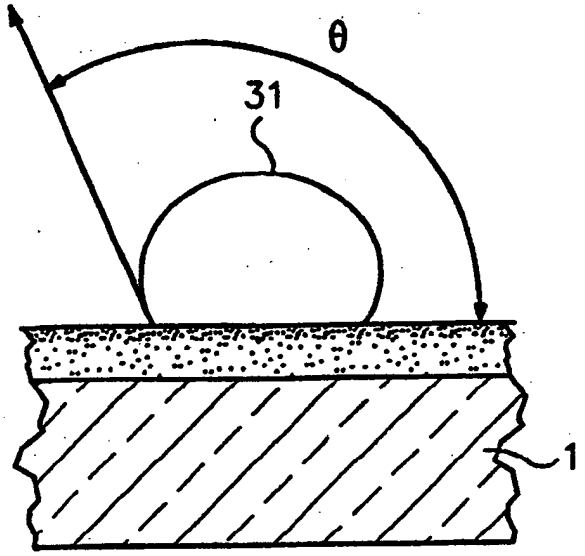

FIG. 5

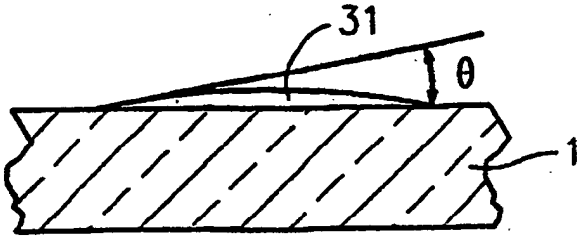

FIG. 6

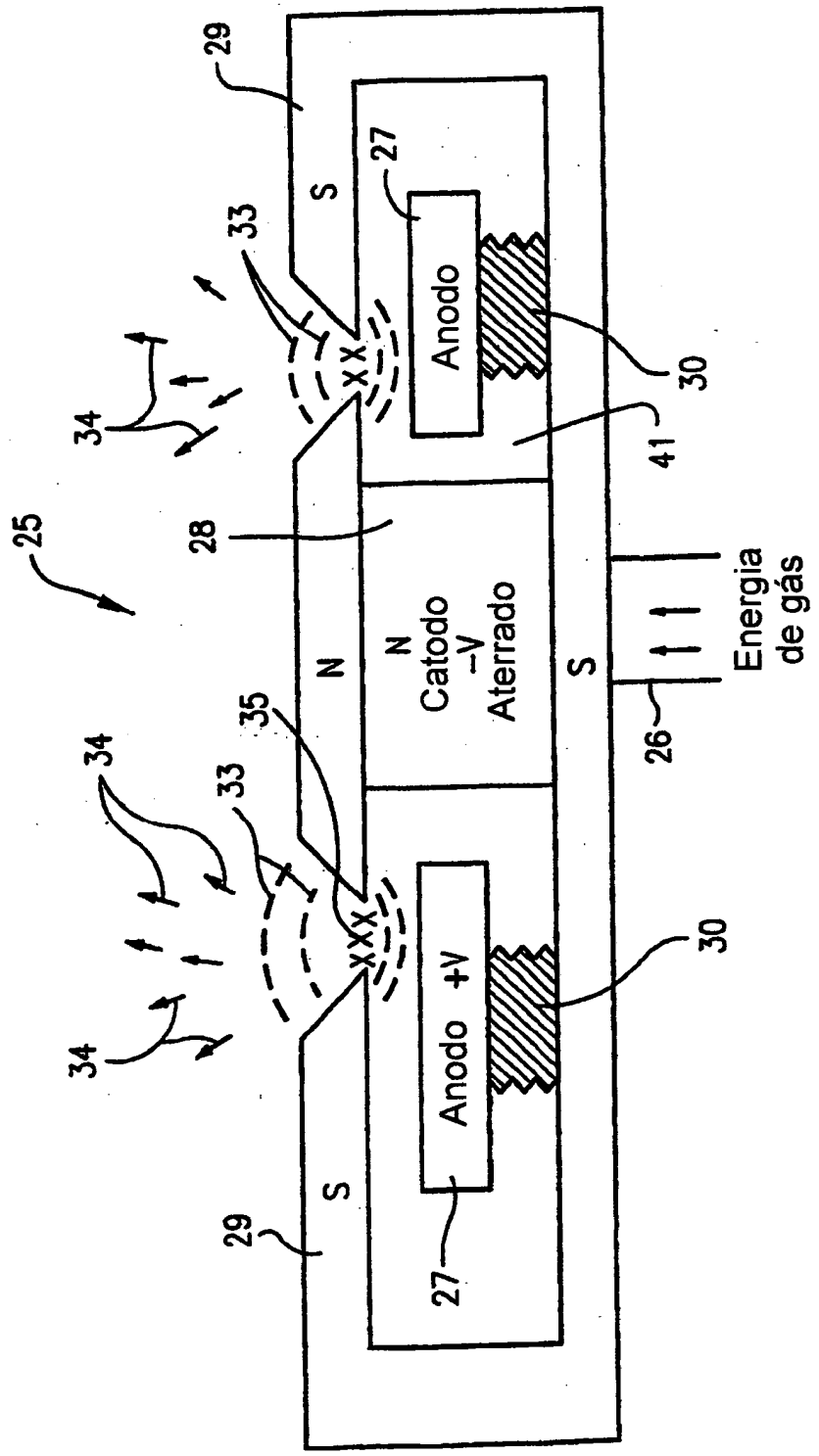
25
29
S
27
Anodo
33
34
30
41
28
N
N
Catodo
-V
Aterrado
S
Energia
de gás
26
35
34
33
34
Anodo +V
30
S
29
27

FIG. 7

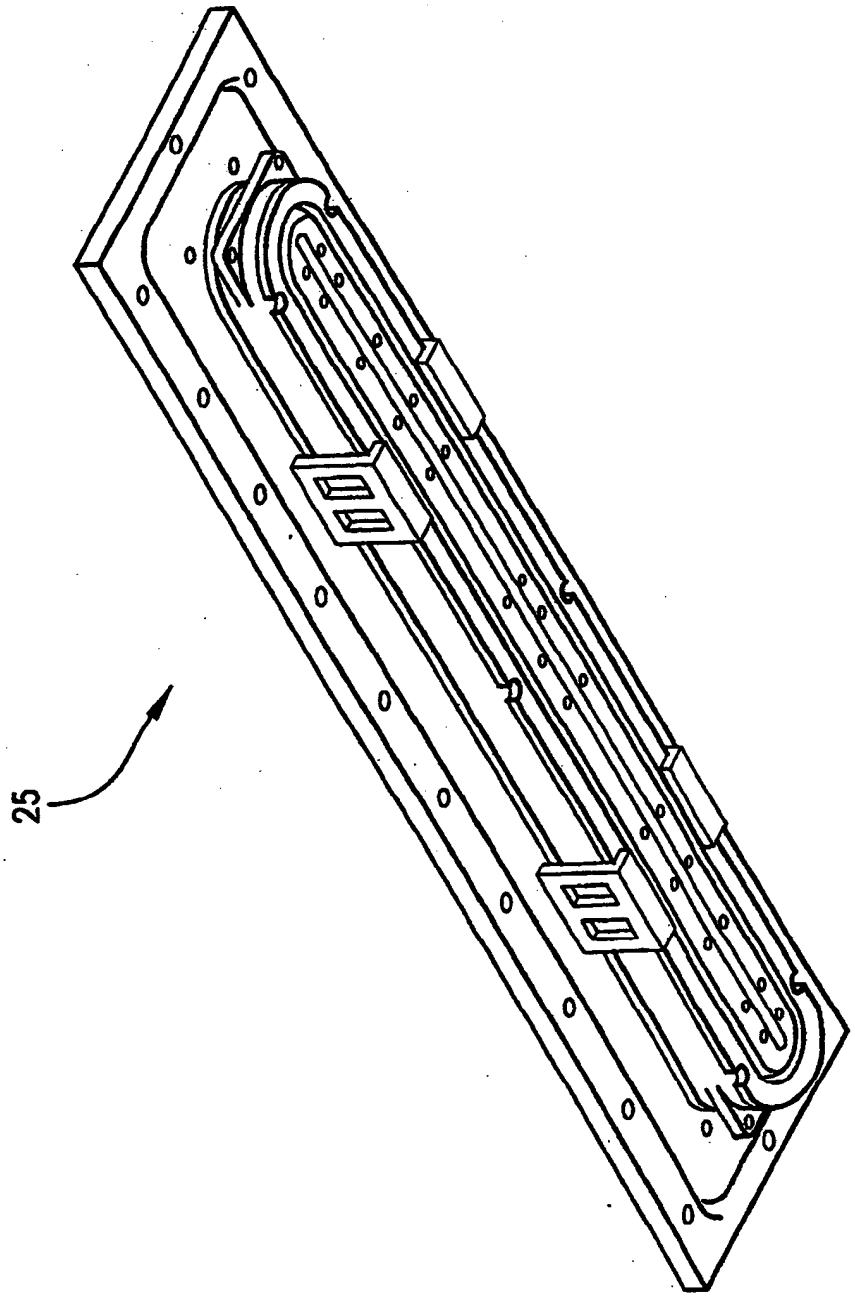

FIG. 8

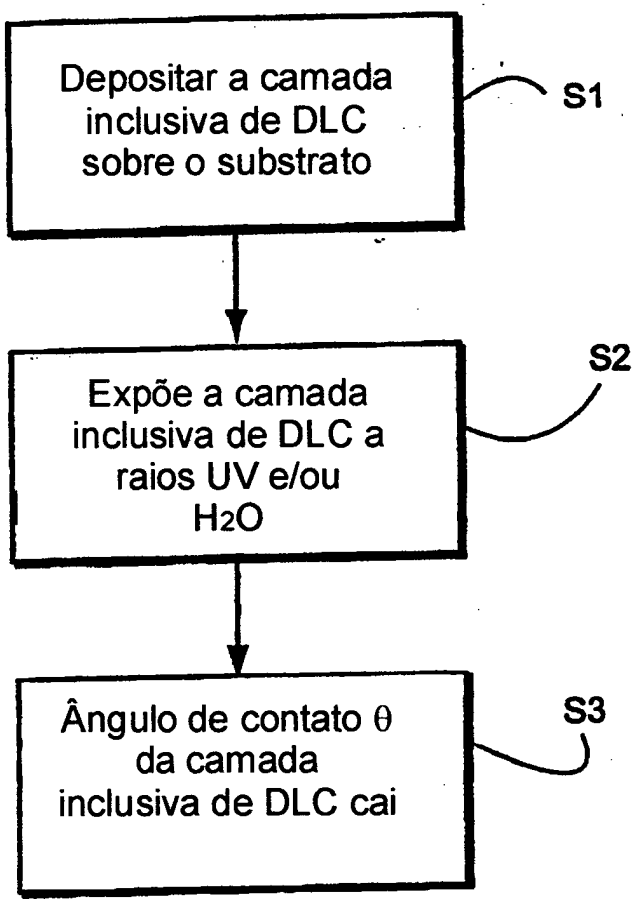
Depositar a camada inclusiva de DLC sobre o substrato
S1
Expõe a camada inclusiva de DLC a raios UV e/ou H_2O
S2
Ângulo de contato θ da camada inclusiva de DLC cai
S3

FIG. 9

RESUMO

Patente de Invenção: **"ARTIGO DE VIDRO REVESTIDO E MÉTODO PARA FABRICAR DITO ARTIGO".**

A presente invenção refere-se a um substrato revestido com uma camada(s) ou revestimento(s) que inclui(em), por exemplo, o carbono amorfo em uma forma de carbono como diamante (DLC). Em certas modalidades, a camada inclusiva de DLC pode ser dopada com pelo menos um dopante de indução polar (por exemplo, o Boro, o Nitrogênio e/ou qualquer outro dopante de indução polar adequado) de modo a tornar a camada mais polar e assim mais hidrofílica de modo a ter um menor ângulo de contato θ. Em outras modalidades, onde tal dopamento é opcional, o DLC pode ser exposto à radiação ultravioleta (UV) em um modo suficiente para fazer com que o ângulo de contato θ da camada de DLC caia para uma faixa hidrofílica (por exemplo, menor do que ou igual a aproximadamente 20 graus).