



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

(21) PI0618323-9 A2



(22) Data de Depósito: 08/11/2006  
(43) Data da Publicação: 23/08/2011  
(RPI 2120)

(51) Int.CI.:  
C03C 17/36 2006.01  
B32B 17/10 2006.01

(54) Título: **SUBSTRATO, NOTADAMENTE SUBSTRATO VÍTREO TRANSPARENTE, VIDRAÇA INCORPORANDO PELO MENOS UM SUBSTRATO, E, PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SUBSTRATO**

(30) Prioridade Unionista: 08/11/2005 FR 0553386

(73) Titular(es): Saint-Gobain Glass France

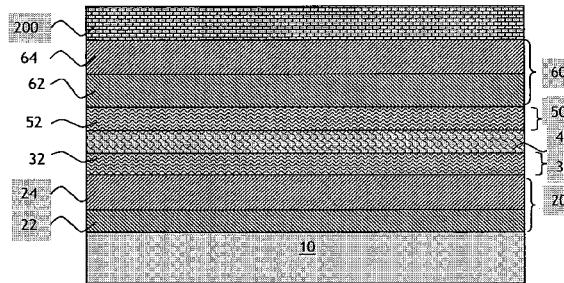
(72) Inventor(es): Eric Mattmann, Eric Petitjean, Estelle Martin, Jonathan Schneider, Pascal Reutler

(74) Procurador(es): MOMSEN LEONARDOS & CIA

(86) Pedido Internacional: PCT FR2006051152 de 08/11/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/054656de 18/05/2007

(57) Resumo: SUBSTRATO, NOTADAMENTE SUBSTRATO VÍTREO TRANSPARENTE, VIDRAÇA INCORPORANDO PELO MENOS UM SUBSTRATO, E, PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SUBSTRATO A invenção se refere a um sub strato (10), notadamente substrato vítreo transparente, munido de um empilhamento de camadas finas que comportam uma alternância de «n» camadas funcionais (40) com propriedades de reflexão no infravermelho e/ou na radiação solar, notadamente de camadas funcionais metálicas à base de prata ou de liga metálica que contém a prata, e «(n + 1)» revestimentos dielétricos (20, 60), com  $n \geq 1$ , os referidos revestimentos compostos de uma ou de uma pluralidade de camadas (22, 24, 62, 64), na qual pelo menos um em material dielétrico, de modo que cada camada funcional (40) esteja disposta entre, pelo menos, dois revestimentos dielétricos (20, 60), caracterizado pelo fato de que, pelo menos, uma camada funcional (40) comporta um revestimento de bloqueio (30, 50) constituído de, pelo menos, uma camada de interface (32, 52) imediatamente em contato com a referida camada funcional, esta camada de interface sendo à base de óxido de titânio  $TiO_x$ .



“SUBSTRATO, NOTADAMENTE SUBSTRATO VÍTREO TRANSPARENTE, VIDRAÇA INCORPORANDO PELO MENOS UM SUBSTRATO, E, PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SUBSTRATO”

A invenção se refere aos substratos transparentes, notadamente em material rígido mineral como o vidro, os referidos substratos revestidos de um empilhamento de camadas finas que compreendem pelo menos uma camada funcional de tipo metálico que pode agir sobre a radiação solar e/ou a radiação infravermelha de grande comprimento de onda.

A invenção se refere mais particularmente à utilização de tais substratos para fabricar vidraças de isolamento térmico e/ou de proteção solar. Estas vidraças são destinadas a equipar tanto as construções quanto os veículos, em vista notadamente de diminuir o esforço de climatização e/ou de reduzir o superaquecimento excessivo (vidraças ditas «de controle solar») e/ou diminuir a quantidade de energia dissipada para o exterior (vidraças ditas «baixas emissivas») provocados pela importância sempre crescente das superfícies envidraçadas nas construções e nos habitáculos de veículos.

Um tipo de empilhamento de camadas conhecido para conferir aos substratos tais propriedades é constituído de, pelo menos, uma camada funcional metálica, como uma camada à base de prata, que se encontra disposta entre dois revestimentos de material dielétrico do tipo óxido ou nitreto metálico. Este empilhamento é obtido geralmente por uma sucessão de depósitos efetuados por uma técnica que utiliza o vácuo assim como a pulverização catódica eventualmente assistida por campo magnético. Podem estar, também, previstos dois revestimento muito finos, dispostos um de cada lado da camada de prata, o revestimento subjacente como camada de conexão, nucleação e/ou proteção durante eventual de um tratamento térmico subsequente ao depósito, e o revestimento subjacente como revestimento de proteção ou «de sacrifício» a fim de evitar a alteração da prata se a camada de óxido que a sobremonta for depositada por pulverização

catódica na presença de oxigênio e/ou se o empilhamento sofre posteriormente ao depósito um tratamento térmico.

Conhece-se assim das patentes européias EP-0 611.213, EP-0 678.484 e EP-0 638.528 empilhamentos deste tipo, com uma ou duas camadas 5 funcionais metálicas à base de prata.

Pede-se cada vez mais atualmente que estas vidraças baixo-emissivas ou de proteção solar apresentem também características inerentes aos substratos próprios, notadamente estéticos (que possam ser curvos), mecânicos (que sejam mais resistentes), ou de segurança (que não machuquem no caso **quebra**). Para isso é necessário submeter os substratos 10 vítreos aos tratamentos térmicos conhecidos em si do tipo curvamento, recozimento, témpera e/ou tratamentos ligados à realização de uma vidraça laminada.

É necessário então adaptar o empilhamento de camadas para 15 preservar a integridade das camadas funcionais do tipo camadas de prata, notadamente prevenir sua alteração. Uma primeira solução consiste em aumentar significativamente a espessura das finas camadas metálicas evocadas precedentemente e que contornam as camadas funcionais: assegura-se assim de que todo o oxigênio susceptível de difundir partir da atmosfera 20 ambiente e/ou de migrar a partir do substrato de vidro à elevada temperatura seja «captado» por estas camadas metálicas oxidante, sem atingir a(s) camada(s) funcional(is).

Estas camadas são, às vezes, denominadas «camadas de bloqueio» ou «camadas de bloqueador».

25 Poder-se-á reportar notadamente ao pedido de patente EP-A-0 506.507 para a descrição de um empilhamento «temperável» com uma camada de prata disposta entre uma camada de estanho e uma camada níquel-cromo. Mas é claro que o substrato revestido antes tratamento térmico era considerado apenas como um produto «semi-acabado», as características

óticas o tornavam frequentemente inutilizáveis tal qual. Era então necessário desenvolver e fabricar, em paralelo, dois tipos empilhamento de camadas, um para as vidraças não curvas/não temperadas, o outro para as vidraças destinadas a serem temperadas ou curvas, o que pode ser complicado em termos de gestão de armazenamento e de produção notadamente.

Uma melhoria proposta na patente EP-0 718.250 permitiu se livrar deste problema; o ensino deste documento que consiste em conceber um empilhamento de camadas finas tal como suas propriedades óticas, bem como térmicas, permanecendo praticamente imutáveis, que o substrato uma vez revestido do empilhamento sofresse ou não um tratamento térmico. Chega-se a um tal resultado combinando duas características:

- por um lado, prevê-se acima da(s) camada(s) funcional(is) uma camada em um material apto a fazer barreira à difusão do oxigênio à elevada temperatura, material propriamente que não sofre à elevada temperatura uma modificação química ou estrutural que provocaria uma modificação de suas propriedades óticas; pode-se, assim, tratar de nitreto de silício  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou nitreto de alumínio AlN,
- por outro lado, a(s) camada(s) funcional(is) está(ão) diretamente em contato com o revestimento dielétrico subjacente, notadamente em óxido de zinco ZnO.

Uma camada única de bloqueio (ou revestimento de bloqueio monocamada) está, de preferência, além disso, prevista sobre a(s) camada(s) funcional(is). Esta camada de bloqueio é à base de um metal escolhido dentre o nióbio Nb, o tântalo Ta, o titânio Ti, o cromo Cr ou o níquel Ni ou uma liga a partir de pelo menos dois destes metais, notadamente de uma liga de nióbio e de tântalo (Nb/Ta), de nióbio e de cromo (Nb/Cr) ou de tântalo e de cromo (Ta/Cr) ou de níquel e de cromo (Ni/Cr).

Se esta solução permite efetivamente conservar ao substrato após tratamento térmico um nível  $T_L$  e um aspecto em reflexão externo

bastante constantes, ela é ainda susceptível de melhoria.

Além disso, a investigação de uma melhor resistividade, ou seja, de uma resistividade mais baixa, do empilhamento é uma investigação constante.

5 O estado da camada funcional foi objeto de numerosos estudos porque é, obviamente, um fator essencial da resistividade da camada funcional.

Os inventores escolheram explorar outra via na melhoria da resistividade: a natureza da interface entre a camada funcional e a camada de  
10 blocoio imediatamente adjacente.

A técnica anterior conhece do pedido internacional de patente N° WO 2004/058660 uma solução de acordo com a qual o revestimento de sobre-bloqueio é uma monocamada de NiCrO<sub>x</sub> e pode apresentar um gradiente de oxidação. De acordo com este documento, a parte da camada de  
15 blocoio em contato com a camada funcional oxidada é menos oxidada do que a parte desta camada mais afastada da camada funcional utilizando uma atmosfera de depósito particular.

O objetivo da invenção é chegar a remediar os inconvenientes da técnica anterior, empregando um novo tipo empilhamento com camada(s) funcional(is) do tipo destas descritas precedentemente, empilhamento que possa sofrer tratamentos térmicos à elevada temperatura do tipo encurvamento, têmpera ou recozimento preservando sua qualidade ótica e seu comportamento mecânico e apresentando uma resistividade melhorada.  
20

A invenção constitui, em particular, uma solução adequada à problemática habitual da aplicação visada e que consiste em elaborar um compromisso entre as qualidades térmicas e as qualidades óticas do empilhamento de camadas finas.  
25

Com efeito, uma melhoria da resistividade, das propriedades de reflexão no infravermelho e da emissividade de um empilhamento tem

normalmente por efeito uma degradação da transmissão luminosa e das cores em reflexão deste empilhamento.

A invenção tem assim por objeto, na sua acepção mais ampla, um substrato, notadamente substrato vítreo transparente, munido de um empilhamento de camadas finas que comportam uma alternância «de n» camadas funcionais com propriedades de reflexão no infravermelho e/ou na radiação solar, notadamente de camadas funcionais metálicas à base de prata ou de liga metálica que contém prata, e «(n + 1)» revestimentos dielétricos, com  $n \geq 1$  ( $n$  sendo evidentemente um número inteiro), os referidos revestimentos sendo compostos de uma ou uma pluralidade de camadas, da qual pelo menos uma em material dielétrico, de modo que cada camada funcional esteja disposta entre pelo menos dois revestimentos dielétricos, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma camada funcional comporta um revestimento de bloqueio constituído de pelo menos uma camada de interface imediatamente em contato com a referida camada funcional, esta camada de interface sendo à base de óxido de titânio  $TiO_x$ .

A invenção consistiu, assim, em prever um revestimento de bloqueio para a camada funcional a, pelo menos, uma camada, este revestimento de bloqueio estando situado sob (revestimento de «sob-bloqueio») e/ou sobre (revestimento de «sobre-bloqueio») a camada funcional.

Os inventores se deram conta, assim, que o estado, e mesmo o grau de oxidação da camada imediatamente em contato com a camada funcional podiam ter uma influência essencial sobre a resistividade da camada.

A invenção é aplicável não somente aos empilhamentos que não comportam apenas só uma camada «funcional», disposta entre dois revestimentos. Ela se aplica também aos empilhamentos que comportam uma pluralidade de camadas funcionais, notadamente duas camadas funcionais

alternadas com três revestimentos, ou de três camadas funcionais alternadas com quatro revestimentos, ou mesmo ainda quatro camadas funcionais alternadas com cinco revestimentos.

No caso de um empilhamento pluri-camadas funcionais, pelo 5 menos uma, e de preferência cada, camada funcional é munida de um revestimento sob-bloqueio e/ou sobre-bloqueio de acordo com a invenção, ou seja, de um revestimento de bloqueio que compreende pelo menos duas camadas distintas.

Em uma variante particular, a camada de interface é oxidada 10 parcialmente. Ela não é, então, depositada sob forma estequiométrica, mas sob forma não-estequiométrica e de preferência sob-estequiométrica, do tipo  $MO_x$ , onde M representa o material e x é um número diferente da estequiometria do óxido de titânio  $TiO_2$ , ou seja diferente de 2 e, de preferência, inferior a 2, em particular, compreendido entre 0,75 vezes e 0,99 15 vezes a estequiometria normal do óxido.  $TiO_x$  pode ser, em particular, tal como  $1,5 \leq x \leq 1,98$  ou  $1,5 < x < 1,7$ , ou mesmo  $1,7 \leq x \leq 1,95$ .

A camada de interface apresenta, de preferência, uma espessura geométrica inferior a 5 nm e de preferência compreendida entre 0,5 20 e 2 nm e o revestimento de bloqueio apresenta assim, de preferência, uma espessura geométrica inferior a 5 nm e de preferência compreendida entre 0,5 e 2 nm. Esta espessura pode, no entanto, ser superior e em particular ser o dobro da espessura da camada de interface se uma outra camada estiver prevista no revestimento de bloqueio.

O efeito subjacente à invenção pode ser confirmado pela 25 análise química local efetuada em contato com a camada funcional e o revestimento de bloqueio utilizando a microscopia eletrônica em transmissão (TEM) combinada com a espectroscopia de perda de energia de elétron (EELS).

A camada de interface de acordo com a invenção pode

comportar um (ou vários) outro(s) elemento(s) químico(s) escolhido dentre pelo menos um dos seguintes materiais Ti, V, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, ou de uma liga à base de menos um destes materiais.

Além disso, o revestimento de bloqueio de acordo com a invenção pode comportar, além disso, uma (ou várias) outra(s) camada(s), mais afastada(s) da camada funcional que a camada de interface em  $TiO_x$ , como, por exemplo, uma camada metálica e, em particular, uma camada de titânio metálica Ti.

A vidraça de acordo com a invenção incorpora, pelo menos, o substrato portador do empilhamento de acordo com a invenção, eventualmente associado a, pelo menos, um outro substrato. Cada substrato pode ser claro ou colorido. Um dos substratos pode, pelo menos, notadamente, ser em vidro colorido na massa. A escolha do tipo de coloração vai depender do nível de transmissão luminosa e/ou do aspecto colorimétrico procurado(s) para a vidraça uma vez sua fabricação terminada.

Assim, para vidraças destinadas a equipar veículos, normas impõem que o pára-brisa tenha uma transmissão luminosa  $T_L$  de cerca de 75% de acordo com certas normas ou 70% de acordo com outras normas, tal nível de transmissão não sendo exigido para as vidraças laterais ou para a **capota**, por exemplo. Os vidros matizados que se podem reter são, por exemplo, esses que, para uma espessura de 4 mm, apresentam uma  $T_L$  de 65% a 95%, uma transmissão energética  $T_E$  de 40% a 80%, um comprimento de onda dominante em transmissão de 470 nm a 525 nm associada a uma pureza de transmissão de 0,4% a 6% de acordo com o Iluminante D<sub>65</sub>, que se pode «traduzir» no sistema de colorimetria (L, a\*, b\*) pelos valores de a\* e b\* em transmissão respectivamente compreendidos entre -9 e 0 e entre -8 e +2.

Para vidraças destinadas a equipar construções, a vidraça apresenta, de preferência, uma transmissão luminosa  $T_L$  de pelo menos 75% ou até mais para aplicações «baixo-emissiva», e uma transmissão luminosa  $T_L$

de pelo menos 40% ou até mais para aplicações «controle solar».

A vidraça de acordo com a invenção pode apresentar uma estrutura laminada, associando, notadamente, pelo menos, dois substratos rígidos do tipo vidro por, pelo menos, uma folha de polímero termoplástico, a fim de apresentar uma estrutura de tipo vidro/empilhamento de camadas finas/folha(s) /vidro. O polímero pode notadamente ser à base de polivinilbutiral PVB, etileno vinilacetato EVA, polietileno tereftalato PET, policloreto de vinila PVC.

A vidraça pode, também, apresentar uma estrutura de vidraça laminada dita assimétrica, associando um substrato rígido de tipo vidro à, pelo menos, uma folha de polímero de tipo poliuretano com propriedades de absorvedor de energia, eventualmente associada a uma outra camada de polímeros com propriedades «auto-cicatrizantes». Para mais detalhes sobre este tipo de vidraça, poder-se-á reportar notadamente às patentes EP-0 132.198, EP-0 131.523, EP-0 389.354. A vidraça pode, então, apresentar uma estrutura de tipo vidro/empilhamento de camadas finas/folha(s) de polímero.

Em uma estrutura laminada, o substrato portador do empilhamento está, de preferência, em contato com uma folha de polímero.

As vidraças de acordo com a invenção são aptas a sofrer um tratamento térmico sem prejuízo para o empilhamento de camadas finas. Elas são, então, eventualmente curvas e/ou temperadas.

A vidraça pode ser curva e/ou temperada sendo constituída de só um substrato, este último munido de empilhamento. Fala-se então de vidraça «monolítica». No caso onde elas são curvas, notadamente para constituir vidraças para veículos, o empilhamento de camadas finas se encontra de preferência sobre uma face pelo menos mais parcialmente não aplana.

A vidraça pode, também, ser uma vidraça múltipla, notadamente uma dupla-vidraça, pelo menos, o substrato portador do

empilhamento sendo curvo e/ou temperado. É preferível em uma configuração de vidraça múltipla que o empilhamento esteja disposto de maneira a ser virado do lado da lâmina de gases intercalar.

Quando a vidraça é monolítica ou em vidraça múltipla do tipo dupla-vidraça ou vidraça laminada, pelo menos, o substrato portador do empilhamento pode ser em vidro curvo ou temperado, o substrato que pode ser curvo ou temperado antes ou após o depósito do empilhamento.

A invenção se refere igualmente ao processo de fabricação dos substratos de acordo com a invenção, que consiste em depositar o empilhamento de camadas finas sobre seu substrato, notadamente em vidro, por uma técnica a vácuo do tipo pulverização catódica eventualmente assistida por campo magnético. É possível em seguida efetuar sobre o substrato revestido um tratamento térmico encurvamento/têmpera ou recozimento sem degradação de sua qualidade ótica e/ou mecânica.

No entanto, não se exclui que a primeira ou as primeiras camadas possam ser depositadas(s) por outra técnica, por exemplo, por uma técnica de decomposição térmica de tipo pirólise.

A camada de interface é depositada a partir de um alvo cerâmico, em uma atmosfera não oxidante (ou seja, sem introdução voluntária de oxigênio) constituída de preferência de gás nobre(s) (He, Ne, Xe, Ar, Kr).

Os detalhes e características vantajosas da invenção surgem dos exemplos não limitativos seguintes, ilustrados com ajuda das figuras em anexo:

- a figura 1 ilustra um empilhamento monocamada funcional cuja camada funcional é revestida de um revestimento de bloqueio de acordo com a invenção;

- a figura 2 ilustra um empilhamento monocamada funcional cuja camada funcional é depositada sobre um revestimento de bloqueio de acordo com a invenção;

- a figura 3 ilustra um empilhamento monocamada funcional cuja camada funcional é depositada sobre um revestimento de sobre-bloqueio de acordo com a invenção e sob um revestimento de sob-bloqueio de acordo com a invenção;

5 - a figura 4 ilustra a resistividade em ohms por quadrado de um empilhamento de acordo com o exemplo 5 em função da espessura em angströms da camada de interface de acordo com a invenção.

10 - a figura 5 ilustra um empilhamento de duas camadas funcionais na qual cada camada funcional é depositada sobre um revestimento de sob-bloqueio de acordo com a invenção; e

15 - a figura 6 ilustra um empilhamento quadri-camadas funcionais na qual cada camada funcional é depositada sobre um revestimento sob bloqueio de acordo com a invenção.

As figuras de empilhamentos não respeitam as proporções entre as espessuras das diferentes camadas para que sua leitura seja facilitada.

As figuras 1 e 2 ilustram esquemas de empilhamentos monocamada funcionais, respectivamente quando a camada funcional é munida de um revestimento de sobre-bloqueio e quando a camada funcional é munida de um revestimento de sob-bloqueio.

20 Nos exemplos 1 a 5 e 11 a 13 que seguem, o empilhamento é depositado sobre o substrato 10, que é um substrato de vidro sílica-sodo-cálcico claro de 2,1 mm de espessura. O empilhamento comporta uma camada funcional única à base de prata 40.

Sob a camada funcional 40 se encontra um revestimento 25 dielétrico 20 constituído de uma pluralidade de camadas sobrepostas à base de material dielétrico referenciadas 22, (23), 24 e sobre a camada funcional 40 se encontra um revestimento dielétrico 60 constituído de uma pluralidade de camadas sobrepostas à base de material dielétrico referenciadas 62, 64.

Nos exemplos 1 a 3 e 11 a 13:

- as camadas 22 são à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e apresentam uma espessura física de 20 nm;
- as camadas 24 são à base de  $\text{ZnO}$  e apresentam uma espessura física de 8 nm;
- 5           • as camadas 62 são à base de  $\text{ZnO}$  e apresentam uma espessura física de 8 nm;
- as camadas 64 são à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e apresentam uma espessura física de 20 nm;
- as camadas 40 são à base de prata e apresentam uma  
10          espessura física de 10 nm.

Mudando somente, nos diferentes exemplos 1 a 3 e 11 a 13, a natureza e a espessura do revestimento de bloqueio.

Para os exemplos 1 e 11, que são contra-exemplos, o revestimento de bloqueio de respectivamente 50, 30 comporta somente uma camada respectivamente em metal, aqui do titânio metálico nem oxidado, nem nitretado, esta camada sendo depositada em uma atmosfera de argônio puro.  
15

No caso dos exemplos 2 e 12, que são exemplos de acordo com a invenção, o revestimento de bloqueio de respectivamente 50, 30 comporta uma camada de interface, respectivamente 52, 32 em óxido, aqui do óxido de titânio sob-estequiométrica  $\text{TiO}_x$ , de uma espessura de 1 nm, depositada em uma atmosfera de argônio puro com ajuda de um cátodo de cerâmica.  
20

No caso dos exemplos 3 e 13, que são exemplos de acordo com a invenção, o revestimento de bloqueio de respectivamente 50, 30 comporta uma camada de interface, respectivamente 52, 32 em óxido, aqui do óxido de titânio sub-estequiométrico  $\text{TiO}_x$ , de uma espessura de 2 nm, depositada em uma atmosfera de argônio puro com ajuda de um cátodo de cerâmica.  
25

Em todos os exemplos, os depósitos sucessivos das camadas

de empilhamento se efetuam por pulverização catódica assistida por campo magnético, mas qualquer outra técnica de depósito pode ser encarada a partir do momento onde permite um bom controle e um bom domínio das espessuras das camadas a depositar.

5 A instalação de depósito comprehende, pelo menos, uma câmara de pulverização munida de cátodos equipados de alvos em materiais apropriados sob os quais o substrato 1 passa sucessivamente. Estas condições de depósito para cada uma das camadas são as seguintes:

10 • as camadas 40 à base de prata são depositadas com ajuda de um alvo de prata, sob uma pressão de 0,8 Pa em uma atmosfera de argônio puro,

• as camadas 24 e 62 à base de ZnO são depositadas por pulverização reativa com ajuda de um alvo de zinco, sob uma pressão de 0,3 Pa e em uma atmosfera argônio/oxigênio,

15 • as camadas 22 e 64 à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> são depositadas por pulverização reativa com ajuda de um alvo de silício dopado ao alumínio, sob uma pressão de 0,8 Pa em uma atmosfera argônio/nitrogênio.

As densidades de potência e as velocidades de desfilamento do substrato 10 são ajustadas de maneira conhecida para obter as espessuras de camadas desejadas.

20 Para cada um dos exemplos, a resistência de cada empilhamento foi medida, antes de um tratamento térmico (BHT) e após este tratamento térmico (AHT).

25 O tratamento térmico aplicado constituiu cada vez em um aquecimento a 620°C durante 5 minutos, e depois um resfriamento rápido ao ar ambiente (cerca de 25°C).

Os resultados das medidas de resistência foram transformados em resistividades R em ohms por quadrado e foram reunidos nas tabelas abaixo.

#### Revestimento de sobre-bloqueio 50

### Revestimento de sobre-bloqueio 50

**Tabela 1**

	R BHT (ohms/□)	R AHT (ohms/□)
Ex. 1	8,3	4,8
Ex. 2	5,1	4
Ex. 3	5	4

Para a camada de interface em  $\text{TiO}_x$ , a comparação dos valores de resistividade antes tratamento térmico do exemplo 1 com os valores de resistividade antes tratamento térmico dos exemplos 2 e 3 mostra claramente uma melhoria da resistividade dos exemplos 2 e 3 com valores de resistividade bem inferiores aqueles do exemplo 1.

A presença da camada de  $\text{TiO}_x$  depositada sobre a camada funcional metálica à base de prata no lugar da camada de titânio metálica melhora consequentemente a resistividade antes ou sem tratamento térmico.

A comparação dos valores de resistividade após tratamento térmico do exemplo 1 com os valores de resistividade após tratamento térmico dos exemplos 2 e 3 mostra igualmente, de maneira clara, uma melhoria da resistividade no caso dos exemplos 2 e 3 com valores de resistividade inferiores àqueles obtidos com o exemplo 1.

Estes resultados provam a influência forte do estado de oxidação à interface com a camada metálica funcional à base de prata no revestimento de sobre-bloqueio.

Assim, para o revestimento de sobre-bloqueio, um estado oxidado do titânio a esta interface com a camada à base de prata melhora a resistividade enquanto que um estado metálico é nefasto para resistividade.

Para assegurar isso, procedemos em seguida a um depósito idêntico àquele do exemplo 3 o mais próximo da atmosfera de depósito da camada de interface 52 em  $\text{TiO}_x$ , foi modificada: de uma atmosfera não oxidante passamos para uma atmosfera muito ligeiramente oxidante com um fluxo de oxigênio de 1 sccm para um fluxo de argônio de 150 sccm.

Observamos que com um estado, no entanto, apenas muito

ligeiramente oxidante a resistividade do empilhamento era ainda bem maior do que no caso do exemplo 1.

O mecanismo fundamental desta redução da resistividade à interface com a prata não está, completamente, compreendido. É possível que se produza uma reação química e/ou uma difusão do oxigênio.

Um perfil em espectrometria de perda de energia dos elétrons (EELS) foi realizado através do revestimento de bloqueio deste contra-exemplo do exemplo 3. Esta experiência mostrou que próximo da camada funcional o sinal do oxigênio é detectado para este contra-exemplo.

#### 10 Revestimento de sob-bloqueio 30

**Tabela 2**

	R BHT (ohms/□)	R AHT (ohms/□)	T <sub>L</sub> (%) BHT	T <sub>L</sub> (%) AHT
Ex. 11	8	4,8	81,4	84,5
Ex. 12	7,7	5		
Ex. 13	6,7	4,7	82,9	87,3

O caso do revestimento de sob-bloqueio é mais complexo do que aquele de sobre-bloqueio porque este revestimento influencia a heteroepitaxia da prata sobre a camada subjacente de óxido, em ocorrência à base de óxido de zinco.

Contrariamente ao revestimento de sobre-bloqueio, o revestimento sob-bloqueio não é, em geral, exposto a uma atmosfera de plasma que contém o oxigênio. Isto implica que quando o revestimento de sob-bloqueio é de titânio metálico não oxidado e/ou não nitretado, ela não será, certamente, nem oxidado nem nitretado à interface com a camada funcional à base de prata.

O depósito de uma camada de interface de óxido entre a camada de bloqueio metálica e a camada funcional metálica é assim a única maneira de comandar o conteúdo de oxigênio à interface entre o revestimento sob-bloqueio e a camada metálica funcional.

Para a camada de interface em TiO<sub>x</sub>, a comparação dos valores

de resistividade antes tratamento térmico do exemplo 11 com os valores de resistividade antes tratamento térmico dos exemplos 12 e 13 mostra claramente uma melhoria da resistividade dos exemplos 12 e 13, com valores de resistividade bem inferiores àqueles do exemplo 11.

5 A presença da camada de  $TiO_x$  depositada no lugar da camada de titânio metálica e sob a camada funcional metálica à base de prata melhora, então, a resistividade antes ou sem tratamento térmico.

10 A comparação dos valores de resistividade após tratamento térmico do exemplo 11 com os valores de resistividade após tratamento térmico dos exemplos 12 e 13 não mostra melhoria da resistividade no caso dos exemplos 12 e 13 com valores de resistividade similares àqueles obtidos com o exemplo 11.

15 Estes resultados provam igualmente a forte influência do estado de oxidação à interface com a camada metálica funcional à base de prata no revestimento de sob-bloqueio.

Assim, para o revestimento de sob-bloqueio também, um estado oxidado do titânio a esta interface com a camada à base de prata melhora a resistividade enquanto que um estado metálico é nefasto para a resistividade.

20 Além disso, a presença da camada de interface em  $TiO_x$  32 melhora a transmissão luminosa, tanto antes do tratamento térmico como após este tratamento.

25 Por fim, as medidas de colorimetria em reflexão **lateral** empilhamento mostraram que no caso do exemplo 13, os valores de  $a^*$  e  $b^*$  no sistema LAB permaneciam «na caixa de cor» preferida, ou seja, com valores de  $a^*$  da ordem de 0 e dos valores de  $b^*$  da ordem de -3,5 enquanto que no caso do exemplo 11, os valores de  $a^*$  seriam da ordem de 1,2 e os valores de  $b^*$  seriam da ordem de -6,8.

Os resultados de resistência mecânica aos diferentes testes

habitualmente aplicados aos empilhamentos de camada finas (teste Taber, teste Erichsen escova,...) não são muito bons, mas estes resultados são melhorados pela presença de uma camada de proteção na parte alta do empilhamento.

Nos exemplos 4 e 5 de acordo com a invenção, uma configuração similar àquela da figura 1 foi empregada, na ordem, sobre o substrato:

- uma camada 22 à base de  $\text{SnO}_2$ ;
- uma camada intermédia 23 (não ilustrado na figura 1) à base

de  $\text{TiO}_2$ :

- uma camada 24 à base de  $\text{ZnO}$ ;
- uma camada metálica funcional 40 à base de prata;
- uma camada de interface 52 em óxido de titânio sub-estequiométrico  $\text{TiO}_x$ , uma espessura física de 2 nm;
- uma camada 62 à base de  $\text{ZnO}$ ;
- uma camada 64 à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;
- uma camada de proteção à base de óxido mista de estanho e de zinco de uma espessura física de 3 nm.

No caso dos exemplos 4 e 5, que são exemplos de acordo com a invenção, o revestimento de bloqueio respectivamente 50 comporta uma camada de interface 52 em óxido, aqui do óxido de titânio sub-estequiométrica  $\text{TiO}_x$ , de uma espessura de 2 nm, depositada em uma atmosfera de argônio puro com ajuda de um cátodo de cerâmica.

As camadas 24, 40, 52, 62 e 64 são depositadas como precedentemente.

A camada 22 à base de  $\text{SnO}_2$  é depositada por pulverização reativa com ajuda de um alvo metálico de estanho, sob uma pressão de 0,3 Pa e em uma atmosfera argônio/oxigênio e a camada 23 à base de  $\text{TiO}_2$  é depositada por pulverização reativa com ajuda de um alvo metálico de

estanho, sob uma pressão de 0,3 Pa e em uma atmosfera argônio/oxigênio.

A tabela 3 a seguir se resume as espessuras físicas em nanômetros camadas dos dois exemplos 4 e 5 de acordo com a invenção e a tabela 4 as características essenciais destes exemplos.

5 **Tabela 3**

<b>Camadas</b>	<b>Ex. 4</b>	<b>Ex. 5</b>
22	9	12
23	11	12
24	5	6
40	14	10,5
52	2	2
62	8	7
64	40	32

Além disso, um contra-exemplo do exemplo 5 foi realizado depositando um empilhamento idêntico aquele do exemplo 5 salvo pelo fato de que a camada 52 não foi depositada sob a forma de óxido de titânio de uma espessura de 2 nm, mas sob a forma titânio metálico de uma espessura de 0,5 nm, depositado sob atmosfera neutra (argônio).

10 **Tabela 4**

	<b>R BHT (ohms/□)</b>	<b>T<sub>L</sub> (%) BHT</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Ex. 4	2	78,5	1	-5
Ex. 5	3,5	88	1,5	-6,5
Contra-ex.	3,8	88	2,5	-6

(as cores são aquelas observadas em reflexão lateral camadas)

As características deste contra-exemplo mostram efetivamente o efeito positivo da camada de interface de acordo com a invenção sobre a resistividade do empilhamento, bem como sobre a colorimetria.

Para melhor compreender ainda este efeito, uma série de ensaios foi realizada com base no exemplo 5 fazendo variar a espessura da camada de interface entre 0,5 e 3 nanômetros.

A resistividade obtida é relatada na figura 4. Esta figura mostra assim que a resistividade obtida é bastante constante, qualquer que seja a espessura da camada de interface no intervalo testado: ela se situa entre cerca de 3,5 e 3,7 Ω/□.

Encontra que utilizando o mesmo tipo de empilhamento, mas utilizando uma camada de bloqueio Ti metálica no lugar da camada de interface como no caso do contra-exemplo 5 e fazendo variar a espessura da camada de bloqueio Ti metálica sobre a mesma gama de espessura, uma variação de vários ohms é observada de uma extremidade à outra da gama.

#### Revestimento de sob-bloqueio 30 e de sobre-bloqueio 50

A figura 3 ilustra uma variante da invenção que corresponde a um empilhamento monocamada funcional, cuja camada funcional 40 é munida de um revestimento de sob-bloqueio 30 e de um revestimento de sobre-bloqueio 50.

Constatou-se que os efeitos obtidos para os empilhamentos dos exemplos 2 e 3 por um lado e 12 e 13 por outro lado eram cumuláveis e que a resistividade do empilhamento era, ainda, melhorado.

Para melhorar a resistência mecânica, o empilhamento é recoberto por uma camada de proteção 200 à base de óxido mista, como um óxido misto de estanho e de zinco.

Exemplos com várias camadas funcionais foram realizados igualmente. Eles conduzem às mesmas conclusões que precedentemente.

A figura 5 ilustra assim uma variante com duas camadas metálicas funcionais à base de prata 40; 80; e de três revestimentos dielétricos 20; 60; 100; os referidos revestimentos sendo compostos de uma pluralidade de camadas, respectivamente 22, 24; 62, 64, 66; 102, 104, de modo que cada camada funcional esteja disposta entre pelo menos dois revestimentos dielétricos.

• as camadas 40; 80; à base de prata são depositadas com ajuda de um alvo de prata, sob uma pressão de 0,8 Pa em uma atmosfera de argônio puro,

• as camadas 24; 62, 66; 102, são à base de ZnO e são depositadas por pulverização reativa com ajuda de um alvo de zinco, sob uma

pressão de 0,3 Pa e em uma atmosfera argônio/oxigênio,

- as camadas 22, 64, e 104, são à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e são depositadas por pulverização reativa com ajuda de um alvo de silício dopado ao alumínio, sob uma pressão de 0,8 Pa em uma atmosfera argônio

5 /nitrogênio.

O empilhamento é recoberto por uma camada de proteção 200 à base de óxido mista, como um óxido misto de estanho e de zinco.

Cada camada funcional 40, 80 é depositada sobre um revestimento de sob-bloqueio 30, 70 constituído respectivamente de uma camada de interface 32, 72 em óxido de titânio  $\text{TiO}_x$  imediatamente em contato com a referida camada funcional.

A figura 6 ilustra, além disso, uma variante com quatro camadas metálicas funcionais à base de prata 40; 80; 120; 160; e de cinco revestimentos dielétricos 20; 60; 100; 140; 180; os referidos revestimentos sendo compostos de uma pluralidade de camadas, respectivamente 22, 24; 62, 64, 66; 102, 104, 106; 142, 144, 146; 182, 184; de modo que cada camada funcional esteja disposta entre pelo menos dois revestimentos dielétricos.

• as camadas 40; 80; 120; 160 à base de prata são depositadas com ajuda de um alvo de prata, sob uma pressão de 0,8 Pa em uma atmosfera de argônio puro,

• as camadas 24; 62, 66; 102, 106; 142, 146; 182 são à base de  $\text{ZnO}$  e são depositadas por pulverização reativa com ajuda de um alvo de zinco, sob uma pressão de 0,3 Pa e em uma atmosfera argônio /oxigênio,

• as camadas 22, 64, 104, 144 e 184 são à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e são depositadas por pulverização reativa com ajuda de um alvo de silício dopado ao boro ou ao alumínio, sob uma pressão de 0,8 Pa em uma atmosfera argônio/nitrogênio.

O empilhamento é, igualmente, recoberto por uma camada de proteção 200 à base de óxido mista, como um óxido misto de estanho e de

zinco.

Cada camada funcional 40; 80; 120; 160 é depositada sobre um revestimento de sob-bloqueio 30; 70; 110; 150 constituído respectivamente de uma camada de interface 32; 72; 112; 152 em óxido de 5 titânio  $TiO_x$  imediatamente em contato com a referida camada funcional.

A presente invenção é descrita no que precede a título de exemplo. Entende-se que o especialista é capaz de realizar diferentes variantes da invenção sem, no entanto, sair do quadro da patente tal como definido pelas reivindicações.

## REIVINDICAÇÕES

1. Substrato (10), notadamente substrato vítreo transparente, munido de um empilhamento de camadas finas que comportam uma alternância de «n» camadas funcionais (40) com propriedades de reflexão no infravermelho e/ou na radiação solar, notadamente de camadas funcionais metálicas à base de prata ou de liga metálica que contém a prata, e «(n + 1)» revestimentos dielétricos (20, 60), com  $n \geq 1$ , os referidos revestimentos sendo compostos de uma ou de uma pluralidade de camadas (22, 24, 62, 64), no qual, pelo menos, uma em material dielétrico, de modo que cada camada funcional (40) esteja disposta entre, pelo menos, dois revestimentos dielétricos (20, 60), caracterizado pelo fato de que, pelo menos, uma camada funcional (40) comporta um revestimento de bloqueio (30, 50) constituído de, pelo menos, uma camada de interface (32, 52) imediatamente em contato com a referida camada funcional, esta camada de interface sendo à base de óxido de titânio  $TiO_x$ .

2. Substrato (10) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o empilhamento comporta duas camadas funcionais (40, 80) alternadas com três revestimentos (20, 60, 100).

3. Substrato (10) de acordo com a reivindicação 1 ou a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a camada de interface (32, 52) em  $TiO_x$  é parcialmente oxidada com  $1,5 \leq x \leq 1,98$ .

4. Substrato (10) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a camada de interface (32, 52) apresenta uma espessura geométrica inferior a 5 nm e, de preferência, compreendida entre 0,5 e 2 nm.

5. Substrato (10) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a camada de interface (32, 52) comporta um (ou vários) outro(s) elemento(s) químico(s) escolhido(s) dentre pelo menos um dos seguintes materiais Ti, V, Mn, Co, Cu,

Zn, Zr, Hf, Al, Nb uma, Ni, Cr, Mo, Ta, ou uma mistura à base de pelo menos um destes materiais.

6. Substrato (10) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a camada de interface (32, 52) é depositada a partir de um alvo cerâmico, em uma atmosfera não oxidante.

7. Substrato (10) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o revestimento de bloqueio (30, 50) comporta, além disso, uma (ou várias) outra(s) camada(s).

10 8. Substrato (10) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o revestimento de bloqueio (30, 50) apresenta uma espessura geométrica compreendida entre 0,5 e 5 nm, até entre 1 e 10 nm se ele comporta pelo menos duas camadas.

15 9. Vidraça incorporando pelo menos um substrato (10) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que eventualmente é associada a pelo menos um outro substrato.

20 10. Vidraça de acordo com a reivindicação precedente montada monolítica ou como vidraça múltipla do tipo dupla-vidraça ou vidraça laminada, caracterizada pelo fato de que pelo menos o substrato portador do empilhamento é de vidro recurvado ou temperado.

25 11. Processo de fabricação do substrato (10) de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que se deposita o empilhamento de camadas finas sobre o substrato (10) por uma técnica a vácuo do tipo pulverização catódica eventualmente assistida por campo magnético e, pelo fato de que a camada de interface (32, 52) é depositada a partir de um alvo cerâmico, em uma atmosfera não oxidante.

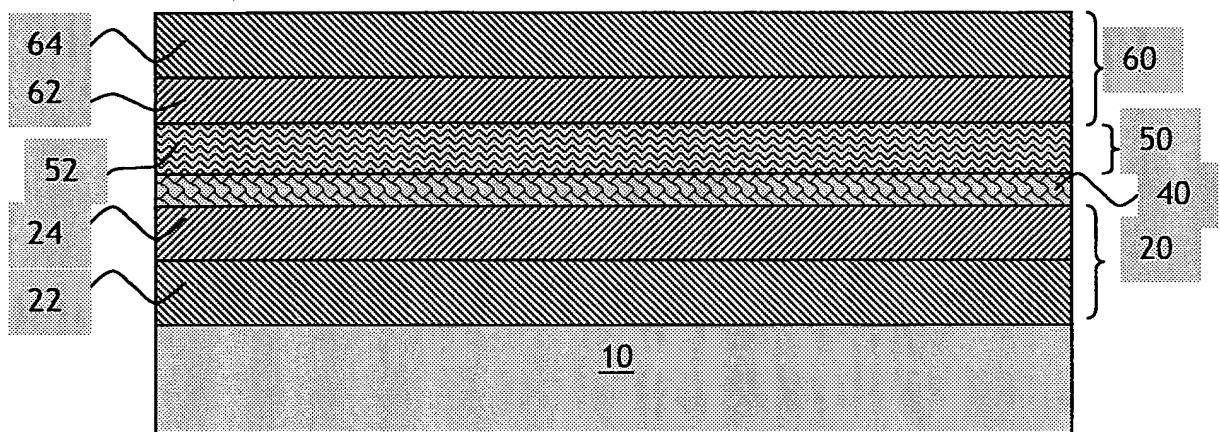


Fig. 1

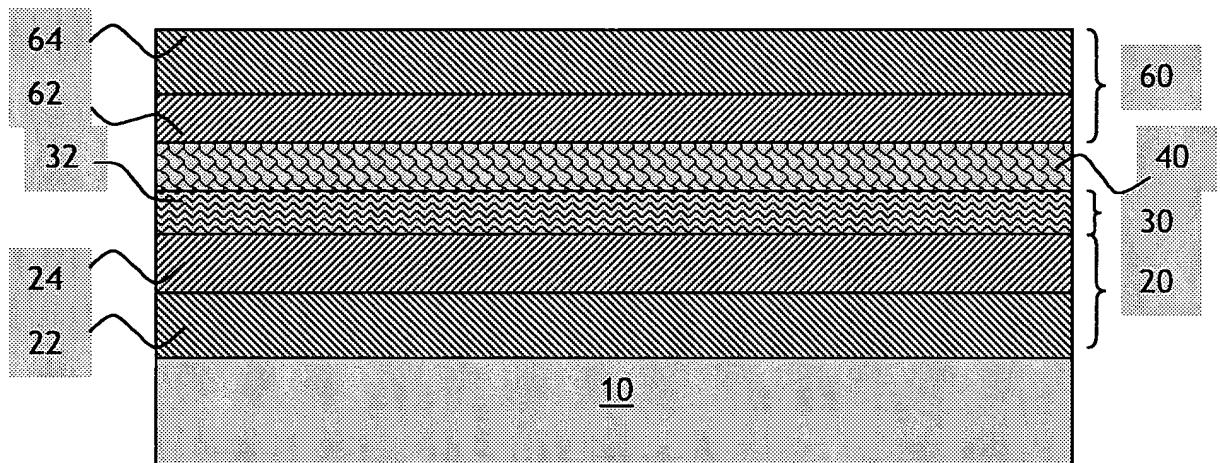
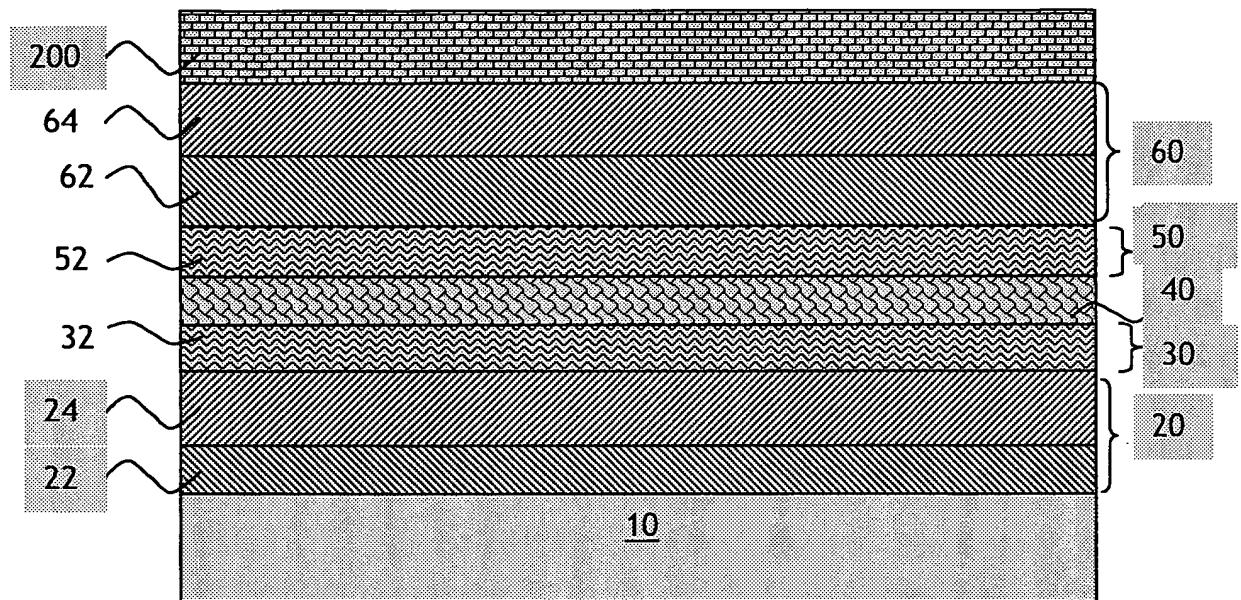
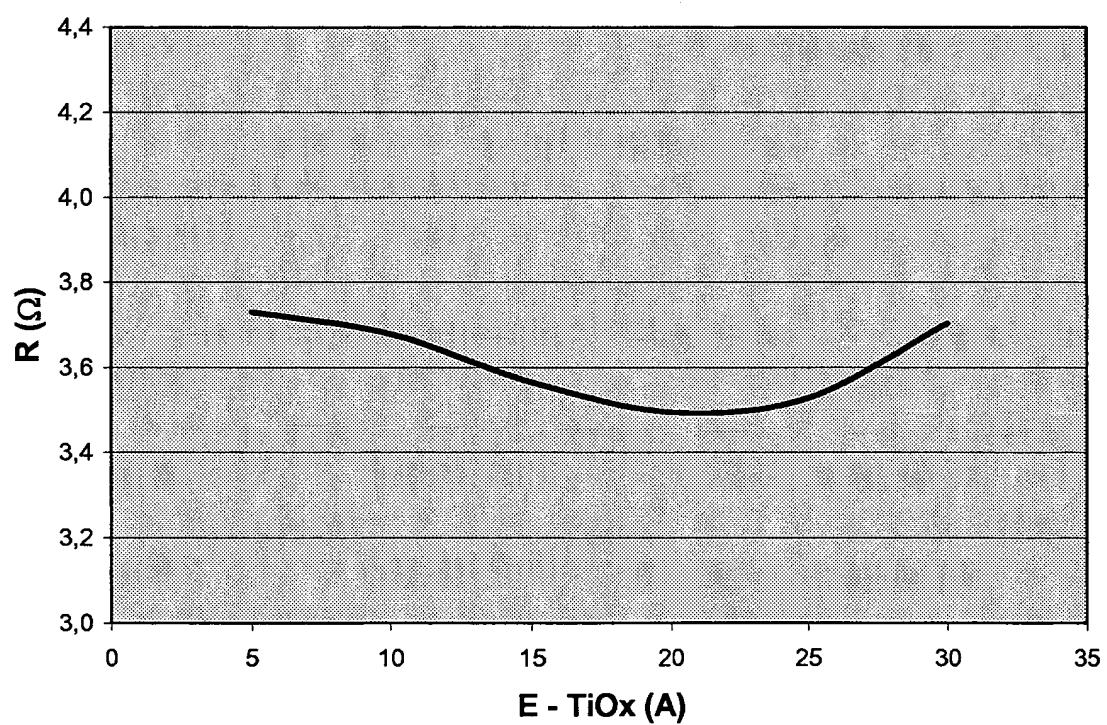


Fig. 2

Fig. 3Fig. 4

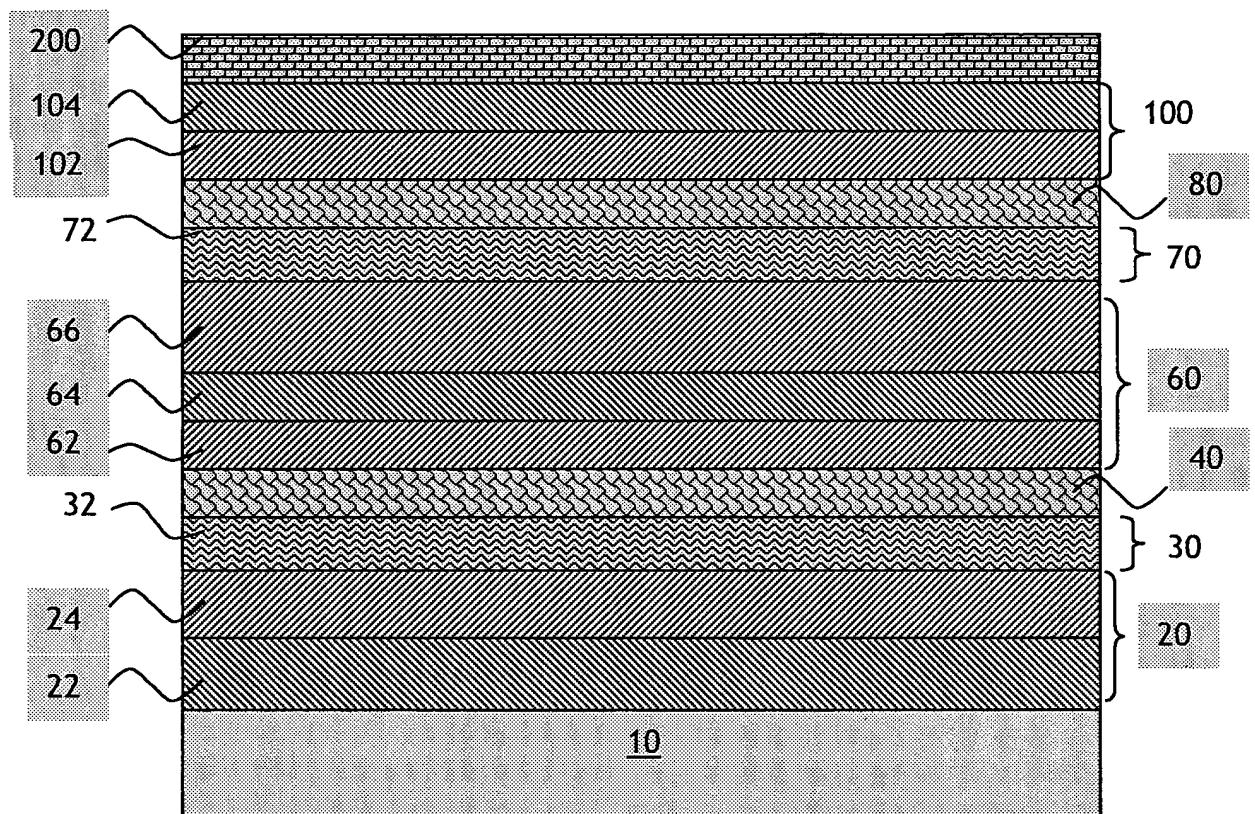


Fig. 5

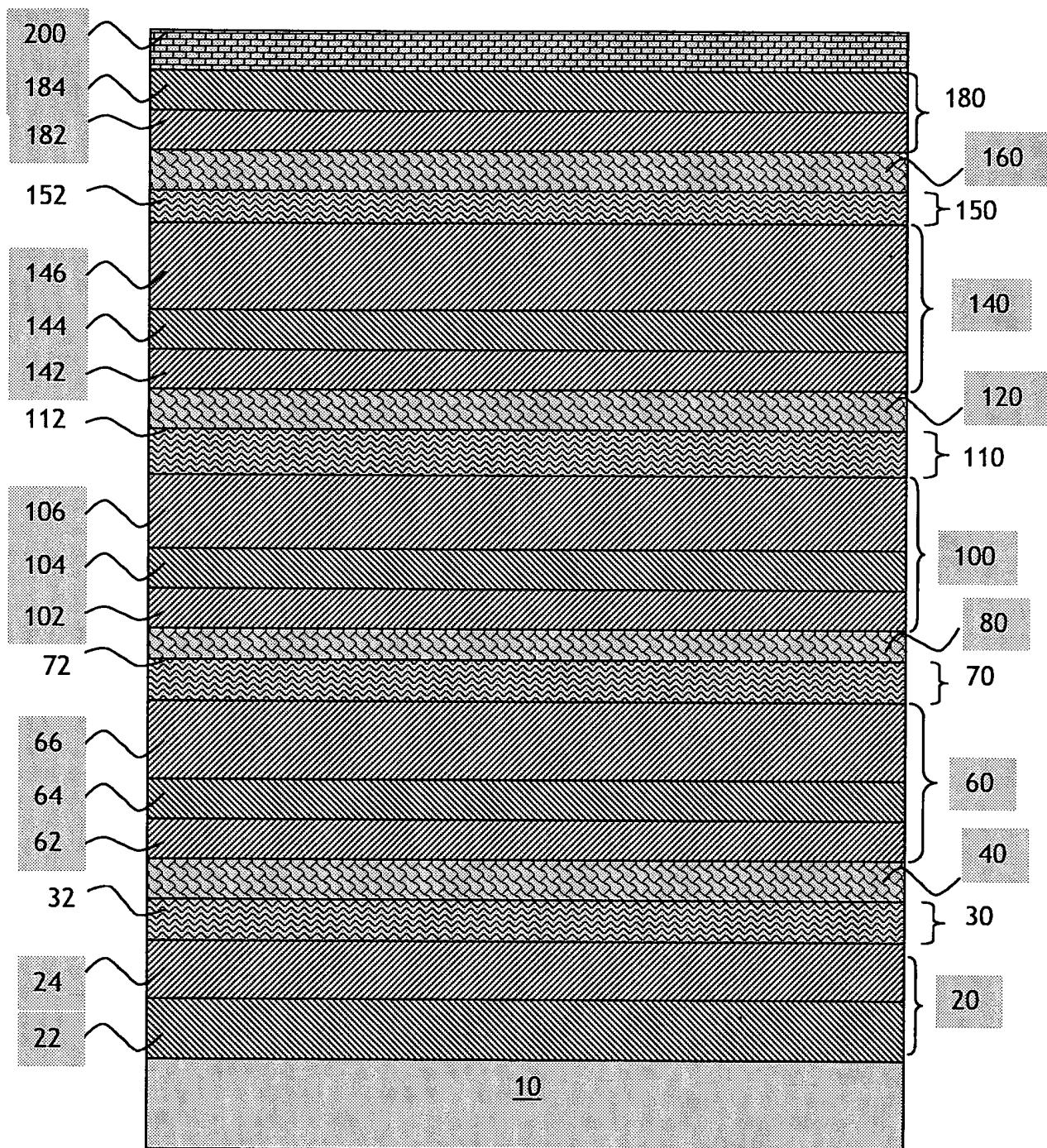


Fig. 6

RESUMO

“SUBSTRATO, NOTADAMENTE SUBSTRATO VÍTREO TRANSPARENTE, VIDRAÇA INCORPORANDO PELO MENOS UM SUBSTRATO, E, PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SUBSTRATO”

5 A invenção se refere a um substrato (10), notadamente substrato vítreo transparente, munido de um empilhamento de camadas finas que comportam uma alternância de «n» camadas funcionais (40) com propriedades de reflexão no infravermelho e/ou na radiação solar, notadamente de camadas funcionais metálicas à base de prata ou de liga  
10 metálica que contém a prata, e «(n + 1)» revestimentos dielétricos (20, 60), com  $n \geq 1$ , os referidos revestimentos compostos de uma ou de uma pluralidade de camadas (22, 24, 62, 64), na qual pelo menos um em material dielétrico, de modo que cada camada funcional (40) esteja disposta entre, pelo menos, dois revestimentos dielétricos (20, 60), caracterizado pelo fato de que,  
15 pelo menos, uma camada funcional (40) comporta um revestimento de bloqueio (30, 50) constituído de, pelo menos, uma camada de interface (32, 52) imediatamente em contato com a referida camada funcional, esta camada de interface sendo à base de óxido de titânio  $TiO_x$ .