

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **020682**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2015.01.30

(51) Int. Cl. *C03C 17/36* (2006.01)

(21) Номер заявки
200901252

(22) Дата подачи заявки
2008.03.17

(54) **НИЗКОЭМИССИОННОЕ ОСТЕКЛЕНИЕ**

(31) **07104429.1**

(56) WO-A-2006097513

(32) **2007.03.19**

EP-A-1538131

(33) **EP**

EP-A1-0995724

(43) **2010.04.30**

DE-A1-102005039707

(86) **PCT/EP2008/053166**

US-A1-2004241490

(87) **WO 2008/113786 2008.09.25**

EP-A-1630142

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АГК ГЛАСС ЮРОП (BE)

EP-A1-0331201

(72) Изобретатель:
**Депо Жан-Мишель, Ди Стефано
Гастан (BE)**

(74) Представитель:
**Квашнин В.П., Сапельников Д.А.
(RU)**

(57) Остекление, покрытое конструкцией тонких слоев с применением методик вакуумного осаждения, содержащее лист стекла, один или более слоев на основе серебра и диэлектрический слой на основе смешанного оксида или оксинитрида титана, TiMOx или TiMOxNy, расположенный ниже каждого слоя на основе серебра и необязательно в непосредственном контакте с ним, где М является металлом или множеством металлов, принадлежащих группе, включающей Zr, Nb, Hf, Ta, или кремнием, причем атомная доля металла или металлов или кремния в слое на основе смешанного оксида или оксинитрида титана, M/Ti, составляет не менее 10%, причем доля N₂/O₂ в слое на основе оксинитрида составляет не более 30%.

B1

020682

020682

B1

Настоящее изобретение относится к низкоэмиссионному остеклению; другими словами, к остеклению, которое отражает значительную часть инфракрасных лучей и пропускает лучи видимого спектра. Более конкретно, данное изобретение относится к низкоэмиссионному остеклению, которое сохраняет или улучшает свои оптико-энергетические характеристики при интенсивном тепловом облучении, таком как тепловая закалка и/или операции сгибания.

Низкоэмиссионное остекление с высокой светопропускаемостью традиционно получают нанесением тонкого слоя металла, в частности слоя на основе серебра, на лист стекла, где указанный слой защищен от различных возможных изменений защитными слоями диэлектрического типа.

Слои наносят методом вакуумного осаждения, таким как "металлизация распылением", где материал слоев получают из анодов, бомбардируемых ионизированными частицами, которые отделяют от анода элементы, которые, возможно после взаимодействия с компонентами атмосферы, осаждаются на лист стекла, который образует субстрат.

Традиционная базовая структура, в которой конструкция содержит один слой серебра, включает стекло/диэлектрик I/Ag/барьер/диэлектрик II.

В структуре данного типа барьерный слой обеспечен, по существу, для защиты слоя металлического серебра от возможного разрушения во время нанесения слоя диэлектрика II. Особенно, если последний наносят с применением так называемого "реакционного" способа, в котором нанесение проводят с применением металлических анодов в атмосфере, которая взаимодействует с наносимым металлом, в частности в окисляющей или азотирующей атмосфере.

Диэлектрики I и II имеют несколько функций. Они необходимы для формирования интерференционного фильтра, который позволяет снизить отражение волн видимого спектра и, следовательно, позволяет повысить светопрозрачность. Их также применяют так, чтобы отраженная часть видимого спектра давала настолько сильную нейтральность цвета, насколько это возможно, и в частности так, чтобы отражение не вызывало фиолетовые оттенки, не отвечающие предпочтениям клиентов в этой области. Более того, выбор диэлектрических слоев или систем диэлектрических слоев таков, чтобы получать нейтральность отражения для наиболее широкого спектра углов падения по отношению к остеклению.

Кроме этих чисто оптических функций, диэлектрические слои должны по возможности способствовать получению металлического слоя с оптимизированными свойствами. При том же количестве наносимого металла слой, фактически, может иметь очень высокую эмиссионную способность, в зависимости от способа его формирования в контакте с диэлектриками, и в частности с диэлектриком I. В патенте США 5110662 сказано, что применение слоя оксида цинка незначительной толщины сразу же после металлического слоя позволяет значительно улучшать свойства конструкции, особенно эмиссионную способность. Такое улучшение является результатом структуры данного слоя цинка, который обеспечивает благоприятную однородную границу раздела с наложенным слоем металла, что способствует получению последнего с хорошо контролируемой структурой.

Из-за множества областей применения узлы остекления со слоистой структурой должны выдерживать тепловую обработку, такую как сгибание/закалка. Слоистые системы могут меняться при такой обработке, при которой остекление подвергают воздействию температур, достигающих и даже превышающих 600°C в течение нескольких минут. В зависимости от условий, эти изменения могут улучшать некоторые свойства, в частности эмиссионную способность, вероятно, благодаря трансформации кристаллической структуры слоев на основе серебра. Но это требует очень специфического выбора слоев. Однако обычно происходит нарушение одного или нескольких желаемых основных свойств таких остеклений, либо эмиссионной способности, либо окрашивания при отражении, либо даже возникновения "мутности", например.

Применяемые системы являются результатом трудного выбора материалов слоев и их компоновки в таких конструкциях, тем самым модифицируя характеристики для улучшения свойства, которое наиболее вероятно оказывает отрицательное действие на другие свойства.

Более того, всегда остаются высокими требования к изоляционным свойствам. Хотя до недавних пор узлы остекления, закаленные или нет, с эмиссионной способностью менее 0,04 соответствовали правилам, большинство строгих правил в настоящее время требуют, чтобы узлы остекления имели эмиссионную способность, не превышающую 0,038, или, в терминах этих правил, где коэффициент u для изолирующих остеклений, состоящих из листов стекла 4 мм, где многослойная структура находится в положении 3 и пространство между листами на 90% наполнено аргоном и на 1% сухим воздухом, был следующим:

$$u \leq 1,1 \text{ Вт/м}^2$$

Для получения таких тепловых свойств применяют известный метод, включающий увеличение толщины слоя или слоев серебра. При применении этой методики к системе, которая в остальном остается неизменной, известно, что нейтральность цвета при отражении теряется. Модифицированные узлы остекления имеют окрашенное фиолетовым отражение.

Для сохранения определенной нейтральности в интерференциальной системе, образованной системой слоев, известно, что оптический путь, соответствующий слою под серебром, также должен быть увеличен. Эта методика оказывает действие на другие свойства, в частности на светопрозрачность или

образование мутности.

Для получения наилучшего компромисса между благоприятной светопрозрачностью и благоприятной нейтральностью также известно применение слоев с высоким коэффициентом преломления под слоем серебра для ограничения увеличения толщины таких диэлектрических слоев и возникающих при этом недостатков.

Из слоев, которые отвечают данным требованиям, оксид титана, кроме низкой стоимости, обладает также преимуществом хорошей светопрозрачности и высокой химической стойкости. Применение слоев оксида титана может являться предпочтительным по этим причинам. Они являются особенно эффективными при применении в узлах остекления, которые не подвергаются термической обработке после нанесения слоев. Поэтому в таких узлах остекления системы часто имеют оправданно толстый слой оксида титана.

При проведении тестирования авторы данного изобретения обнаружили, что добавление слоя титана под слоем серебра приводит к деградации свойств этого слоя после термической обработки узла остекления, такой как сгибание/закаливание. Было обнаружено, что такая деградация возникает, даже если слой серебра не находится в прямом контакте со слоем титана.

Хотя исследование механизмов, выявленных авторами данного изобретения, не закончено, полагают, что эти изменения связаны с замещениями в структуре системы слоев, установленной изначально. Термическая обработка нарушает раздел фаз слоя серебра и контактирующих с ним слоев.

Такое изменение, возникающее в соседних слоях, также может быть вызвано косвенно слоями, которые не находятся в прямом контакте с серебром. В первом подобном случае, например, слой, в котором находится серебро, может иметь неоднородный раздел фаз из-за столбчатой структуры, которая слишком ярко выражена. Структура этого типа может быть обнаружена, например, в слишком толстых слоях оксида цинка, в то время как, наоборот, как сказано выше, предпочтительным является слой небольшой толщины, который позволяет увеличить слой серебра, имеющий предпочтительные свойства.

Полагают, что из-за причин, которые не полностью проанализированы, присутствие слоя оксида титана, который обязательно имеет определенную толщину, необходимую для просветляющего слоя в интерференциальной системе, приводит к перестановке структуры такой системы при ее термической обработке, такой как сгибание/закаливание.

Известно, что оксид титана доступен с различными структурами, зависящими от условий, в которых формируется слой. Были идентифицированы различные факторы условий, которые влияют на структуру этого слоя. Природа атмосферы, в которой проводят напыление, в частности концентрация кислорода в этой атмосфере, играет ощутимую роль. Скорость напыления слоя является еще одним первостепенным фактором. В каждом случае исследование природы слоев показывает, что оксид титана является либо аморфным, либо имеет форму рутила, или имеет форму анатаза, или даже, в большинстве случаев, имеет форму смеси таких различных форм.

Также известно, что условия, в которых наносятся слои, могут вызывать прогрессирующую модификацию их структуры. Авторы данного изобретения обнаружили, что слои оксида титана, подвергнутые термической обработке, имеют модификации в своей структуре, которые считаются причиной изменения свойств слоев, расположенных непосредственно или косвенно выше них.

Поэтому целью данного изобретения является предложить для системы, в которой имеется по меньшей мере один слой на основе оксида титана, средства, которые обеспечат практически полное отсутствие изменений в системе при термической обработке, такой как сгибание/закаливание.

Другая задача данного изобретения состоит в обеспечении системы слоев, содержащих по меньшей мере один слой на основе серебра, под которым расположен слой на основе оксида или оксинитрида титана, который сохраняет свою структуру даже при такой обработке.

Другая задача данного изобретения состоит в обеспечении узлов остекления, содержащих слоистую структуру, включающую по меньшей мере один слой серебра, селективно отражающий инфракрасные лучи, и деотражающие диэлектрические, расположенные выше и ниже слоя серебра, при этом по меньшей мере один слой, расположенный под слоем серебра, является слоем на основе оксида титана, обладающим свойством, по существу, удерживать свою структуру даже при воздействии таких обработок.

Задача данного изобретения также состоит в обеспечении закаленных и/или согнутых узлов остекления, содержащих указанную выше систему слоев.

Авторы данного изобретения показали, что эти цели могут быть достигнуты, по меньшей мере, частично получением слоев на основе оксида или оксинитрида титана типа $TiMO_x$ или $TiMO_xNy$, в которых M является металлом, или несколькими металлами, или кремнием, где эти металлы или кремний введены в таких количествах, что они модифицируют структуру слоя, делая ее практически нечувствительной к термическим обработкам, таким как сгибание/закаливание.

Основываясь на открытии, что изменения в кристаллической структуре, происходящие при описанных термических обработках, вызывают модификации, в частности, на поверхности раздела фаз слоев, авторы данного изобретения связали эти модификации с изменениями свойств слоев серебра, расположенных над указанными слоями на основе оксида титана.

Предпочтительно авторы данного изобретения предлагают выбирать металл, или металлы, или

кремний, включенные в композицию слоя на основе оксида или оксинитрида титана, в зависимости от их собственного вклада в желаемые свойства рассматриваемого слоя. В частности, в соответствии с данным изобретением предпочтительно применять металлы, оксиды или оксинитриды которых одновременно обеспечивают хорошую прозрачность для волн видимого спектра и относительно высокий коэффициент преломления.

Кроме кремния, из металлов, объединенных с титаном в слое на основе оксида титана, в соответствии с данным изобретением предпочтительно могут применяться один или более металлов группы, включающей Zr, Ta, Nb, V, Nd, Ce, Hf, W, Mo, La, Al, Y.

Так как предпочтительными являются металлы, оксиды которых имеют наивысший коэффициент преломления, более предпочтительно применять Zr, Ta, Nb в чистом виде или в смеси, и наиболее предпочтительно Zr. Выбор дополнительных металлов предпочтительно таков, чтобы оксиды $TiMO_x$ или оксинитриды $TiMO_xNy$ имели коэффициент преломления более 2,2 и предпочтительно более 2,3.

Металлы или кремний в слоях на основе оксида или оксинитрида титана предпочтительно вводят с металлических или кремниевых анодов или керамических анодов, соответствующих желаемым композициям так, чтобы получаемое нанесение эффективно давало однородную смесь оксидов металлов или кремния, которая будет противодействовать образованию правильных кристаллографических структур значительных размеров.

Нанесение, особенно в случае оксидов, предпочтительно проводят в окисляющей атмосфере. При применении керамических анодов атмосфера может быть нейтральной, в частности аргоном, или слегка окисляющей. При применении металлических или кремниевых анодов атмосфера является окисляющей.

Оксинитриды наносят в атмосфере, содержащей азот. Как известно, титан более легко взаимодействует с кислородом, чем с азотом. Для образования таких оксинитридов доля азота в атмосфере нанесения должна быть довольно значительной. Например, если нанесение проводят с применением металлических катодов в атмосфере, одновременно содержащей кислород и азот, соотношение N_2/O_2 предпочтительно является выше 2 для получения значительного количества азота в оксинитриде. Соотношение может достигать от 3 до 4 для получения содержания азота в оксинитриде более 10%.

Присутствие азота в оксинитриде титана, так же как и дополнительного металла или кремния, делает структурную трансформацию оксида титана во время термической обработки более трудной. Однако азот в оксинитриде титана может вызвать повышение коэффициента погашения слоя, другими словами, может вызвать незначительное снижение светопропускаемости и способствовать образованию мутности. По этим причинам присутствие азота необходимо тщательно контролировать для оптимизации свойств.

В общем, присутствие модифицированного оксинитрида титана обычно не превышает 30% в соотношении N_2/O_2 и предпочтительно составляет менее 25%, особенно предпочтительно менее 20%.

При повышении содержания дополнительного металла или кремния "беспорядок" в структуре оксида титана также возрастает, и поэтому оксид титана с меньшей вероятностью будет образовывать изменяемую сеть под действием термической обработки, такой как сгибание/закаливание. Наоборот, применение высокой доли дополнительного металла или кремния приводит к снижению коэффициента преломления структуры, так как оксид титана имеет наивысший коэффициент.

Для получения ощутимого стабилизирующего эффекта содержание дополнительного металла или кремния составляет по меньшей мере 10% атомных по отношению к Ti в смеси. Предпочтительно он выше 15%, особенно предпочтительно выше 20%.

Для максимально длительного сохранения свойств оксида титана в слое атомная доля дополнительного металла или кремния предпочтительно составляет 60% максимум и предпочтительно не превышает 50%.

Для значительной модификации этих оптических путей толщина $TiMO_x$ или $TiMO_xNy$ слоя предпочтительно по меньшей мере равна 6 нм, предпочтительно по меньшей мере равна 8 нм и предпочтительно по меньшей мере равна 10 нм.

В соответствии с данным изобретением предпочтительно наносить слой на основе оксида цинка ограниченной толщины под слоем или слоями на основе серебра дополнительно к слоям $TiMO_x$ или $TiMO_xNy$, применяемым в соответствии с данным изобретением для получения слоя серебра с улучшенными свойствами, в частности электропроводности или низкой эмиссионной способности. Слой на основе оксида цинка способствует увеличению слоя на основе серебра в том, что его толщина такова, что не образует столбчатую форму.

Слой на основе оксида цинка может включать "легирующие" элементы в низких количествах. Эти элементы включают, в частности, Al, Sn или Mg. Они предпочтительно присутствуют в количестве менее 15% и предпочтительно менее 10%.

Особенно предпочтительный слой получают из оксида цинка, содержащего от 3 до 6% Sn.

Толщина слоя на основе оксида цинка предпочтительно менее 10 нм, предпочтительно менее 8 нм.

Традиционно слои на основе серебра предпочтительно защищают барьерным или защитным слоем. Роль этого слоя заключается в предотвращении разрушения слоя на основе серебра во время получения диэлектрических слоев на таких слоях на основе серебра. Для этого барьерный слой получают из металла, который взаимодействует в атмосферах, наиболее вероятно вызывающих разложение серебра.

Наиболее часто применяемыми защитными слоями традиционно являются такие, которые обеспечивают подобную защиту и не вызывают значительного ухудшения оптических свойств структуры. Металлические слои очень незначительной толщины применяют так, чтобы они не снижали светопрозрачность. Более того, эти слои предпочтительно применяют в таких условиях, что в собранной структуре они превращаются, насколько это возможно, в прозрачные диэлектрики, где трансформация происходит, в частности, во время реакционного нанесения слоев, расположенных выше таких барьерных слоев.

Предпочтительные металлы и сплавы для получения таких барьерных слоев включают, в частности, Ti, Zn, Sn, Zr, Cr и NiCr. Предпочтительной составляющей является Ti и сплавы NiCr, и в случае последнего сплавы получают в пропорциях, близких к 80/20. Барьеры на основе титана предпочтительны потому, что они при окислении обеспечивают очень низкую абсорбцию света. Барьеры на основе NiCr обладают тем преимуществом, что их степень окисления можно достаточно точно контролировать. Такие, по меньшей мере, частично окисленные барьеры имеют тип TiO_w (где $w \leq 2$) или NiCrOv.

Благодаря соответствующим преимуществам, сочетание барьеров на основе Ti и сплава NiCr также является особенно предпочтительным. Предпочтительным выбором, следовательно, является нанесение барьера NiCr на слой на основе серебра с последующим нанесением на него барьера Ti.

В любом случае барьер или барьеры предпочтительно имеют очень низкую толщину. Вместе они предпочтительно имеют толщину менее 10 нм и предпочтительно менее 8 нм. Отдельно каждый из барьерных слоев имеет толщину не более 6 нм.

Композиция слоистой структуры, образующая интерференционный фильтр, предназначенная, в частности, для контроля светопрозрачности и нейтральности цвета, в частности, при отражении, может включать дополнительные диэлектрические слои, расположенные под слоем $TiMO_x$ или $TiMO_xNy$, или над ним, или даже под и над ним.

Предпочтительные дополнительные диэлектрические слои включают, в частности, по меньшей мере один из слоя оксида цинка или смеси цинка и олова, оксидов алюминия или магния, в атомных долях Zn/Sn, Zn/Al, Zn/Mg в интервале от 30 до 70%.

Толщина таких дополнительных слоев контролируется, в частности, тем, что слой $TiMO_x$ или $TiMO_xNy$ устанавливает оптический путь таким образом, чтобы получать интерференционный фильтр, соответствующий толщине выбранного слоя серебра.

Многослойная структура по изобретению отличается качеством слоев серебра, которые могут быть получены после термической обработки. Для данной эмиссионной способности это качество выражается в количестве серебра, требуемого для достижения такой эмиссионной способности. Чем меньше это количество, тем лучше слой серебра.

Для слоев на основе серебра его содержание для узлов остекления по изобретению предпочтительно составляет от 80 до 160 mg/m^2 и предпочтительно от 100 до 140 mg/m^2 .

Узлы остекления по изобретению предпочтительно таковы, что после термической обработки при температуре не менее 650°C в течение по меньшей мере 3 мин качество слоя или слоев серебра остается таким, что произведение массы серебра на единицу площади, выраженное в mg/m^2 , умноженное на нормальную эмиссионную способность ($Q_{x\epsilon}$) составляет менее 5, предпочтительно менее 4,8 и особенно предпочтительно менее 4,6.

Более подробно данное изобретение описано ниже с помощью чертежей, где

фиг. 1 - остекление по изобретению, содержащее многослойную структуру, включающую слой, отражающий инфракрасные лучи;

фиг. 2 - остекление по изобретению, содержащее другую многослойную структуру, включающую слой, отражающий инфракрасные лучи;

фиг. 3 - остекление по изобретению, содержащее многослойную структуру, включающую два слоя, отражающих инфракрасные лучи;

На фиг. 1 представлен вид в разрезе листа стекла 1, содержащего систему слоев, включающую слой на основе серебра 4, отражающий инфракрасные лучи. Слой на основе серебра может быть "легирован", при необходимости, металлом, который улучшает его кристаллическую структуру или его долговечность. Как известно, таким металлом является палладий, платина, никель или кремний, например.

С обеих сторон серебра диэлектрические слои формируют интерференционный фильтр и защищают серебро во время получения конструкции и затем в течение всего срока службы остекления.

В соответствии с данным изобретением по меньшей мере один диэлектрический слой 2 получают из смешанного оксида или смешанного оксинитрида титана и другого металла или кремния типа TiO_x или TiO_xNy .

Когда конструкцию подвергают интенсивной термической обработке, слой 2, расположенный под слоем серебра, должен практически сохранять свою структуру, в отличие от поведения подобных традиционных слоев на основе TiO_2 .

Относительно тонкий слой на основе оксида цинка 3, возможно содержащий легирующий металл, такой как Zn, Al или Mg, предпочтительно наносят непосредственно в контакте со слоем на основе серебра. Этот слой способствует увеличению структуры слоя на основе серебра. Так как слой 3 относи-

тельно тонкий по сравнению с диэлектрическими слоями 2 или 6, обеспечивающими основные характеристики фильтра в сочетании со слоем на основе серебра, этот слой 3, находящийся рядом со слоем на основе серебра, не препятствует реструктуризации лежащих под ним слоев, если такие изменения возникают, в частности, во время термической обработки. Для обеспечения отсутствия изменений слоя на основе серебра необходимо, согласно данному изобретению, чтобы слой 2 сам не имел значительных изменений в своей структуре.

Традиционно барьерный слой 5 незначительной толщины находится над серебром для предотвращения окисления серебра во время нанесения последовательно наносимых слоев. В представленном случае наружный диэлектрический слой представляет собой толстый слой 6, который завершает интерференционный фильтр.

Структура, показанная на фиг. 2, аналогична описанной выше. Похожие слои обозначены теми же номерами, как на фиг. 1. В дополнение к описанным выше слоям, эта структура содержит поверхностный слой 7 и второй диэлектрический слой 8, контактирующий с листом стекла 1.

Так как основное качество диэлектриков 6 состоит в образовании интерференционного фильтра, выбор зависит от оптических свойств: коэффициента, прозрачности и т.д. Не все такие диэлектрики обладают механическими свойствами, которые обеспечивают хорошую стойкость слоистой конструкции, применяемой в узлах остекления. В частности, слои не всегда достаточно устойчивы к царапинам, которые могут возникать во время хранения или транспортировки.

Известно, что по этой причине слоистую конструкцию защищают нанесением на поверхность очень устойчивых слоев, которые практически не влияют на оптические свойства. Предпочтительные слои состоят из оксида титана, например. Толщина таких слоев ограничена до такой степени, которая подходит для получения желаемой механической прочности.

Диэлектрический слой 8 способствует образованию оптических свойств конструкции. Обычно он является достаточно толстым. Этот слой также способствует защите конструкции от перемещения ионов из листа стекла 1, которое становится активнее при термической обработке.

Традиционные слои для данной цели включают слои из смешанных оксидов цинка и олова, в частности. Такие смешанные оксиды обладают преимуществом относительного удобства получения, и, кроме обладания полезными оптическими свойствами, имеют благоприятно гомогенную структуру без образования столбчатых структур, характерных для оксидов цинка в толстых слоях, например.

Последовательность слоев не обязательно такая, как показана, т.е. толстый слой 8 с коэффициентом ниже слоя 2 на основе $TiOx$ или $TiOxNy$. Последовательность слоев может быть изменена, например, в том, что слой 2 контактирует с листом стекла и покрыт слоем 8.

В конструкцию также могут быть включены дополнительные слои. Исходя из структуры, показанной на фиг. 2, возможно, например, добавлять слой между слоем 2 и слоем 3. Этот слой имеет ту же природу, как слой 8, например, но может быть и отличным от него.

Таким же образом, слой 6 может быть объединен с другим диэлектрическим слоем, расположенным выше или ниже слоя 6.

Барьерный слой 5 может быть одинарным или сам может состоять из нескольких слоев. В частности, как указано выше, это может быть конструкцией, содержащей первый слой оксида $NiCr$ и слой оксида титана.

На фиг. 3 схематически показана структура, содержащая два слоя на основе серебра 4 и 4'. Применение двойного слоя серебра хорошо известно в данной области техники. Несмотря на значительные затраты, связанные со сложностью нанесения множества слоев, присутствие двух слоев серебра позволяет улучшать эмиссионную способность узла остекления, одновременно позволяя лучше контролировать нейтральность цвета при отражении.

По тем же причинам также возможно наносить три слоя серебра. Хотя бесспорно то, что польза от дополнительных слоев слишком незначительна по сравнению со сложностью соответствующих систем.

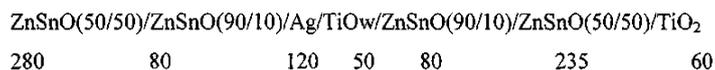
Что касается дополнительных слоев (2', 3', 4', 5', 6') описанных выше, на фиг. 3 показана конструкция, содержащая слои (2' и 3'), которые способствуют получению слоя серебра с подходящей структурой для получения наилучшего качества, особенно в отношении проводимости и эмиссионной способности, с применением одного или более барьерных слоев (5'), защищающих слой на основе серебра (4') от возможного разрушения во время нанесения слоев на него, и одного или более диэлектрических слоев (6') для получения фильтра.

Как указано выше, со ссылкой на фиг. 2, последовательность слоев, имеющих, в основном, оптические функции, может быть изменена, так же как и количество применяемых слоев.

В качестве практического примера данного изобретения, системы слоев со слоями на основе оксида или оксинитрида $TiOx$ или $TiOxNy$ или без таких слоев сравнивают по эмиссионной способности и нейтральности при отражении.

Сравнительный пример.

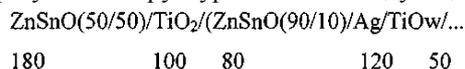
Следующую систему применяют как основу для сравнения начиная со стекла:



Толщина слоев выражена в ангстремах для диэлектрика и в мг/м для серебра.

Нанесение проводят в окисляющей атмосфере с металлических анодов для диэлектриков и в нейтральной атмосфере (аргон) для слоя серебра и барьерного слоя TiO_w .

Нанесение конструкции из похожих слоев проводят при уменьшении первого слоя $\text{ZnSnO}(50/50)$ до 180 Å и нанесении слоя 100 Å на этот слой в слегка окисляющей атмосфере с керамического анода, выполненного из оксида титана. В результате структура системы следующая:



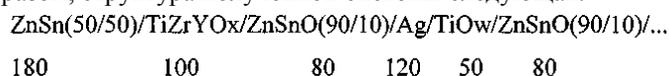
Системы подвергают термической обработке при 650°C в течение 3 мин в предварительно разогретой печи и в атмосфере воздуха. Измерение нормальной эмиссионной способности, помутнения и окрашивания при отражении с применением системы CIE-LAB показано в следующей таблице:

	Эмиссионная способность	Помутнение	L*	a*	b*
Ссылочное значение	0,040	4	42,62	-0,65	-8,08
C TiO_2	0,073	4	42,94	-1,23	-6,32

Эти результаты показывают, что добавление слоя TiO_2 под серебро вызывает значительные изменения в эмиссионной способности этого слоя (и поэтому также в его электропроводности). Это изменение приписывается модификации в кристаллографической природе слоя TiO_2 при термической обработке.

Пример 1.

В соответствии с данным изобретением методика является такой же, только слой TiO_2 толщиной 100 Å заменяется слоем такой же толщины, содержащим смешанный оксид титана и циркония. Этот слой наносят в слегка окисляющей атмосфере с керамического анода, содержащего, в мас.%, 50% TiO , 46% ZrO и 4% YO . Таким образом, структура полученной системы следующая:



Результаты теста даны в таблице:

	Эмиссионная способность	Помутнение	L*	a*	b*
TiZrYO (50% Zr)	0,038	1,5	40,18	2,6	-4,3

В отличие от предшествующего примера, количество серебра ($Q_{\text{Ag}}=4,56$) в таких условиях не изменяется введением слоя TiZrYO с высоким коэффициентом, и эмиссионная способность остается очень низкой, несмотря на очень ограниченное количество серебра.

Пример 2.

Проводят такой же тест, заменяя анод, применяемый для нанесения смешанного оксида титана и циркония. Долю циркония снижают до 25 мас.%, компенсируя снижение титаном. Результаты для тех же условий тестирования показаны в таблице:

	Эмиссионная способность	Помутнение	L*	a*	b*
TiZrYO (25% Zr)	0,041		40,83	0,97	-5,31

При применении модифицированного слоя с более низкими долями, чем ранее, дополнительно обнаруживают, что этот слой с высоким коэффициентом преломления не оказывает значительного влияния на качество эмиссионной способности при термической обработке узла остекления.

Пример 3.

Проводят тестирование, как в примере 1, но в этот раз слой на основе титана и циркония (50%) наносят в атмосфере азота, при применении керамического анода слой, получаемый в таких условиях, представляет собой оксинитрид с кислородом с анода, попадающим в композицию слоя большей частью.

Результат тестирования следующий:

	Эмиссионная способность	Помутнение	L*	a*	b*
TiZrYO (50% Zr)	0,041	2	42,45	1,8	-7,3

Как и выше, обнаружено, что слой смешанного оксинитрида Ti и Zr показывает хорошую устойчивость к тепловому тестированию. Количество серебра значительно не меняется.

Пример 4.

В этом тесте слой на основе смешанного оксида наносят в атмосфере азота. Керамический анод получают из смеси титана и кремния (8 мас.%).

Результаты показаны в таблице:

	Эмиссионная способность	Помутнение	L*	a*	b*
TiSiO (8% Si)	0,041	3,5	42,54	1,38	-8,3

Пример 5.

Методика такая же, как в предыдущих примерах, но в этот раз применяют 100 Å слой смешанного оксида титана и ниобия, при этом другие слои такие, как указаны выше. Слой смешанного оксида наносят в слегка окисляющей атмосфере с керамического анода из оксида титана и оксида Nb₂O₅, содержащего 30 мас.% Nb₂O₅.

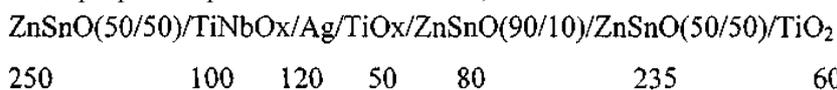
Результаты показаны в таблице:

	Эмиссионная способность	Помутнение	L*	a*	b*
TiNbO	0,043	2,0	40,74	-0,45	-3,41

Слой смешанного оксида титана и ниобия, как и слой титана и циркония, является очень стабильным при тепловом тестировании. Слой серебра сохраняет хорошие свойства, и окрашивание при отражении остается очень нейтральным.

Пример 6.

Проводят два дополнительных теста с теми же смешанными оксидами титана и ниобия, но без слоя на основе цинка под серебром. Первая система состоит из, начиная со стекла:



Вторая система имеет такую же композицию, но слой смешанного оксида титана и ниобия имеет толщину только 80 Å вместо 100 Å.

Результаты показаны в таблице:

TiNbO	Эмиссионная способность	Помутнение	L*	a*	b*
(a)	0,042	2,0	40,74	-0,5	-4,72
(b)	0,041	2,0	41,22	-0,49	-6,16

Как показывают эти результаты, в исследуемом примере присутствие слоя на основе оксида цинка под серебром не является обязательным, при этом термическая обработка не оказывает значительного влияния на эффективность слоя серебра или характеристики окрашивания при отражении.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Остекление, покрытое конструкцией тонких слоев с применением методик вакуумного осаждения, содержащее лист стекла, один или более слоев на основе серебра и диэлектрический слой на основе смешанного оксида или оксинитрида титана, TiMOx или TiMOxNy, расположенный ниже каждого слоя на основе серебра и необязательно в непосредственном контакте с ним, где М является металлом или множеством металлов, принадлежащих группе, включающей Zr, Nb, Hf, Ta, или кремнием, причем атомная доля металла, или металлов, или кремния в слое на основе смешанного оксида или оксинитрида ти-

тана, M/Ti , составляет не менее 10%, причем доля N_2/O_2 в слое на основе оксинитрида составляет не более 30%.

2. Остекление по п.1, в котором слой на основе смешанного оксида или оксинитрида титана имеет толщину не менее 6 нм.

3. Остекление по п.1 или 2, в котором металл, или металлы, или кремний, включенные в композицию слоя на основе смешанного оксида или оксинитрида титана, выбирают в таких пропорциях и таким образом, чтобы целевой слой имел коэффициент преломления более 2,2.

4. Остекление по одному из пп.1-3, которое дополнительно содержит слой на основе оксида цинка толщиной не более 10 нм, расположенный ниже по меньшей мере одного слоя на основе серебра и в непосредственном контакте с ним.

5. Остекление по п.4, в котором слоем на основе цинка является слой ZnO , $ZnAlOz$, $ZnSnOz$ или $ZnMgOz$, в котором атомная доля Al/Zn , Sn/Zn или Mg/Zn составляет не более 15%.

6. Остекление по одному из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере один из слоев на основе серебра покрыт по меньшей мере одним слоем на основе $TiOw$ с $w < 2$, или слоем $NiCrOv$, или обоими.

7. Остекление по п.6, в котором слой или слои $TiOw$ и/или $NiCrOv$ вместе имеют толщину не более 10 нм и каждый из этих слоев отдельно имеет толщину не более 6 нм.

8. Остекление по одному из предшествующих пунктов, содержащее одинарный слой на основе серебра в количестве от 80 до 160 mg/m^2 .

9. Остекление по п.8, в котором после термической обработки при температуре выше $650^\circ C$ и в течение по меньшей мере 3 мин количество слоя на основе серебра таково, что

$$Qx\varepsilon < 5,0$$

где Q выражено в mg/m^2 и ε является нормальной эмиссионной способностью.

10. Остекление по одному из предшествующих пунктов, которое дополнительно содержит над слоем на основе серебра барьерный слой и дополнительный диэлектрический слой и имеет следующую слоистую конструкцию:

стекло/ $TiMOx$, или $TiMOxNy/ZnO$, или $ZnAlOz$, или $ZnSnOz$, или $ZnMgOz/Ag/барьер/диэлектрик II$.

11. Остекление по п.10, дополнительно содержащее один или более диэлектрических слоев, расположенных между стеклом и слоем $TiMOx$ или $TiMOxNy$ и/или на этом слое под слоем ZnO , или $ZnAlOz$, или $ZnSnOz$, или $ZnMgOz$.

12. Остекление по п.11, содержащее одну из следующих структур:

стекло/диэлектрик/ $TiMOx$, или $TiMOxNy/ZnO$, или $ZnAlOz$, или $ZnSnOz$, или $ZnMgOz/Ag/барьер/диэлектрик II$,

стекло/ $TiMOx$, или $TiMOxNy/диэлектрик/ZnO$, или $ZnAlOz$, или $ZnSnOz$, или $ZnMgOz/Ag/барьер/диэлектрик II$,

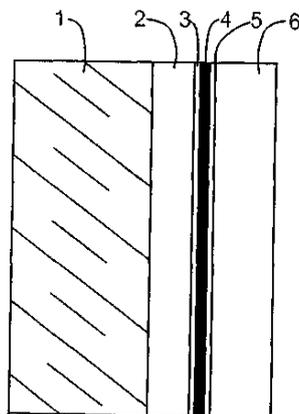
стекло/диэлектрик/ $TiMOx$, или $TiMOxNy/диэлектрик/ZnO$, или $ZnAlOz$, или $ZnSnOz$, или $ZnMgOz/Ag/барьер/диэлектрик II$,

где дополнительные диэлектрические слои в последней структуре являются идентичными или разными.

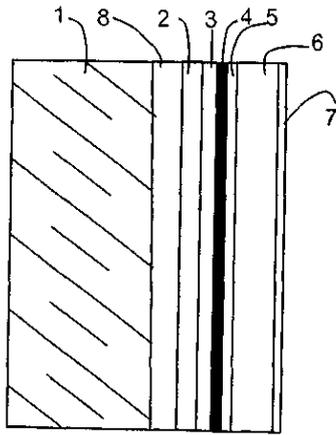
13. Остекление по п.12, в котором одним из дополнительных диэлектрических слоев является по меньшей мере один слой на основе смешанного оксида цинка и олова с массовой долей Zn/Sn в интервале от 30 до 70%.

14. Остекление по одному из пп.1-9, содержащее по меньшей мере два слоя на основе серебра, где каждый из этих слоев имеет по меньшей мере одну расположенную ниже конструкцию из следующих слоев:

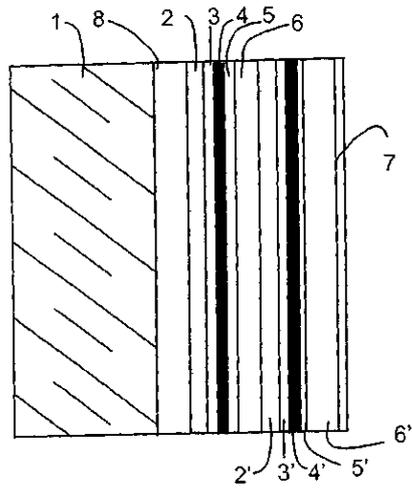
$TiMOx$, или $TiMOxNy/ZnO$, или $ZnAlOz$, или $ZnSnOz$, или $ZnMgOz$.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

