



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103003216 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201180036548. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 07. 20

G03C 17/34 (2006. 01)

(30) 优先权数据

1056218 2010. 07. 28 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 01. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2011/051749 2011. 07. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02012/022876 FR 2012. 02. 23

(71) 申请人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

(72) 发明人 A. 迪朗多 A. 卡尔申科 S. 鲁瓦

H. 热拉尔丹 A. 洛朗

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 黄念 万雪松

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

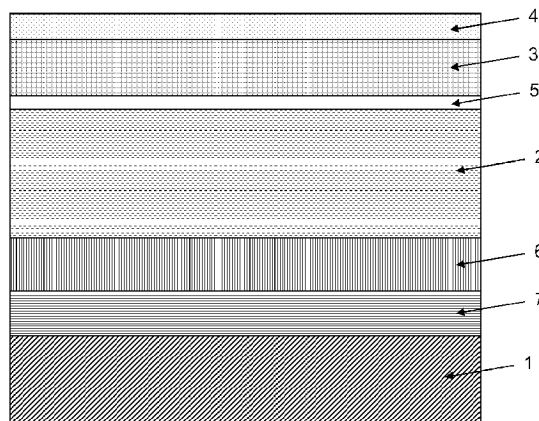
(54) 发明名称

窗玻璃

(57) 摘要

本发明的主题是包含玻璃基底 (1) 的窗玻璃, 所述玻璃基底 (1) 在其一面——用于形成在使用位置中的所述窗玻璃的面 1——上带有薄层叠层, 所述薄层叠层从所述基底 (1) 起包含透明导电氧化物层 (2)、具有位于 1.40 至 1.55 范围内的折光指数并具有光学厚度 Y 的中间层 (3) 和其光学厚度 X 为最多 50 纳米的光催化层 (4), 以纳米计的所述光学厚度 X 和 Y 使得:

$$110 e^{-0.025X} \leq Y \leq 135 e^{-0.018X}$$



1. 包含玻璃基底 (1) 的窗玻璃, 所述玻璃基底 (1) 在其用于形成在使用位置中的所述窗玻璃的面 1 的一个面上带有薄层叠层, 所述薄层叠层从所述基底 (1) 起包含透明导电氧化物层 (2)、具有在 1.40 至 1.55 范围内的折光指数并具有光学厚度 Y 的中间层 (3) 和其光学厚度 X 为最多 50 纳米的光催化层 (4), 以纳米计的所述光学厚度 X 和 Y 使得:

$$110 \cdot e^{-0.025X} \leq Y \leq 135 \cdot e^{-0.018X}。$$

2. 如权利要求 1 中所述的窗玻璃, 其是多层窗玻璃, 尤其双层或三层窗玻璃。

3. 如前述权利要求任一项中所述的窗玻璃, 其中透明导电氧化物层 (2) 是氟-掺杂的氧化锡层或混合氧化铟锡层。

4. 如前述权利要求之一中所述的窗玻璃, 其中透明导电氧化物层 (2) 的折光指数在 1.7 至 2.5 的范围内。

5. 如前述权利要求之一中所述的窗玻璃, 其中透明导电氧化物层 (2) 的辐射度小于或等于 0.4, 尤其 0.3。

6. 如前述权利要求之一中所述的窗玻璃, 其中中间层 (3) 基于二氧化硅。

7. 如前述权利要求之一中所述的窗玻璃, 其中光催化层 (4) 基于氧化钛。

8. 如前一权利要求中所述的窗玻璃, 其中光催化层 (4) 是其折光指数在 2.0 至 2.5 范围内的氧化钛层。

9. 如前述权利要求之一中所述的窗玻璃, 其中光学厚度 X 为最多 40 纳米, 尤其 30 纳米。

10. 如前述权利要求之一中所述的窗玻璃, 其中保护层 (5) 设置在透明导电氧化物层 (2), 尤其混合氧化铟锡层, 与中间层 (3) 之间。

11. 如前述权利要求之一中所述的窗玻璃, 其中在基底 (1) 与透明导电氧化物层 (2) 之间设置中和层或中和层叠层 (6)。

12. 如前一权利要求中所述的窗玻璃, 其中透明导电氧化物层 (2) 是混合氧化铟锡层, 并在基底 (1) 与中和层或叠层 (6) 之间设置粘合层 (7)。

13. 如前述权利要求之一中所述的窗玻璃, 其中位于面 1 上的叠层选自下列叠层:

玻璃 /SiOC/SnO₂:F/SiO₂/TiO₂

玻璃 /SiSnO_x/SnO₂:F/SiO₂/TiO₂

玻璃 /SiO₂/SiO_xN_y/ITO/Si₃N₄/SiO₂/TiO₂

玻璃 /SiO₂/Si₃N₄/SiO₂/ITO/Si₃N₄/SiO₂/TiO₂

玻璃 /Si₃N₄/SiO₂/ITO/Si₃N₄/SiO₂/TiO₂。

14. 如前述权利要求之一中所述的窗玻璃, 其是三层窗玻璃, 其中至少一个其它面用具有低辐射性质的叠层涂覆, 该至少一个其它面选自面 2 至 5, 尤其面 2 和 5。

15. 获得如前述权利要求之一中所述的窗玻璃的方法, 其中所述层通过阴极溅射沉积, 然后经受旨在改进 TCO 层和光催化层的结晶的热处理, 所述热处理选自淬火、退火或快速退火处理。

16. 如前一权利要求中所述的方法, 其中用火焰、等离子体炬或激光辐射进行快速退火。

17. 如前述窗玻璃权利要求之一中所述的窗玻璃用于减少在所述窗玻璃的表面上出现

水冷凝的用途。

窗玻璃

[0001] 本发明涉及包含在其至少一面上带有薄层叠层的玻璃基底的窗玻璃的领域。

[0002] 出于环境原因和与节能需求相关的原因,目前为住宅配备常带有旨在限制热传递到住宅外部的具有低辐射度性质的层的多层窗玻璃、双层窗玻璃和甚至三层窗玻璃。但是,具有极低热传递系数的这些窗玻璃面临在它们的外表面上出现雾或霜形式的水冷凝。在晚间晴空的情况下,与天空的辐射换热造成来自住宅内部的热提供不足以补偿的温度下降。在窗玻璃外表面的温度降至露点以下时,水在所述表面上冷凝,降低在早晨透过窗玻璃的能见度,有时持续数小时。

[0003] 为了解决这一问题,已知在窗玻璃的面 1(外表面)上设置具有低辐射性质的层,例如透明导电氧化物(TCO)层,以降低与天空的辐射交换。申请 WO 2007/115796 主张例如使用包含 TCO 层、阻隔层和最终光催化层的叠层。

[0004] 这种解决方案尽管允许有效解决大多数水冷凝问题,但并非没有缺点。如果没有优化所述多个层的厚度,这种解决方案显著降低窗玻璃的日光因子。日光因子对应于通过窗玻璃传递到住宅内部(通过透过窗玻璃的直接传递和通过窗玻璃吸收的辐射向室内的再发射)的太阳能的分数。然而,重要的是,尤其在冬季或在寒冷气候的国家中,能使透过窗玻璃的太阳热传递最大化,以降低加热消耗。

[0005] 本发明的目的是通过提供能限制甚至防止在外表面上出现冷凝(雾或霜)同时尽可能小地损失日光因子(和因此向住宅内部的热传递)的窗玻璃来消除这些缺点。

[0006] 为此,本发明的一个主题是包含玻璃基底的窗玻璃,所述玻璃基底在其一面——用于形成在使用位置中的所述窗玻璃的面 1——上带有薄层叠层,所述薄层叠层从所述基底起包含透明导电氧化物层、具有位于 1.40 至 1.55 范围内的折光指数并具有光学厚度 Y 的中间层和其光学厚度 X 为最多 50 纳米的光催化层,以纳米计的所述光学厚度 X 和 Y 使得:

$$110 \cdot e^{-0.025X} \leq Y \leq 135 \cdot e^{-0.018X}。$$

[0007] 窗玻璃的术语“面 1”被理解为是指,如在本领域中使用,窗玻璃的外表面,该面用于与住宅外部接触设置。窗玻璃的面从外部开始编号,因此面 2 是与面 1 相反的面,换言之,同一玻璃板的另一面。在包含两个或更多个玻璃板的多层窗玻璃中,面 3 是该窗玻璃的第二玻璃板的面,其面向面 2,面 4 是与面 3 相反的面,诸如此类。

[0008] 例如使用椭圆光度法在 550 纳米波长下测量折光指数。层的光学厚度对应于层的物理厚度(也称作几何厚度)与其折光指数的乘积。

[0009] 本发明的窗玻璃优选是多层窗玻璃,尤其双层或三层窗玻璃或更多层窗玻璃,例如四层窗玻璃。因为,这些窗玻璃具有低的热传递系数并更受冷凝效应影响。双层窗玻璃通常由面对面并安排充气腔(例如空气、氩气或氙气或甚至氪气腔)的两个玻璃板构成。通常,在窗玻璃外周上、在玻璃板之间设置金属型材,例如铝型材形式的间隔框架,该间隔框架通过粘合剂牢固固定到玻璃板上,窗玻璃的外周使用胶合剂,例如有机硅、聚硫化物或聚氨酯胶合剂进行密封以防止任何湿气进入充气腔。为了限制湿气进入,通常在间隔框架中设置分子筛。以相同方式构成三层窗玻璃,如果仅仅该玻璃板数为 3。

[0010] 当本发明的窗玻璃是三层窗玻璃时,选自面 2 至 5 的至少一个其它面优选具有低辐射度的叠层涂覆。其特别可以是包含至少一个银层的薄层叠层,所述银层或各银层位于介电层之间。术语“低辐射度”理解为是指通常最多 0.1,尤其 0.05 的辐射度。优选地,另外两个面,尤其面 2 和 5 涂有这种叠层。其它构造也可行,但较不优选:面 2 和 3,2 和 4,3 和 4,4 和 5,面 2、3 和 4,面 2、3 和 5,面 2、4 和 5 或面 2、3、4 和 5。可以在窗玻璃的面上布置其它类型的叠层,例如在面 2、3、4、5 或 6 上的减反射叠层。

[0011] 当本发明的窗玻璃是双层窗玻璃时,面 2 有利地涂有具有低辐射度的叠层,尤其为上述类型的叠层。或者,面 2 可涂有日光控制叠层,然而这不优选,因为这种叠层引起降低日光因子。

[0012] 本发明的窗玻璃可用作任何类型的窗玻璃。其可并入幕墙、屋顶或阳台中。其可垂直或倾斜地设置。

[0013] 该玻璃基底优选是透明无色的(其这时是明亮玻璃或极明亮玻璃)。其也可以是有色的,例如蓝色、绿色、灰色或青铜色,但是这种实施方案不优选,其损害日光因子。该玻璃优选是钠钙硅玻璃类型,但其也可以是由硼硅酸盐或铝硼硅酸盐类型玻璃制成。该基底的厚度通常为 0.5 毫米至 19 毫米,优选 0.7 至 9 毫米,尤其 2 至 8 毫米,甚至 4 至 6 毫米。如果需要,这同样适用于多层窗玻璃的其它玻璃板。

[0014] 该玻璃基底优选是浮法玻璃类型,即可通过其在于将熔融玻璃倒在熔融锡浴(漂浮浴)上的方法获得。在这种情况下,该叠层可以同样好地在基底的“大气”面上和“锡”面上沉积。术语“大气面”和“锡面”分别被理解是指与漂浮浴中主导的大气接触的基底面和与熔融锡接触的基底面。锡面在表面上含有少量的已扩散到玻璃结构中的锡。

[0015] 至少一个玻璃板,其带有构成本发明的核点的叠层的玻璃板可以进行淬火或钢化,以赋予它改善的机械强度性质。如下文所述,热淬火也可用于改进所述层的辐射度或光催化性质。为了改进本发明的窗玻璃的声学或防碎性质,该窗玻璃的至少一个玻璃板可以通过由聚合物,如聚乙烯醇缩丁醛(PVB)或聚氨酯(PU)制成的中间板层压到另一板上。

[0016] 透明导电氧化物层优选为氟-掺杂的氧化锡($\text{SnO}_2:\text{F}$)层或混合氧化铟锡(ITO)层。其它层是可能的,尤其基于混合氧化铟锌(被称作“IZO”)、基于镓-掺杂或铝-掺杂的氧化锌、基于铌-掺杂的氧化钛、基于锡酸锌或锡酸镉、基于锑-掺杂的氧化锡的薄层。在铝掺杂的氧化锌的情况下,掺杂水平(即相对于总重量的氧化铝重量)优选低于 3%。在镓的情况下,掺杂水平可更高,通常在 5 至 6% 的范围内。在 ITO 的情况下,Sn 的原子百分比优选在 5 至 70%,尤其 10 至 60% 的范围内。对基于氟-掺杂的氧化锡的层而言,氟的原子百分比优选为最多 5%,通常 1 至 2%。

[0017] 这些层具有当叠层设置在窗玻璃的面 1 上时所必须的良好耐候性,其它低辐射层,如银层的情况并非如此。后者应该必须位于多层窗玻璃的内表面上。

[0018] ITO 特别优选,尤其相对于 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 而言。由于较高的电导率,对于获得相同辐射度水平,其厚度可以更小,由此允许使日光因子的损失最小化。由于容易通过阴极溅射,尤其磁场增强阴极溅射(称为“磁控管方法”)沉积,这些层特征为较低的粗糙度并因此较不容易积垢。具体而言,在窗玻璃的制造、搬运和维护过程中,较粗糙的层具有捕集各种残留物的效果趋势,它们特别难以除去。

[0019] 另一方面,氟-掺杂的氧化锡的优点之一为其容易通过化学气相沉积法(CVD)沉

积,这不同于阴极溅射法,不需要随后的热处理并可以在使用浮法生产浮法玻璃的生产线上实施。

[0020] TCO 层的厚度根据层的本质进行调节以获得所需辐射度,其取决于所追求的抗冷凝性能。TCO 层的辐射度优选低于或等于 0.4,尤其 0.3。对 ITO 层而言,几何厚度通常为至少 40 纳米,甚至 50 纳米,甚至 70 纳米,通常最多 150 纳米或 200 纳米。对氟-掺杂的氧化锡层而言,几何厚度通常为至少 120 纳米,甚至 200 纳米,通常最多 500 纳米。

[0021] 当窗玻璃用于垂直放置时,辐射度优选为最多 0.4,甚至 0.3。在氟-掺杂的氧化锡的情况下,这通常需要至少 120 纳米,甚至 200 纳米的几何厚度。在 ITO 的情况下,几何厚度通常为至少 40 纳米,甚至 50 纳米,通常最多 150 纳米。

[0022] 当窗玻璃用于在倾斜位置安装时,例如在屋顶应用中,辐射度优选为最多 0.3,甚至 0.2,甚至 0.18。氟-掺杂的氧化锡的几何厚度优选为至少 300 纳米,ITO 的几何厚度为至少 60 纳米,甚至 70 纳米或 100 纳米,通常最多 200 纳米。

[0023] 术语“辐射度”被理解为是指在标准 EN 12898 意义上在 283 K 下的标准辐射度。

[0024] 透明导电氧化物层的折光指数优选位于 1.7 至 2.5 的范围内。

[0025] 为了优化本发明的效果,中间层的折光指数优选为最多 1.50,甚至 1.48。

[0026] 中间层有利地基于二氧化硅,甚至由二氧化硅构成。要理解的是,该二氧化硅可以被掺杂或不是化学计量的。例如,二氧化硅可以被铝或硼原子掺杂,以使其通过阴极溅射方法的沉积更容易。在化学气相沉积 (CVD) 的情况下,二氧化硅可以被磷或硼原子掺杂,它们加速沉积。二氧化硅也可以被足够低含量的氮或碳原子掺杂,以使该层的折光指数保持在上述范围内。这种中间层还具有保护 TCO 层的优点,保证其更好的耐候性和更好的耐淬火性。在基于氟-掺杂的氧化锡的 TCO 的情况下,中间层还具有使表面光滑以降低该层的磨蚀性的优点。

[0027] 光催化层优选基于氧化钛,尤其其折光指数特别位于 2.0 至 2.5 范围内的氧化钛层。氧化钛优选至少部分以锐钛矿形式结晶,从光催化角度看其是最活性的相。锐钛矿相和金红石相的混合物也显示非常活性。二氧化钛可任选被金属离子,例如过渡金属离子或被氮、碳或氟的原子等掺杂。二氧化钛也可以是亚化学计量或超化学计量的。尽管氧化钛是明显优选的,也可以使用其它光催化氧化物,尤其为 SrTiO_3 、 ZnO 、 SiC 、 GaP 、 CdS 、 CdSe 、 MoS_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Nb_2O_5 、 KTaO_3 、 BiVO_4 、 Bi_2WO_6 。

[0028] 在本发明的窗玻璃中,光催化层,尤其基于氧化钛的层的整个表面优选与外界接触以便完全实现其自洁功能。但是,可以有利地用薄亲水层(尤其基于二氧化硅)涂覆光催化层,尤其二氧化钛层,以改进随着时间亲水性的耐久性。

[0029] 光催化层,尤其基于氧化钛的层的光学厚度 X 优选为最多 40 纳米,尤其 30 纳米。其几何厚度有利地为最多 20 纳米,甚至 15 纳米,或 10 纳米,并优选大于或等于 5 纳米。极薄的层,尽管光催化活性较低,但具有良好的自洁、防污和防雾性质。对于非常低厚度的层也一样,当光催化二氧化钛被日光照射时,光催化二氧化钛事实上具有变得非常亲水的特性,具有小于 5° ,甚至 1° 的水接触角,这允许水更容易地流动,由此去除沉积在该层的表面的污物。而且,更厚的层具有更高的光反射,其具有降低日光因子的效果。

[0030] 根据可能的实施方案,没有层被沉积在透明导电层和中间层之间,和/或在中间层和光催化层之间。或者,保护层可以被沉积在 TCO 层(尤其当它由 ITO 制成时)和中间

层之间。其厚度有利地最多 10nm, 尤其 5 纳米, 甚至 2 纳米的这种层允许在中间层沉积过程中 (尤其在通过阴极溅射进行该沉积时) 和在任选的后继热处理过程中保护 TCO, 特别是 ITO。保护层的折光指数优选高于或等于 TCO 层的折光指数。氮化硅是特别优选的。

[0031] 也可以在基底与透明导电氧化物层之间设置中和层或中和层的叠层。在单层的情况下, 其折光指数优选介于基底的折光指数与所述透明导电氧化物层的折光指数之间。这样的层或叠层能够影响窗玻璃的反射外观, 尤其影响其反射色。以负 b^* 比色坐标为特征的蓝色是优选的。作为非限制性实例, 可以使用混合硅和锡氧化物 (SiSnO_x) 的层、氧碳化硅或氮氧化硅的层、氧化铝层或混合钛和硅氧化物的层。也可以使用包含两个高和低指数层的薄层叠层, 例如 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 或 TCO/SiO_2 叠层 (在后一情况下, TCO 可以与已经用在该叠层中的那种相同, 或是另一种 TCO)。这种或这些层的几何厚度优选位于 15 至 70 纳米的范围内。当透明导电氧化物层是氟 - 掺杂的氧化锡时, 中和子层优选由氧碳化硅或混合硅和锡氧化物制成。当透明导电氧化物层由 ITO 制成时, 由氮氧化硅制成的中和层或 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 叠层优选设置在这种层下方。

[0032] 特别地, 在透明导电氧化物层是由 ITO 制成时, 优选在基底与中和层或中和叠层之间设置粘合层。有利地具有接近玻璃基底的折光指数的这种粘合层能够通过促进中和层的粘合来改进在淬火时的稳定性。该粘合层优选由二氧化硅制成。其几何厚度优选位于 20 至 200 纳米, 尤其 30 至 150 纳米的范围内。

[0033] 上述各种优选实施方案当然可以相互组合。在本文中当然没有明确描述所有可能的组合。下面给出特别优选的叠层的若干实例:

玻璃 / $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

玻璃 / $\text{SiSnO}_x/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

玻璃 / $(\text{SiO}_2)/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{ITO}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

玻璃 / $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{ITO}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

玻璃 / $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{ITO}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 。

[0034] 在这些叠层中, TiO_2 层的几何厚度有利地为最多 15 纳米, 甚至 10 纳米。如本说明书中前面所解释, 根据所需辐射度独立地选择 TCO 层的厚度。

[0035] 叠层 1 和 2 使用由氟 - 掺杂的氧化锡制成的 TCO 层。这些叠层优选通常直接在浮法玻璃生产线上通过化学气相沉积获得。

[0036] 使用 ITO 的叠层 3 至 5 优选通过磁控管阴极溅射获得。实施例 3 和 4 在玻璃上含有由二氧化硅制成的粘合层 (对于实施例 3 是任选的), 然后由氮氧化硅制成的中和层或由氮化硅层 (在其上有二氧化硅层)、TCO 层、由氮化硅制成的保护层、二氧化硅中间层和最终由二氧化钛制成的光催化层构成的中和叠层。实施例 5 对应于实施例 4, 但不含二氧化硅粘合层。给出的配方没有指出层的实际化学计量学或任何的掺杂。

[0037] 本发明的窗玻璃优选通过包含多个步骤的方法获得。叠层的层被沉积在玻璃基底上, 该基底这时通常呈为 $3.2 \times 6 \text{ m}^2$ 的大玻璃板形式的玻璃基底上, 或在浮法过程中或正好在浮法后直接沉积在玻璃带上, 然后将基底切割成窗玻璃的最终尺寸。在修整边缘后, 然后通过将该基底与其它玻璃板 (本身任选预先配备功能涂层, 例如低辐射类型涂层) 结合起来制造多层窗玻璃。

[0038] 可通过任何类型薄层沉积法在玻璃基底上沉积该叠层的各种层。其可以例如是溶

胶-凝胶类型法、(液体或固体)热解法、化学气相沉积法(CVD),尤其等离子体增强的化学气相沉积法(PECVD)、任选在大气压下等离子体增强的化学气相沉积法(AP-PECVD)、或蒸发。根据一个优选实施方案,直接在浮法玻璃板的生产线上通过化学气相沉积获得该叠层的层。这优选地是当TCO层是氟-掺杂的氧化锡层时的情况。通过经由喷嘴将前体喷射到热玻璃带上进行沉积。可以在生产线上的不同位置沉积不同层:在漂浮腔室中,在漂浮腔室与退火炉之间,或在退火炉中。前体通常是有机金属分子或卤化物类型的分子。例如,对氟-掺杂的氧化锡而言,可以提到四氯化锡、单丁基三氯化锡(MTBCL)、三氟乙酸或氢氟酸。硅氧化物可以使用硅烷、四乙氧基硅烷(TEOS)或六甲基二硅氧烷(HDMSO),任选使用促进剂(如磷酸三乙酯)获得。可以由四氯化钛或由异丙醇钛获得氧化钛。在热玻璃上进行沉积的CVD法具有直接制造良好结晶的TCO层和光催化层的优点。

[0039] 根据另一优选实施方案,通过阴极溅射,尤其通过磁场增强的(磁控管)阴极溅射获得该叠层的层。优选地这是在TCO层是ITO层时的情况。在这种方法中,等离子体在高真空下在包含要沉积的化学元素的靶附近产生。等离子体的活性物质通过轰击靶并使所述元素剥除,它们沉积在基底上以形成所需薄层。在该层由从靶剥除的元素与在等离子体中所含的气体之间的化学反应产生的材料构成时,这种方法被称作“反应性”。这种方法的主要优点在于通过使基底先后在不同靶下方经过,可以在相同生产线上沉积层的极复杂叠层,这通常在同一个装置中进行。

[0040] 但是,在沉积过程中不加热基底时,磁控管法具有缺点:获得的TCO层和氧化钛层结晶很差以致没有优化它们各自的辐射度和光催化活性。热处理这时证明是必要的。

[0041] 旨在提高TCO层和光催化层的结晶的这种热处理优选地选自淬火、退火或快速退火处理。可以通过结晶度(即结晶材料的重量或体积比例)和/或晶粒尺寸(或通过X-射线衍射法或通过拉曼光谱学测得的相干衍射域的尺寸)的提高来量化结晶的改进。结晶的这种提高也可以通过层性质的改进进行间接地验证。在TCO类型层的情况下,辐射度相对降低优选至少5%,甚至至少10%或15%,其光和能量吸收同样如此。在二氧化钛层的情况下,结晶的改善表现为光催化活性的提高。通常通过监测模型污染物,如硬脂酸或亚甲基蓝的降解测量该活性。

[0042] 通常在炉中,分别在淬火炉或退火炉中进行淬火或退火处理。将整个基底升至高温,在退火的情况下加热至至少300°C和在淬火的情况下加热至至少500°C或甚至600°C。

[0043] 优选使用火焰、等离子体炬或激光辐射进行快速退火。在这种类型的方法中,建立基底与装置(火焰、激光器、等离子体炬)之间的相对运动。通常,该装置是活动的,且涂覆的基底面对该装置行进以处理其表面。这些方法允许在极短时间内向待处理的涂层传输高能量密度,由此限制热向基底扩散和因此对所述基底的加热。在处理过程中,基底温度通常为最多100°C,甚至50°C和甚至30°C。在通常小于或等于1秒,甚至0.5秒的时间期间使薄层的各点经受快速退火处理。

[0044] 优选使用在红外线或可见光中发射的激光辐射进行快速退火热处理。辐射的波长优选为530至1200纳米,或600至1000纳米,尤其700至1000纳米,甚至800至1000纳米。优选使用激光二极管,例如发射大约808纳米、880纳米、915纳米或甚至940纳米或980纳米的波长。在二极管系统形式下,能获得极高功率,其允许获得高于20 kW/cm²,甚至高于30 kW/cm²的待处理的涂层上的表面功率密度。

[0045] 该激光辐射优选来自至少一个成列的激光束（在下文中被称作“激光列”），其同时照射基底的全部或部分宽度。这种实施方案是优选的，因为其避免使用昂贵的位移系统，这通常是体积大的和难以维护。该成列激光束尤其可使用与聚焦光学器件结合的高功率激光二极管系统获得。该列的厚度优选为 0.01 至 1 毫米。该列的长度通常为 5 毫米至 1 米；该列的轮廓可尤其为高斯曲线或“礼帽”状轮廓。同时照射基底的全部或部分宽度的激光列可以由单列（其这时照射基底的整个宽度）或多个任选分开的列构成。在使用多个列时，优选将它们设置以使得处理叠层的整个表面。所述列或各列优选垂直于基底的行进方向设置或倾斜设置。不同列可同时或以不同时方式处理基底。重要的是处理整个待处理表面。因此可移动该基底，尤其面对固定激光列平移行进，通常在激光列下方，但任选在激光列上方。这种实施方案对于连续处理特别有用。或者，基底可以是固定的和激光是可移动的。优选地，基底与激光的各自速度之间的差大于或等于 1 米 / 分钟，甚至 4 米 / 分钟，或甚至 6、8、10 或 15 米 / 分钟，以确保高处理速率。在基底移动时，尤其平移时，其可使用任何机械传送装置，例如使用平移的带、辊或托盘进行移动。传送系统允许控制和调节位移速度。也可以移动激光以调节其与基底的距离，这在基底是弯曲的时特别有用，但不仅仅在这种情况下有用。实际上，优选将激光束聚焦到待处理的涂层上以使后者与焦平面的距离小于或等于 1 毫米。如果用于使基底或激光位移的系统在基底与焦平面之间的距离方面不是足够精确时，优选能调节激光与基底之间的距离。这种调节可以是自动的，尤其使用该处理上游的距离测量进行调节。

[0046] 可以将激光辐射装置集成到层沉积线中，例如通过磁场增强阴极溅射（磁控管法）的沉积线或化学气相沉积（CVD）线，尤其等离子体增强的化学气相沉积（PECVD）线路中，无论在真空下还是在大气压下等离子体增强的化学气相沉积（APPECVD）。

[0047] 本发明的另一主题是本发明的窗玻璃用于减轻在所述窗玻璃表面上的水冷凝（尤其雾或霜）出现的用途。

[0048] 图 1 示意性显示本发明的窗玻璃的一部分的截面。仅设置于窗玻璃的面 1 上的叠层和玻璃基底的一部分被显示。

[0049] 显示在基底 1（通常由玻璃制成）上沉积：透明导电氧化物层 2（通常由 ITO 制成）、中间层 3（通常由 SiO_2 制成）和光催化层 4（通常由 TiO_2 制成）。任选的层是保护层 5（通常由 Si_3N_4 制成）、中和层或中和叠层 6（通常为 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 叠层）和粘合层 7（例如由 SiO_2 制成）。

[0050] 下列实施例例示本发明，而不限制本发明。

[0051] 实施例 1

此实施例例示一个实施方案，其中通过 CVD（化学气相沉积）沉积所述层，TCO 是氟-掺杂的氧化锡（ $\text{SnO}_2:\text{F}$ ）。

[0052] 以已知方式在玻璃基底上沉积叠层，这些叠层从基底开始由折光指数为 1.65 的氧碳化硅（通式 SiOC ）的中和层、折光指数为 1.8 的由氟-掺杂的氧化锡制成的 TCO 层、折光指数为 1.48 的中间二氧化硅层和最后，折光指数为 2.0 的由 TiO_2 制成的光催化层构成。如同在全文中，折光指数在 550 纳米波长下给出。

[0053] 该实施例范围中所用的基底是本申请人以商品名 SGG Planilux[®] 出售的 4 毫米厚的明亮玻璃板。

[0054] 对各样品(无论是本发明的样品还是对比样品)而言,下表 1 显示:

- 该叠层的各层的几何厚度(以纳米计);
- 由该叠层涂覆的基底的能量传递(或直接太阳能传递系数),标作 TE,根据标准 EN 410:1998 ;和
- 在叠层侧的反射中的比色坐标 a^* , b^* ,通过用光源 D65 作为基准光源(référence)和使用 CIE (1931) 标准观测器进行计算。

[0055] 表 1

	C1	C2	1	2
TiO ₂ (nm)	15	15	15	15
SiO ₂ (nm)	20	80	50	50
SnO ₂ :F(nm)	300	300	300	300
SiOC(nm)	45	45	45	0
TE(%)	71.5	71.9	72.8	72.5
a^*			-0.5	-11.2
b^*			-0.9	4.4

与本发明的实施例 1 和 2 不同,对比例 C1 和 C2 具有的中间层厚度没有被优化。

[0056] 对于本发明的实施例来说,其体现为能量传递提高大于 0.5%,甚至 1%。

[0057] 实施例 1 和 2 之间的比较说明了 SiOC 中和层的作用:没有这种层的实施例 2 的叠层在反射中具有较不中性的外观,具有黄绿色调。

[0058] 使用基底 C1、C2 和 1 制造三层窗玻璃。光催化叠层设置于窗玻璃的面 1 上,而两个基于银的低辐射叠层分别位于面 2 和 5 上。

[0059] 在每种情况下,下表 2 显示:

- 该窗玻璃的能量传递(或太阳能直接传递系数),标作 TE ;和
- 窗玻璃的日光因子,标作 g。

[0060] 根据标准 EN 410:1998 计算这两个量。

[0061] 表 2

	C1	C2	1
TE(%)	44.9	45.3	45.8
g(%)	52.1	52.5	53.1

[0062] 中间层的厚度的选择因此允许获得日光因子的极显著提高。

[0063] 实施例 2

此实施例例示一个实施方案,其中通过阴极溅射(磁控管法)沉积所述层,TCO 是 ITO(混合氧化锡铟)。

[0064] 以已知方式在玻璃基底上沉积叠层,这些叠层从基底开始由中和叠层(其由折光指数等于 2.0 的氮化硅(Si₃N₄)层、然后折光指数等于 1.48 的二氧化硅层形成)、折光指数为 1.8 的由混合氧化锡铟(ITO)制成的 TCO 层、折光指数为 1.48 的由二氧化硅(SiO₂)制成的中间层和最后,折光指数为 2.5 的 TiO₂ 光催化层构成。在沉积所述层后对用该叠层涂覆的基底施以退火步骤。基底与前面实施例中所用的基底相同。

[0065] 下表 3 显示,对各个根据本发明的样品或比较样品:

- 该叠层的各层的几何厚度(以纳米计);
- 用该叠层涂覆的基底的能量传递(或太阳能直接传递系数),标作 TE,根据标准 EN

410:1998 ;和

- 在叠层侧的反射中的比色坐标 a^* , b^* , 通过用光源 D65 作为基准光源和使用 CIE (1931) 标准观测器进行计算。

[0066] 表 3

	C3	C4	3	4
TiO ₂ (nm)	12	12	12	12
SiO ₂ (nm)	10	70	40	40
ITO (nm)	100	100	100	100
SiO ₂ (nm)	11	11	11	0
Si ₃ N ₄ (nm)	16.5	16.5	16.5	0
TE (%)	76.3	76.2	77.9	77.4
a*			-4.4	10.6
b*			-9.6	-20.6

与本发明的实施例 3 和 4 不同, 对比例 C3 和 C4 具有的中间层厚度没有进行优化。

[0067] 对于本发明的实施例来说, 其体现为能量传递提高了至少 1%。

[0068] 实施例 3 和 4 之间的比较表明 Si₃N₄/SiO₂ 中和叠层的作用: 没有这种层的实施例 4 的叠层在反射中具有较不中性的外观, 具有紫色色调。

[0069] 使用基底 C3、C4 和 3 制造三层窗玻璃。光催化叠层位于窗玻璃的面 1 上, 而两个基于银的低辐射叠层分别设置于面 2 和 5 上。

[0070] 在每种情况下, 下表 4 显示:

- 该窗玻璃的能量传递 (或太阳能直接传递系数), 标作 TE ;和
- 窗玻璃的日光因子, 标作 g。

[0071] 根据标准 EN 410:1998 计算这两个量。

[0072] 表 4

	C3	C4	3
TE (%)	47.3	47.2	48.2
g (%)	56.0	55.8	57.0

[0073] 根据本发明的中间层厚度的选择因此允许获得日光因子的极显著提高, 以绝对值计提高至少 1%。对于相当的辐射度水平 (和因此抗冷凝作用), 与氟 - 掺杂的氧化锡相比 ITO 的使用还允许提高日光因子。

[0074] 可以在 TCO 层与中间层之间设置由氮化硅制成的极薄保护层, 而不显著影响窗玻璃的光学和能量性质。

[0075] 实施例中给出的不同窗玻璃允许极大减少水冷凝如雾或霜的出现。

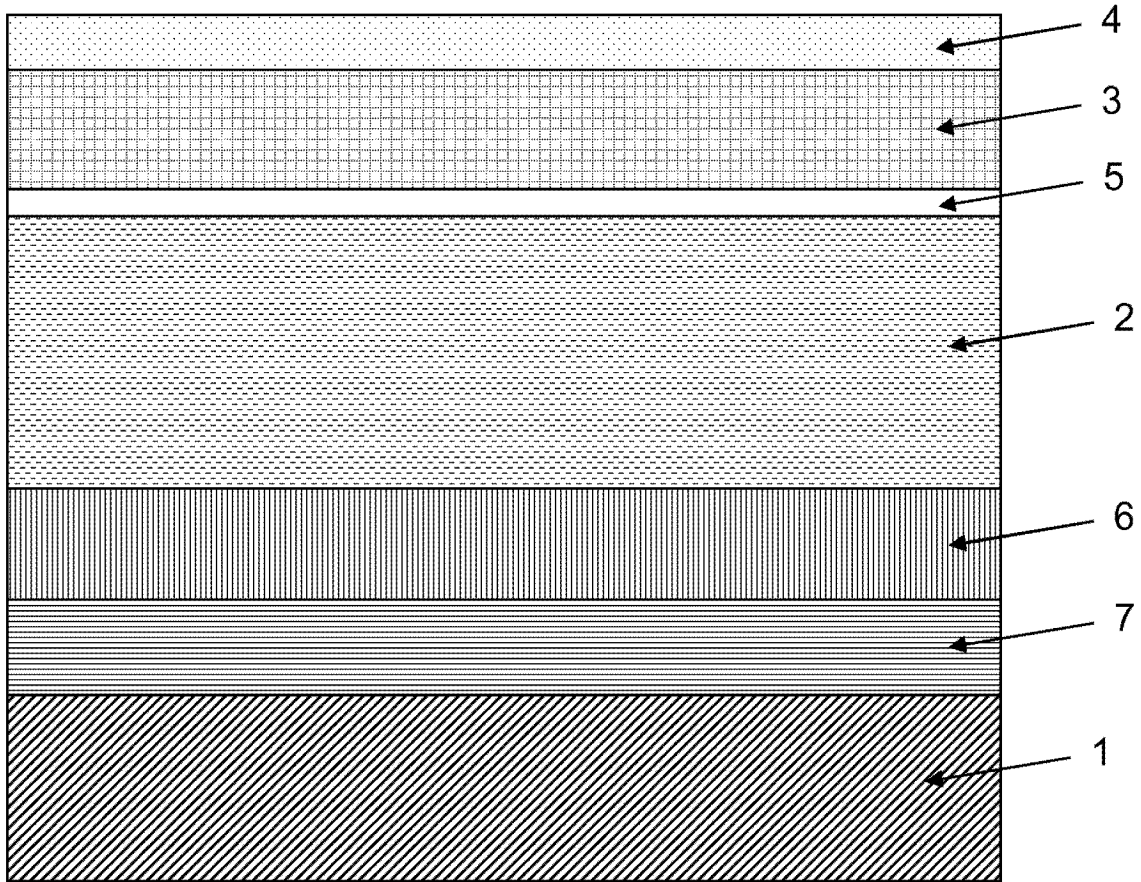


图 1