



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111630014 A

(43)申请公布日 2020.09.04

(21)申请号 201980010212.9

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

(22)申请日 2019.06.11

代理人 李新红

(30)优先权数据

16/006,223 2018.06.12 US

(51)Int.Cl.

G03C 17/36(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.07.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2019/054858 2019.06.11

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/239312 EN 2019.12.19

(71)申请人 佳殿玻璃有限公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 布伦特·博伊斯 帕特里夏·塔克

沙希·沙阿 塞萨尔·克拉韦罗

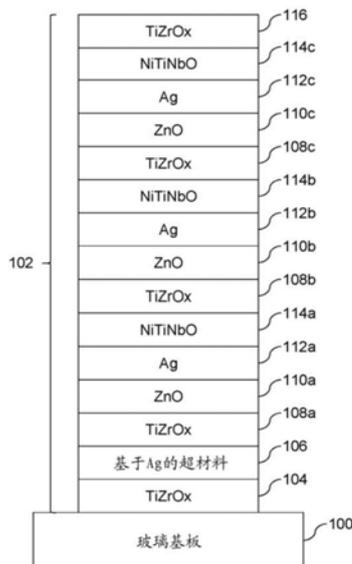
权利要求书4页 说明书19页 附图18页

(54)发明名称

具有超材料包含层的涂覆制品、具有超材料包含层的涂层和/或其制造方法

(57)摘要

本发明的某些示例性实施方案涉及具有超材料包含层的涂覆制品、具有超材料包含层的涂层和/或其制造方法。包含超材料的涂层例如可用于低辐射应用中,从而提供更真实的显色、低角度颜色依赖性和/或高光-太阳能增益。该超材料材料可以是贵金属或其他材料,并且可借助于与该贵金属或其他材料以及被选择用作基质的材料相关联的表面张力使该层自组装。在某些示例性实施方案中,基于Ag的超材料层可设置在包含Ag的多个(例如,2个、3个或更多个)连续且不间断的层下方。在某些示例性实施方案中,包含TiZrOx的阻挡层可设置在包含Ag的相邻层之间,作为低-E涂层中的最下层和/或作为低-E涂层中的最上层。



1. 一种涂覆制品,所述涂覆制品包括:
基板,所述基板支撑多层低辐射(低-E)涂层;
其中所述多层低-E涂层包括:
多个子堆叠,每个所述子堆叠按照远离所述基板的顺序包括阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方的上部接触层;以及
超材料包含层,所述超材料包含层包含嵌入材料基质中的Ag,所述超材料包含层比每个所述子堆叠更靠近所述基板,所述超材料包含层中的所述Ag是不连续的。
2. 根据权利要求1所述的涂覆制品,其中所述多层低-E涂层包括三个子堆叠,并且其中在每个子堆叠中,所述上部接触层任选地直接接触所述包含Ag的层。
3. 根据任一前述权利要求所述的涂覆制品,其中每个所述子堆叠中的每个阻挡层都包含钛、锆和氧。
4. 根据任一前述权利要求所述的涂覆制品,其中每个所述子堆叠中的每个上部接触层都包含Ni、Cr和/或Ti,或者它们的氧化物。
5. 根据任一前述权利要求所述的涂覆制品,其中每个所述子堆叠中的每个上部接触层都包含NiTiNbO。
6. 根据权利要求1至4中任一项所述的涂覆制品,其中每个所述子堆叠中的每个上部接触层都包含NiTiNbO。
7. 根据任一前述权利要求所述的涂覆制品,其中所述超材料包含层夹置在包含Ti和Zr的氧化物的层之间并被包含Ti和Zr的氧化物的层直接接触。
8. 根据任一前述权利要求所述的涂覆制品,其中所述多层低-E涂层的最上层包含Ti和Zr的氧化物。
9. 根据任一前述权利要求所述的涂覆制品,其中所述材料基质包含Nb。
10. 根据任一前述权利要求所述的涂覆制品,其中所述材料基质包含Si。
11. 根据任一前述权利要求所述的涂覆制品,其中对于与法线成0度至90度范围内的角度,所述涂覆制品的玻璃侧a*值和b*值各自变化不超过1.5。
12. 根据任一前述权利要求所述的涂覆制品,其中对于与法线成0度至90度范围内的基本上所有角度,所述涂覆制品的玻璃侧a*值和b*值介于0和-1之间。
13. 根据任一前述权利要求所述的涂覆制品,所述涂覆制品的光-太阳能增益(LSG)值为2至3,并且C值小于2。
14. 根据任一前述权利要求所述的涂覆制品,其中对于与法线成0度至90度范围内的基本上所有角度,所述涂覆制品的玻璃侧a*值和b*值介于0和-1之间。
15. 根据任一前述权利要求所述的涂覆制品,所述涂覆制品的光-太阳能增益(LSG)值为2至3,并且C值小于2。
16. 根据任一前述权利要求所述的涂覆制品,其中所述超材料包含层中的所述Ag是基本上球形的,并且分布在整个所述基质材料中。
17. 根据权利要求1至15中任一项所述的涂覆制品,其中所述超材料包含层中的所述Ag是基本上椭圆形的,并且分布在整个所述基质材料中。
18. 一种涂覆制品,所述涂覆制品包括:

基板,所述基板支撑多层低辐射(低-E)涂层;

其中所述多层低-E涂层包括:

多个子堆叠,每个所述子堆叠按照远离所述基板的顺序包括包含Ti和Zr的氧化物的阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于至少所述包含Ag的层上方的上部接触层;以及

超材料包含层,所述超材料包含层包含嵌入材料基质中的Ag,其中所述超材料包含层中的所述Ag是基本上球形的或基本上椭圆形的,并且分布在整个所述基质材料中。

19. 根据权利要求18所述的涂覆制品,其中每个所述子堆叠中的每个上部接触层都包含Ni、Cr和/或Ti,或者它们的氧化物。

20. 根据权利要求18至19中任一项所述的涂覆制品,其中所述超材料包含层夹置在包含Ti和Zr的氧化物的层之间并被包含Ti和Zr的氧化物的层直接接触。

21. 根据权利要求18至20中任一项所述的涂覆制品,其中所述多层低-E涂层的最上层包含Ti和Zr的氧化物。

22. 根据权利要求18至21中任一项所述的涂覆制品,其中与所述基板直接相邻的层包含和Ti和Zr的氧化物。

23. 根据任一前述权利要求所述的涂覆制品,其中所述超材料包含层中的所述Ag表现出表面等离子体效应,并且其中所述包含Ag的连续且不间断的层中的所述Ag不表现出表面等离子体效应。

24. 一种涂覆制品,所述涂覆制品包括:

基板,所述基板支撑多层低辐射(低-E)涂层;

其中所述多层低-E涂层包括:

至少一个子堆叠,所述至少一个子堆叠按照远离所述基板的顺序包括阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并任选地直接接触所述包含Ag的层的上部接触层;以及

通过热处理而自组装的合成层,所述合成层包括嵌入基质中的材料的不连续岛状形成物,所述合成层比所述至少一个子堆叠更靠近所述基板,每个所述岛状形成物的主距离为10nm至300nm。

25. 根据权利要求24所述的涂覆制品,其中所述至少一个子堆叠中的所述阻挡层包含Ti、Zr和/或它们的氧化物。

26. 根据权利要求24至25中任一项所述的涂覆制品,其中所述低-E涂层包括包含Ti、Zr和/或它们的氧化物的最上层。

27. 根据权利要求24至26中任一项所述的涂覆制品,其中所述合成层夹置在各自包含Ti和Zr的氧化物的层之间并被各自包含Ti和Zr的氧化物的层直接接触。

28. 根据权利要求27所述的涂覆制品,其中位于所述合成层上方的所述包含Ti和Zr的氧化物的层是所述至少一个子堆叠中的所述阻挡层。

29. 根据权利要求27至28中任一项所述的涂覆制品,其中位于所述超材料包含层下方的所述包含Ti和Zr的氧化物的层直接位于所述基板上并与所述基板接触。

30. 根据权利要求24至29中任一项所述的涂覆制品,其中所述至少一个子堆叠中的所述上部接触层包含Ni和Ti。

31. 一种制造包括由玻璃基板支撑的多层低-E涂层的涂覆制品的方法,所述方法包括:

在所述基板上形成多个子堆叠,每个所述子堆叠按照远离所述基板的顺序包括阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层上部接触层;以及

形成超材料包含层,所述超材料包含层包含嵌入材料基质中的Ag,所述超材料包含层比每个所述子堆叠更靠近所述基板,所述超材料包含层中的所述Ag是不连续的。

32. 根据权利要求31所述的方法,其中每个所述子堆叠中的每个阻挡层都包含钛、锆和氧。

33. 根据权利要求31所述的方法,其中每个所述子堆叠中的每个上部接触层都包含Ni、Cr和/或Ti,或者它们的氧化物。

34. 根据权利要求31所述的方法,其中每个所述子堆叠中的每个上部接触层都包含NiTiNbO。

35. 根据权利要求31所述的方法,其中对于与法线成0度至90度范围内的角度,所述涂覆制品的玻璃侧a*值和b*值各自变化不超过1.5。

36. 根据权利要求35所述的方法,其中对于与法线成0度至90度范围内的基本上所有角度,所述涂覆制品的玻璃侧a*值和b*值介于0和-1之间。

37. 根据权利要求36所述的方法,光-太阳能增益(LSG)值为2至3,并且C值小于2。

38. 根据权利要求31所述的方法,光-太阳能增益(LSG)值为2至3,并且C值小于2。

39. 一种制造包括由玻璃基板支撑的多层低-E涂层的涂覆制品的方法,所述方法包括:

在所述基板上形成多个子堆叠,每个所述子堆叠按照远离所述基板的顺序包括包含Ti和/或Zr的氧化物的阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层上部接触层;以及

经由热处理使合成层自组装,一旦自组装,所述合成层便包括嵌入基质中的包括Ag的材料的不连续岛状形成物,其中所述合成层中的所述Ag是基本上球形的或基本上椭圆形的,并且分布在整个所述基质中。

40. 根据权利要求39所述的方法,其中所述合成层夹置在包含Ti和/或Zr的氧化物的层之间并被包含Ti和/或Zr的氧化物的层直接接触。

41. 根据权利要求39所述的方法,其中所述多层低-E涂层的最上层包含Ti和/或Zr的氧化物。

42. 根据权利要求39所述的方法,其中所述合成层中的所述Ag表现出表面等离子体效应,并且其中所述包含Ag的连续且不间断的层中的所述Ag不表现出表面等离子体效应。

43. 一种制造包括由玻璃基板支撑的多层低-E涂层的涂覆制品的方法,所述方法包括:

形成至少一个子堆叠,所述至少一个子堆叠按照远离所述基板的顺序包括阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层的

上部接触层;以及

形成超材料包含层,所述超材料包含层包含嵌入材料基质中的Ag,所述超材料包含层比所述至少一个子堆叠更靠近所述基板,所述超材料包含层中的所述Ag是不连续的。

44.根据权利要求43所述的方法,其中所述至少一个子堆叠中的所述阻挡层包含TiZrO_x。

45.根据权利要求43所述的方法,还包括包含TiZrO_x的最上层。

46.根据权利要求43所述的方法,其中所述超材料包含层夹置在包含TiZrO_x的层之间并被包含TiZrO_x的层直接接触。

47.根据权利要求46所述的方法,其中位于所述超材料包含层上方的所述包含TiZrO_x的层是所述至少一个子堆叠中的所述阻挡层。

48.根据权利要求47所述的方法,其中位于所述超材料包含层下方的所述包含TiZrO_x的层直接位于所述基板上并与所述基板接触。

49.根据权利要求43所述的方法,其中所述至少一个子堆叠中的所述上部接触层包含Ni和Ti。

具有超材料包含层的涂覆制品、具有超材料包含层的涂层和/或其制造方法

技术领域

[0001] 本发明的某些示例性实施方案涉及涂覆制品、与涂覆制品结合使用的涂层及其制造方法。更具体地,本发明的某些示例性实施方案涉及具有超材料包含层的涂覆制品、具有超材料包含层的涂层和/或其制造方法。包含超材料的涂层例如可用于低辐射应用中,从而提供更真实的显色、低角度颜色依赖性和/或高光-太阳能增益。

[0002] 背景技术和发明内容

[0003] 涂覆制品是本领域已知的。涂覆制品已经用于例如窗户应用,诸如中空玻璃(IG)窗户单元、车窗等。

[0004] 在某些情况下,涂覆制品的设计者通常力求同时实现期望的可见光透射率、期望的颜色值、高光-太阳能增益(LSG,其等于可见光透射率(T_{vis})除以太阳能得热系数(SHGC))值、低辐射(或低发射量)、低SHGC值和低薄层电阻(R_s)。高可见光透射率例如可使涂覆制品在某些窗户应用中更加理想。低辐射(低-E)、低SHGC、高LSG和低薄层电阻特性例如使此类涂覆制品可以阻挡大量的IR辐射穿过制品。例如,通过反射IR辐射,可以减少车辆或建筑物内部不期望的发热。

[0005] 然而,当光穿过涂覆制品时,例如由于入射的外部光被窗户的膜或基板改变,因此所感知的颜色并不总是“忠实”于原光(original)。颜色变化通常与角度有关。实际上,在包括低-E涂层的常规涂覆制品中,通常牺牲角度颜色来获得高LSG。

[0006] 应当理解,通常期望帮助确保所透射的显色是真实的,并且/或者降低角度着色与LSG之间的折衷的严重性或者甚至可能完全消除这种折衷。某些示例性实施方案解决这些和/或其他问题。

[0007] “超材料”领域是一个新兴的技术领域,并且被视为实现某些新技术的方式。已经作出一些努力以在各种应用中使用此类材料,诸如例如在卫星、汽车、航空航天和医疗应用中。超材料也已经开始在光学控制领域中显示出一些前景。

[0008] 然而,遗憾的是,在光学控制涂层等中使用超材料受到与不期望的表面等离子体共振或极化激元相关的损耗的困扰,并且可能导致热增益。就这一点而言,并且如本领域技术人员所知,共振波长是超材料表现出表面等离子体共振的波长。这通常伴随着透射率下降和反射率增加。

[0009] 某些示例性实施方案已经能够克服与在光学控制涂层中使用超材料相关联的这些问题。例如,某些示例性实施方案使用高折射率电介质和贵金属的组合,它们一起产生期望的共振。就这一点而言,建模数据已经表明近红外(NIR)光谱(例如,约700nm至1400nm)中的共振足以控制角度着色以及LSG的改善。因此,超材料可用于低-E涂层中,并且可使用溅射或其他技术来沉积层。

[0010] 应当理解,本文所述的超材料包含层包括不连续特征,所述不连续特征具有比单独分子和原子长但比光波长(通常在10nm至300nm的范围内)短单独长度尺度,并且具有表现出通常在天然材料中未发现的性质的合成结构。在某些示例性实施方案中,提供了包

括子波长尺寸金属岛的不连续沉积物的层,其中子波长尺寸例如小于最短可见波长(例如,小于约380nm)。应当理解,与某些示例性实施方案有关的通常在天然材料中未发现的性质可包括例如本文所讨论的期望的共振和角度着色、产生着色透射以模拟有色基板(例如,在宽范围的视角内一致地进行)、产生颜色或视敏度增强效果诸如可能与其中特定可见范围的波长被选择性地吸收的太阳镜一起使用等等。

[0011] 在某些示例性实施方案中,提供了一种涂覆制品。基板支撑多层低辐射(低-E)涂层。所述多层低-E涂层包括:多个子堆叠,其中每个所述子堆叠按照远离所述基板的顺序包括阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层的上部接触层;以及超材料包含层,所述超材料包含层包含嵌入材料基质中的Ag,其中所述超材料包含层比每个所述子堆叠更靠近所述基板,并且所述超材料包含层中的Ag是不连续的。

[0012] 在某些示例性实施方案中,提供了一种涂覆制品。基板支撑多层低辐射(低-E)涂层。所述多层低-E涂层包括:多个子堆叠,其中每个所述子堆叠按照远离所述基板的顺序包括包含TiZrO_x的阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层的上部接触层;以及超材料包含层,所述超材料包含层包含嵌入材料基质中的Ag。所述超材料包含层中的所述Ag是基本上球形的或基本上椭圆形的,并且分布在整个所述基质材料中。

[0013] 在某些示例性实施方案中,提供了一种涂覆制品。基板支撑多层低辐射(低-E)涂层。所述多层低-E涂层包括:至少一个子堆叠,所述至少一个子堆叠按照远离所述基板的顺序包括阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层的上部接触层;以及通过热处理而自组装的合成层,其中所述合成层包括嵌入基质中的材料的不连续岛状形成物,其中所述合成层比所述至少一个子堆叠更靠近所述基板,并且每个所述岛状形成物的主距离为10nm至300nm。

[0014] 在某些示例性实施方案中,提供了一种制造包括由玻璃基板支撑的多层低-E涂层的涂覆制品的方法。所述方法包括:在所述基板上形成多个子堆叠,其中每个所述子堆叠按照远离所述基板的顺序包括阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层的上部接触层;以及形成超材料包含层,所述超材料包含层包含嵌入材料基质中的Ag,其中所述超材料包含层比每个所述子堆叠更靠近所述基板,并且所述超材料包含层中的Ag是不连续的。

[0015] 在某些示例性实施方案中,提供了一种制造包括由玻璃基板支撑的多层低-E涂层的涂覆制品的方法。所述方法包括:在所述基板上形成多个子堆叠,其中每个所述子堆叠按照远离所述基板的顺序包括包含Ti和/或Zr的氧化物的阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层的上部接触层;以及经由热处理使合成层自组装,其中一旦自组装,所述合成层便包括嵌入基质中的包括Ag的材料

的不连续岛状形成物。所述合成层中的所述Ag是基本上球形的或基本上椭圆形的,并且分布在整个所述基质中。

[0016] 在某些示例性实施方案中,提供了一种制造包括由玻璃基板支撑的多层低-E涂层的涂覆制品的方法。所述方法包括:形成至少一个子堆叠,所述至少一个子堆叠按照远离所述基板的顺序包括阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层的上部接触层;以及形成超材料包含层,所述超材料包含层包含嵌入材料基质中的Ag,其中所述超材料包含层比所述至少一个子堆叠更靠近所述基板,并且其中所述超材料包含层中的Ag是不连续的。

[0017] 本文所述的特征、方面、优点和示例性实施方案可组合以实现另一实施方案。

附图说明

[0018] 通过参考以下结合附图的示例性说明性实施方案的详细描述,可以更好和更完全地理解这些和其他特征和优点,其中:

[0019] 图1是根据某些示例性实施方案的示例性层堆叠的横剖视图,该示例性层堆叠具有三个包含Ag的层以及一个超材料包含层;

[0020] 图2a是绘制图1的示例性涂覆制品的透射率、膜侧反射率和玻璃侧反射率与波长的关系的曲线图;

[0021] 图2b是绘制图1的示例性涂覆制品的玻璃侧 a^* 值和 b^* 值与视角的关系的曲线图;

[0022] 图3a至图3c是示例性三层银低-E涂层的横剖视图,该三层银低-E涂层已被调整以提供改善的角度着色和高LSG;

[0023] 图4是绘制图1以及图3a至图3c中所示并结合这些图所述的示例性涂覆制品的C与LSG值的关系的曲线图;

[0024] 图5a是绘制在玻璃基板上包括单个超材料包含层的样品的透射率、膜侧反射率和玻璃侧反射率与波长的关系的曲线图,并且图5b绘制了该样品的玻璃侧 a^* 值和 b^* 值与角度的关系;

[0025] 图6a是绘制在玻璃基板上包括单个包含Ag的层(包含Ag或基本上由Ag组成的层)的样品的透射率、膜侧反射率和玻璃侧反射率与波长的关系的曲线图,并且图6b绘制了该样品的玻璃侧 a^* 值和 b^* 值与角度的关系;

[0026] 图7a是绘制在玻璃基板上包括由单个超材料的层支撑的单个包含Ag的层(包含Ag或基本上由Ag组成的层)的样品的透射率、膜侧反射率和玻璃侧反射率与波长的关系的曲线图,并且图7b绘制了该样品的玻璃侧 a^* 值和 b^* 值与角度的关系;

[0027] 图8a和图8b对应于图6a和图6b,不同的是提供了附加的介电层用于光学调谐;

[0028] 图9a和图9b对应于图7a和图7b,不同的是提供了附加的介电层用于光学调谐;

[0029] 图10a至图10b示出在氧化硅基质中的柱状Ag超材料形成物的不同半径、厚度和粒子间距离组合的共振强度和共振波长;

[0030] 图11示出在氧化铌基质中的柱状Ag超材料形成物的不同半径、厚度和粒子间距离组合的共振波长;

[0031] 图12a至图12b示出在氧化硅基质中的柱状Au超材料形成物的不同半径、厚度和粒

子间距离组合的共振强度和共振波长；

[0032] 图13a至图13b示出在氧化硅基质中的柱状Cu超材料形成物的不同半径、厚度和粒子间距离组合的共振强度和共振波长；

[0033] 图14a至图14b示出在氧化硅基质中的柱状TiN超材料形成物的不同半径、厚度和粒子间距离组合的共振强度和共振波长；

[0034] 图15示出在氧化硅基质中的椭圆形Ag超材料形成物的不同半径、厚度和粒子间距离组合的共振波长；

[0035] 图16是示出在根据第一层堆叠的不同热处理温度和时间的光学测量结果计算的吸收中观察到的等离子体共振的曲线图；

[0036] 图17a至图17c是示出当在650°C处热处理时第一层堆叠的超材料包含层的演变的TEM图像；

[0037] 图18是示出在根据第二层堆叠的不同热处理温度和时间的光学测量结果计算的吸收中观察到的等离子体共振的曲线图；并且

[0038] 图19a至图19c是示出当在650°C处热处理时第二层堆叠的超材料包含层的演变的TEM图像。

具体实施方式

[0039] 某些示例性实施方案涉及具有超材料包含层的涂覆制品、具有超材料包含层的涂层和/或其制造方法。包含超材料的涂层例如可用于低辐射应用中，从而提供更真实的显色、低角度颜色依赖性和/或高光-太阳能增益。如上所述，在许多情况下，期望具有真实的透射显色，诸如使得入射的外部光不会被感知为已经被窗的膜和/或基板改变。在某些示例性实施方案中，可以利用图1的涂覆制品获得这种性能。即，图1是根据某些示例性实施方案的示例性层堆叠102的横剖视图，该示例性层堆叠由玻璃基板100支撑并且具有三个包含Ag的层112a-112c以及一个超材料包含层106。如图1所示，超材料包含层106是三层银层堆叠中最低的含Ag层。即，超材料包含层106比包含Ag的层112a-112c中的每个层更靠近基板100。然而，在不同的示例性实施方案中，超材料包含层106可设置在其他地方。例如，其可设置在给定的含Ag子堆叠之间或上方。

[0040] 第一阻挡层104设置在玻璃基板100与超材料包含层106之间。在某些示例性实施方案中，该阻挡层104可包含氧化钛和/或锆。就减小钠从基板迁移到层堆叠102中的可能性而言，包括阻挡层104等可能是有利的（例如，在钠可能损害包括包含Ag的层112a-112c、超材料包含层106等在内的层的情况下），尤其是因为在形成超材料包含层106（例如，如下文更详细地阐述）、热处理（包括热强化和/或热回火）等中可能使用的高温可能促进这种钠迁移。

[0041] 一个或多个介电层（未示出）也可插置在基板100与超材料包含层106之间。这些介电层可以是任选地还可包含铝的包含硅的层（例如，包含氧化硅、氮化硅、氮氧化硅等的层）、包含氧化钛的层、包含氧化锡的层等。

[0042] 图1可被认为包括位于超材料包含层106上方的子层堆叠，其中单个子层堆叠重复整体堆叠102中的每个包含银的层一次。从图1可以理解，每个子层堆叠包括阻挡层、下部接触层、包含Ag的层和上部接触层。在图1的示例性实施方案中，阻挡层108a-108c包含钛和/

或锆,并且可被氧化。因此,如图1所示,阻挡层108a-108c各自包含TiZrO_x(但在不同的示例性实施方案中可使用TiO_x、ZrO_x等)。在图1的示例性实施方案中,下部接触层110a-110c包含氧化锌。在某些示例性实施方案中,下部接触层110a-110c还可包含锡和/或铝,并且它们可提供光滑层,相应的包含Ag的层112a-112c可在这些光滑层上直接生长。在图1的示例性实施方案中,上部接触层114a-114c与包含Ag的层112a-112c直接接触,并且可包含例如Ni、Cr、Ti和/或它们的氧化物。例如,如图1所示,上部接触层114a-114c各自包含NiTiNbO(但在不同的示例性实施方案中可使用NiCrO_x、NiTiO_x等)。可提供保护层116来帮助保护层堆叠。在某些示例性实施方案中,保护层116可包含锆。任选地,某些示例性实施方案可包括附加的保护层,包括例如包含硅(例如,氧化硅、氮化硅或氮氧化硅等)的层。在某些示例性实施方案中,阻挡层104和保护层116可由相同或不同的材料形成。

[0043] 在某些示例性实施方案中,接触层110a-110c中的一些或所有层的厚度可基本上相同(例如,彼此变化不超过15%,更优选地彼此变化不超过10%)。在某些示例性实施方案中,包含Ag的层112a-112c中的一些或所有层的厚度可基本上相同(例如,彼此变化不超过15%,更优选地彼此变化不超过10%)。在某些示例性实施方案中,最内层和最外层的厚度可基本上相同(例如,彼此变化不超过15%,更优选地彼此变化不超过10%)。

[0044] 下表提供了有关图1的示例性涂覆制品中各层的信息。

层	优选的厚度 (nm)	更优选的厚度 (nm)	示例性厚度 (nm)
玻璃(100)			
TiZrO _x (104)	20-100	30-50	39
超材料(106)	5-25	5-15	13
TiZrO _x (108a)	10-120	30-100	64
ZnO(110a)	1-20	3-15	4
Ag(112a)	5-50	10-25	15
NiTiNbO(114a)	1-20	1-10	3
TiZrO _x (108b)	10-120	30-100	60
ZnO(110b)	1-20	3-15	4
Ag(112b)	5-50	10-25	16
NiTiNbO(114b)	10-120	30-100	47
TiZrO _x (108c)	1-20	3-15	8
ZnO(110c)	1-20	3-15	4
Ag(112c)	5-50	10-25	17
NiTiNbO(114c)	1-20	1-10	3
TiZrO _x (116)	20-100	30-50	31

[0045]

[0046] 图1的示例性涂覆制品的光学性质在图2a中提供。即,图2a是绘制图1的示例性涂

覆制品的透射率、膜侧反射率和玻璃侧反射率与波长的关系的曲线图。下表汇总了这些光学性质和其他光学性质以及热性能。

单片光学器件 (III. 'C', 2度观测仪)	T	Y (%)	76.8
		a*	-5.00
		b*	-1.34
	Rg	Y (%)	2.7
		a*	-1.06
		b*	-0.58
	Rf	Y (%)	2.0
		a*	4.04
		b*	-0.55
	A[vis] (100-TT-Rf)		21.2
双层玻璃/IGU光学器件 (III. 'C', 2度观测仪)	T	Y (%)	69.5
		a*	-5.47
		b*	-1.17
	Rg	Y (%)	7.5
		a*	-3.45
		b*	-1.45
	Rf	Y (%)	9.8
		a*	0.77
		b*	-0.66
	法向发射率 (EN)		
双层玻璃/IGU NFRC-2001热性能	Tvis (%)		69.5
	Tsol (%)		25.4
	Rsol (%)		46.1
	Asol (%)		28.5
	Uval		0.253
	SHGC		27.5
	LSG(25)		2.53

[0047] 在这些样品中,IG单元包括两个3mm的基板,它们彼此间隔12mm。所有样品均位于透明玻璃上。

[0048] a*值和b*值小表示透射颜色极好,并且可以看出,LSG仍然很高。关于a*和b*,着色

通常是中性的,并且在任何情况下都不同于通常伴随阳光控制涂层的黄绿色移。因此,可以看出,某些示例性实施方案有利地提供了极好的中性透射颜色,其与具有三个包含Ag的层以及一个超材料层的层堆叠结合保持了高LSG。因此,透射的显色是真实的。在一些情况下,即使可能发生其他色移,也可以避免任何黄绿色移。

[0050] 同样如上所述,在许多情况下,期望降低角度着色与LSG之间的折衷的严重性或者甚至可能完全消除这种折衷。即,期望避免为了获得高LSG值而不得不牺牲角度着色。在某些示例性实施方案中,也可以利用图1的涂覆制品获得这种性能。

[0051] 图2b是绘制图1的示例性涂覆制品的玻璃侧 a^* 值和 b^* 值与视角的关系的曲线图。从图2b可以看出,玻璃侧 a^* 值和 b^* 值在0度至90度的整个范围内相当一致。优选地,玻璃侧 a^* 值和 b^* 值在该范围内变化不超过2,更优选地不超过1.75,还更优选地不超过1.5,并且有时不超过1.0。在某些示例性实施方案中,对于介于0度和90度之间的基本上所有角度,玻璃侧 a^* 值和 b^* 值介于0和-2之间。从图2b的曲线图还可以看出,玻璃侧 a^* 值和 b^* 值各自在30度至90度范围内以及在30度至60度和60度至90度范围内非常一致。

[0052] 已经相对于已被调整的其他更常规的三层银低-E涂层对图1的示例性涂覆制品的性能进行了测试。就这一点而言,图3a至图3c是示例性三层银低-E涂层的横剖视图,该三层银低-E涂层已被调整以提供改善的角度着色和高LSG。下表提供了关于图3a至图3c所示的示例性涂覆制品中各层的信息。

[0053] 图3a的层堆叠302a有点类似于图1的层堆叠102,包括整体堆叠102中的每个包含银的层的子层堆叠。从图1可以理解,每个子层堆叠包括阻挡层、下部接触层、包含Ag的层和上部接触层。此外,类似于图1的示例,下部接触层110a-110c各自可包含氧化锌,并且上部接触层114a-114c各自可包含例如Ni、Cr、Ti和/或它们的氧化物。例如,如图3a所示,上部接触层114a-114c各自包含NiTiNbO。下部接触层110a-110c和上部接触层114a-114c将包含银的层112a-112c夹置在中间。阻挡层在图1和图3a的示例之间有所不同。在图3a中,设置在下部接触层110a-110c下方的阻挡层308a-308c各自包含ZnSnO(但在某些示例性情况下可使用SnO)。图3a的示例还包括包含氧化锌的保护层316。

[0054] 下表提供了有关图3a的示例性涂覆制品中各层的信息。

[0055]

层	优选的厚度 (nm)	更优选的厚度 (nm)	示例性厚度 (nm)
玻璃 (100)			
ZnSnO (308a)	10-120	20-100	20
ZnO (110a)	1-20	3-15	4
Ag (112a)	5-50	10-25	11
NiTiNbO (114a)	1-20	1-10	3
ZnSnO (308b)	10-120	30-100	62
ZnO (110b)	1-20	3-15	4
Ag (112b)	5-50	10-25	14
NiTiNbO (114b)	1-20	1-10	3
ZnSnO (308c)	10-120	30-100	67
ZnO (110c)	1-20	3-15	4
Ag (112c)	5-50	10-25	17
NiTiNbO (114c)	1-20	1-10	3
ZnO (316)	20-100	30-50	38

[0056] 图3b所示的层堆叠302b类似于图3a所示的层堆叠302a。但是,将图3a中包含氧化锌的保护层316替换为双层保护层,该双层保护层包括包含ZnSnO的层318和包含硅的层320(其在图3b的示例中包含氧化硅,但是可替代地包含氮化硅或氮氧化硅)。

[0057] 下表提供了有关图3b的示例性涂覆制品中各层的信息。

[0058]

层	优选的厚度 (nm)	更优选的厚度 (nm)	示例性厚度 (nm)
玻璃 (100)			
ZnSnO (308a)	10-120	20-100	34
ZnO (110a)	1-20	3-15	4
Ag (112a)	5-50	10-25	11
NiTiNbO (114a)	1-20	1-10	3
ZnSnO (308b)	10-120	30-100	58
ZnO (110b)	1-20	3-15	4
Ag (112b)	5-50	10-25	13
NiTiNbO (114b)	1-20	1-10	3
ZnSnO (308c)	10-120	30-100	54
ZnO (110c)	1-20	3-15	4
Ag (112c)	5-50	10-25	12
NiTiNbO (114c)	1-20	1-10	3
ZnSnO (318)	1-20	3-15	5
SiO _x (320)	20-100	30-50	40

[0059] 图3c所示的层堆叠302c类似于图3b所示的层堆叠302b,并且可被认为最接近图1(至少当与图3a至图3b所示并结合这些图所述的其他示例相比时)。但是,与图3b相比,将包含ZnSnO的保护层318替换为包含钛和/或锆的层324。在图3c的示例中,该层324包含TiZrO_x。在图3c的示例中,将相同的材料用于阻挡层。即,并非如图3b那样具有包含ZnSnO等的阻挡层308a-308c,图3c示出包含TiZrO_x的阻挡层322a-322c。

[0060] 下表提供了有关图3c的示例性涂覆制品中各层的信息。

层	优选的厚度 (nm)	更优选的厚度 (nm)	示例性厚度 (nm)
玻璃 (100)			
TiZrOx (322a)	10-120	20-100	26
ZnO (110a)	1-20	3-15	4
Ag (112a)	5-50	10-25	12
NiTiNbO (114a)	1-20	1-10	3
TiZrOx (322b)	10-120	30-100	51
ZnO (110b)	1-20	3-15	4
Ag (112b)	5-50	10-25	12
NiTiNbO (114b)	1-20	1-10	3
TiZrOx (322c)	10-120	30-100	43
ZnO (110c)	1-20	3-15	4
Ag (112c)	5-50	10-25	12
NiTiNbO (114c)	1-20	1-10	3
TiZrOx (324)	1-20	3-15	4
SiOx (320)	20-100	30-50	36

[0061]

[0062] 图4是绘制图1以及图3a至图3c中所示并结合这些图所述的示例性涂覆制品的C与LSG值的关系的曲线图。此处,C为彩色并且 $C = \sqrt{(a'_1 - a'_2)^2 + (b'_1 - b'_2)^2}$ 。从图4可以看出,通过使用包含氧化硅和锡酸锌的层(对应于图3b),可以改善包括包含ZnSnOx的层(对应于图3a)的三层银低-E涂层的C和LSG性能,并且通过使用包含氧化硅和TiZrOx的层(对应于图3c),可以进一步改善该涂层。但是,这些经过调整的层都没有如具有超材料包含层的图1的示例性实施方案那样提供C和LSG性能的组合。换句话讲,具有一个超材料层的三层银堆叠可以在不损害角度色移的情况下获得出色的LSG。因此可以看出,某些示例性实施方案在不牺牲角度着色的情况下有利地另外提供了出色的LSG。

[0063] 从一个可能更基本的角度来看,创建并测试了五个样品,以比较和对比超材料包含层堆叠和更常规的包含Ag的低-E层堆叠的光学性能。样品如下:

[0064] • 样品1:一个13nm厚的超材料层位于3mm厚的透明浮法玻璃上

[0065] • 样品2:一个10.6nm厚的包含Ag的层位于3mm厚的透明浮法玻璃上

[0066] • 样品3:3mm厚的透明浮法玻璃/13nm厚层的超材料层/10.6nm厚的包含Ag的层

[0067] • 样品4:3mm厚的透明浮法玻璃/35nm厚的包含氮化硅(例如, Si_3N_4)的第一层/75.1nm厚的包含氮化硅(例如, Si_3N_4)的第二层/10.6nm厚的包含Ag的层/15.8nm厚的包含氮化硅(例如, Si_3N_4)的第三层/51.4nm厚的包含氧化硅(例如, SiO_2)的层

[0068] • 样品5:3mm厚的透明浮法玻璃/35nm厚的包含氮化硅(例如, Si_3N_4)的第一层/13nm厚层的超材料层/75.1nm厚的包含氮化硅(例如, Si_3N_4)的第二层/10.6nm厚的包含Ag的

层/15.8nm厚的包含氮化硅(例如, Si_3N_4)的第三层/51.4nm厚的包含氧化硅(例如, SiO_2)的层

[0069] 图5a绘制了样品1的透射率、膜侧反射率和玻璃侧反射率与波长的关系,并且图5b绘制了样品1的玻璃侧 a^* 值和 b^* 值与角度的关系。从图5a可以看出,超材料单层示例在800nm至900nm光谱中显示出透射率、膜侧反射率和玻璃侧反射率的显著变化。但是,从图5b可以看出,角度着色很好,但是可以改善。即,玻璃侧 a^* 值和 b^* 值相当高,并且随视角而变化。

[0070] 图6a绘制了样品2的透射率、膜侧反射率和玻璃侧反射率与波长的关系,并且图6b绘制了样品2的玻璃侧 a^* 值和 b^* 值与角度的关系。从图6a可以看出,在整个可见光谱和NIR区域中都存在连续变化。但是,从图6b可以看出,角度着色很差,特别是对于玻璃侧 a^* 值非常高并且从约45度至90度具有显著变化的情况。

[0071] 图7a绘制了样品3的透射率、膜侧反射率和玻璃侧反射率与波长的关系,并且图7b绘制了样品3的玻璃侧 a^* 值和 b^* 值与角度的关系。从图7a可以看出,超材料和Ag薄膜的贡献被组合,例如大致如图5a和5b的图被组合那样。但是,从图7b可以看出,角度颜色仍然不好。

[0072] 从上面对样品的描述可以理解,通过添加介电层用于光学调谐目的来改善样品2-3。就这一点而言,图8a至图8b对应于图6a至图6b,不同的是结合样品4提供了附加的介电层用于光学调谐。从图8a至图8b可以理解,通过包括介电层可以进一步调谐。即,在更宽的可见波长范围内透射率更高,并且如图8b所示,明显改善了着色。

[0073] 图9a至图9b对应于图7a至图7b,不同的是结合样品5提供了附加的介电层用于光学调谐。添加介电层有助于进一步调整响应,从而在可见光波长范围内保持良好的透射率,并且与图8a等相比,还使得更早开始的红外光谱中的膜侧反射率大大改善。此外,如从图9b可以看出,一旦提供介电间隔物,角度着色是极好的。玻璃侧 a^* 值和 b^* 值彼此接近,并且在整个0度至90度的视角中都非常接近于0。

[0074] 下表提供了样品1-5的光学性能。

[0075]

			样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
单片光学器件	T	Y (%)	67.2	61.27	37.57	77.77	76.36
		a*	-3.17	-3.06	-3.53	-2.9	-3.03
(III. 'C', 2度观测仪)	Rg	b*	-5.25	-6.67	-13.84	-1.05	-2.47
		Y (%)	12.2	27	39.5	14.5	4.7
		a*	3.57	1.16	0.59	3.59	-0.06
	Rf	b*	9.29	21.28	21.08	4.75	-1.39
		Y (%)	17.7	30.6	48.9	12.9	3
		a*	4.1	2.46	1.63	5.84	3.45
		b*	9.77	18	19.31	14.39	-0.93
		Tvis (%)	67.2	61.3	37.6	77.8	76.4
		Tsol (%)	46.4	41.4	24.2	57.3	42.1
		Rsol (%)	20.4	40.2	39.7	26.1	16
		Asol	33.1	18.4	36.1	16.6	41.9
		Uval	0.596	0.596	0.596	0.596	0.596
		SHGC	51.23	43.93	29.45	59.59	48.35
		LSG(25)	1.312	1.395	1.276	1.305	1.579

[0076] 从该表和以上提供的描述可以看出,直到提供介电层,光学颜色和透射率才变好。然后,可以获得极好的着色和LSG值,特别是在提供了包含Ag的层和超材料层的情况下(即,样品5)。应当理解,可使用一个或多个介电层进行进一步调谐,以实现这些和/或其他方面的进一步改善。

[0077] 超材料包含层可包括以材料的不连续、中断层或集合位于基板上的多个岛状物或其他生长物。所述生长物可具有不同的形状和大小,并且所述生长物的构型在调节振荡电子云并因此控制共振频率中起作用。可优化的几何参数包括直径或主距离(d);厚度(t);以及粒子间距离(e),其代表两个相邻粒子之间的最小距离。共振波长(以nm为单位)是透射率最小的波长,并且共振强度是共振波长处的透射率。

[0078] 在相关方面,不同的材料可具有不同的电子密度,因此引起共振在不同的波长处发生。例如,已知Ag、Cu、Al、AZO、Au、RuO₂、ITO、Cr、Ti和其他材料具有不同的延伸系数和太阳光谱辐照度。因此,期望选择在低-E性能和可见光透射方面将有利的生长物构型。在某些示例性实施方案中,可结合Ag或取代Ag使用这些材料。

[0079] 进行了时域有限差分(FDTD)映射,以研究不同超材料几何形状和材料的影响。众所周知,FDTD是一种用于对计算电动力学建模的数值分析技术。图10a至图15b是绘制不同超材料和构型的FDTD映射响应的图。更具体地,图10a至图10b示出在氧化硅基质中的柱状Ag超材料形成物的不同半径、厚度和粒子间距离组合的共振强度和共振波长。此处期望的波长范围是960.0nm至1033.3nm波长。

[0080] 图11示出在氧化铌基质中的柱状Ag超材料形成物、在氧化硅基质中的柱状Ag超材料形成物的不同半径、厚度和粒子间距离组合的共振波长。基质折射率对共振波长有影响。在这种情况下,当使用较高折射率的NbO_x基质材料时,存在明显的共振红移,例如如图11中的大括号所示。简而言之,已经发现较高折射率的基质材料会使共振向较高波长偏移。

[0081] 图12a至图12b示出在氧化硅基质中的柱状Au超材料形成物的不同半径、厚度和粒子间距离组合的共振强度和共振波长。从图10a至图10b与图12a至图12b之间的比较可以理解,Au与Ag之间在共振波长和强度方面的FDTD结果几乎相同。

[0082] 图13a至图13b示出在氧化硅基质中的柱状Cu超材料形成物的不同半径、厚度和粒子间距离组合的共振强度和共振波长。应当理解,Cu在可见光谱中具有较高的光吸收,但是具有极好的电子密度和导电性。因此,例如,鉴于Cu的导电性质更好,有时可能期望使用Cu代替Au和/或Ag。

[0083] 图14a至图14b示出在氧化硅基质中的柱状TiN超材料形成物的不同半径、厚度和粒子间距离组合的共振强度和共振波长。此处,共振的位置类似于Ag和Au的位置。但是,共振的强度相当低。共振也更宽。这表明TiN可能不如上述材料适用于需要高可见光透射率、角度颜色依赖性和高LSG的低-E应用,例如除非对层堆叠进行其他修改。

[0084] 图15示出在氧化硅基质中的椭圆形Ag超材料形成物的不同半径、厚度和粒子间距离组合的共振波长。在图15的示例中,半径对应于沿大直径的半径,并且厚度对应于整个小直径。从图15可以理解,与使用圆柱体相比,当使用椭圆体时,响应更加渐进。这在某些示例性实施方案中可能是有利的,因为存在共振的加宽,例如而不是像圆柱体那样急剧变化。这继而可以打开更宽的处理窗口,允许半径、厚度和/或粒子间距离参数(在一些情况下可能难以精确控制)等变化更多。

[0085] 应当理解,在某些示例性实施方案中,包含氧化硅的基质可包含SiO₂或基本上由SiO₂组成。在某些示例性实施方案中,可使用任何包含硅或铌的基质,并且在下面提供这方面的进一步细节。如上所述,应当理解,在某些示例性实施方案中,可使用Ag、Cu、Al、AZO、Au、RuO₂、ITO和/或其他超材料。半导体、透明导电氧化物(TCO)和其他材料可用于不同的示例性实施方案中。因此,尽管已经结合包含Ag的超材料层描述了某些示例性实施方案,但是应当理解,可取代基于Ag的金属岛层或与基于Ag的金属岛层一起使用其他材料。可取代Ag或与Ag一起使用的其他候选材料包括所谓的贵金属。另外,在某些示例性实施方案中,可使用诸如Al、Au、AZO、Be、C、Cr、Cu、ITO、Ni、Pd、Pt、RuO₂、Ti和/或W的材料。

[0086] 进行了测试,以确定超材料包含层如何进行自组装。就这一点而言,将基质材料溅射沉积在金属的溅射沉积层上方和下方的玻璃基板上,并对中间制品进行热处理。在第一组实验中,通过在包含以金属状态沉积的NbO_x的两层之间沉积包含Ag的层来形成自组装的超材料。以低线速度和高功率即以8m/min的线速度和12kW的功率沉积包含Ag的层。以1.2m/min溅射沉积包含NbO_x的层。涂层被设计成对于包含NbO_x的两层具有相同的沉积时厚度,即30nm的厚度,而对于包括Ag的层具有8nm的厚度。但是,如图17a的TEM图像所示,沉积时包含NbO_x的下层为约50nm厚,而沉积时包含NbO_x的上层为约60nm厚。

[0087] 图16是示出根据第一组实验的不同热处理时间和温度的光学测量结果计算的吸收中观察到的等离子体共振的曲线图。从图16可以看出,在较高温度(650°C)处热处理的样品比在较低温度(350°C)处热处理的样品显示出更好的性能,而经过较长时间热处理的样

品比经过较短时间热处理的那些样品显示出更好的性能。对于经650℃热处理的样品,经过8分钟热处理的样品在NIR波长范围内显示出共振的开始,而在可见光波长范围内的吸收保持较低;经过10分钟热处理的样品显示出共振的加宽;经过16分钟热处理的样品产生更明确的共振,而经过20分钟热处理的样品显示出共振的进一步增强。

[0088] 图17a是示出沉积时层堆叠的TEM图像,图17b是示出在650℃处热处理8分钟后层堆叠的演变的TEM图像,并且图17c是示出在650℃处热处理20分钟后层堆叠的进一步演变的TEM图像。从图17c可以看出,在这种热处理方案之后,并且在具有这种层堆叠的情况下,Ag聚结并形成球状粒子,这些粒子在该堆叠的中心层中自组装。也可看到一些较小的随机形状的粒子。据信,自组装是由于在包含Ag的层的主表面、包含NbO_x的下层的上表面和包含NbO_x的上层的下表面之间的表面能的失配而促进的。

[0089] 在第二组实验中,通过在包含以金属状态沉积的NbO_x的两层之间沉积包含Ag的层来形成自组装的超材料,但是改变了沉积速度和功率。即,以高线速度和较低功率即以10m/min的线速度沉积包含Ag的层。再次以1.2m/min溅射沉积包含NbO_x的层。

[0090] 图18类似于图16,因为图18是示出根据第二组实验的不同热处理温度和时间的光学测量结果计算的吸收中观察到的等离子体共振的曲线图。如上所述,将这组中的样品在低温和高温(分别为350℃和650℃)以及不同的时间长度(即,8、10、16和20分钟)内进行热处理。但是,从图18可以理解,没有在任何样品中观察到真正的表观共振。

[0091] 没有表观共振可能是因为这组样品的粒径太小。图19a至图19c中的TEM图像似乎证实了这一观点。即,图19a是示出沉积时层堆叠的TEM图像,图19b是示出在650℃处热处理8分钟后层堆叠的演变的TEM图像,并且图19c是示出在650℃处热处理20分钟后层堆叠的进一步演变的TEM图像。从图19a至图19c可以看出,在这种热处理方案之后,并且在具有这种层堆叠的情况下,样品呈现出较小的随机分布的粒子。第一组示例显示出良好的致密性,这可能是由低线速度/高功率沉积技术实现的,而第二组样品中的不均匀性产生了“蓬松的”沉积时层,并且导致小粒子分布在整个大的厚层中。在后一种情况下,这阻碍了最终超材料包含层的形成。一般来讲,当为此进行银沉积时,结合某些示例性实施方案可使用10kW至100kW范围内、更优选地10kW至75kW范围内并且还更优选地10kW至50kW范围内的功率水平。当为此进行银沉积时,线速度小于20m/min是优选的,优选速度小于15m/min,并且更优选速度为5m/min至15m/min。

[0092] 这些结果是令人感兴趣的,因为预期将存在更多的吸附原子生长并且这将是主要的生长方案。但是,令人惊讶且出乎意料地,表面张力似乎对球形附聚具有显著影响。因此,在某些示例性实施方案中,可仔细地选择材料,以使其表面张力与在超材料产生中使用的银或材料很好地配合。已经发现Nb和/或Si的氧化物在这方面是有利的。已经发现,优选的是通过以下过程来形成保持材料的基质:形成第一量的基质材料、施加在超材料产生中使用的银或材料并且施加第二量的基质材料,然后使该层堆叠经受热处理以触发超材料包含层的自组装。优选地,在施加在超材料产生中使用的银或材料上方和下方的基质材料的沉积时厚度各自为10nm至300nm,并且更优选地为10nm至100nm,还更优选地为30nm至70nm,其中示例性厚度为30nm、50nm和60nm。优选地,在施加在超材料产生中使用的银或材料之前和之后的基质材料的沉积时厚度基本上相等。即,在施加在超材料产生中使用的银或材料之前和之后的基质材料的沉积时厚度优选地彼此相差不超过20%,更优选地不超过15%,并

且有时不超过5%至10%。在超材料产生中使用的银或材料的厚度可为1nm至20nm,更优选地为1nm至15nm,并且还更优选地为5nm至10nm,例如示例为8nm。应当理解,此类厚度中的后者可结合粒子间间距和直径或主距离来确定,例如如上文结合图10a至图15的讨论所告知的。一般来讲,在不同的示例性实施方案中,可使用5nm至75nm的粒子间距离、20nm至140nm的直径或主距离以及5nm至50nm或10nm至50nm的厚度。

[0093] 自组装中涉及的加热可在580°C至700°C、更优选地600°C至675°C并且还更优选地625°C至650°C的温度处进行。加热可进行1分钟至60分钟,更优选地10分钟至30分钟,并且还更优选地15分钟至30分钟或15分钟至25分钟,示例性时间为至少20分钟。

[0094] 应当理解,本文讨论的层可以任何合适的方式形成。例如,在某些示例性实施方案中,物理气相沉积(PVD)技术诸如溅射等可用于形成层以及可自组装成超材料包含层的金属或其他岛。超材料也可经由纳米压印、辊对辊转印、微米级蒸发等形成。

[0095] 某些示例性实施方案可具有可用于本文讨论的超材料包含层中的金属岛层或形成物,其可根据美国申请序列号15/051,900和/或美国申请序列号15/051,927(每一项申请提交于2016年2月24日,每一项申请的全部内容以引用方式据此并入)的技术形成。

[0096] 此外,尽管已经将某些示例性实施方案描述为提供超材料包含层和/或层堆叠,这些层和/或层堆叠作为角度的函数提供基本恒定的颜色,但是应当理解,可代替基本恒定的颜色与角度的关系或者与这种关系一起提供其他光学和/或其他行为。例如,取决于所选择的材料的类型、所形成的岛的大小等,有可能经由以下项实现所需的色移(例如,在视角内基本恒定):大 a^* 和/或 b^* 变化;高导电性或高电阻率;高反射率(例如,对于镜子或类似镜子的应用);产生着色透射以模拟有色基板(例如,在宽视角范围内恒定);产生颜色或视敏度增强效果诸如可能与其中特定可见范围的波长被选择性地吸收的太阳镜一起使用;等。

[0097] 如本文所用,术语“热处理”意指将制品加热至足以实现包含玻璃的制品的热回火和/或热强化的温度。该定义包括,例如在烘箱或炉中在至少约550°C、更优选地至少约580°C、更优选地至少约600°C、更优选地至少约620°C、并且最优选地至少约650°C的温度处加热涂覆制品足够的时间段以允许回火和/或热强化。在某些示例性实施方案中,这可持续至少约两分钟、或至多约10分钟。这些过程可被适配为涉及不同的时间和/或温度,例如以与本文所述的超材料包含层形成的自组装方法配合。

[0098] 如本文所用,除非明确说明,否则术语“在……上”、“由……支撑”等不应解释为意指两个元件彼此直接邻近。换言之,即使在它们之间存在一个或多个层,也可以说第一层“在第二层上”或“由第二层支撑”。

[0099] 在某些示例性实施方案中,提供了一种涂覆制品。基板支撑多层低辐射(低-E)涂层。所述多层低-E涂层包括:多个子堆叠,其中每个所述子堆叠按照远离所述基板的顺序包括阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层的上部接触层;以及超材料包含层,所述超材料包含层包含嵌入材料基质中的Ag,其中所述超材料包含层比每个所述子堆叠更靠近所述基板,并且所述超材料包含层中的Ag是不连续的。

[0100] 除了前述段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述多层低-E涂层可包括三个子堆叠。

[0101] 除了前两个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,每个所述子堆叠中的每个阻挡层可包含钛、锆和氧。

[0102] 除了前三个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,每个所述子堆叠中的每个上部接触层可包含Ni、Cr和/或Ti,或者它们的氧化物。

[0103] 除了前四个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,每个所述子堆叠中的每个上部接触层可包含NiTiNbO。

[0104] 除了前五个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述超材料包含层可夹置在包含TiZrO_x的层之间并被包含TiZrO_x的层直接接触。

[0105] 除了前六个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述多层低-E涂层的最上层可包含TiZrO_x。

[0106] 除了前七个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述材料基质可包含Nb和/或Si。

[0107] 除了前八个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,对于与法线成0度至90度范围内的角度,所述涂覆制品的玻璃侧a*值和b*值各自可变化不超过1.5。

[0108] 除了前九个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,对于与法线成0度至90度范围内的基本上所有角度,所述涂覆制品的玻璃侧a*值和b*值可介于0和-1之间。

[0109] 除了前10个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,光-太阳能增益(LSG)值可为2至3,并且C值可小于2。

[0110] 除了前11个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述超材料包含层中的所述Ag可以是基本上球形的和/或基本上椭圆形的,并且分布在整个所述基质材料中。

[0111] 在某些示例性实施方案中,提供了一种涂覆制品。基板支撑多层低辐射(低-E)涂层。所述多层低-E涂层包括:多个子堆叠,其中每个所述子堆叠按照远离所述基板的顺序包括包含TiZrO_x的阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层的上部接触层;以及超材料包含层,所述超材料包含层包含嵌入材料基质中的Ag。所述超材料包含层中的所述Ag是基本上球形的或基本上椭圆形的,并且分布在整个所述基质材料中。

[0112] 除了前述段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,每个所述子堆叠中的每个上部接触层可包含Ni、Cr和/或Ti,或者它们的氧化物。

[0113] 除了前两个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述超材料包含层可夹置在包含TiZrO_x的层之间并被包含TiZrO_x的层直接接触。

[0114] 除了前三个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述多层低-E涂层的最上层可包含TiZrO_x。

[0115] 除了前四个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,与所述基板直接相邻的层可包含TiZrO_x。

[0116] 除了前五个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述超

材料包含层中的所述Ag可表现出表面等离子体效应,并且所述包含Ag的连续且不间断的层中的所述Ag可不表现出表面等离子体效应。

[0117] 在某些示例性实施方案中,提供了一种涂覆制品。基板支撑多层低辐射(低-E)涂层。所述多层低-E涂层包括:至少一个子堆叠,所述至少一个子堆叠按照远离所述基板的顺序包括阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层的上部接触层;以及通过热处理而自组装的合成层,其中所述合成层包括嵌入基质中的材料的不连续岛状形成物,其中所述合成层比所述至少一个子堆叠更靠近所述基板,并且每个所述岛状形成物的主距离为10nm至300nm。

[0118] 除了前述段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述至少一个子堆叠中的所述阻挡层可包含Ti、Zr和/或它们的氧化物。

[0119] 除了前两个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,最上层可包含Ti、Zr和/或它们的氧化物。

[0120] 除了前三个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述合成层可夹置在包含TiZrO_x的层之间并被包含TiZrO_x的层直接接触。

[0121] 除了前述段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,位于所述合成层上方的所述包含TiZrO_x的层可以是所述至少一个子堆叠中的所述阻挡层。

[0122] 除了前两个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,位于所述超材料包含层下方的所述包含TiZrO_x的层可直接位于所述基板上并与所述基板接触。

[0123] 除了前六个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述至少一个子堆叠中的所述上部接触层可包含Ni和Ti。

[0124] 在某些示例性实施方案中,提供了一种制造包括由玻璃基板支撑的多层低-E涂层的涂覆制品的方法。所述方法包括:在所述基板上形成多个子堆叠,其中每个所述子堆叠按照远离所述基板的顺序包括阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层的上部接触层;以及形成超材料包含层,所述超材料包含层包含嵌入材料基质中的Ag,其中所述超材料包含层比每个所述子堆叠更靠近所述基板,并且所述超材料包含层中的Ag是不连续的。

[0125] 除了前述段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,每个所述子堆叠中的每个阻挡层可包含钛、锆和氧。

[0126] 除了前两个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,每个所述子堆叠中的每个上部接触层可包含Ni、Cr和/或Ti,或者它们的氧化物。

[0127] 除了前三个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,每个所述子堆叠中的每个上部接触层可包含NiTiNbO。

[0128] 除了前四个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,对于与法线成0度至90度范围内的角度,所述涂覆制品的玻璃侧a*值和b*值各自可变化不超过1.5。

[0129] 除了前五个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,对于与法线成0度至90度范围内的基本上所有角度,所述涂覆制品的玻璃侧a*值和b*值可介于0

和-1之间。

[0130] 除了前六个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,光-太阳能增益 (LSG) 值可为2至3,并且C值可小于2。

[0131] 在某些示例性实施方案中,提供了一种制造包括由玻璃基板支撑的多层低-E涂层的涂覆制品的方法。所述方法包括:在所述基板上形成多个子堆叠,其中每个所述子堆叠按照远离所述基板的顺序包括包含Ti和/或Zr的氧化物的阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触所述包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层的上部接触层;以及经由热处理使合成层自组装,其中一旦自组装,所述合成层便包括嵌入基质中的包括Ag的材料的不连续岛状形成物。所述合成层中的所述Ag是基本上球形的或基本上椭圆形的,并且分布在整个所述基质中。

[0132] 除了前述段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述合成层可夹置在包含Ti和/或Zr的氧化物的层之间并被包含Ti和/或Zr的氧化物的层直接接触。

[0133] 除了前两个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述多层低-E涂层的最上层可包含Ti和/或Zr的氧化物。

[0134] 除了前三个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述合成层中的所述Ag可表现出表面等离子体效应,并且所述包含Ag的连续且不间断的层中的所述Ag可不表现出表面等离子体效应。

[0135] 在某些示例性实施方案中,提供了一种制造包括由玻璃基板支撑的多层低-E涂层的涂覆制品的方法。所述方法包括:形成至少一个子堆叠,所述至少一个子堆叠按照远离所述基板的顺序包括阻挡层、包含氧化锌的下部接触层、位于所述包含氧化锌的层上方并直接接触包含氧化锌的层的包含Ag的连续且不间断的层,以及位于所述包含Ag的层上方并直接接触所述包含Ag的层的上部接触层;以及形成超材料包含层,所述超材料包含层包含嵌入材料基质中的Ag,其中所述超材料包含层比所述至少一个子堆叠更靠近所述基板,并且其中所述超材料包含层中的Ag是不连续的。

[0136] 除了前述段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述至少一个子堆叠中的所述阻挡层可包含TiZrO_x。

[0137] 除了前两个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,最上层可包含TiZrO_x。

[0138] 除了前三个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述超材料包含层可夹置在包含TiZrO_x的层之间并被包含TiZrO_x的层直接接触。

[0139] 除了前述段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,位于所述超材料包含层上方的所述包含TiZrO_x的层可以是所述至少一个子堆叠中的所述阻挡层。

[0140] 除了前两个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,位于所述超材料包含层下方的所述包含TiZrO_x的层可直接位于所述基板上并与所述基板接触。

[0141] 除了前六个段落中任一段落所述的特征之外,在某些示例性实施方案中,所述至少一个子堆叠中的所述上部接触层可包含Ni和Ti。

[0142] 虽然已经结合目前被认为是最实用和优选的实施方案描述了本发明,但应当理解,本发明不限于所公开的实施方案,而是相反,旨在涵盖包括在所附权利要求的实质和范

围内的各种修改和等同布置。

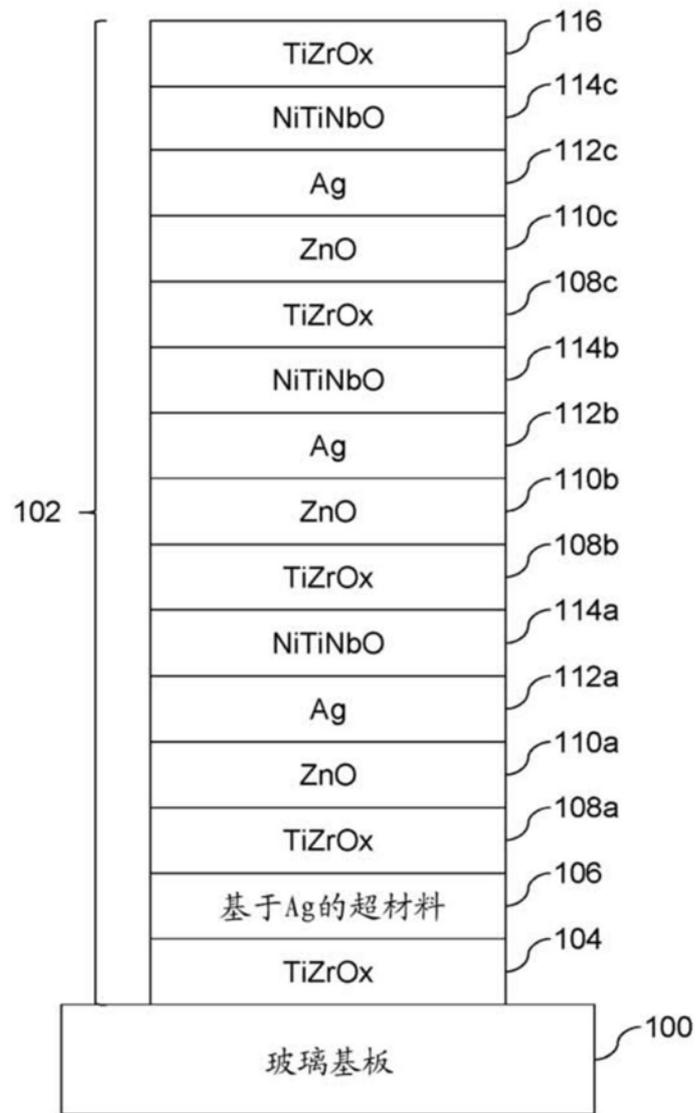


图1

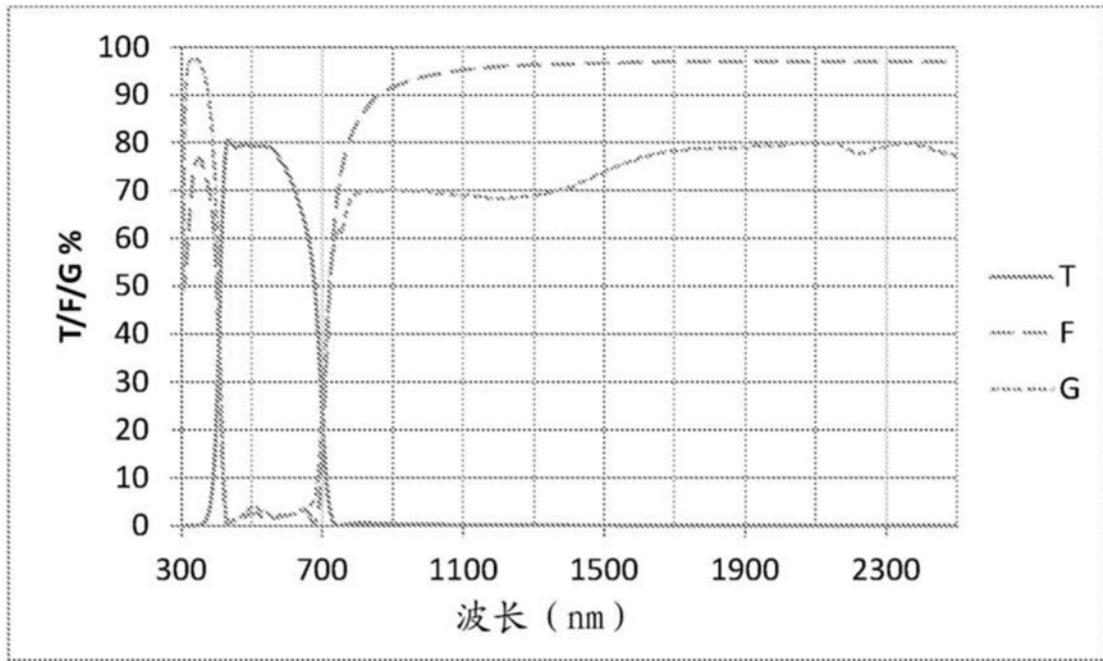


图2a

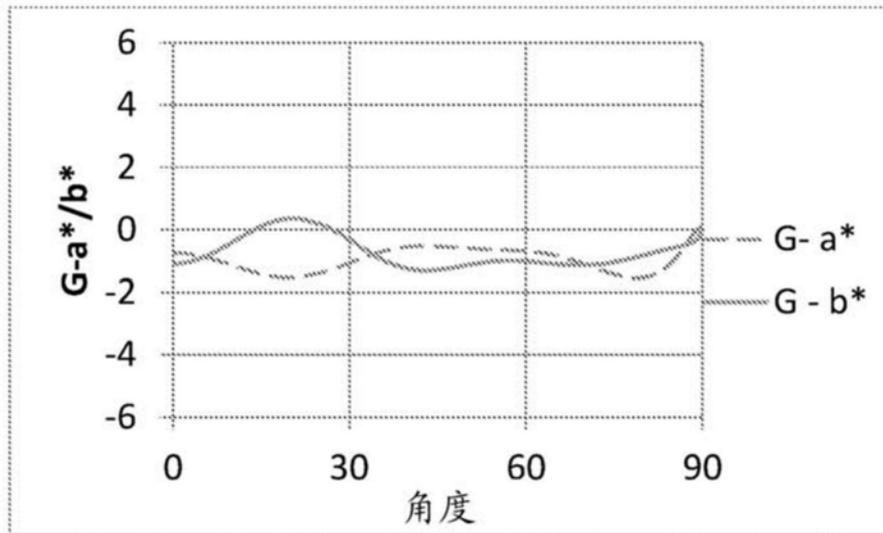


图2b

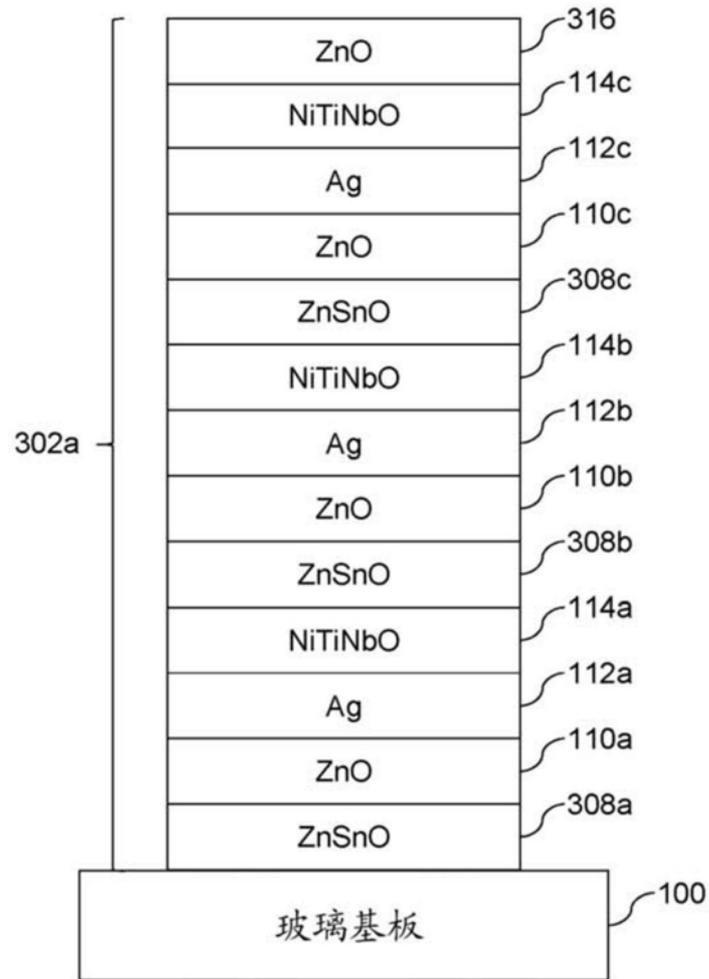


图3a

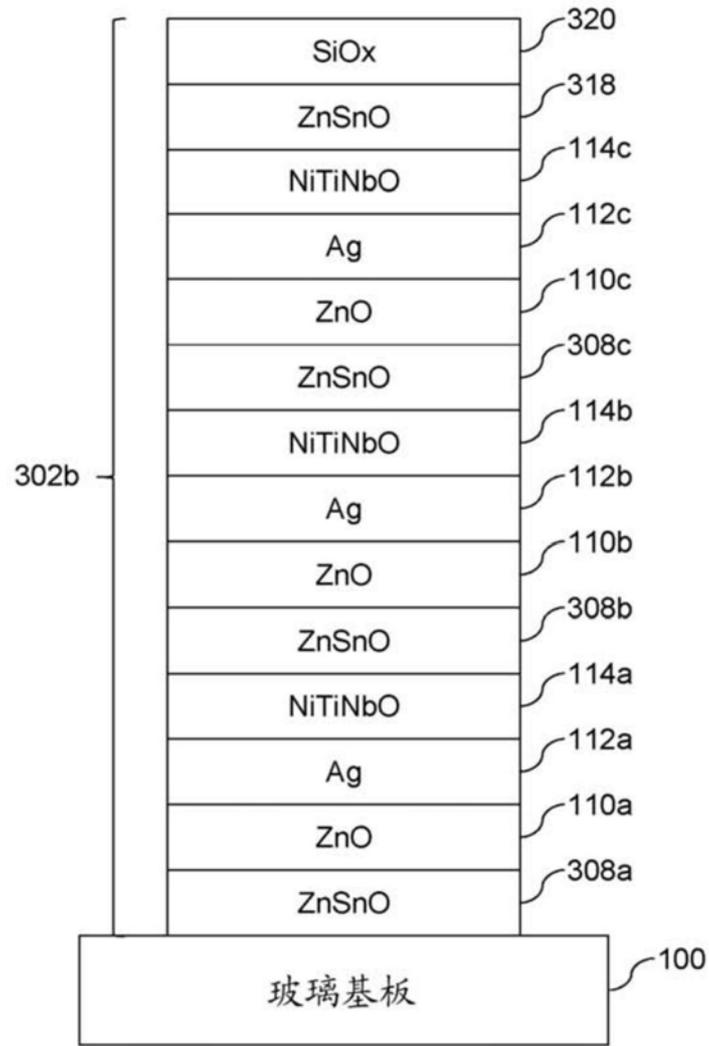


图3b

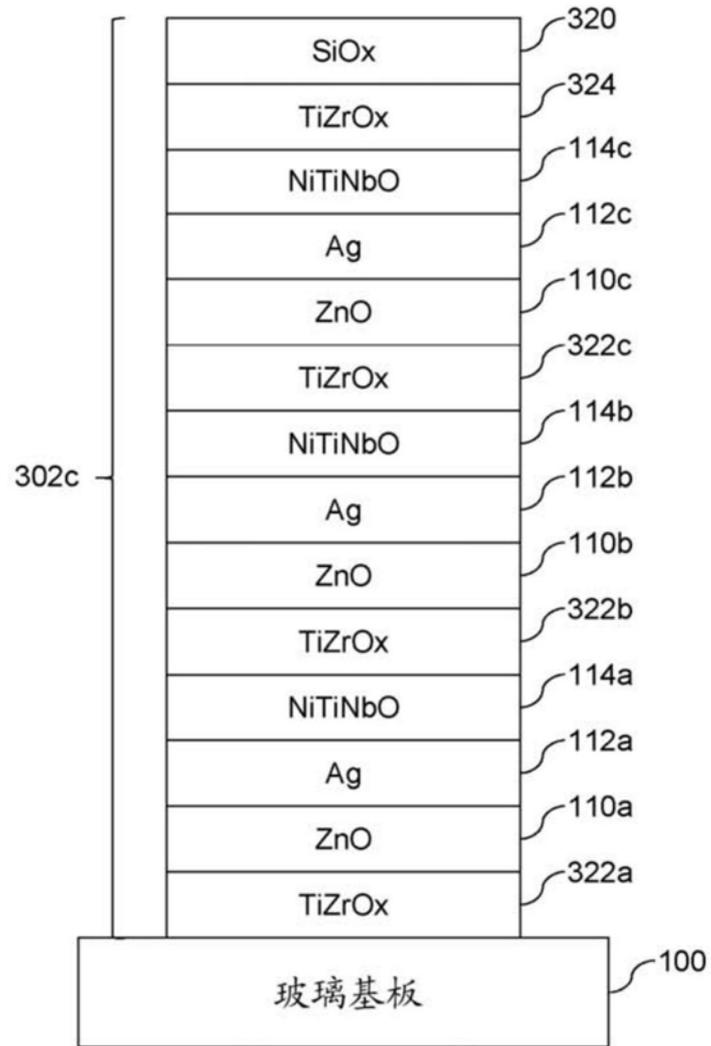


图3c

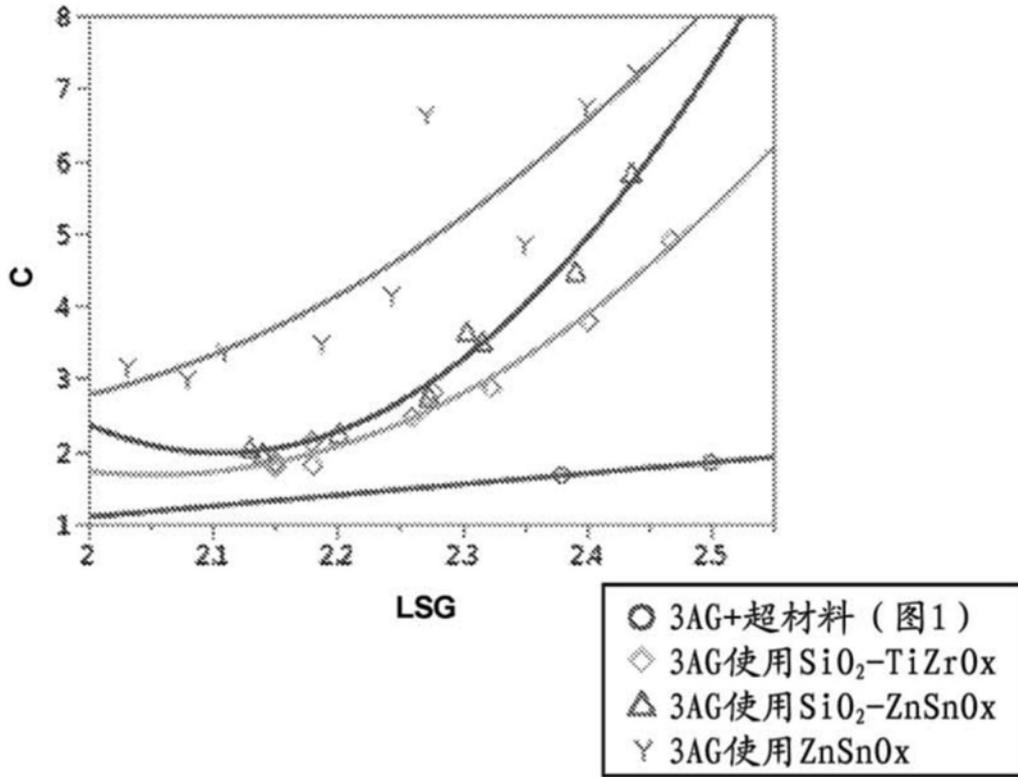


图4

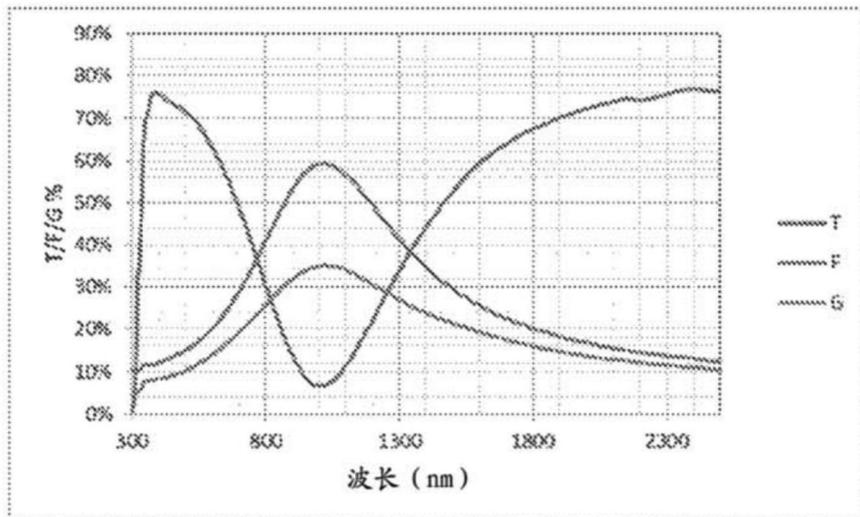


图5a

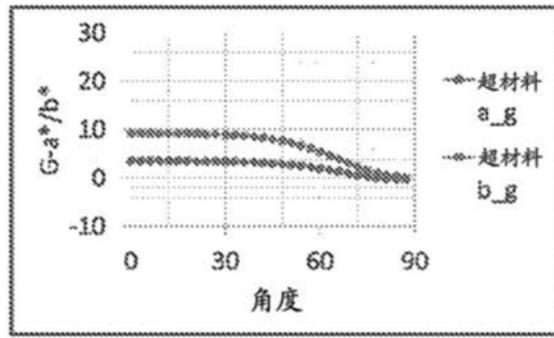


图5b

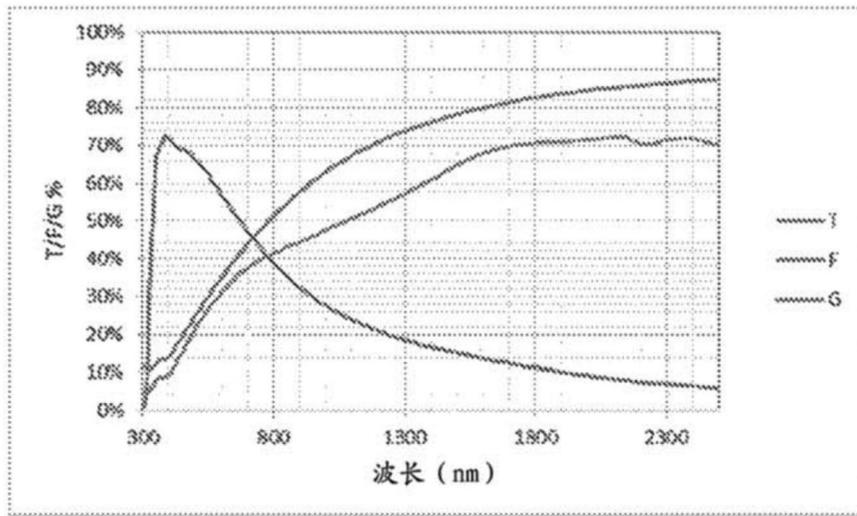


图6a

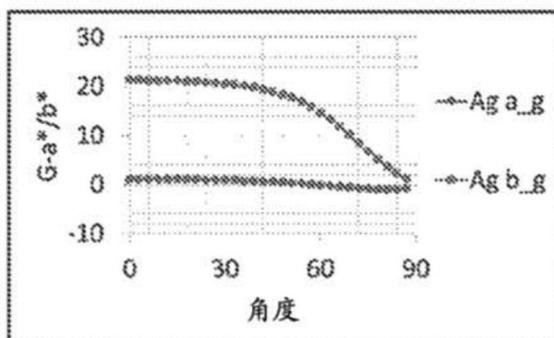


图6b

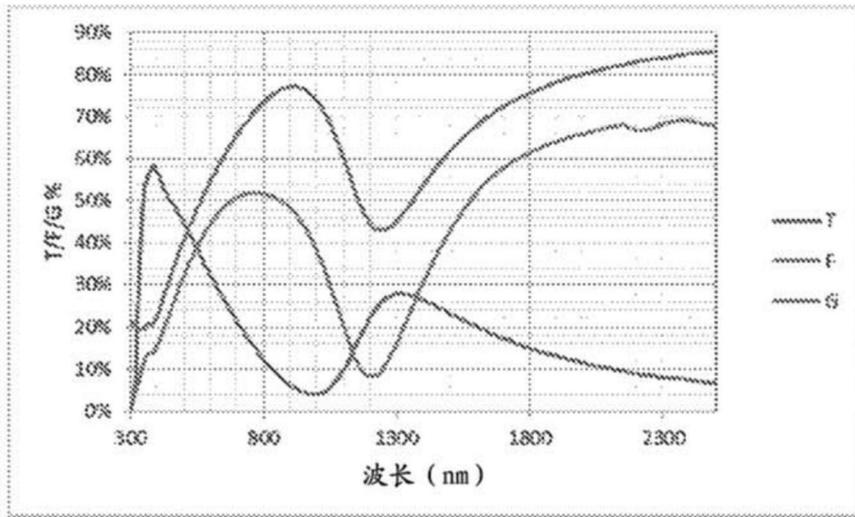


图7a

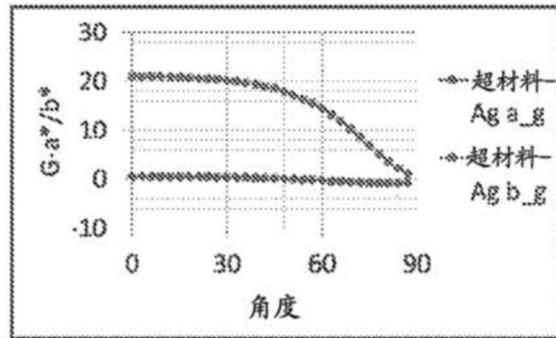


图7b

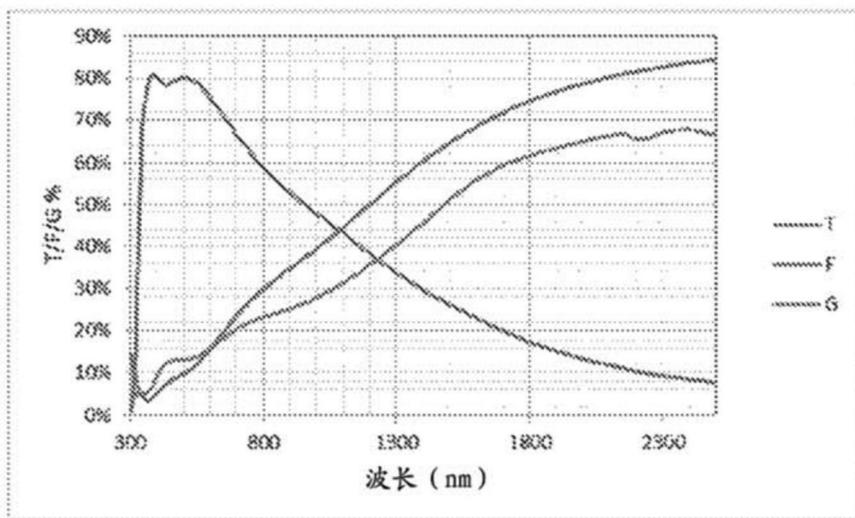


图8a

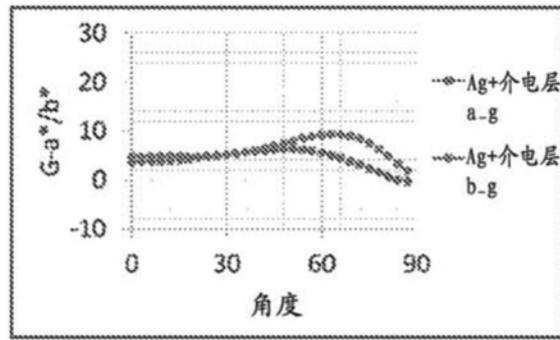


图8b

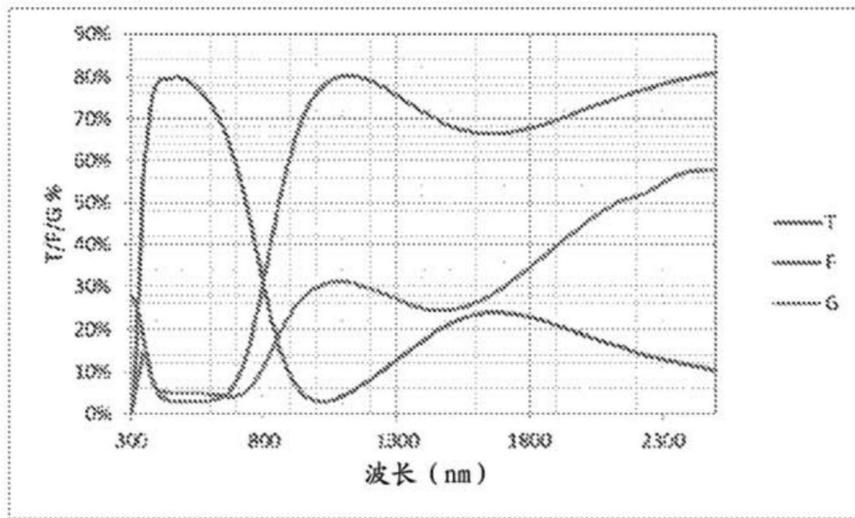


图9a

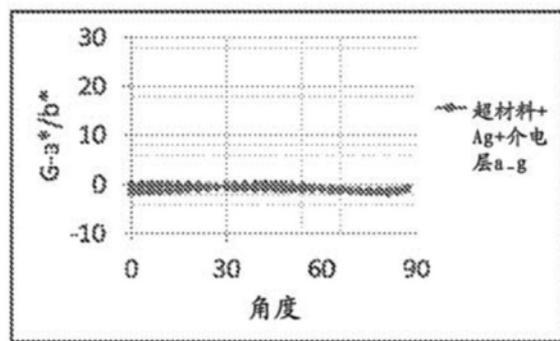


图9b

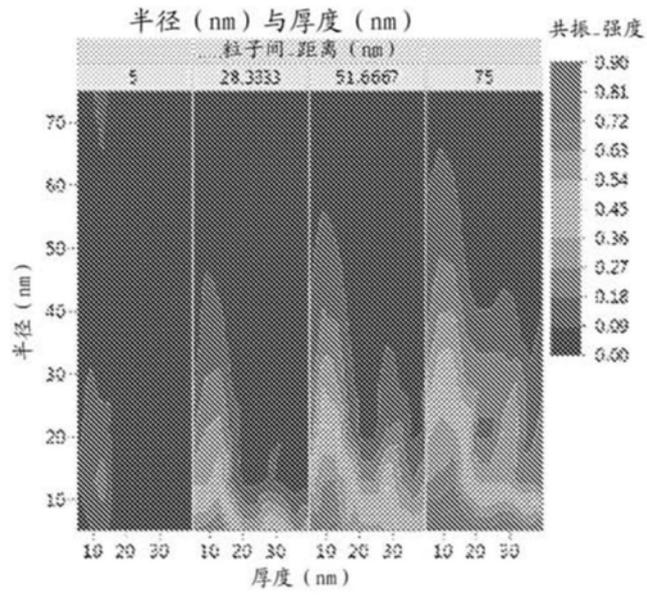


图10a

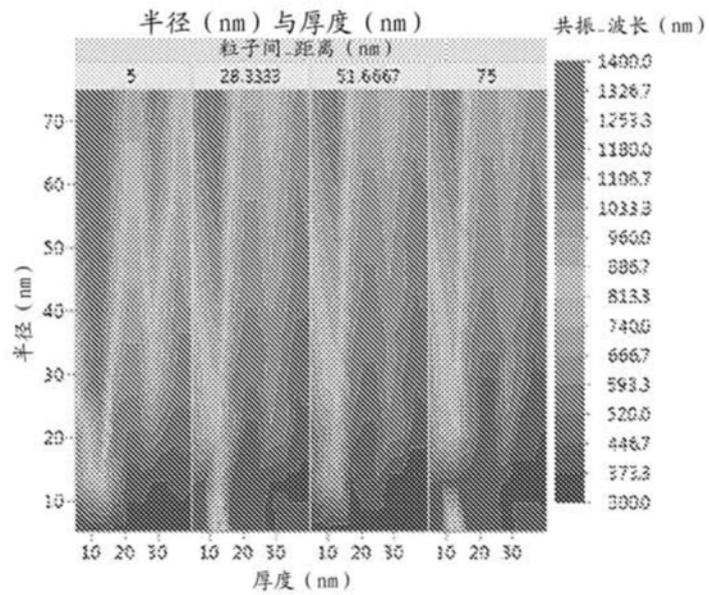


图10b

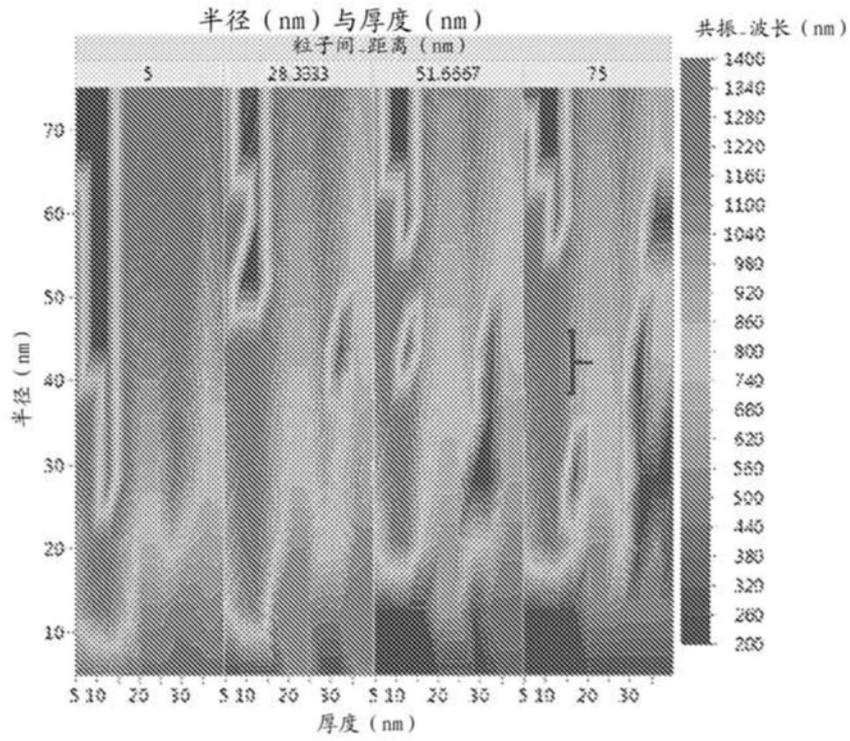


图11

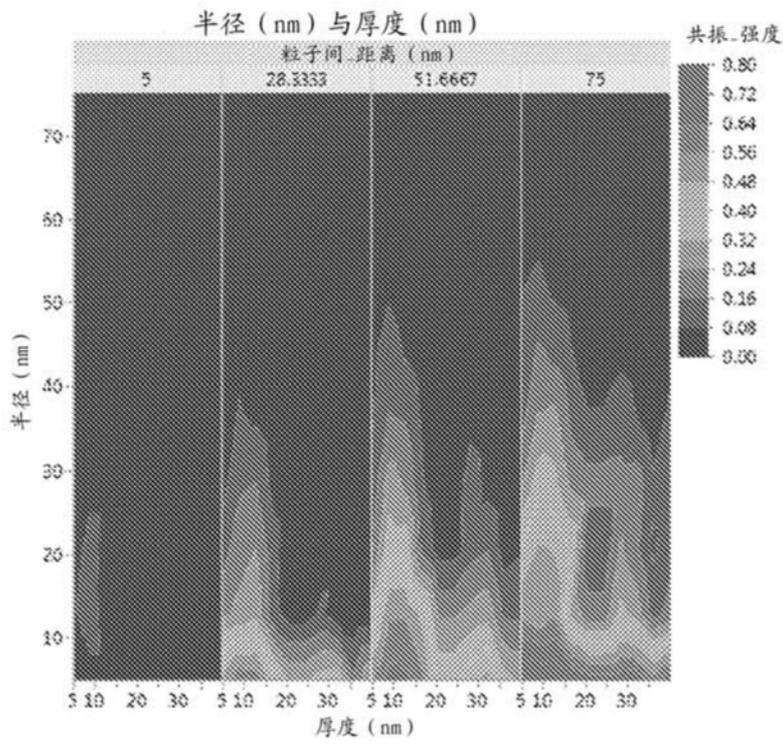


图12a

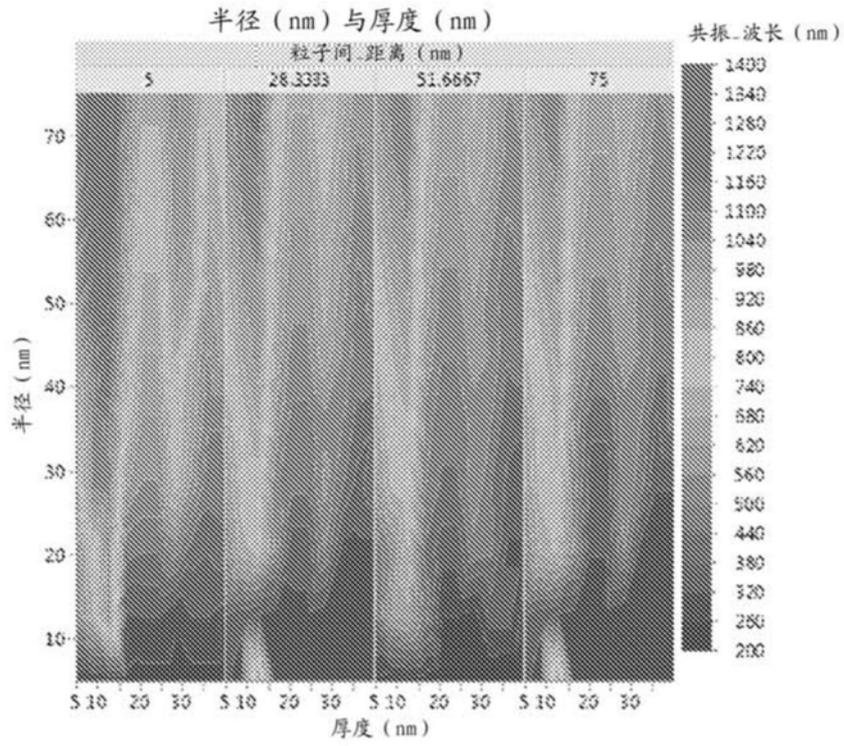


图12b

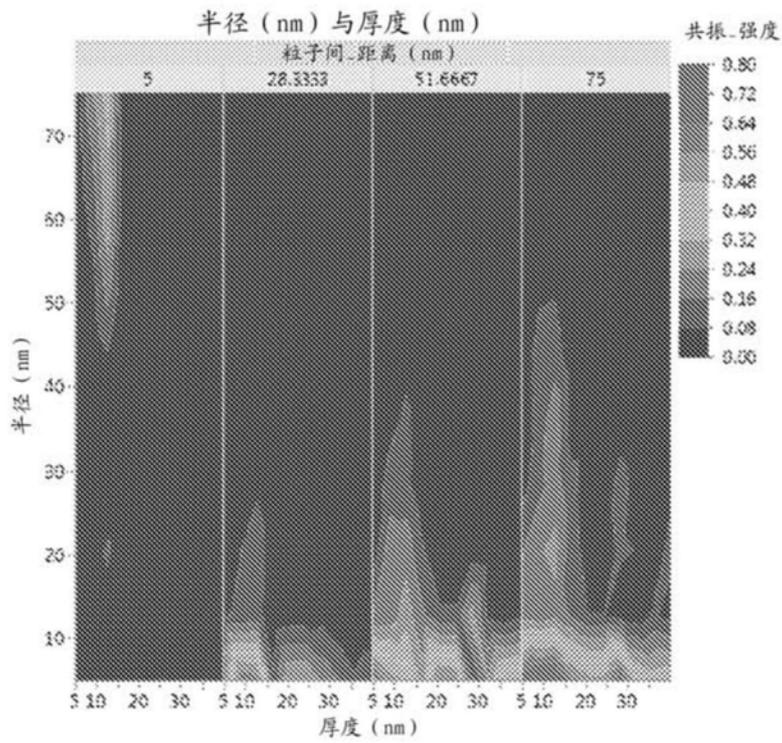


图13a

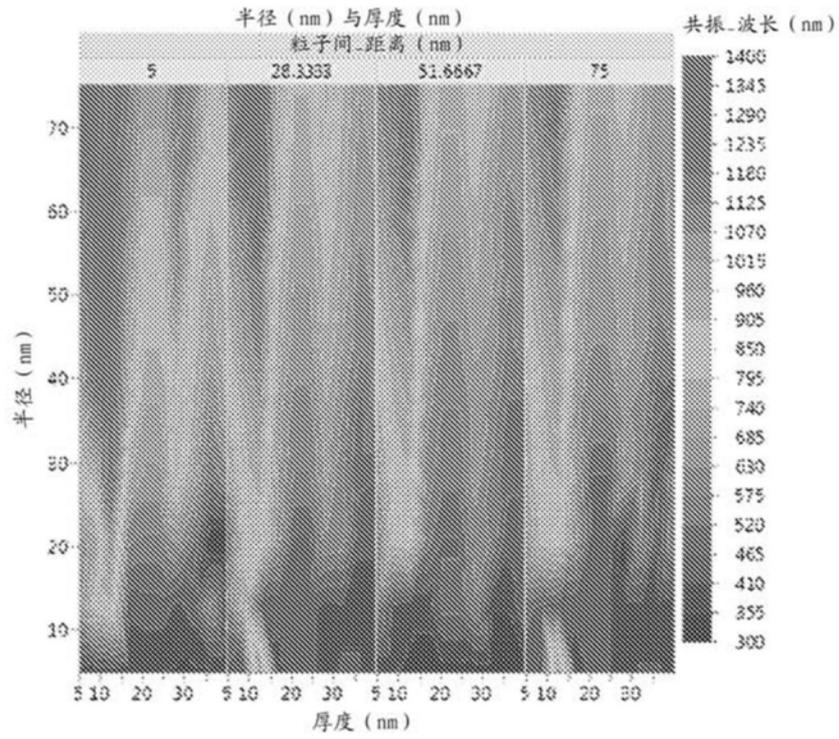


图13b

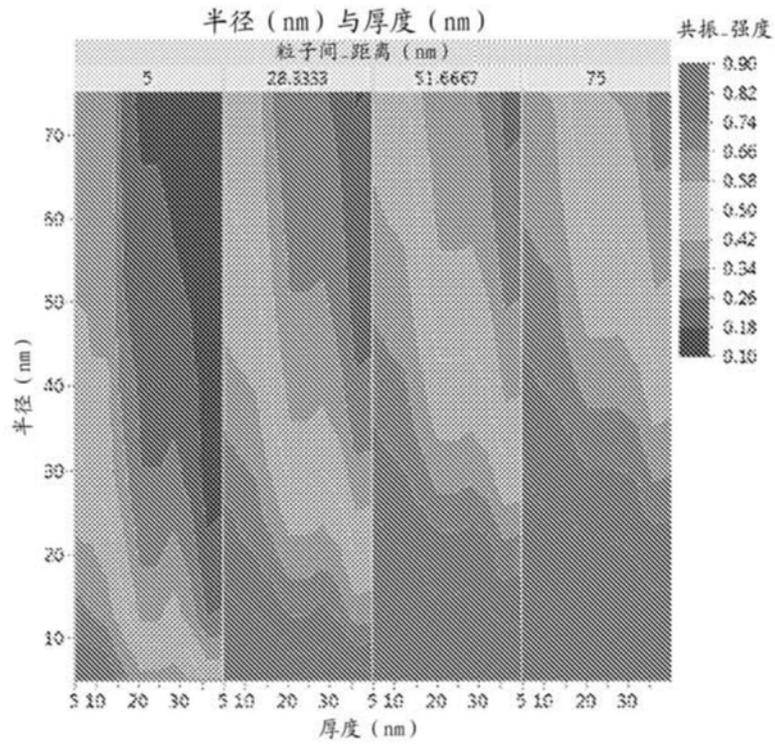


图14a

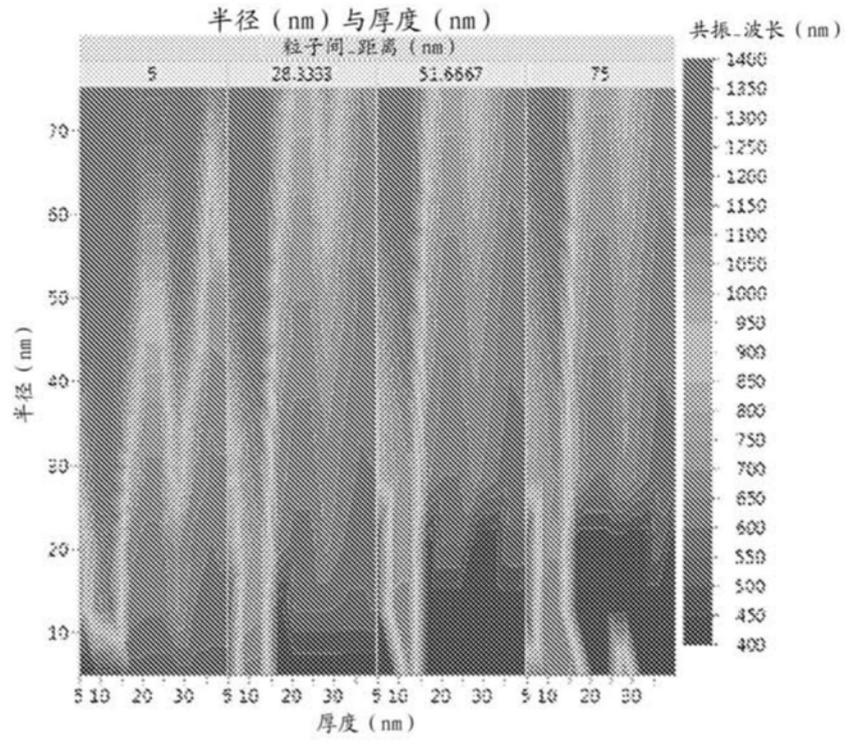


图14b

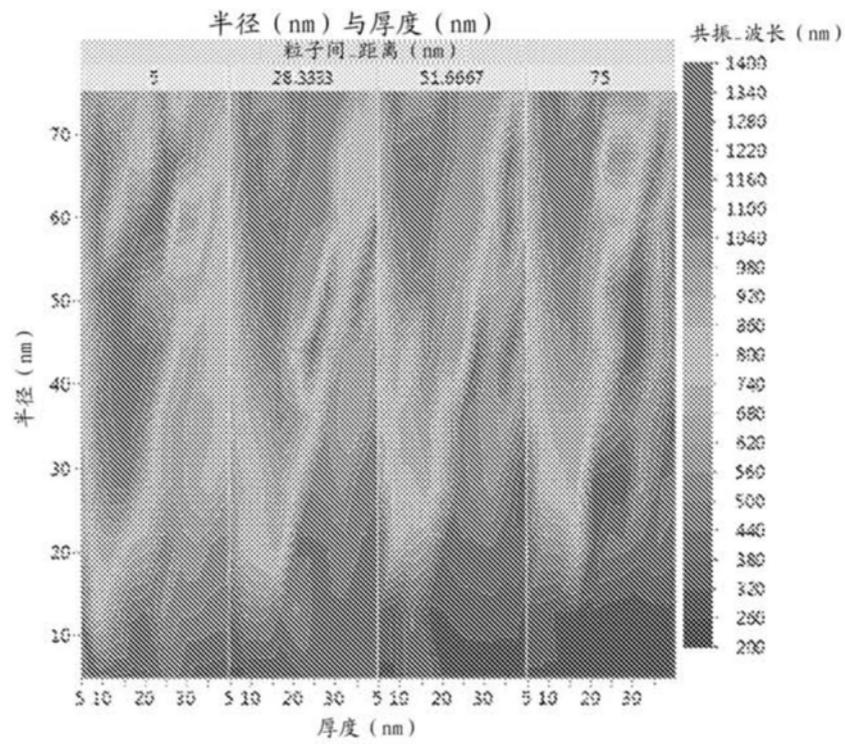


图15

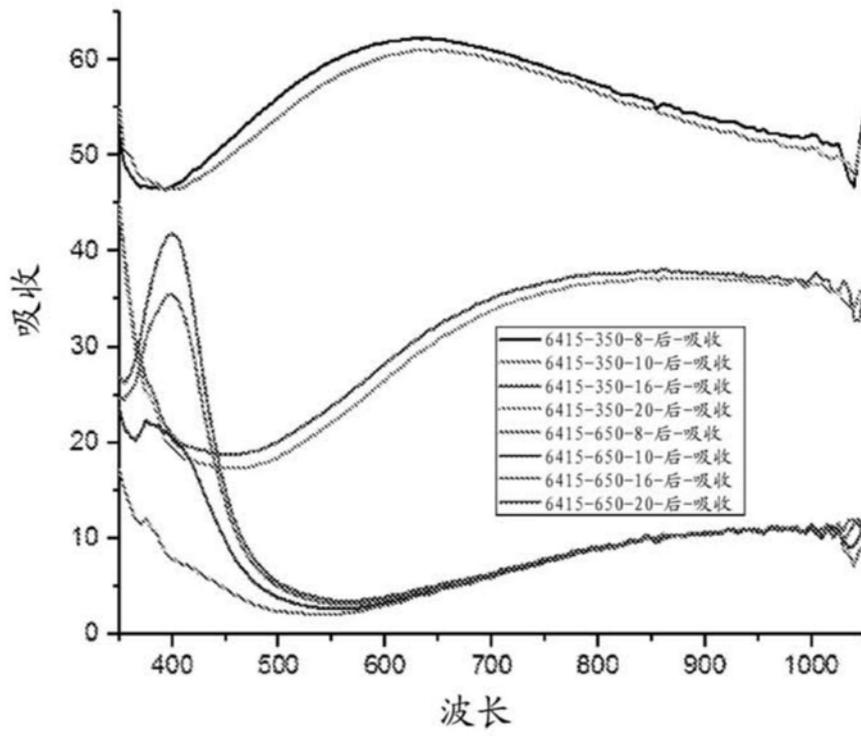


图16

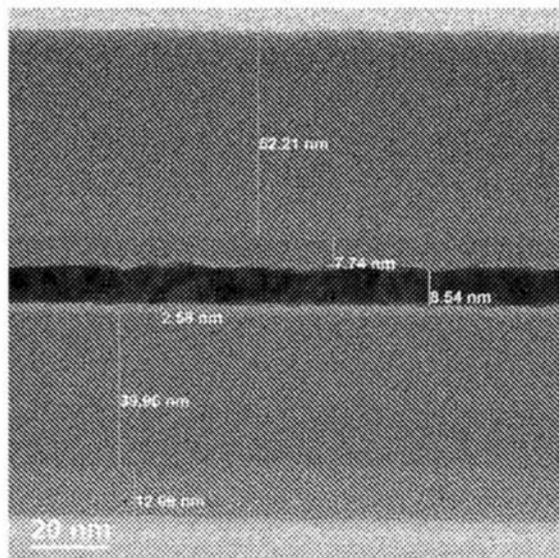


图17a

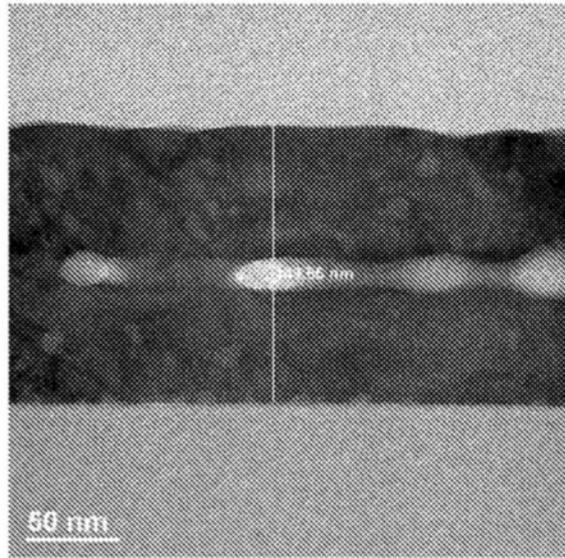


图17b

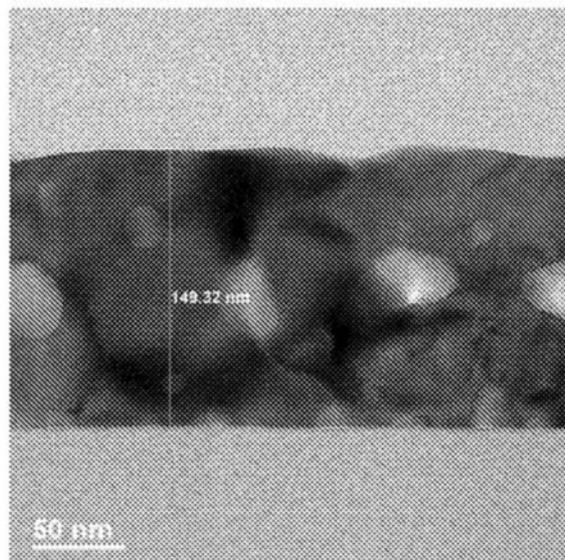


图17c

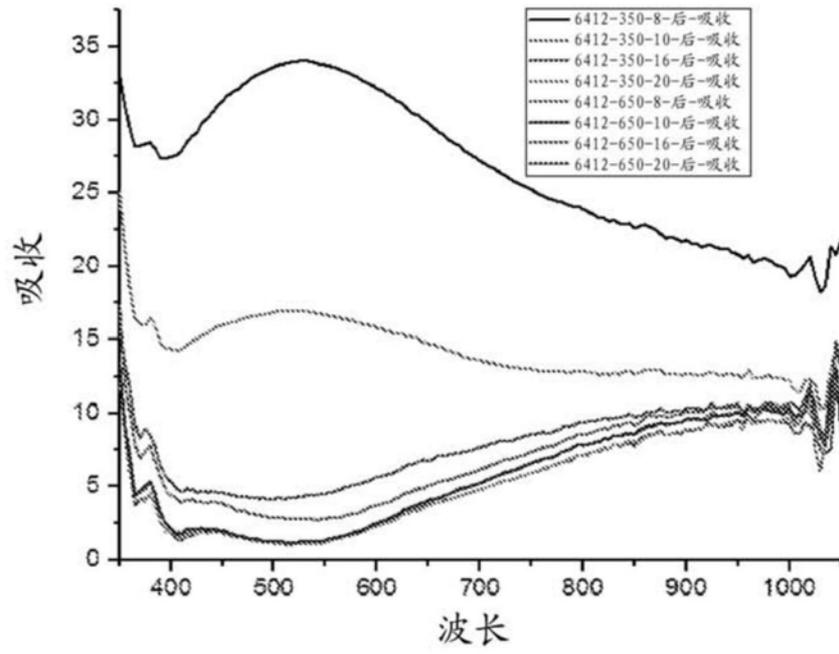


图18

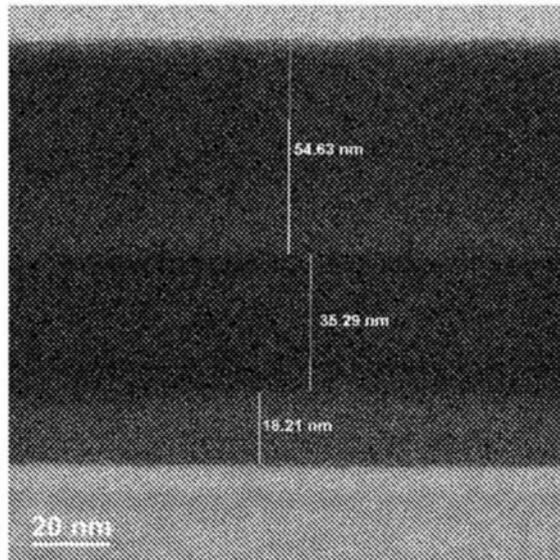


图19a

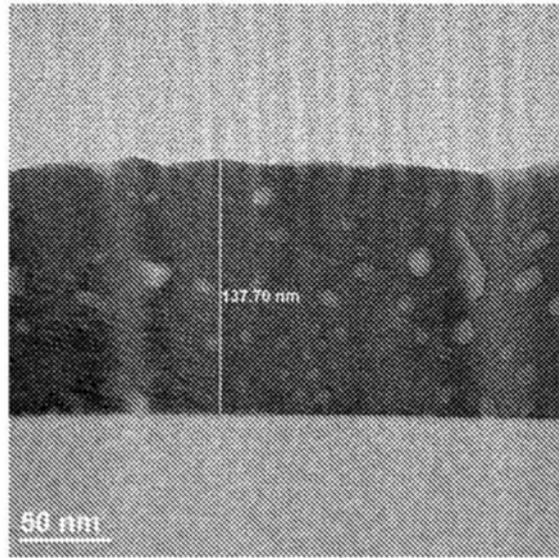


图19b

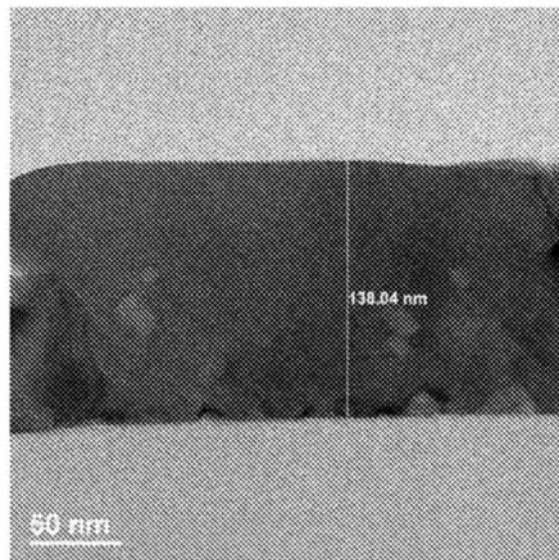


图19c