

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034007**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.18

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

(21) Номер заявки
201691007

(22) Дата подачи заявки
2014.11.14

(54) **ОКОННОЕ СТЕКЛО, СОДЕРЖАЩЕЕ ОСНОВУ, ПОКРЫТУЮ МНОГОСЛОЙНОЙ СИСТЕМОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СЛОЙ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА И ТОЛСТЫЙ НИЖНИЙ БЛОКИРУЮЩИЙ СЛОЙ ИЗ TiO_x**

(31) **1361189**

(56) EP-A2-0219273
WO-A1-2009115595
WO-A1-2007054656
WO-A1-2012115850

(32) **2013.11.15**

(33) **FR**

(43) **2016.09.30**

(86) **PCT/FR2014/052915**

(87) **WO 2015/071610 2015.05.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СЭН-ГОБЭН ГЛАСС ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:
Броссар Софи (FR)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к оконному стеклу, содержащему прозрачную основу, покрытую системой тонких слоев, содержащей по меньшей мере один функциональный металлический слой на основе серебра, по меньшей мере два противоотражательных покрытия, причем каждое противоотражательное покрытие содержит по меньшей мере один диэлектрический слой, чтобы каждый функциональный металлический слой находился между двумя противоотражательными покрытиями. Многослойная система включает по меньшей мере одно противоотражательное покрытие, содержащее диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа, и по меньшей мере один блокирующий слой на основе оксида титана, имеющий толщину более 1 нм, блокирующий слой находится между противоотражательным покрытием, содержащим диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа, и функциональным металлическим слоем на основе серебра, в прямом контакте с функциональным металлическим слоем на основе серебра.

B1**034007****034007****B1**

Изобретение относится к оконному стеклу, содержащему прозрачную основу, покрытую системой тонких слоев, содержащей по меньшей мере один функциональный металлический слой на основе серебра.

Преимуществом функциональных металлических слоев на основе серебра (или из серебра) является их способность проводить электричество и отражать инфракрасное излучение (ИК), поэтому они применяются в оконных стеклах, называемых "солнцезащитными", в целях уменьшить количество входящей солнечной энергии, и/или в оконных стеклах, называемых "низкоэмиссионными", в целях уменьшить количество энергии, рассеиваемой наружу здания или транспортного средства.

Эти слои серебра находятся между противоотражательными покрытиями, которые обычно содержат несколько диэлектрических слоев, позволяющих регулировать оптические свойства многослойной системы. Кроме того, диэлектрические слои позволяют защитить слой серебра от химических или механических вредных воздействий.

Оптические и электрические свойства оконных стекол напрямую зависят от качества слоев серебра, как их кристаллическое состояние, однородность, а также от их окружения, например, от природы и шероховатости поверхностей раздела сверху и снизу от слоя серебра.

Известно, что для улучшения качества функциональных металлических слоев на основе серебра используют блокирующие слои, функцией которых является защита слоев на основе серебра от возможных повреждений, связанных с осаждением противоотражательного покрытия или связанных с термообработкой. Предлагалось много вариантов, отличающихся, в частности, природой, числом и положением указанных блокирующих слоев.

Например, можно использовать блокирующий слой или блокирующее покрытие, состоящее из нескольких блокирующих слоев. Эти блокирующие слои или покрытия могут находиться только выше, только ниже или одновременно и выше, и ниже функционального слоя.

Выбор природы и толщины блокирующих слоев зависит от материалов, из которых состоит функциональный слой, материалов, из которых образованы противоотражательные покрытия, находящиеся в контакте с функциональным слоем, от возможных термообработок и от искомых свойств.

Сложность многослойных систем, а также разнообразие обработок и искомых свойств заставляют адаптировать характеристики блокирующего слоя к каждой конфигурации.

Из традиционно используемых блокирующих слоев можно назвать блокирующие слои на основе металла, выбранного из ниобия Nb, тантала Ta, титана Ti, хрома Cr или никеля Ni, или на основе сплава, полученного из по меньшей мере двух этих металлов, в частности, сплава никеля и хрома (Ni/Cr).

Блокирующие слои на основе сплава никеля и хрома позволяют уменьшить дымчатость и улучшить механические свойства после термической обработки типа закалки. Однако присутствие этих слоев ухудшает излучательную способность, поглощение света многослойной системой и проводимость, облегчая, в частности, диффузию электронов. Эти слои ослабляют также выгодный эффект, связанный с присутствием стабилизирующего слоя, предназначенного для облегчения кристаллизации серебра, такого как слой оксида цинка, когда блокирующие слои находятся между стабилизирующим слоем и слоем серебра.

В первую очередь, изобретение относится к оконному стеклу, которое должно подвергаться термообработке при повышенной температуре, такой как отжиг, гибка и/или закалка. Однако высокотемпературная термообработка может вызвать изменения в слое серебра и, в частности, образовать дефекты. Некоторые из этих дефектов имеют форму дыры или купола.

Дефекты дырочного типа соответствуют появлению зон, лишенных серебра, имеющих круглую или дендритную форму, то есть соответствуют частичному съему слоя серебра. После термообработки слой серебра содержит дыры круглой или дендритной формы, соответствующие зонам без серебра. Слой серебра при наблюдении в микроскоп кажется плоским. Толщина этого слоя, измеренная на уровне зоны с серебром, меняется мало.

Дефекты купольного типа соответствуют присутствию "крупных" зерен серебра, создающих колебания толщины в слое серебра, то есть утолщенные зоны и истонченные зоны. Изменение толщины может быть точечным, то есть наблюдаться только на уровне указанных "крупных" зерен. Слой серебра в таком случае может иметь однородную толщину везде, за исключением "больших" зерен. Колебания толщины могут стать более протяженными после перегруппировки слоя серебра вокруг указанных "больших" зерен. Эти дефекты купольного типа не соответствуют промежуточному состоянию дефекта дырочного типа.

Фиг. 1а показывает сделанный на просвечивающем микроскопе снимок дефекта дырочного типа в разрезе. Фиг. 1b является снимком, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа, на котором белым штрихом показано место разреза с фиг. 1а.

Фиг. 2 показывает сделанный на просвечивающем микроскопе снимок дефекта купольного типа в разрезе.

На этих снимках можно видеть стеклянную основу 1, противоотражательное покрытие 2, содержащее несколько диэлектрических слоев, находящихся ниже слоя серебра, слой серебра 3, противоотражательное покрытие 4, находящееся выше слоя серебра, и защитный слой 5.

Эти снимки четко показывают различие между дефектами дырочного типа и дефектами купольного типа.

Наличие дефектов вызывает явления рассеяния света, которые проявляются визуально через появление светящегося гало, называемого "дымчатостью", видимого обычно под интенсивным освещением. Дымчатость ("haze") соответствует количеству пропущенного света, который рассеялся под углами больше $2,5^\circ$.

Наличие этих дефектов, по всей видимости, приводит также к снижению проводимости, механической прочности и к появлению очагов коррозии. Эти очаги коррозии часто видны даже при обычном освещении.

Причины и механизмы образования этих дефектов еще плохо изучены. Наличие дефектов дырочного типа или купольного типа, по-видимому, в значительной степени зависит от природы диэлектрических слоев, из которых образованы противоотражательные покрытия, расположенные выше и ниже слоя серебра. Наличие некоторых диэлектрических материалов в многослойной системе, в частности, некоторых оксидов, усиливает образование определенных дефектов (дыра или купол).

Авторы заявки обнаружили, что наличие диэлектрического слоя на основе оксида титана (TiO_2), оксида ниобия (Nb_2O_5) или оксида олова (SnO_2) в противоотражательных покрытиях благоприятствует образованию дефектов дырочного типа при высокотемпературной термообработке. Однако эти материалы, в частности, диоксид титана, представляют интерес с точки зрения оптических свойств, благодаря высокому показателю преломления. Известно, например, из заявок EP 678484 и EP 2406197, что один или несколько диэлектрических слоев с высоким показателем преломления, находящихся между основной и функциональным металлическим слоем, могут позволить уменьшить отражение ("просветлить") функционального металлического слоя. Решение, направленное на то, чтобы не использовать этот тип материала с высоким показателем в противоотражательных покрытиях, оказывается неудовлетворительным.

Авторы заявки обнаружили, что наличие в противоотражательных покрытиях диэлектрического слоя на основе оксида олова и цинка (SnZnO) способствует образованию дефектов купольного типа.

Наконец, авторы заявки обнаружили, что наличие диэлектрического слоя на основе нитрида кремния, возможно легированного алюминием, создает намного меньше дефектов дырочного типа или купольного типа.

В заявке WO 2007/054656 раскрывается оконное стекло, содержащее прозрачную основу, покрытую системой тонких слоев, содержащей функциональный металлический слой на основе серебра и блокирующий слой на основе оксида титана. Толщина блокирующего слоя предпочтительно составляет от 0,5 до 2 нм. Противоотражательные покрытия состоят из диэлектрических слоев на основе нитрида кремния и оксида цинка. Эти диэлектрические слои не имеют тенденции к образованию дефектов дырочного типа или купольного типа в функциональном слое на основе серебра после термообработки.

Задачей изобретения является разработка оконного стекла, содержащего основу, покрытую многослойной системой, содержащей по меньшей мере один функциональный слой на основе серебра и по меньшей мере одно противоотражательное покрытие, содержащее диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа в функциональном слое на основе серебра. Оконное стекло должно быть способным выдерживать высокотемпературные термообработки типа гибки, закалки или отжига, сохраняя свои оптические свойства, механическую стойкость, коррозионную стойкость, несмотря на наличие слоя, подверженного образованию дырочных дефектов. Эти предпочтительные свойства должны также достигаться без изменения других свойств, ожидаемых для многослойных систем, содержащих слой серебра, например, без значительного изменения коэффициента поглощения, коэффициента излучения и удельного сопротивления.

Объектом изобретения является оконное стекло, содержащее прозрачную основу, покрытую системой тонких слоев, содержащей по меньшей мере один функциональный металлический слой на основе серебра, по меньшей мере два противоотражательных покрытия, каждое из которых содержит по меньшей мере один диэлектрический слой, так чтобы каждый функциональный металлический слой располагался между двумя противоотражательными покрытиями, отличающееся тем, что многослойная система содержит по меньшей мере одно противоотражательное покрытие, включающее диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа, и по меньшей мере один блокирующий слой на основе оксида титана, имеющий толщину более 1 нм, предпочтительно более 2 нм, причем блокирующий слой находится между противоотражательным покрытием, содержащим диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа, и функциональным металлическим слоем на основе серебра и в непосредственном контакте с функциональным металлическим слоем на основе серебра.

Использование блокирующего слоя, предпочтительно толстого, на основе оксида титана в контакте с функциональным металлическим слоем на основе серебра, позволяет в значительной степени воспрепятствовать снижению смачивания и появления дендритных дефектов дырочного типа в слое серебра, когда основу, покрытую многослойной системой, подвергают термообработке типа закалки.

Предлагаемое изобретением решение очень хорошо подходит в случае оконного стекла, в котором противоотражательное покрытие, содержащее диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа, находится ниже функционального металлического слоя на основе серебра.

Изобретение позволяет также получить превосходные показатели, в частности, уменьшение дымчатости, поглощения в диапазоне видимого спектра, коэффициента излучения, обнаруживается также меньше царапин после термообработки. Эти интересные результаты наблюдаются, в частности, при сравнении с результатами, полученными с многослойными системами, содержащими блокирующий слой другого состава, например, на основе сплава NiCr, или с многослойными системами, не содержащими блокирующего слоя.

Если не указано иное, толщины, приводимые в настоящем документе, являются физическими толщинами. Под тонким слоем понимается слой толщиной от 0,1 нм до 100 мкм.

Согласно изобретению, прозрачная основа, покрытая системой тонких слоев, означает, что на основе катодным распылением была осаждена многослойная система.

Согласно изобретению, функциональный металлический слой на основе серебра находится в непосредственном контакте с блокирующим слоем. Нижний блокирующий слой соответствует блокирующему слою, находящемуся под функциональным слоем, причем положение определено относительно основы. Блокирующий слой, находящийся на функциональном слое напротив основы, называется верхним блокирующим слоем.

Диэлектрические слои, подверженные образованию дефектов дырочного типа, могут быть идентифицированы путем анализа методом оптической микроскопии или сканирующей электронной микроскопии. Для этого диэлектрический слой наносят на основу в контакте или вблизи слоя серебра. Все это подвергают термообработке. Исследование снимков позволяет установить, образовались ли дефекты. При необходимости, являются ли эти дефекты дефектами дырочного типа или купольного типа.

Диэлектрические слои, выбранные из слоев на основе оксида титана (TiO_2), оксида ниобия (Nb_2O_5) и оксида олова (SnO_2), подвержены образованию дефектов дырочного типа.

Слой на основе оксида титана (TiO_2) содержит по меньшей мере 95,0 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 96,5 вес.% и более предпочтительно по меньшей мере 98,0 вес.% оксида титана.

Слой на основе оксида ниобия (Nb_2O_5) содержит по меньшей мере 95,0 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 96,5 вес.% и более предпочтительно по меньшей мере 98,0 вес.% оксида ниобия.

Слой на основе оксида олова (SnO_2) содержит по меньшей мере 95,0 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 96,5 вес.% и более предпочтительно по меньшей мере 98,0 вес.% оксида олова.

Диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа, не сливается с блокирующим слоем, то есть диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа, и блокирующий слой являются двумя разными слоями. Когда слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа, является слоем TiO_2 , этот слой отделен от блокирующего слоя по меньшей мере одним слоем другой природы.

Диэлектрические слои, подверженные образованию дефектов дырочного типа, имеют толщину более 5 нм, предпочтительно от 8 до 20 нм.

Решение, предлагаемое изобретением, подходит, когда диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа, находится достаточно близко от функционального слоя на основе серебра, чтобы вызывать образование указанных дефектов. Действительно, в случае сложной многослойной системы, содержащей противоотражательные покрытия с определенным числом диэлектрических слоев, когда слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа, отделен от функционального слоя на основе серебра на значительную толщину одним или несколькими слоями, не подверженными образованию дефектов или подверженными образованию дефектов купольного типа, склонность к созданию дефектов дырочного типа снижается и даже сводится к нулю.

Диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа в противоотражательном покрытии, отделен от функционального слоя одним или несколькими слоями, причем толщина всех промежуточных слоев между слоем, подверженным образованию дефектов дырочного типа, и функциональным слоем, не превышает 20 нм, предпочтительно не больше 15 нм.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления, противоотражательное покрытие, находящееся ниже функционального металлического слоя на основе серебра, включает по меньшей мере один диэлектрический слой со стабилизирующей функцией в непосредственном контакте с блокирующим слоем. Этот диэлектрический слой со стабилизирующей функцией может иметь в основе кристаллический оксид, в частности, оксид цинка, возможно легированный по меньшей мере одним другим элементом, таким как алюминий. Наличие этого стабилизирующего слоя, в частности, находящегося ниже слоя серебра, вносит большой вклад в получение хороших характеристик в отношении проводимости и механической прочности.

Вопреки всем ожиданиям, наблюдается синергический эффект на снижение значений дымчатости, получаемых после термообработки, что связано с одновременным наличием (в указанной последовательности) стабилизирующего слоя и блокирующего слоя. Наличие стабилизирующего слоя ниже слоя серебра является важным фактором для уменьшения дымчатости. Таким образом, невозможно было предвидеть, что толстый блокирующий слой, находящийся между стабилизирующим слоем и функциональным слоем, приведет к уменьшению дымчатости. Напротив, следовало ожидать, что наличие такого слоя ослабит и даже сведет к нулю действие стабилизирующего слоя.

Поэтому диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа в противоотражательном покрытии, обычно отделен от функционального слоя по меньшей мере блокирующим слоем и стабилизирующим слоем противоотражательного покрытия.

Диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа в противоотражательном покрытии, отделен от функционального слоя одним или несколькими слоями, причем толщина всех промежуточных слоев между слоем, подверженным образованию дефектов дырочного типа, и функциональным слоем, составляет по меньшей мере 6 нм, предпочтительно по меньшей мере 7,5 нм.

Оконное стекло согласно изобретению имеет более низкое поглощение перед и после термической обработки типа закалки по сравнению со стеклом, содержащим основу, покрытую многослойной системой с нижним блокирующим слоем типа NiCr.

После термообработки оконные стекла согласно изобретению обнаруживают существенное снижение коэффициента излучения. Величина коэффициента излучения ниже, чем у оконного стекла, содержащего основу, покрытую многослойной системой с нижним блокирующим слоем на основе NiCr. Что еще более неожиданно, величина коэффициента излучения также ниже, чем у оконного стекла, содержащего основу, покрытую многослойной системой без нижнего блокирующего слоя.

Эксперименты показали, что улучшение в отношении дымчатости, достигаемое благодаря использованию блокирующего слоя, усиливается с увеличением толщины блокирующего слоя. Эти эксперименты состоят в оценке дымчатости в зависимости от толщины слоя оксида титана после термообработки в условиях, имитирующих условия закалки. Величина дымчатости снижается при увеличении толщины блокирующего слоя. Однако, оксид титана предпочтительно является слегка недоокисленным и, следовательно, поглощающим. Таким образом, необходимо найти компромисс между уменьшением дымчатости и увеличением поглощения и сопротивления, например, путем выбора подходящей толщины. Блокирующий слой на основе оксида титана имеет толщину более 2,5 нм, предпочтительно от 2,5 до 4,5 нм.

Блокирующий слой может быть полностью окисленным и иметь форму TiO_2 или быть частично недоокисленным. Когда он частично недоокислен, он осажден не в стехиометрической, а в подстехиометрической форме, типа TiO_x , где x означает число, отличное от стехиометрии оксида титана TiO_2 , то есть не равное 2, предпочтительно меньше 2, в частности, составляющее от 75% до 99% от обычной стехиометрии оксида. В частности, TiO_x может быть таким, что $1,5 < x < 1,98$ или $1,5 < x < 1,7$, и даже $1,7 < x < 1,95$.

Блокирующий слой осаждают из керамической мишени TiO_x , где x составляет от 1,5 до 2, предпочтительно в неокислительной атмосфере (то есть без намеренного введения кислорода), состоящей предпочтительно из благородных газов (He, Ne, Xe, Ar, Kr). Это позволяет избежать проблем с коррозией и загрязнение слоя серебра.

Во всем описании основа согласно изобретению считается установленной горизонтально. Систему тонких слоев осаждают выше основы. Смысл выражений "выше", "ниже" и "нижний" и "верхний" следует рассматривать относительно этой ориентации. В отсутствии особых оговорок выражения "выше" и "ниже" не обязательно означают, что два слоя и/или покрытия находятся в контакте друг с другом. Когда уточняется, что один слой находится "в контакте" с другим слоем или покрытием, это означает, что между этими двумя слоями (или слоем и покрытием) не может иметься промежуточный слой (или нескольких слоев).

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления многослойная система может содержать:

противоотражательное покрытие, содержащее по меньшей мере два диэлектрических слоя, в том числе диэлектрический слой на основе оксида титана и диэлектрический слой, отличный от слоя на основе оксида титана, отделяющий диэлектрический слой на основе оксида титана от функционального металлического слоя на основе серебра,

блокирующий слой на основе оксида титана, имеющий толщину по меньшей мере 2 нм, предпочтительно по меньшей мере 2,5 нм,

функциональный металлический слой на основе серебра, находящийся в непосредственном контакте с блокирующим слоем на основе оксида титана.

Согласно этому варианту осуществления многослойная система может содержать

противоотражательное покрытие, находящееся ниже функционального металлического слоя на основе серебра, включающее по меньшей мере один диэлектрический слой на основе оксида титана и диэлектрический слой со стабилизирующей функцией на основе оксида цинка, отделяющий диэлектрический слой на основе оксида титана от функционального металлического слоя на основе серебра,

блокирующий слой на основе оксида титана, имеющий толщину по меньшей мере 2 нм, находящийся в непосредственном контакте с диэлектрическим слоем со стабилизирующей функцией на основе оксида цинка,

функциональный металлический слой на основе серебра, находящийся в непосредственном контакте с блокирующим слоем на основе оксида титана,

факультативно, верхний блокирующий слой,

противоотражательное покрытие, находящееся выше функционального металлического слоя на основе серебра,

факультативно, верхний защитный слой.

Толщина функциональных слоев на основе серебра составляет, в порядке возрастания предпочтения, от 5 до 20 нм, от 8 до 15 нм.

Функциональный металлический слой на основе серебра содержит по меньшей мере 95,0 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 96,5 вес.% и более предпочтительно по меньшей мере 98,0 вес.% серебра от веса функционального слоя. Помимо серебра, функциональный металлический слой на основе серебра предпочтительно содержит менее 1,0 вес.% других металлов от веса функционального металлического слоя на основе серебра.

Диэлектрические слои противоотражательных покрытий могут быть выбраны из оксидов или нитридов одного или нескольких элементов, выбранных из титана, кремния, алюминия, олова и цинка.

Противоотражательные покрытия могут содержать диэлектрические слои с барьерной функцией и/или диэлектрические слои со стабилизирующей функцией.

Под диэлектрическими слоями с барьерной функцией понимается слой из материала, способного создавать барьер для диффузии при высокой температуре кислорода и воды, поступающих из окружающей атмосферы или из прозрачной основы, к функциональному слою. Диэлектрические слои с барьерной функцией могут иметь в основе соединения кремния, выбранные из оксидов, таких, как SiO_2 , нитридов Si_3N_4 и оксинитридов SiO_xN_y , возможно легированных по меньшей мере одним другим элементом, таким как алюминий, на основе нитридов алюминия AlN или на основе оксида цинка и олова.

Под диэлектрическими слоями со стабилизирующей функцией понимается слой из материала, способного стабилизировать границу раздела между функциональным слоем и этим слоем. Диэлектрические слои со стабилизирующей функцией предпочтительно имеют в основе кристаллический оксид, в частности, оксид цинка, возможно, легированный по меньшей мере одним другим элементом, как алюминий. Диэлектрический слой или слои со стабилизирующей функцией предпочтительно являются слоями оксида цинка.

Последним слоем каждого противоотражательного покрытия, находящимся ниже функционального слоя, является диэлектрический слой со стабилизирующей функцией. Действительно, выгодно иметь слой со стабилизирующей функцией, например, на основе оксида цинка, ниже функционального слоя, так как он облегчает адгезию и кристаллизацию функционального слоя на основе серебра и повышает его качество и его стабильность при высокой температуре. Выгодно также иметь слой со стабилизирующей функцией, например, на основе оксида цинка, выше функционального слоя.

Таким образом, один или несколько диэлектрических слоев со стабилизирующей функцией могут находиться выше и/или ниже по меньшей мере одного функционального слоя или каждого функционального слоя, то есть непосредственно в контакте с ним или будучи отделенными блокирующим слоем. Предпочтительно, каждый функциональный металлический слой находится выше противоотражательного покрытия, верхний слой которого является диэлектрическим слоем со стабилизирующей функцией, предпочтительно на основе оксида цинка, и/или ниже противоотражательного покрытия, нижний слой которого является диэлектрическим слоем со стабилизирующей функцией, предпочтительно на основе оксида цинка.

Этот диэлектрический слой со стабилизирующей функцией может иметь толщину по меньшей мере 5 нм, в частности, толщина составляет от 5 до 25 нм, более предпочтительно от 8 до 15 нм.

Один особенно предпочтительный вариант осуществления относится к оконному стеклу, содержащему основу, покрытую многослойной системой, содержащей в направлении от прозрачной основы противоотражательное покрытие, содержащее по меньшей мере один диэлектрический слой с барьерной функцией и по меньшей мере один диэлектрический слой со стабилизирующей функцией,

блокирующий слой,
функциональный слой,

противоотражательное покрытие, включающее по меньшей мере один диэлектрический слой со стабилизирующей функцией и диэлектрический слой с барьерной функцией.

Многослойная система может содержать верхний защитный слой, нанесенный как последний слой многослойной системы, в частности, чтобы придать стойкость к царапинам. Эти верхние защитные слои не считаются частью противоотражательного покрытия. Эти верхние защитные слои отделены от функциональных слоев по меньшей мере одним противоотражательным покрытием, толщина которого обычно больше 20 нм. Обычно эти слои являются ультратонкими и, в частности, имеют толщину от 2 до 5 нм.

Основа может быть выполнена из любого материала, способного выдерживать высокие температуры при термообработке. Прозрачные основы согласно изобретению предпочтительно образованы из твердого неорганического материала, как стекло, в частности, известково-натриевое. Толщина основы обычно варьируется от 0,5 до 19 мм. Толщина основы предпочтительно меньше или равна 6 мм, даже 4 мм.

Оконное стекло, содержащее основу, покрытую многослойной системой, может быть подвергнуто высокотемпературной термообработке. Термообработка выбрана из отжига, например, мгновенного отжига, как лазерный отжиг или обработка открытым пламенем, из закалки и/или гибки. Температура при термообработке превышает 300°C , предпочтительно выше 400°C и более предпочтительно выше 500°C .

Основа, покрытая многослойной системой, может быть гнутым и/или закаленным стеклом. Оконное стекло может иметь форму монолитного стекла, слоистого стекла, ассиметричного стекла или стеклопакета, в частности, однокамерного или двухкамерного стеклопакета.

Оконное стекло согласно изобретению может быть многослойным стеклом. В этом случае основа содержит по меньшей мере две твердые основы типа стекла, соединенные по меньшей мере одним листом термопластичного полимера, чтобы иметь структуру типа стекло/система тонких слоев/лист(ы)/стекло. Полимер может иметь в основе, в частности, поливинилбутираль PVB, этиленвинилацетат EVA, полиэтилентерефталат PET, поливинилхлорид PVC. В листовой конструкции основа, покрытая многослойной системой, может находиться в контакте с полимерным листом.

Изобретение относится также к способу получения основы, какая определена выше. Согласно этому способу, на основу наносят систему тонких слоев вакуумным методом типа катодного распыления, возможно с поддержкой магнитным полем, причем блокирующий слой осаждают, исходя из керамической мишени, в неокислительной атмосфере.

Примеры

Системы тонких слоев, определенных ниже, осаждали на основы из бесцветного известково-натриевого стекла толщиной 2 или 4 мм.

Для этих примеров условия осаждения слоев, наносимых распылением (так называемым магнетронным распылением), приведены в табл. 1 ниже.

Слои оксида титана, осажженные в качестве диэлектрического слоя противоотражательного покрытия или в качестве блокирующего слоя, могут быть полностью или частично окисленными. Для этого используют керамическую мишень подстехиометрического TiO_x и осаждение проводят либо в окислительной атмосфере, чтобы получить полностью окисленный слой TiO_2 , либо в инертной атмосфере, чтобы получить подстехиометрический слой.

Для некоторых примеров меняли толщины слоев, изменяя мощность при осаждении.

Таблица 1	Используемые мишени	Давление осаждения (мбар)	Газ	Коэффициент преломления, 550 нм
Si_3N_4	Si:Al (92-8 вес.%)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Ar 47% - N_2 53%	2,00
ZnO	Zn:Al (98-2 вес.%)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Ar 91% - O_2 9%	2,04
NiCr	NiCr (80-20 ат.%)	$8 \cdot 10^{-3}$	Ar 100%	-
Ag	Ag	$8 \cdot 10^{-3}$	Ar 100%	-
TiO_x	TiO_x	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Ar 100%	2,5-3,5
TiO_2	TiO_x	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Ar 88% - O_2 12%	2,32
SnZnO	SnZn	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Ar 43% - O_2 57%	2,09

ат. %: атомные проценты.

В нижеследующих таблицах указаны материалы и физические толщины в нанометрах (если не указано иное) каждого слоя или покрытия, из которых состоят многослойные системы в сравнительных примерах и в примерах согласно изобретению, в зависимости от их положения относительно основы, несущей многослойную систему.

Оконное стекло	Слои	Ср.1	Ср.1'	Ср.2	Ср.3	Ср.3'	Ср.4	Ср.5	Ср.6
Защитный слой	TiO_2	2	2	2	2	2	2	2	2
Противоотража- тельное покрытие AR2	Si_3N_4	50	50	50	50	50	50	50	50
	ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
Верхний блокирующий слой	NiCr	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Функциональный слой	Ag	11,5	11,5	10	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Нижний блокирующий слой	NiCr	-	0,5	-	-	0,5	-	-	-
Противоотража- тельное покрытие AR1	ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
	Si_3N_4	-	-	-	-	-	-	30	10
	TiO_2	-	-	-	20	20	20	20	20
	Si_3N_4	25	25	-	25	25	-	-	25
	SnZnO _x	-	-	30	-	-	-	-	-
Основа (мм)	стекло	4	4	4	4	4	4	4	4
Фигура	-	4	5	6	7	8	-	-	-

Оконное стекло	Слои	Пр. 1	Пр. 2	Пр. 3	Пр. 4	Пр. 5
Защитный слой	TiO ₂	2	2	2	2	2
Противоотражательное покрытие AR2	Si ₃ N ₄	50	50	50	50	44
	ZnO	5	5	5	5	5
Верхний блокирующий слой	NiCr	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Функциональный слой	Ag	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Нижний блокирующий слой	TiO _x	1,5	3	6	–	3
	TiO ₂	–	–	–	2	–
Противоотражательное покрытие AR1	ZnO	5	5	5	5	5
	TiO ₂	20	20	20	20	20
	Si ₃ N ₄	25	25	25	25	18
	SnZnO _x	–	–	–	–	–
Основа (мм)	стекло	4	4	4	4	4

Оконное стекло	Слои	A	B	C
Защитный слой	TiO ₂	2	2	2
Противоотражательное покрытие AR2	Si ₃ N ₄	40	40	40
	ZnO	5	5	5
Верхний блокирующий слой	NiCr	1	1	1
Функциональный слой	Ag	10	10	10
Нижний блокирующий слой	TiO _x	–	4	4
	TiO ₂	–	–	–
Противоотражательное покрытие AR1	ZnO	5	–	5
	Si ₃ N ₄	–	–	–
	TiO ₂	10	10	10
	Si ₃ N ₄	25	25	25
Основа (мм)	стекло	4	4	4

Оконные стекла А, В и С подвергали термообработке в печи Naber, имитирующей закалку, с отжигом при 620°C в течение 10 мин.

Другие основы, покрытые многослойными системами, подвергали термообработке в закалочной печи.

I. Микроскопические исследования.

Морфологию слоев анализировали методами оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Эти опыты демонстрируют различные дефекты, образующиеся в зависимости от природы диэлектрических слоев в противоотражательном покрытии под слоем серебра.

Наличие дефектов после термообработки можно охарактеризовать количественно, измеряя долю поверхности, содержащей дефекты на оконном стекле, после термообработки. Измерение состоит в определении доли поверхности, занятой дырочными дефектами.

Фиг. 3 показывает полученный на оптическом микроскопе снимок не подвергавшейся термообработке основы, покрытой многослойной системой, содержащей слой серебра. Никаких дефектов не наблюдается. Все другие снимки были сделаны после термообработки. В таблице ниже перечислены снимки различных оконных стекол, сделанные с помощью оптического микроскопа, а также приведены площади, занятые указанными дефектами.

Фигура	Оконное стекло	Площадь дефектов дырочного типа
Фигура 4	Ср.1	0,04%
Фигура 5	Ср.1'	0,02%
Фигура 6	Ср.2	–
Фигура 7	Ср.3	8,03%
Фигура 8	Ср.3'	2,90%
Фигура 9	Пр.2	1,57%

Фиг. 4 и 5 показывают два оконных стекла согласно изобретению, не содержащих слоев, подверженных образованию дефектов купольного типа или дырочного типа, без блокирующего слоя NiCr (фиг. 4) и с нижним блокирующим слоем NiCr (фиг. 5). Из этих снимков видно, что после термической обработки имеется мало дефектов дырочного типа или купольного типа.

Фиг. 6 является снимком оконного стекла, содержащего многослойную систему, включающую слой, подверженный образованию дефектов купольного типа. Оконное стекло с фиг. 6 отличается от стекла с фиг. 4 только наличием слоя оксида цинка и олова вместо слоя нитрида кремния в противоотражательном покрытии, находящемся ниже функционального слоя на основе серебра. Снимок с фиг. 6 не содержит пятен дендритной формы, характерной для дефектов дырочного типа.

Фиг. 7 и 8 показывают снимки оконного стекла, содержащего многослойную систему, включающую слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа, без блокирующего слоя (фиг. 7) и с нижним блокирующим слоем NiCr (фиг. 8). Черные пятна дендритной формы соответствуют зонам без серебра, то есть дефектам дырочного типа, образовавшимся после закалки.

Оконные стекла Ср.3 и Ср.3', показанные на фиг. 7 и 8, отличаются от оконных стекол Ср.1 и Ср.1' наличием слоя оксида титана толщиной 10 нм между слоем со стабилизирующей функцией из оксида цинка и барьерным слоем из нитрида кремния в противоотражательном покрытии, находящемся ниже функционального слоя на основе серебра. Сравнительное оконное стекло Ср. 3 не содержит нижнего блокирующего слоя, а сравнительное оконное стекло Ср.3' содержит нижний блокирующий слой на основе NiCr. Эти сравнительные примеры четко показывают, что природа диэлектрических слоев в противоотражательном покрытии влияет на наличие и тип дефектов, образующихся в слоях серебра.

Фиг. 9 показывает снимок оконного стекла согласно изобретению, содержащего многослойную систему, включающую слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа, с нижним блокирующим слоем из TiO_x . Предлагаемое изобретением решение не исключает полностью дефекты дырочного типа, образующиеся после термообработки, когда многослойная система содержит слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа. Однако их количество существенно уменьшается, в частности, доля поверхности, содержащей дефекты, меньше 2%.

II. Диффузное отражение и оценка уменьшения числа дефектов.

Дымчатость оценивали путем измерения среднего диффузного отражения в видимом спектре на спектрометре Perkin-Elmer L900. Измерение состоит в усреднении диффузной части отражения в диапазоне видимого спектра, исключая из результата измерений зеркальное отражение и вычитая базовую линию, взятую на эталонном образце, не имеющем дымчатости. Дымчатость выражают в процентной доле от полного отражения, измеренного на эталонном зеркале. Полученные результаты приведены в таблице ниже.

Имеется корреляция между долей поверхности, занятой дырочными дефектами, и уровнем дымчатости.

Чтобы можно было оценить уменьшение числа дефектов, было рассчитано отношение $\Delta(\text{дефект})/\text{эталон}$ (Ср.3), соответствующее изменению числа дефектов относительно сравнительного оконного стекла, содержащего многослойную систему без нижнего блокирующего слоя (Ср.3), принятого в качестве эталона. Был также рассчитан параметр $\Delta(\text{дефект})/\text{Ср.3}'$, соответствующий изменению числа дефектов относительно сравнительного оконного стекла, содержащего многослойную систему с нижним блокирующим слоем из NiCr (Ср.3').

В таблице ниже приведены эти значения, а также значения диффузного отражения и площадь дефектов в процентах.

Оконное стекло	Площадь дефектов	Диффузное отражение	$\Delta(\text{дефект})/\text{эталон}$ (Ср.3)	$\Delta(\text{дефект})/\text{Ср.3}'$
Ср.1	0,04%	0,04%	–	–
Ср.1'	0,02%	0,06%	–	–
Ср.3	8,03%	2,21%	–	–
Ср.3'	2,90%	0,26%	–65%	–

Ср. 4	≈4,3%	1,66%	–	–
Ср. 5	≈0,3%	0,11%	–	–
Ср. 6	≈0,2%	0,03%	–	–
Пр. 1	≈1,8%	0,68%	–77%	–38%
Пр. 2	1,57%	0,43%	–81%	–46%
Пр. 3	≈0,8%	0,17%	–89%	–72%
Пр. 4	≈1,8%	0,36%	–77%	–38%
Пр. 5	≈1,2%	0,35%	–85%	–59%

Эти примеры подтверждают, что оконные стекла, содержащие многослойные системы без противотражательного покрытия, включающего слои, подверженные образованию дефектов дырочного типа, имеют мало дефектов после термообработки и низкую дымчатость (Ср.1 и Ср.1').

Оконные стекла согласно изобретению, содержащие нижний блокирующий слой на основе оксида титана, имеют меньше дефектов после термообработки и более низкую дымчатость. Чем больше толщина нижнего блокирующего слоя, тем сильнее выражены эти характеристики, т.е. отсутствие дефектов и уменьшение дымчатости. Эти результаты иллюстрируют значительное улучшение в отношении снижения дымчатости, достигаемое благодаря решению, предложенному изобретением.

Эти сравнения показывают также, что толстый нижний блокирующий слой из оксида титана позволяет более эффективно уменьшить число дефектов дырочного типа после термообработки, чем нижний слой на основе сплава NiCr, когда многослойная система содержит противотражательное покрытие, включающее слои, подверженный образованию дефектов дырочного типа.

Сравнительные оконные стекла Ср. 4, Ср. 5 и Ср. 6 содержат сложные многослойные системы, включающие в себя противотражательные покрытия, различающиеся, в частности, положением в противотражательном покрытии слоя, подверженного образованию дефектов дырочного типа. Установлено, что способность создавать дефекты дырочного типа уменьшается и даже сводится к нулю, когда слой, подверженный образованию таких дефектов, в достаточной степени удален от слоя серебра, на толщину одного или нескольких слоев, которые менее склонны образовывать такие дефекты, как, например, слои Si_3N_4 (Ср.5 и Ср.6).

Решение, предлагаемое изобретением, особенно хорошо подходит, когда диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа, находится достаточно близко к функциональному слою на основе серебра, чтобы создавать указанные дефекты.

III. Оптические свойства.

Оптические характеристики измеряли на однокамерных стеклопакетах следующей структуры: "стекло 6 мм/зазор шириной 16 мм, заполненный аргоном 90%/стекло 4 мм", причем многослойная система располагалась на стороне 2 (при этом сторона 1 оконного стекла была, как обычно, самой внешней стороной оконного стекла).

Значения коэффициента излучения (ϵ) в процентах, рассчитанные согласно стандарту EN 12898, а также значения поглощения (Abs) и солнечного фактора (g), измеренные согласно стандарту EN 410, перед и после закалки сведены в нижеследующей таблице.

	Перед закалкой			После закалки		
	ϵ	Abs	G	ϵ	Abs	g
Ср. 3	5,6%	7,6%	63,5%	5,1%	6,8%	60,2%
Ср. 3'	6,7%	9,3%	63,1%	5,1%	7,5%	62,0%
Ср. 5	5,5%	9,2%	60,9%	4,5%	6,5%	60,8%
Ср. 6	5,8%	8,5%	62,4%	4,9%	8,1%	61,3%
Пр. 1	6,1%	8,0%	63,3%	4,6%	6,7%	62,2%
Пр. 2	6,5%	8,4%	63,4%	4,6%	6,6%	62,4%
Пр. 3	6,6%	8,8%	63,3%	4,6%	6,8%	62,6%
Пр. 4	6,2%	8,5%	63,6%	4,5%	6,7%	62,5%
Пр. 5	6,2%	8,8%	64,5%	4,1%	6,9%	63,2%

Добавление нижнего блокирующего слоя приводит к увеличению коэффициента излучения перед закалкой, так как этот слой, не зависимо от его природы, мешает эпитаксиальному росту серебра.

Наличие толстого нижнего блокирующего слоя согласно изобретению приводит к увеличению коэффициента излучения перед закалкой по сравнению с многослойной системой, не содержащей нижнего блокирующего слоя, но это увеличение меньше, чем получаемое с другими нижними блокирующими слоями.

После термообработки оконное стекло согласно изобретению имеет значительно более низкий коэффициент излучения, чем оконное стекло без нижнего блокирующего слоя и чем оконное стекло, со-

держатое нижний блокирующий слой на основе NiCr. Получение низкого коэффициента излучения свидетельствует о снижении потерь энергии из-за излучения и, следовательно, об улучшении тепловых характеристик стеклопакета.

Действительно, оконное стекло Cr.З', содержащее слой, подверженный образованию дефектов дырочного типа, и нижний блокирующий слой NiCr, имеет корректные значения дымчатости, но не обладает выгодными свойствами согласно изобретению в отношении коэффициента излучения, поглощения и солнечного фактора.

Таким образом, предлагаемое изобретением решение позволяет значительно уменьшить дымчатость, одновременно уменьшая также коэффициент излучения и увеличивая солнечный фактор.

IV. Оценка синергии между стабилизирующим слоем и блокирующим слоем

Дымчатость оценивали по измерению среднего диффузного отражения в видимом спектре на спектрометре Perkin-Elmer L900.

Оконное стекло	Дымчатость	Δ (дымчатость) / эталон
А	0,20%	–
В	0,30%	+50%
С	0,02%	–90%

Величина Δ (дымчатость)/эталон соответствует изменению относительно сравнительного оконного стекла А, не содержащего нижний блокирующий слой.

Эти опыты подтверждают, что наличие стабилизирующего слоя важно для получения низких значений дымчатости. Однако, против ожидания, наблюдается синергический эффект на снижение значений дымчатости при одновременном присутствии, в указанной последовательности, стабилизирующего слоя и нижнего блокирующего слоя. Действительно, совершенно невозможно было предвидеть, что толстый нижний блокирующий слой, осажденный между стабилизирующим слоем и функциональным слоем, приведет уменьшению дымчатости и тем более к ее снижению на 90% по сравнению с оконным стеклом, не содержащим блокирующего слоя. Напротив, следовало бы ожидать, что наличие такого слоя помешает действию стабилизирующего слоя.

Эти результаты показывают, что наличие толстого нижнего блокирующего слоя выше стабилизирующего слоя позволяет значительно снизить дымчатость после термообработки типа закалки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Оконное стекло, содержащее прозрачную основу, покрытую системой тонких слоев, содержащей по меньшей мере один функциональный металлический слой на основе серебра и по меньшей мере два противоотражательных слоя, причем каждый противоотражательный слой содержит по меньшей мере одну диэлектрическую пленку, так что каждый функциональный металлический слой находится между двумя противоотражательными слоями, отличающееся тем, что многослойная система содержит

по меньшей мере один противоотражательный слой, содержащий диэлектрическую пленку, подверженную образованию дефектов дырочного типа, выбранную из пленок на основе оксида титана, оксида ниобия и оксида олова и имеющую толщину более 5 нм, причем противоотражательный слой находится ниже функционального металлического слоя на основе серебра, и

по меньшей мере одну блокирующую пленку на основе оксида титана, имеющую толщину более 1 нм и менее 4,5 нм, причем блокирующая пленка находится между противоотражательным слоем, содержащим диэлектрическую пленку, подверженную образованию дефектов дырочного типа, и функциональным металлическим слоем на основе серебра, в непосредственном контакте с металлическим функциональным слоем на основе серебра, причем противоотражательный слой, находящийся ниже функционального металлического слоя на основе серебра, содержит по меньшей мере одну диэлектрическую пленку со стабилизирующей функцией на основе оксида цинка ZnO в непосредственном контакте с блокирующей пленкой.

2. Оконное стекло по п.1, отличающееся тем, что диэлектрические пленки, подверженные образованию дефектов дырочного типа, имеют толщину, предпочтительно от 8 до 20 нм.

3. Оконное стекло по любому из пп.1 или 2, отличающееся тем, что диэлектрическая пленка, подверженная образованию дефектов дырочного типа в противоотражательном слое, отделена от функционального слоя одним или несколькими слоями, причем толщина всех слоев, находящихся между пленкой, подверженной образованию дефектов дырочного типа, и функциональным слоем составляет не более 20 нм, предпочтительно не более 15 нм.

4. Оконное стекло по любому из пп.1-3, отличающееся тем, что диэлектрическая пленка, подверженная образованию дефектов дырочного типа в противоотражательном слое, отделена от функционального слоя одним или несколькими слоями, причем толщина всех слоев, находящихся между пленкой, подверженной образованию дефектов дырочного типа, и функциональным слоем составляет по меньшей мере 6 нм, предпочтительно по меньшей мере 7,5 нм.

5. Оконное стекло по любому из пп.1-4, отличающееся тем, что блокирующую пленку на основе оксида титана имеет толщину от 2,5 до 4,5 нм.

6. Оконное стекло по любому из пп.1-5, отличающееся тем, что блокирующая пленка на основе оксида титана осаждена начиная с керамической мишени TiO_x , где x составляет от 1,5 до 2, в неокислительной атмосфере.

7. Оконное стекло по любому из пп.1-6, отличающееся тем, диэлектрическая пленка со стабилизирующей функцией на основе оксида цинка ZnO , находящаяся в непосредственном контакте с блокирующим слоем, легирована по меньшей мере одним другим элементом, таким как алюминий.

8. Оконное стекло по любому из пп.1-8, отличающееся тем, что многослойная система содержит противоотражательный слой, содержащий по меньшей мере две диэлектрические пленки, в том числе диэлектрическую пленку на основе оксида титана и другую диэлектрическую пленку, отличную от пленки на основе оксида титана, отделяющей диэлектрическую пленку на основе оксида титана от функционального металлического слоя на основе серебра,

блокирующую пленку на основе оксида титана, имеющую толщину по меньшей мере 2 нм, предпочтительно по меньшей мере 2,5 нм,

функциональный металлический слой на основе серебра, находящийся в непосредственном контакте с блокирующей пленкой на основе оксида титана.

9. Оконное стекло по любому из пп.1-8, отличающееся тем, что многослойная система содержит противоотражательное покрытие, находящееся ниже металлического функционального слоя на основе серебра, содержащее по меньшей мере одну диэлектрическую пленку на основе оксида титана и диэлектрическую пленку со стабилизирующей функцией на основе оксида цинка, отделяющую диэлектрический слой на основе оксида титана от функционального металлического слоя на основе серебра,

блокирующую пленку на основе оксида титана, имеющую толщину по меньшей мере 2 нм, находящуюся в непосредственном контакте с диэлектрической пленкой со стабилизирующей функцией на основе оксида цинка,

функциональный металлический слой на основе серебра находящийся в непосредственном контакте с блокирующей пленкой на основе оксида титана,

верхнюю блокирующую пленку,

противоотражательный слой, находящийся выше функционального металлического слоя на основе серебра,

верхний защитный слой.

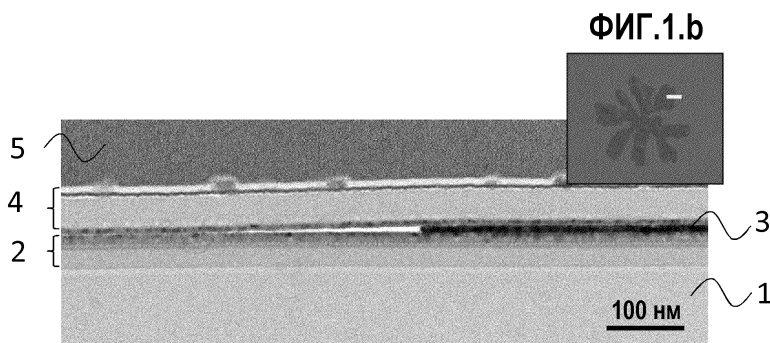
10. Оконное стекло по одному из пп.1-9, отличающееся тем, что толщина функционального металлического слоя составляет от 5 до 20 нм.

11. Оконное стекло по любому из пп.1-10, отличающееся тем, что противоотражательные слои содержат по меньшей мере одну диэлектрическую пленку с барьерной функцией на основе соединений кремния, выбранных из оксидов, таких как SiO_2 , нитридов Si_3N_4 и оксинитридов SiO_xN_y , легированных по меньшей мере одним другим элементом, таким как алюминий.

12. Оконное стекло по любому из пп.1-11, отличающееся тем, что основу, покрытую многослойной системой, подвергали термообработке при температуре выше $300^\circ C$, предпочтительно выше $500^\circ C$.

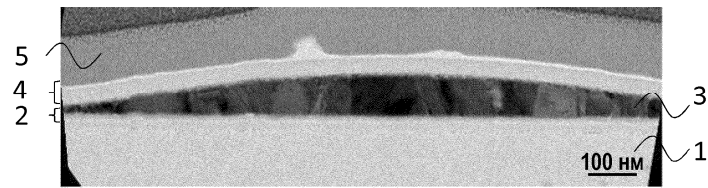
13. Оконное стекло по любому из пп.1-12, отличающееся тем, что, по меньшей мере, основа, покрытая многослойной системой, является гнутым и/или закаленным стеклом.

14. Оконное стекло по любому из пп.1-13, отличающееся тем, что систему тонких слоев осаждают на основу вакуумным методом типа катодного распыления с поддержкой магнитным полем.

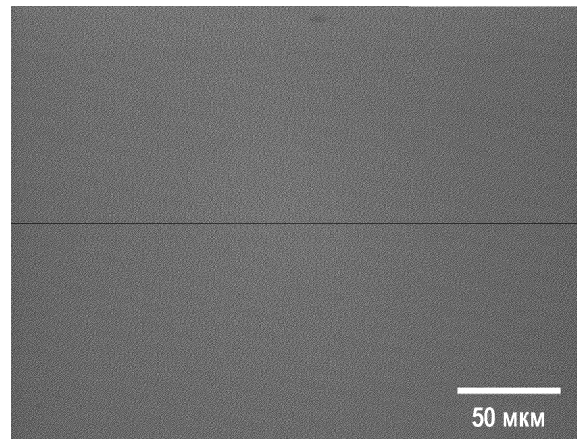


Фиг. 1a - 1b

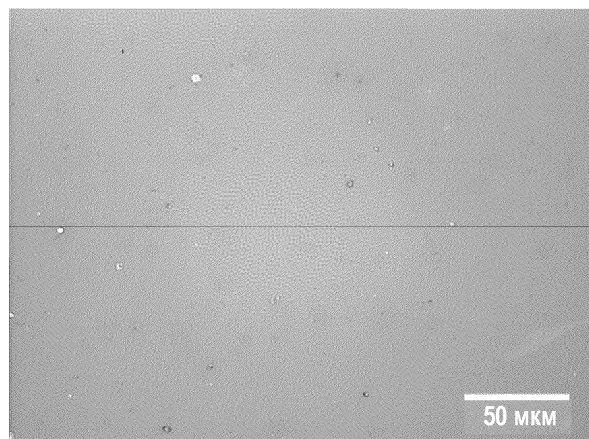
034007



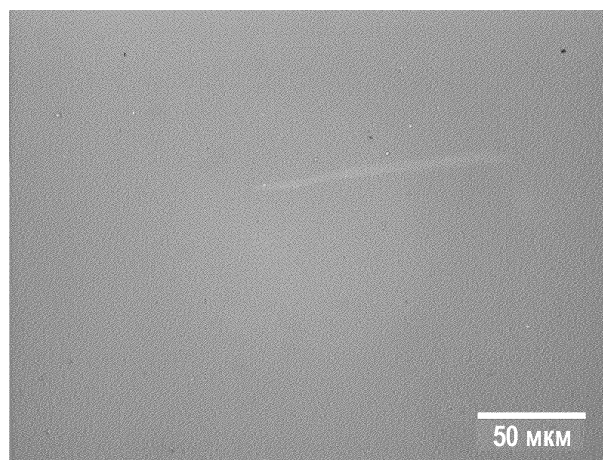
Фиг. 2



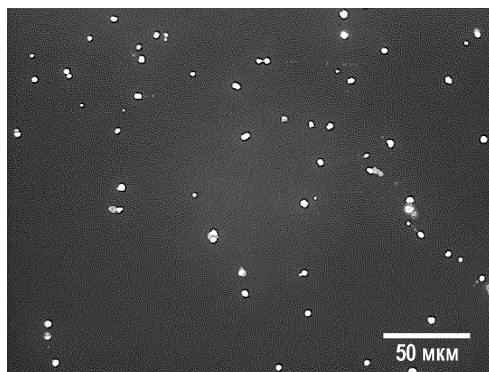
Фиг. 3



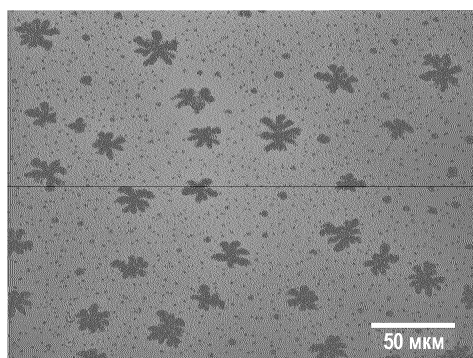
Фиг. 4



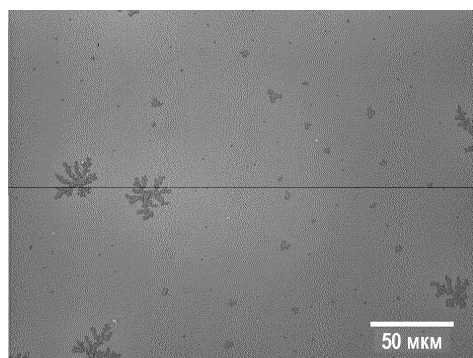
Фиг. 5



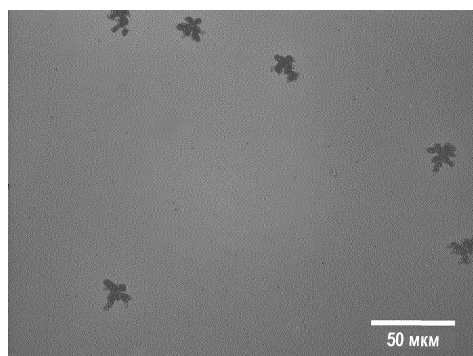
Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9

