

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034718**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.12

(51) Int. Cl. **C03C 17/36** (2006.01)
E06B 3/66 (2006.01)

(21) Номер заявки
201792607

(22) Дата подачи заявки
2016.05.26

(54) **ПОДЛОЖКА, СНАБЖЕННАЯ ТОНКОСЛОЙНОЙ СИСТЕМОЙ С ТЕРМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ПОСЛЕДНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ПРЕДПОСЛЕДНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ СЛОЙ**

(31) **1554852**

(56) **WO-A1-2014044984**

(32) **2015.05.29**

WO-A1-2010129730

(33) **FR**

WO-A2-2004013059

(43) **2018.04.30**

WO-A1-2009132998

(86) **PCT/FR2016/051238**

(87) **WO 2016/193577 2016.12.08**

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

(72) Изобретатель:
**Коэн Ианн, Меркадье Николя (FR),
Жорж Бенуа (AE)**

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

(57) Изобретение относится к подложке (30), покрытой на одной стороне (29) тонкослойной системой (14), содержащей по меньшей мере один металлический функциональный слой (140), причем указанная система содержит, во-первых, последний слой (168), являющийся слоем системы, наиболее удаленным от указанной стороны (29), который содержит по меньшей мере один металл M_2 , причем указанный металл является восстановителем в паре оксид/металл, имеющей окислительно-восстановительный потенциал γ_2 , и указанный последний слой (168) находится в металлическом состоянии, а во-вторых, предпоследний слой (167), являющийся слоем системы, находящимся непосредственно под и в контакте с указанным последним слоем (168) в направлении указанной стороны (29), который содержит по меньшей мере один металл M_1 , причем указанный металл является окислителем в паре оксид/металл, имеющей окислительно-восстановительный потенциал γ_1 , и указанный предпоследний слой (167) находится, по меньшей мере частично, в окисленном состоянии, отличающейся тем, что указанный окислительно-восстановительный потенциал γ_1 больше, чем указанный окислительно-восстановительный потенциал γ_2 .

034718 B1

034718 B1

Изобретение относится к подложке, покрытой на одной стороне тонкослойной системой, обладающей способностью отражать инфракрасное и/или солнечное излучение, содержащей по меньшей мере один металлический функциональный слой, в частности на основе серебра или металлического сплава, содержащего серебро, и по меньшей мере два противоотражательных покрытия, причем каждое из указанных покрытий содержит по меньшей мере один диэлектрический слой, а указанный функциональный слой находится между двумя противоотражательными покрытиями, причем указанная система дополнительно содержит последний слой, являющийся слоем, наиболее удаленным от указанной стороны.

Таким образом, в тонкослойной системе подобного типа функциональный слой расположен между двумя противоотражательными покрытиями, каждое из которых обычно содержит несколько слоев из диэлектрического материала нитридного типа, в частности типа нитрида кремния или алюминия, или оксидного типа. С точки зрения оптики целью этих покрытий, обрамляющих единственный имеющийся или каждый металлический функциональный слой, является "просветлить" этот металлический функциональный слой.

Однако иногда между имеющимся единственным или каждым противоотражательным покрытием и металлическим функциональным слоем введено блокирующее покрытие; блокирующее покрытие находится под функциональным слоем в направлении подложки, защищает ее во время возможной высокотемпературной термообработки типа гибки и/или закалки, а блокирующее покрытие, находящееся на функциональном слое на противоположной стороне от подложки, защищает этот слой от возможной деградации при осаждении верхнего противоотражательного покрытия и во время возможной высокотемпературной термообработки типа гибки и/или закалки.

Более конкретно изобретение относится к использованию последнего слоя системы, наиболее удаленного от стороны подложки, на которую осаждена тонкослойная система, и к осуществлению обработки всей системы тонких слоев с применением источника излучения, в частности инфракрасного излучения.

Известно, в частности, из международной патентной заявки WO 2010/142926 об использовании поглощающего слоя в качестве последнего слоя тонкослойной системы и о применении обработки после осаждения системы в целях снижения коэффициента излучения или улучшения оптических свойств низкоэмиссионной слоистой системы. Использование металлического последнего слоя позволяет увеличить поглощение и уменьшить мощность, необходимую для обработки. Так как последний слой окисляется во время обработки и становится прозрачным, оптические характеристики тонкослойной системы после обработки являются выгодными (в частности, можно получить высокое светопропускание).

Однако это решение не является полностью удовлетворительным для некоторых приложений из-за неоднородности источников, используемых для обработки, и/или из-за несовершенства транспортирующей системы, скорость которой никогда не будет абсолютно постоянной.

Это отражается в наличии оптических неоднородностей, различимых глазом (изменения в пропускании/отражении света и в цвете при переходе от одной точки к другой).

Целью изобретения является устранить недостатки предшествующего уровня техники, разработав новый тип тонкослойной системы, содержащей один или более функциональных слоев, причем эта система после обработки должна иметь низкое поверхностное сопротивление (и тем самым низкий коэффициент излучения), высокое светопропускание, а также однородный внешний вид, как в пропускании, так и в отражении.

Другой важной целью является сделать возможным проводить обработку быстрее и, таким образом, снизить ее стоимость.

Таким образом, объектом изобретения в его самом широком смысле является подложка по п.1 формулы. Эта подложка покрыта на одной стороне тонкослойной системой (пакетом тонких слоев), обладающей способностью отражать инфракрасное и/или солнечное излучение, содержащей по меньшей мере один металлический функциональный слой, в частности на основе серебра или металлического сплава, содержащего серебро, и по меньшей мере два противоотражательных покрытия, причем каждое из указанных покрытий содержит по меньшей мере один диэлектрический слой и указанный функциональный слой находится между двумя противоотражательными покрытиями, причем указанная система содержит, во-первых, последний слой, являющийся слоем, наиболее удаленным от указанной стороны, который содержит по меньшей мере один металл M_2 , причем указанный металл является восстановителем в паре оксид/металл, имеющей окислительно-восстановительный потенциал γ_2 , и указанный последний слой находится в металлическом состоянии, а, во-вторых, предпоследний слой, являющийся слоем многослойной системы, находящимся непосредственно под и в контакте с указанным последним слоем в направлении указанной стороны, и этот последний слой содержит по меньшей мере один металл M_1 , причем указанный металл является восстановителем в паре оксид/металл, имеющей окислительно-восстановительный потенциал γ_1 , и указанный предпоследний слой находится, по меньшей мере, в частично окисленном состоянии.

Согласно изобретению указанный окислительно-восстановительный потенциал γ_1 больше, чем указанный окислительно-восстановительный потенциал γ_2 , причем указанные окислительно-восстановительные потенциалы измерены относительно стандартного водородного электрода.

Как обычно, термин "диэлектрический слой" в контексте настоящего изобретения следует понимать как означающий, что с точки зрения его природы материал является "неметаллическим", то есть не является металлом. В контексте изобретения этот термин обозначает материал, имеющий отношение n/k во всем диапазоне длин волн видимого спектра (380-780 нм), больше или равное 5.

Термин "поглощающий слой" в контексте настоящего изобретения следует понимать как означающий, что слой выполнен из материала со средним коэффициентом k во всем диапазоне длин волн видимого спектра (380-780 нм) больше 0,5 и объемным электрическим сопротивлением (известным из литературы) больше 10^{-6} Ом·см.

Следует напомнить, что n означает действительную часть показателя преломления материала на заданной длине волны, а коэффициент k означает мнимую часть показателя преломления на заданной длине волны, при этом отношение n/k рассчитывается на длине волны, одинаковой для n и k .

Термин "металлический слой" в контексте настоящего изобретения следует понимать как означающий, что слой является поглощающим, как указано выше, и что он не содержит атомов кислорода или атомов азота.

"Окислительно-восстановительный потенциал" представляет собой напряжение, определенное относительно стандартного водородного электрода; именно этот потенциал обычно указывается в справочниках.

Таким образом, тонкослойная система согласно изобретению содержит конечный слой, известный как "последний слой" (или верхний слой), то есть слой, осажденный в металлическом состоянии из металлической мишени в атмосфере, не содержащей намеренно введенных кислорода или азота. Это слой в многослойной системе оказывается окисленным, по существу, стехиометрически после обработки с использованием источника излучения, в частности инфракрасного излучения.

Указанный предпоследний слой в состоянии, по меньшей мере, частично окисленном по сравнению с известной стабильной стехиометрией, действует как донор кислорода для слоя, находящегося непосредственно над ним (на противоположной стороне от подложки).

Указанный предпоследний слой может находиться в окисленном состоянии, соответствующем его известной стабильной стехиометрии, и даже может находиться в перекисленном состоянии относительно известной стабильной стехиометрии.

Указанный металлический последний слой предпочтительно имеет толщину от 0,5 до 5,0 нм, предпочтительно от 1,0 до 4,0 нм. Эта относительно малая толщина позволяет достичь полного окисления последнего слоя при его обработке и, таким образом, довольно высокого светопропускания.

Указанный последний слой выбран так, чтобы иметь высокое поглощение на длине волны λ источника, генерирующего излучение во время обработки. Например, мнимая часть показателя преломления металла последнего слоя $k(\lambda)$ удовлетворяет условию $k(\lambda) > 3$ (пример: Ti на 980 нм), предпочтительно $k(\lambda) > 4$ (пример: Zn на 980 нм), предпочтительно $k(\lambda) > 7$ (пример: Sn, In на 980 нм).

Указанный предпоследний слой предпочтительно имеет толщину от 5,0 до 20,0 нм, предпочтительно от 10,0 до 15,0 нм. Эта довольно умеренная толщина позволяет иметь эффективный резервуар кислорода без чрезмерного влияния на внешний вид тонкослойной системы.

В одном частном альтернативном варианте указанный металлический последний слой выполнен из титана или смеси цинка и олова Sn_xZn_y с атомным содержанием олова в интервале $0,1 \leq i \leq 0,5$ и $i+j=1$; предпочтительно $0,15 \leq i \leq 0,45$ и $i+j=1$.

В одном частном альтернативном варианте указанный предпоследний слой является оксидом олова (то есть слоем, который не содержит других элементов, кроме Sn и O) или оксидом смеси металлов, содержащей олово и дополнительно предпочтительно содержащей цинк.

В этом частном альтернативном варианте указанный предпоследний слой предпочтительно является оксидом смеси цинка и олова Sn_xZn_y с атомным содержанием олова в интервале $0,3 \leq x < 1,0$ и $x+y=1$; предпочтительно $0,5 < x < 1,0$ и $x+y=1$.

Когда указанный металлический последний слой и указанный предпоследний слой оба содержат олово и цинк, атомное отношение олова к цинку у них предпочтительно разное и указанный предпоследний слой имеет более высокое содержание олова, чем указанный металлический последний слой; однако когда указанный металлический последний слой и указанный предпоследний слой оба содержат олово и цинк, атомное отношение олова к цинку может быть одинаковым для обоих слоев.

В одном частном варианте изобретения указанный предпоследний слой находится непосредственно на диэлектрическом слое на основе нитрида кремния, и этот диэлектрический слой на основе нитрида кремния предпочтительно не содержит кислорода. Этот диэлектрический слой на основе нитрида кремния предпочтительно имеет физическую толщину от 5,0 до 50,0 нм, предпочтительно от 8,0 до 20,0 нм, а этот слой предпочтительно выполнен из нитрида кремния Si_3N_4 , легированного алюминием.

Указанный диэлектрический слой на основе нитрида кремния является барьерным слоем, который предотвращает проникновение кислорода из атмосферы в направлении подложки; так как металлический функциональный слой находится между этим барьерным слоем и основой, он предотвращает проникновение кислорода из атмосферы в направлении металлического функционального слоя.

Кроме того, предполагается, что такой диэлектрический слой на основе нитрида кремния, находящийся непосредственно под предпоследним слоем в направлении подложки, предотвращает миграцию кислорода из предпоследнего слоя в направлении подложки во время обработки и, таким образом, облегчает миграцию кислорода из этого предпоследнего слоя в противоположном направлении, то есть в направлении последнего слоя.

Диэлектрический слой на основе нитрида кремния сложно осадить, поскольку кремний плохо распыляется вследствие его низкой проводимости. Наличие предпоследнего слоя позволяет, кроме того, осаждение более тонкого диэлектрического слоя на основе нитрида кремния, чем обычно.

В другом частном варианте изобретения функциональный слой осажден непосредственно на нижнее блокирующее покрытие, находящееся между функциональным слоем и диэлектрическим покрытием, лежащим ниже функционального слоя, и/или функциональный слой осажден непосредственно под верхним блокирующим покрытием, находящимся между функциональным слоем и диэлектрическим покрытием, лежащим выше функционального слоя, и нижнее блокирующее покрытие и/или верхнее блокирующее покрытие содержит тонкий слой на основе никеля или титана с физической толщиной e' такой, что $0,2 \text{ нм} \leq e' \leq 2,5 \text{ нм}$.

Кроме того, изобретение относится к способу получения подложки, покрытой на одной стороне тонкослойной системой, обладающей способностью отражать инфракрасное и/или солнечное излучение, содержащей по меньшей мере один металлический функциональный слой, в частности на основе серебра или металлического сплава, содержащего серебро, и по меньшей мере два противоотражательных покрытия, причем способ включает следующие этапы в указанном порядке:

осаждение на одной стороне указанной подложки тонкослойной системы, обладающей способностью отражать инфракрасное и/или солнечное излучение, содержащей по меньшей мере один металлический функциональный слой, в частности на основе серебра или металлического сплава, содержащего серебро, и по меньшей мере два противоотражательных покрытия согласно изобретению;

обработка указанной тонкослойной системы с использованием источника излучения, в частности инфракрасного излучения, причем указанный последний слой является, по меньшей мере частично, окисленным после указанной обработки.

Благодаря предпоследнему слою указанную обработку можно проводить в атмосфере, не содержащей кислорода.

Кроме того, можно предусмотреть стеклопакет, содержащий по меньшей мере две подложки, удерживаемые вместе рамной конструкцией, причем указанный стеклопакет образует разделение между наружным пространством и внутренним пространством, причем между этими двумя подложками имеется по меньшей мере один наполненный газом промежуток, причем одна подложка является подложкой согласно изобретению.

Предпочтительно только одна подложка стеклопакета, содержащего по меньшей мере две подложки, или стеклопакета, содержащего по меньшей мере три подложки, покрыта на внутренней стороне, находящейся в контакте с наполненным газом промежуток, тонкослойной системой, обладающей способностью отражать инфракрасное и/или солнечное излучение.

Таким образом, стеклопакет содержит, по меньшей мере, подложку, имеющую тонкослойную систему согласно изобретению, факультативно в комбинации по меньшей мере с одной другой подложкой.

Для стеклопакета, содержащего три подложки, можно также, чтобы две подложки были покрыты на внутренней стороне, находящейся в контакте с наполненным газом промежуток, тонкослойной системой согласно изобретению, обладающей способностью отражать инфракрасное и/или солнечное излучение.

Каждая подложка может быть бесцветной или окрашенной. В частности, по меньшей мере одна из подложек может быть сделана из стекла, окрашенного в массу. Выбор типа окраски зависит от уровня светопропускания и/или от колориметрических характеристик, желательных для стеклопакета по окончании его изготовления.

Остекление может иметь слоистую ламинированную структуру, в частности объединяющую по меньшей мере две жесткие подложки типа стекла посредством по меньшей мере одного листа термопластичного полимера, чтобы получить структуру типа стекло/тонкослойная система/лист(ы)/стекло/наполненный газом промежуток/стеклянный лист. Полимер, в частности, может иметь в основе поливинилбутираль PVB, этилен/винилацетат EVA, полиэтилентерефталат PET или поливинилхлорид PVC.

Таким образом, настоящее изобретение позволяет с успехом получить тонкослойную систему, содержащую один или более функциональных слоев, имеющую низкий коэффициент излучения (в частности $\leq 1\%$) и высокой солнечный фактор, демонстрирующую однородные оптические свойства при пропускании и при отражении после обработки системы с использованием источника излучения, в частности инфракрасного излучения.

Что касается диапазонов толщин, указываемых в настоящем документе, они включают верхнюю и нижнюю границы диапазонов.

Предпочтительные характеристики и детали изобретения выявляются из следующих неограничи-

вающих примеров, проиллюстрированных прилагаемыми фигурами, которые показывают:

фиг. 1 - тонкослойная система с одним функциональным слоем согласно изобретению, причем функциональный слой осажден непосредственно на нижнее блокирующее покрытие и непосредственно под верхним блокирующим покрытием; система показана по время обработки с использованием источника излучения;

фиг. 2 - двойное остекление, содержащее тонкослойную систему с одним функциональным слоем; и

фиг. 3 - поглощение света A_L в процентах для серии из трех примеров 1', 4' и 5', как функция скорости обработки в м/мин.

На фиг. 1 и 2 пропорции между толщинами разных слоев или разных элементов строго не соблюдаются, чтобы их можно было лучше рассмотреть.

Фиг. 1 показывает структуру тонкослойной системы 14 согласно изобретению с одним функциональным слоем, осажденную на сторону 29 прозрачной стеклянной подложки 30, в которой единственный функциональный слой 140, в частности на основе серебра или металлического сплава, содержащего серебро, расположен между двумя противоотражательными покрытиями, причем нижележащее противоотражательное покрытие 120 находится ниже функционального слоя 140, если смотреть в направлении подложки 30, а вышележащее противоотражательное покрытие 160 находится над функциональным слоем 140 на противоположной стороне от подложки 30.

Каждое из этих двух противоотражательных покрытий 120, 160 содержит по меньшей мере один диэлектрический слой 122, 128; 162, 164, 166.

Факультативно функциональный слой 140 можно осадить, во-первых, непосредственно на нижнее блокирующее покрытие 130, находящееся между нижележащим противоотражательным покрытием 120 и функциональным слоем 140, а во-вторых, функциональный слой 140 можно осадить непосредственно под верхнее блокирующее покрытие 150, находящееся между функциональным слоем 140 и вышележащим противоотражательным покрытием 160.

Нижний блокирующий слой и/или верхний блокирующий слой, хотя они осаждаются в форме металлов и представлены как металлические слои, на практике иногда являются окисленными слоями, так как одной из их функций (в частности, для верхнего блокирующего слоя) является окисляться во время осаждения тонкослойной системы, чтобы защищать функциональный слой.

Противоотражательное покрытие 160, которое находится выше металлического функционального слоя (или которое находилось бы выше металлического функционального слоя, наиболее удаленного от подложки, в случае нескольких металлических функциональных слоев), заканчивается последним слоем 168, являющимся слоем системы, наиболее удаленным от стороны 29.

Кроме того, непосредственно под этим последним слоем 168 в направлении стороны 29 предусмотрен предпоследний слой 167 и этот предпоследний слой 167 находится в контакте с находящимся выше последним слоем.

Когда тонкослойная система используется в стеклопакете 100 в конструкции двойного остекления, как показано на фиг. 2, это остекление содержит две подложки 10, 30, которые удерживаются вместе рамной конструкцией 90 и которые отделены друг от друга наполненным газом промежутком 15.

Таким образом, это остекление обеспечивает разделение между наружным пространством ES и внутренним пространством IS.

Тонкослойная система может быть расположена на стороне 3 (на листе, находящемся ближе всего к внутреннему объему здания, здания, если смотреть в направлении падения солнечного света, входящего в здание, и на стороне листа, обращенной непосредственно к наполненному газом промежутку).

Фиг. 2 показывает это размещение (направление падения солнечного света, входящего в здание, показано двойной стрелкой) на стороне 3 тонкослойной системы 14, находящейся на внутренней стороне 29 подложки 30 в контакте с наполненным газом промежутком 15, причем другая сторона 31 подложки 30 находится в контакте с внутренним пространством IS.

Однако допустимо также, чтобы в этой структуре двойного остекления одна из подложек имела слоистую структуру.

С многослойной структурой, показанной на фиг. 1, было осуществлено шесть примеров, обозначенных цифрами от 1 до 6.

В примерах 1-6 противоотражательное покрытие 120 содержит два диэлектрических слоя 122, 128, причем диэлектрический слой 122, находящийся в контакте со стороной 29, является слоем с высоким показателем преломления, он также находится в контакте с диэлектрическим смачивающим слоем 128, находящимся непосредственно под металлическим функциональным слоем 140.

В примерах 1-6 не имеется нижнего блокирующего покрытия 130.

Диэлектрический слой 122 с высоким показателем преломления основан на оксиде титана, его показатель преломления составляет от 2,3 до 2,7, в данном случае точно 2,46.

Для примеров 1-6 диэлектрический слой 128 известен как "смачивающий слой", так как он позволяет улучшить кристаллизацию металлического функционального слоя 140, который в данном случае выполнен из серебра, улучшающего проводимость слоя. Диэлектрический слой 128 выполнен из оксида цинка ZnO (осажденного из керамической мишени, состоящей из 50 ат.% цинка и 50 ат.% кислорода).

Вышележащее противоотражательное покрытие 160 содержит диэлектрический слой 162 из оксида цинка (осажденного из керамической мишени, состоящей из 50 ат.% легированного цинка и 50 ат.% кислорода) и затем диэлектрический слой 164 с высоким показателем преломления, выполненный из того же материала, что и диэлектрический слой 122.

Следующий диэлектрический слой 166 выполнен из нитрида $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Al}$ и осажден из металлической мишени, состоящей из Si, легированного 8 вес.% алюминия.

Для всех примеров ниже условия осаждения слоев были следующими:

Слой	Используемая мишень	Давление при осаждении	Газ
$\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Al}$	Si:Al=92:8 вес. %	$1,5 \cdot 10^{-3}$ мбар	45% Ar / (Ar+N ₂)
TiO ₂	TiO ₂	$2 \cdot 10^{-3}$ мбар	90% Ar / (Ar+O ₂)
Ti	Ti	$7 \cdot 10^{-3}$ мбар	100% Ar
ZnO	Zn:O= 50:50 ат. %	$2 \cdot 10^{-3}$ мбар	90% Ar / (Ar+O ₂)
SnO ₂	Sn	$2 \cdot 10^{-3}$ мбар	90% Ar / (Ar+O ₂)
Sn_iZn_j	Sn:Zn=19:81 ат.м%	$7 \cdot 10^{-3}$ мбар	100% Ar
$\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$	Sn:Zn=45:55 ат.м%	$2 \cdot 10^{-3}$ мбар	90% Ar / (Ar+O ₂)
Ag	Ag	$2 \cdot 10^{-3}$ мбар	100% Ar

Таким образом, осажденные слои можно разделить на четыре категории:

(i) - слои из противоотражательного/диэлектрического материала, имеющие отношение n/k больше 5 во всем диапазоне длин волн видимого спектра: Si_3N_4 , TiO₂, ZnO, SnO₂, $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$;

(ii) - металлический слой из поглощающего материала, у которого средний коэффициент k во всем диапазоне длин волн видимого спектра больше 0,5, а объемное электрическое сопротивление больше 10^{-6} Ом·см: Sn_iZn_j , Ti;

(iii) - металлические функциональные слои из материала, способного отражать инфракрасное и/или солнечное излучение: Ag,

(iv) - нижний блокирующий и верхний блокирующий слои, предназначенные для защиты функционального слоя от изменения его свойств при осаждении тонкослойной системы; их влияние на оптические и энергетические свойства обычно незначительно.

Было найдено, что серебро имеет отношение n/k в пределах интервала $0 < n/k < 5$ во всем диапазоне длин волн видимого спектра, но его объемное электрическое сопротивление меньше 10^{-6} Ом·см.

Во всех нижеследующих примерах тонкослойная система осаждена на подложку из бесцветного калий-натриевого стекла толщиной 4 мм торговой марки Planiclear, производство Saint-Gobain.

Для этих подложек

R означает поверхностное сопротивление тонкослойной системы, в Ом на квадрат;

A_L означает поглощение света в видимой области спектра, в %, измеренное с осветителем D65;

I_T характеризует оптические неоднородности в пропускании; этот параметр имеет значения 1, 2, 3 или 4, присваиваемые оператором: оценка 1 ставится в отсутствие воспринимаемой глазом неоднородности, оценка 2 ставится, когда локализованные неоднородности, ограниченные некоторыми областями образца, воспринимаются глазом при интенсивном рассеянном освещении (>800 люкс), оценка 3 ставится, когда локализованные неоднородности, ограниченные некоторыми областями образца, воспринимаются глазом при стандартном освещении (<500 люкс), и оценка 4, когда неоднородности, распределенные по всей поверхности образца, воспринимаются глазом при стандартном освещении (<500 люкс);

I_R характеризует оптические неоднородности в отражении; этот параметр имеет значения 1, 2, 3 или 4, присваиваемые оператором: оценка 1 ставится в отсутствие воспринимаемой глазом неоднородности, оценка 2 ставится, когда локализованные неоднородности, ограниченные некоторыми областями образца, воспринимаются глазом при интенсивном рассеянном освещении (>800 люкс), оценка 3 ставится, когда локализованные неоднородности, ограниченные некоторыми областями образца, воспринимаются глазом при стандартном освещении (<500 люкс), и оценка 4, когда неоднородности, распределенные по всей поверхности образца, воспринимаются глазом при стандартном освещении (<500 люкс).

Все эти примеры позволяют достичь низкого коэффициента излучения, порядка 1%, и высокого солнечного фактора, порядка 60%.

В табл. 1 ниже приводятся геометрические, или физические толщины (а не оптические толщины) в нм каждого из слоев для примеров 1-6 в соответствии с фиг. 1.

Таблица 1

Слой	Материал	Пр. 1, 3	Пр. 2, 4-6
168		переменная	переменная
167		переменная	переменная
166	$\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Al}$	25	15
164	TiO_2	12	12
162	ZnO	1	4
150	Ti	0,4	0,4
140	Ag	13,5	13,5
128	ZnO	4	4
122	TiO_2	24	24

В табл. 2 ниже представлены исследованные материалы для последних слоев 168 и факультативно предпоследних слоев 167 для примеров 1-6, а также их соответствующие толщины (в нм).

Таблица 2

Слой	Пр. 1	Пр. 2	Пр. 3	Пр. 4	Пр. 5	Пр. 6
168	Sn_iZn_j	Sn_iZn_j	Ti	Sn_iZn_j	Sn_iZn_j	Ti
Толщина	4,5	4,5	3	4,5	4,5	3
167	-	TiO_2	-	$\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$	SnO_2	$\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$
Толщина		15		15	15	15

Следует напомнить, что окислительно-восстановительный потенциал, измеренный относительно стандартного водородного электрода, составляет

для пары Ti/TiO_2 : -1,63 В,

для пары Zn/ZnO : -0,76 В,

для пары Sn/SnO_2 : -0,13 В.

Для примеров 4-6, с одной стороны, последний слой 168 в металлическом состоянии перед обработкой содержит по меньшей мере один металл M_2 (Zn, Ti), являющийся восстановителем в паре оксид/металл, имеющей окислительно-восстановительный потенциал γ_2 , а с другой стороны, предпоследний слой 167 содержит по меньшей мере один металл M_1 (Sn), являющийся окислителем в паре оксид/металл, имеющей окислительно-восстановительный потенциал γ_1 , при этом окислительно-восстановительный потенциал γ_1 больше, чем окислительно-восстановительный потенциал γ_2 .

Предпоследний слой 167 в примерах 4 и 6 является оксидом смеси цинка и олова Sn_xZn_y с атомным содержанием олова в интервале $0,3 \leq x \leq 1,0$ и $x+y=1$, в частности $x=0,45$ и $y=0,55$.

Предпоследний слой 167 в примере 5 является оксидом олова, осажденным в его стабильной стехиометрической форме SnO_2 .

Предпоследний слой 167 в примере 2 является оксидом титана, осажденным в его стабильной стехиометрической форме TiO_2 .

Последний слой 168 в примерах 1, 2, 4 и 5 является металлическим слоем, состоящим из цинка и олова, как Sn_iZn_j , при атомном содержании олова в интервале $0,1 \leq i \leq 0,5$ и $i+j=1$, в частности $i=0,19$ и $j=0,81$.

Последний слой 168 в примерах 3 и 6 является металлическим слоем, состоящим из титана.

Основные оптические и энергетические характеристики примеров 1-6 соответственно перед обработкой (ВТ) и после обработки (АТ) приведены в табл. 3 ниже.

Таблица 3

		A_L	R	I_T	I_R
Пр. 1	BT	41,6	2,62		
	AT	16,5	2,06	3	2
Пр. 2	BT	41,0	2,61		
	AT	16,0	2,05	3	3
Пр. 3	BT	28,3	2,68		
	AT	18,3	2,17	2	2
Пр. 4	BT	40,5	2,66		
	AT	6,4	2,06	1	1
Пр. 5	BT	34,0	2,65		
	AT	6,8	2,16	1	1
Пр. 6	BT	31,5	2,24		
	AT	12,3	2,14	1	1

Для примеров 1-6 наличие последнего слоя 168, который является металлическим перед обработкой, приводит к относительно высокому поглощению A_L на 980 нм (порядка 30-40%) из-за металлического состояния этих последних слоев перед обработкой.

В данном случае обработка состоит в поступательном перемещении подложки 30 со скоростью 10 м/мин под лазерным лучом 20 шириной 60 мкм и мощностью 25 Вт/мм, причем лазерный луч ориентирован перпендикулярно стороне 29 в направлении последнего слоя 168, то есть, как можно видеть на фиг. 1, при позиционировании лазерного луча (показанного прямой черной стрелкой) над тонкослойной системой и при ориентировании лазера в направлении системы.

Уменьшение поверхностного сопротивления в результате обработки примеров 1-3 составляет порядка 20%, что является хорошим результатом.

Уменьшение поверхностного сопротивления в результате обработки примера 4 является отличным, составляя 22,5%; уменьшение поверхностного сопротивления в результате обработки примеров 5 и 6 несколько хуже (соответственно 18,4% и 15,7%), но все же являются удовлетворительным; коэффициент излучения после обработки является низким, как и хотелось.

После обработки и окисления последнего слоя 168 примеры 1-3 обнаруживают очень высокое поглощение света A_L (более 15%) и являются недостаточно однородными оптически, как в пропускании, так и в отражении, со значениями I_T и I_R больше или равными 2.

После обработки и окисления последнего слоя 168 примеры 4 и 5 обнаруживают отличное поглощение света A_L (порядка 6,5%) и являются очень однородными оптически, как в пропускании, так и в отражении, со значениями I_T и I_R , равными 1.

После обработки и окисления последнего слоя 168 пример 6 обнаруживает чуть более высокое поглощение света A_L , но является очень однородным оптически, как в пропускании, так и в отражении, со значениями I_T и I_R , равными 1.

Неожиданно оказалось, что если выбрать предпоследний слой согласно изобретению, то этот предпоследний слой, несмотря на присутствие в нем кислорода, способствует оптической стабильности, как в пропускании, так и в отражении.

На основе примеров 1, 4 и 5 был проведен ряд экспериментов с использованием тех же тонкослойных систем (те же материалы слоев, те же толщины), что и для примеров 1, 4 и 5, но при разных скоростях их обработки; этот ряд примеров был обозначен соответственно как примеры 1', примеры 4' и примеры 5' на фиг. 3.

Фиг. 3 показывает, что независимо от скорости обработки g поглощение A_L после обработки является ниже для примеров 4' и 5', у которых под последним слоем имеется предпоследний слой согласно изобретению, чем для примеров 1' без предпоследнего слоя согласно изобретению под последним слоем.

Кроме того, фиг. 3 показывает, что можно повысить скорость обработки на 20-50% для примеров 4' и 5', до значений примерно 15 м/мин, фактически без влияния на низкое поглощение после обработки.

Настоящее изобретение может применяться также для тонкослойной системы, имеющей несколько функциональных слоев. Последний слой согласно изобретению является слоем системы, наиболее удаленным от стороны подложки, на которую осаждена система, а предпоследний слой находится непосредственно под последним слоем в направлении стороны подложки, на которую осаждена тонкослойная система, и в контакте с этим последним слоем.

Настоящее изобретение описано выше посредством примера. Разумеется, специалист в данной области способен осуществить различные альтернативные варианты изобретения, не выходя, однако, за рамки объема патента, какой определяется формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Прозрачная подложка (30), покрытая на одной стороне (29) тонкослойной системой (14), обладающей способностью отражать инфракрасное и/или солнечное излучение, содержащей по меньшей мере один металлический функциональный слой (140), в частности на основе серебра или металлического сплава, содержащего серебро, и по меньшей мере два противоотражательных покрытия (120, 160), причем каждое из указанных покрытий содержит по меньшей мере один диэлектрический слой (122, 164) и указанный функциональный слой (140) находится между двумя противоотражательными покрытиями (120, 160), причем указанная система содержит, во-первых, последний слой (168), являющийся слоем системы, наиболее удаленным от указанной стороны (29), который содержит по меньшей мере один металл M_2 , причем указанный металл является восстановителем в паре оксид/металл, имеющей окислительно-восстановительный потенциал γ_2 , и указанный последний слой (168) находится в металлическом состоянии, а во-вторых, предпоследний слой (167), являющийся слоем системы, находящимся непосредственно под и в контакте с указанным последним слоем (168) в направлении указанной стороны (29), который содержит по меньшей мере один металл M_1 , причем указанный металл является окислителем в паре оксид/металл, имеющей окислительно-восстановительный потенциал γ_1 , и указанный предпоследний слой (167) находится, по меньшей мере, в частично окисленном состоянии,

отличающаяся тем, что указанный окислительно-восстановительный потенциал γ_1 больше, чем указанный окислительно-восстановительный потенциал γ_2 , причем указанные окислительно-восстановительные потенциалы измерены относительно стандартного водородного электрода.

2. Подложка (30) по п.1, отличающаяся тем, что указанный металлический последний слой (168) имеет толщину от 0,5 до 5,0 нм, предпочтительно от 1,0 до 4,0 нм.

3. Подложка (30) по п.1 или 2, отличающаяся тем, что указанный предпоследний слой (167) имеет толщину от 5,0 до 20,0 нм, предпочтительно от 10,0 до 15,0 нм.

4. Подложка (30) по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что указанный металлический последний слой (168) выполнен из титана или смеси цинка и олова Sn_xZn_y с атомным содержанием олова в интервале $0,1 \leq x \leq 0,5$ и $x+y=1$; предпочтительно $0,15 \leq x \leq 0,45$ и $x+y=1$.

5. Подложка (30) по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что указанный предпоследний слой (167) является оксидом олова или оксидом смеси металлов, содержащей олово и дополнительно предпочтительно содержащей цинк.

6. Подложка (30) по п.5, отличающаяся тем, что указанный предпоследний слой (167) является оксидом смеси цинка и олова Sn_xZn_y с атомным содержанием олова в интервале $0,3 \leq x < 1,0$ и $x+y=1$; предпочтительно $0,5 < x < 1,0$ и $x+y=1$.

7. Подложка (30) по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что указанный предпоследний слой (167), находящийся, если смотреть в направлении от подложки, на диэлектрическом слое на основе нитрида кремния, имеет физическую толщину от 5,0 до 50,0 нм, предпочтительно от 8,0 до 20,0 нм.

8. Стеклопакет, содержащий по меньшей мере две подложки (10, 30), удерживаемые вместе рамной конструкцией (90), причем указанный стеклопакет создает разделение между наружным пространством (ES) и внутренним пространством (IS), причем между указанными двумя подложками имеется по меньшей мере один наполненный газом промежуток (15) и причем одна подложка (30) является основной по любому из пп.1-7.

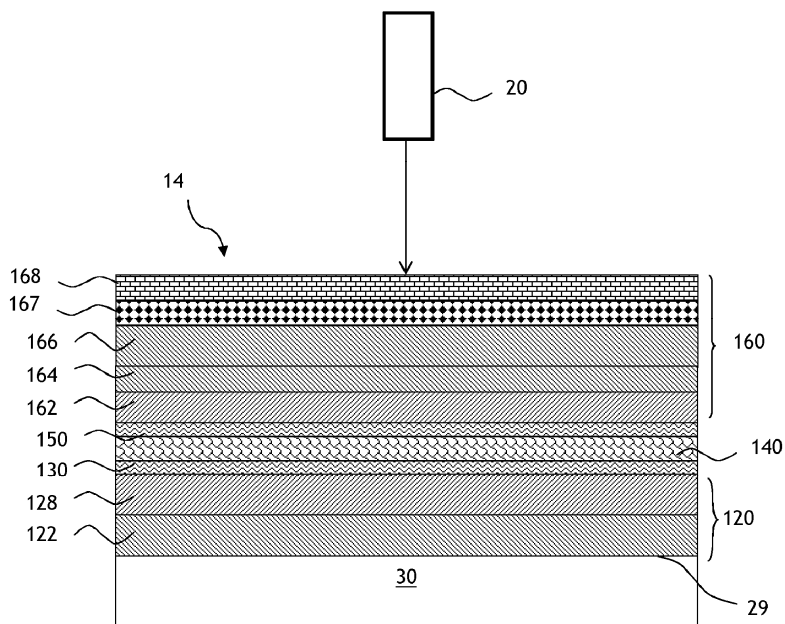
9. Способ получения прозрачной подложки (30), покрытой на одной стороне (29) тонкослойной системой (14), обладающей способностью отражать инфракрасное и/или солнечное излучение, содержащей по меньшей мере один металлический функциональный слой (140), в частности на основе серебра или металлического сплава, содержащего серебро, и два противоотражательных покрытия (120, 160), включающий следующие этапы в указанном порядке:

осаждение на одной стороне (29) указанной подложки (30) тонкослойной системы (14), обладающей способностью отражать инфракрасное и/или солнечное излучение, содержащей по меньшей мере один металлический функциональный слой (140), в частности на основе серебра или металлического сплава, содержащего серебро, и два противоотражательных покрытия (120, 160), причем каждое из указанных покрытий содержит по меньшей мере один диэлектрический слой (122, 164) и указанный функциональный слой (140) находится между двумя противоотражательными покрытиями (120, 160), причем указанная система содержит, во-первых, последний слой (168), являющийся слоем системы, наиболее удаленным от указанной стороны (29), который содержит по меньшей мере один металл M_2 , причем указанный металл является восстановителем в паре оксид/металл, имеющей окислительно-восстановительный потенциал γ_2 , и указанный последний слой (168) находится в металлическом состоянии, а во-вторых, предпоследний слой (167), являющийся слоем системы, находящимся непосредственно под и в контакте с указанным последним слоем (168) в направлении указанной стороны (29), который

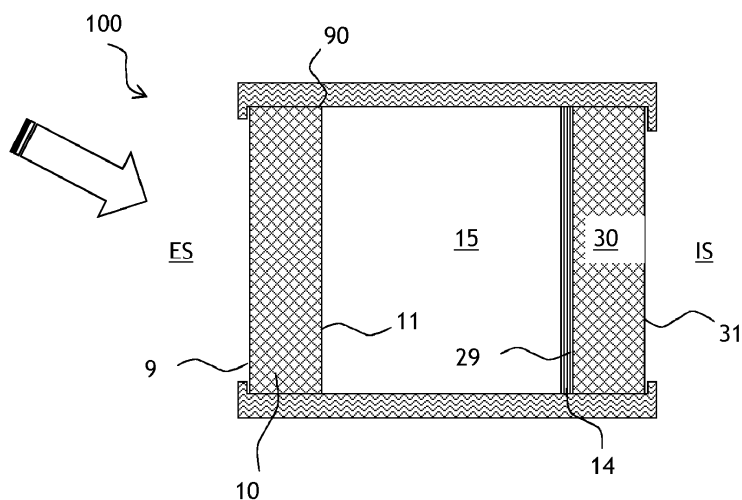
содержит по меньшей мере один металл M_1 , причем указанный металл является окислителем в паре оксид/металл, имеющей окислительно-восстановительный потенциал γ_1 , и указанный предпоследний слой (167) находится, по меньшей мере, в частично окисленном состоянии, причем указанный окислительно-восстановительный потенциал γ_1 больше, чем указанный окислительно-восстановительный потенциал γ_2 , и указанные окислительно-восстановительные потенциалы измерены относительно стандартного водородного электрода,

обработка указанной тонкослойной системы (14) с использованием источника излучения, в частности инфракрасного излучения, причем указанный последний слой (168) является, по меньшей мере, частично окисленным после указанной обработки.

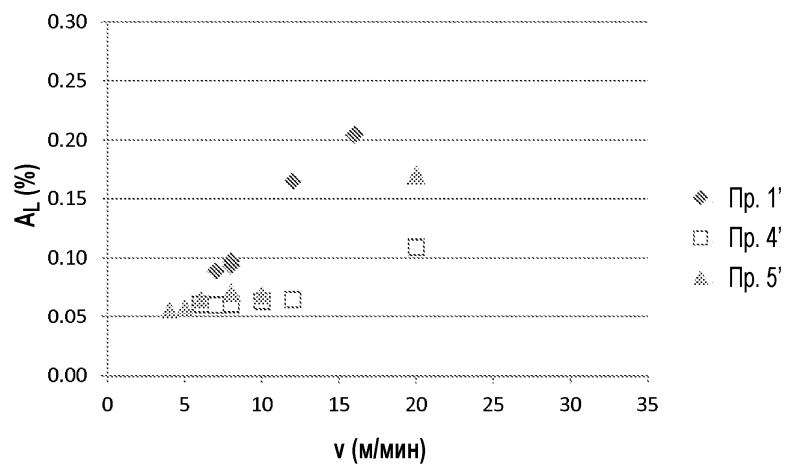
10. Способ по п.9, отличающийся тем, что указанная обработка проводится в атмосфере, не содержащей кислорода.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

