

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202192758** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.02.04

(51) Int. Cl. *C03C 17/36* (2006.01)
C23C 14/00 (2006.01)
E06B 3/66 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.04.10

(54) СПЕЦИАЛЬНОЕ СТЕКЛО С ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ VIG В СБОРЕ

(31) 19168858.9

(72) Изобретатель:

(32) 2019.04.12

**Бен Трад Абдерразак, Махью Стийн
(ВЕ), Тасуку Ишибаши, Еиичи Уриу,
Хироюки Абе (JP)**

(33) EP

(86) PCT/EP2020/060322

(87) WO 2020/208228 2020.10.15

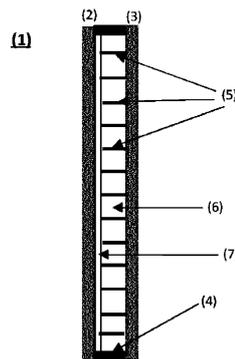
(74) Представитель:

(71) Заявитель:

Квашнин В.П. (RU)

**АГК ГЛАСС ЮРОП (ВЕ); АГК
ИНК. (JP); АГК ФЛЭТ ГЛАСС
НОРС АМЕРИКА, ИНК. (US); АГК
ВИДРОС ДО БРАЗИЛ ЛТДА (BR);
ПАНАСОНИК КОРПОРАЙШН (JP)**

(57) Изобретение относится к стеклянной панели с покрытием, содержащей стеклянную подложку, снабженную низкоэмиссионным покрытием, в котором некоторые слои содержат благородный газ, предпочтительно аргон, и которое проявляет конкретное содержание высвобождающегося благородного газа в расчете на площадь содержащей покрытие поверхности стеклянной панели с покрытием. Настоящее изобретение дополнительно относится к способу производства таких стеклянных панелей с покрытием и к остеклению с вакуумной изоляцией, содержащему такую стеклянную панель с покрытием.



202192758
A1

202192758
A1

Описание

Специальное стекло с покрытием для VIG в сборе

Область техники

Настоящее изобретение относится к листу стекла (или панели), покрытому покрытием, напыленным при помощи магнетрона, например низкоэмиссионным покрытием. Лист стекла с покрытием согласно настоящему изобретению является особенно подходящим в качестве части стеклопакета с вакуумной изоляцией (VIG, или вакуумный IG). VIG обычно изготавливают из двух листов стекла, при этом основную поверхность по меньшей мере одного из этих листов стекла, которая ориентирована в направлении внутреннего пространства между двумя листами стекла, снабжают покрытием, таким как покрытие, осажденное при помощи магнетронного напыления. Такой VIG можно использовать, например, в применениях к проемам зданий (окнам и дверям), в транспортных средствах и дверях холодильников.

Уровень техники

Стеклопакеты с вакуумной изоляцией характеризуются высокой теплоизолирующей способностью, при которой коэффициент теплового пропускания, U , составляет менее $1,2 \text{ Вт/м}^2\text{К}$. Такая эффективность является прямым следствием низкой теплопроводности в вакууме и, таким образом, зависит от качества вакуума и его стабильности.

Сборку VIG можно выполнить при помощи различных известных способов, преследующих одну цель: наличие стабильной вакуумной полости, образованной

между двумя герметично уплотненными стеклянными панелями, которые удерживаются на расстоянии друг от друга отдельными распорками (или стойками).

Вакуумная полость характеризуется уровнем давления, не превышающим 0,1 мбар.

В области техники известны различные типы материала уплотнения и различные типы распорок. Типичными уплотнительными средствами для VIG являются стеклянные припои (также называемые припойным стеклом) и металлические или керамические припои. Одно из наиболее современных уплотнительных средств основано на припойном стекле, характеризующемся температурой плавления ниже, чем у стекла. Использование припойного стекла, тем не менее, ограничивает выбор низкоэмиссионных слоев теми слоями, которые не разрушаются тепловым циклом, необходимым для нанесения припойного стекла, т.е. слоями, способными выдерживать температуру, возможно, до 250 °С или даже более. Альтернативой являются металлические уплотнения, например припои из мягких оловянных сплавов или сплавов на основе меди, которые также имеют то преимущество, что они частично деформируются и, таким образом, частично поглощают относительные расширения между первой и второй стеклянными панелями, когда они подвергаются воздействию градиента температуры по толщине VIG.

Дополнительно, для устойчивого удерживания обеих стеклянных панелей на расстоянии одна от другой, между этими двумя стеклянными панелями необходимо разместить массив из отдельных распорок (или стоек). Отдельные распорки могут иметь разные формы, например цилиндрическую, сферическую, нитеобразную форму, форму песочных часов, С-образную, крестообразную, призматическую форму и т.д. Предпочтительным является использование небольших стоек, т.е. стоек, имеющих общую поверхность контакта со стеклянной панелью, ограниченную

их внешней окружностью, меньшую или равную 5 мм², предпочтительно меньшую или равную 3 мм², более предпочтительно меньшую или равную 1 мм². Эти значения могут обеспечить хорошую механическую прочность, в то же время, оставаясь эстетически несвязанными.

Отдельные распорки обычно изготовлены из материала, который характеризуется достаточной прочностью для выдерживания давления, прикладываемого поверхностями стеклянных панелей и способен выдерживать высокотемпературные способы, такие как обжиг и отжиг, и который высвобождает мало газа после уплотнения VIG. Такой материал предпочтительно представляет собой твердый металлический материал, кварцевое стекло или керамический материал. В частности, он может представлять собой такой металлический материал, как железо, вольфрам, никель, хром, титан, молибден, углеродистая сталь, хромовая сталь, никелевая сталь, нержавеющая сталь, никелево-хромистая сталь, марганцевая сталь, хромомарганцевая сталь, хромомолибденовая сталь, кремнистая сталь, нихром, дюраль и т.п., или он может представлять собой такой керамический материал, как корунд, оксид алюминия, муллит, магнезия, оксид иттрия, нитрид алюминия, нитрид кремния и т.п.

Для поддержания вакуума во времени в VIG помещают газопоглотитель. Обычно этот газопоглотитель основан на металлическом сплаве, таком как, например, на основе циркония, железа, кобальта и/или алюминия. Газопоглотитель размещают в виде тонкого слоя или блока в герметично уплотненном пространстве между двумя стеклянными панелями. После его активации газопоглотитель будет поглощать газы, высвобождающиеся в течение срока службы VIG, с целью поддержания вакуума.

Существуют различные способы сборки VIG. Способ сборки, описанный в патенте EP2851351A1, содержание которого полностью включено в настоящий документ посредством ссылки, включает три основных этапа, которые могут частично совпадать. В первую очередь, первую стеклянную панель размещают горизонтально, осаждают стеклянный припой, размещают стойки и поверх укладывают вторую стеклянную панель, первый период нагрева до 450 °С обеспечивает термическое уплотнение обеих стеклянных панелей на их наружных кромках, при котором между ними остается пространство. Вторым этапом является откачивание внутренних газов до остаточного давления не более 0,1 мбар. Что касается образования вакуума во внутреннем пространстве стеклопакета, обычно на основной поверхности одного из листов стекла предусмотрена полая стеклянная трубка, соединяющая внутреннее пространство с внешней средой. Таким образом, вакуум создают во внутреннем пространстве путем откачивания газов, находящихся во внутреннем пространстве, при помощи насоса, соединенного с наружным концом стеклянной трубки. Более того, в способе производства согласно патенту EP2851351A1 описан способ изготовления остекления с вакуумной изоляцией, который включает: (а) герметичное связывание с помощью герметично связывающего элемента периметров спаренных стеклянных панелей, расположенных обращенными друг к другу, на заданном расстоянии с образованием пространства, герметично замкнутого между стеклянными панелями; (b) удаление воздуха из этого пространства через выпускное отверстие для того чтобы сделать это пространство находящимся в состоянии пониженного давления; и (c) разделение пространства при помощи образующего области элемента на область выпускного отверстия, содержащую выпускное отверстие, и область

пониженного давления, отличную от области выпускного отверстия. Образующий области элемент содержит воздушный канал, соединяющий область выпускного отверстия с областью пониженного давления при образовании пространства. После выполнения пространства в состоянии пониженного давления это пространство делится на область выпускного отверстия и область пониженного давления путем перекрытия воздушного канала; таким образом, концы образующего области элемента соединены с герметично связывающим элементом, окружая выпускное отверстие вместе с герметично связывающим элементом. Герметично связывающий элемент и образующий области элемент изготовлены с использованием одного припоя из низкоплавкого стекла. В патенте EP2851351A дополнительно делается отсылка к абзацам [0034]—[0054], в которых описан первый способ производства VIG в сборе, изображенного на фиг. 1—4 и 6, который, как показано на фиг. 5, включает первый способ плавления при температуре 450 °С для герметичного связывания периметров стеклянных панелей; способ вакуумирования, в котором температуру печи уменьшают ниже температуры плавления стеклянного припоя, равной 434 °С, для создания вакуума; и второй способ плавления при 465 °С завершает удаление воздуха и перекрытие отверстия для вакуумирования. В абзацах [0056]—[0079] и на фиг. 7 описан вариант вышеописанного способа производства, в котором температуру сборки панелей после первого способа плавления понижают до комнатной температуры.

В патенте EP1506945A1, например, описано применение такой стеклянной трубки, которая приварена в определенном положении в сквозном отверстии, выполненном в основной поверхности одного из листов стекла. В ходе этого, второго этапа температуру понижают до некоторой степени, и стеклянные панели сближаются до

достижения стоек, которые образуют свободное пространство. Конечное пространство между двумя стеклянными панелями характеризуется размером не более 2 мм. Третий этап включает период второго нагрева до 465 °С, обеспечивающий приклеивание стоек к стеклянным панелям, а также завершение герметичного уплотнения. Это техническое решение ухудшает эстетику внешнего вида стеклянной панели, так как на поверхности одного из листов стекла не образовано ни одного видимого выступа.

Другой возможностью дополнительного увеличения изолирующей способности VIG является использование солнцезащитного или низкоэмиссионного покрытия на одной или нескольких поверхностях стеклянных панелей, используемых в VIG в сборе. Предпочтительно, солнцезащитное или низкоэмиссионное покрытие осаждено на поверхности стеклянной панели, которая будет ориентирована в направлении вакуумного пространства VIG. По причине наличия высокотемпературных уплотнительных средств и возможных дополнительных обработок, необходимо, чтобы покрытие являлось стойким к высокотемпературным обработкам. Например, в патенте US5657607A описано низкоэмиссионное покрытие для VIG, но умалчивается о какой-либо совместимости этого низкоэмиссионного покрытия с условиями сборки. Во втором примере, в патенте US1001219B2, в качестве низкоэмиссионных покрытий упоминаются слои ITO, оксида олова или металлического олова, рассчитанные на включение в VIG-пакет, однако целью этого патента является выполнение сборки этого VIG-пакета при менее высокой температуре. В патенте US1001219B2 не дано указание стабильности вакуума в случае способа повторного нагрева после герметичного уплотнения VIG.

Авторы изобретения наблюдали, что при выполнении способа сборки VIG аналогично способам, описанным в патенте EP2851351A1 для сборки двух стеклянных панелей, одна из которых покрыта низкоэмиссионным покрытием, возникают некоторые новые, неожиданные проблемы. Несмотря на то, что после выполнения конечного этапа уплотнения целевой вакуум был достигнут, эксплуатационные качества VIG-пакета изменялись. Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что эта проблема связана с присутствием введенного в низкоэмиссионное покрытие благородного газа, который высвобождается после уплотнения VIG. Как было обнаружено, этот благородный газ происходит из способа осаждения низкоэмиссионного покрытия, который обеспечивает низкоэмиссионное покрытие, содержащее благородный газ, обычно аргон. Как следствие, в частности, для VIG, в ходе способа производства оказывается, что после выполнения вакуумной откачки и уплотнения VIG в сборе, по-прежнему имеющая место высокая температура ответственна за дополнительное высвобождение газа, оказывающего влияние на конечное остаточное давление в VIG-пакете и, как следствие, на тепловые характеристики VIG-пакета. Было обнаружено, что в этих обстоятельствах может происходить высвобождение благородного газа в ходе способа производства и/или в течение срока службы остекления. Кроме того, обнаружено, что в случае благородного газа, газопоглотитель, размещенный внутри полости остекления с вакуумной изоляцией, является неэффективным для его улавливания и поддержания уровня вакуума.

Данное исследование показывает необходимость определения концентрации благородного газа, допустимой в низкоэмиссионном покрытии, осажденном на

стеклянную панель, в частности, предназначенную для применения в ВИГ в сборе. В то же время, наличие аргона является необходимым для способа осаждения напылением некоторых материалов и часто является ключевым для эффективного, экономически выгодного способа.

Это также показывает, что существует потребность в определении конкретных условий нанесения покрытия для обеспечения возможности осаждения напылением низкоэмиссионного покрытия, которое удовлетворяет условию, связанному с максимальной концентрацией благородного газа в низкоэмиссионном покрытии и, в частности, в слоях низкоэмиссионного покрытия помимо функционального слоя, т.е. обычно металлического отражающего излучение функционального слоя, и защитного барьера, осажденного на указанный функциональный слой.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к стеклянной подложке (также называемой листом стекла, или стеклянной панелью), покрытой напыленным низкоэмиссионным покрытием, которое характеризуется максимальной концентрацией благородного газа в этом низкоэмиссионном покрытии. Лист стекла с покрытием является таким, что высвобождение благородного газа в определенных условиях вакуума не превышает определенное количество, которое прямо коррелирует с общим молярным количеством указанного высвобождающегося благородного газа.

Поэтому в первом варианте его осуществления настоящее изобретение относится к стеклянной панели с покрытием, в которой пороговое количество благородного газа в низкоэмиссионном покрытии не превышено, и, таким образом, она

характеризуется содержанием высвобождающегося благородного газа в стеклянной панели с покрытием под давлением менее 10^{-6} мбар и после нагрева от комнатной температуры до $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 100 минут, выдерживания при $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 минут и охлаждения от $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 100 минут менее $1,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³ на мм² площади содержащей покрытие поверхности стеклянной панели с покрытием, измеренным при помощи описанного ниже «измерения высвобождаемого благородного газа» (ONGM).

Поэтому в его первом варианте осуществления настоящее изобретение относится к стеклянной панели с покрытием, которая содержит стеклянную подложку, снабженную низкоэмиссионным покрытием, содержащим чередующееся расположение n отражающих инфракрасное излучение функциональных слоев и $n+1$ диэлектрических покрытий, где $n \geq 1$,

- так, что каждый отражающий инфракрасное излучение функциональный слой окружен диэлектрическими покрытиями, при этом диэлектрическое покрытие содержит один или несколько диэлектрических слоев, и

- так, что каждый отражающий инфракрасное излучение функциональный слой защищен барьерным слоем непосредственно над ним и в контакте с ним,

при этом по меньшей мере один слой помимо каждого отражающего инфракрасное излучение функционального слоя и барьерного слоя содержит благородный газ, предпочтительно аргон.

Низкоэмиссионное покрытие может дополнительно содержать защитное поверхностное покрытие, необязательно, содержащее один или несколько диэлектрических слоев. Низкоэмиссионное покрытие также может дополнительно

содержать затравочный слой, необязательно, содержащий диэлектрический слой и находящийся под по меньшей мере одним отражающим инфракрасное излучение функциональным слоем и в контакте с ним.

В низкоэмиссионном покрытии стеклянной панели с покрытием согласно настоящему изобретению по меньшей мере один слой помимо отражающего инфракрасное излучение функционального слоя и барьерного слоя представляет собой диэлектрический слой из диэлектрического покрытия, затравочного слоя и/или защитного поверхностного покрытия. Общая геометрическая толщина диэлектрических слоев, осажденных в атмосфере, содержащей благородный газ, составляет по меньшей мере 30 нм и не более 120 нм.

Стеклянная панель с покрытием согласно настоящему изобретению характеризуется содержанием высвобождающегося благородного газа в расчете на площадь содержащей покрытие поверхности стеклянной панели с покрытием под давлением менее 10^{-6} мбар и после нагрева от комнатной температуры до $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 100 минут, выдерживания при $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 минут и охлаждения от $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 100 минут менее $1,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³ на мм² стеклянной панели с покрытием.

Для достижения этой цели в настоящем изобретении определены условия напыления для осаждения низкоэмиссионного покрытия на стеклянную панель, которые обеспечивают возможность удовлетворения вышеописанного порога количества благородного газа. Таким образом, в одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу производства стеклянной панели с покрытием, который включает: доставку стеклянной подложки в установку для

магнетронного напыления и осаждение слоев на стеклянную подложку при помощи катодного напыления при пониженном давлении, в котором

- i) только отражающий инфракрасное излучение функциональный слой (слои) и барьерный слой (слои) осаждаются в атмосфере, содержащей от 95 % до 100 % благородного газа, предпочтительно аргона;
- ii) металлоксидные диэлектрические слои из металлических мишеней осаждаются в атмосфере, содержащей от 95 % до 100 % кислорода;
- iii) другие диэлектрические слои осаждаются в такой атмосфере, что объемная доля благородного газа в газовой среде не превышает 90 %.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение также относится к средствам для удаления избытка благородного газа, присутствующего в низкоэмиссионном покрытии, перед сборкой листа стекла с покрытием в VIG-пакет так, что это стекло с покрытием удовлетворяет вышеописанному условию порога количества благородного газа. Средства согласно этому варианту осуществления включают способ предварительного отжига стекла с низкоэмиссионным покрытием. Таким образом, в стекле с низкоэмиссионным покрытием соблюдается условие порога количества благородного газа, каковы бы ни были условия осаждения покрытия. В ходе этого способа любой избыток благородного газа можно удалить путем выполнения нагрева стекла с покрытием, предпочтительно, в вакууме. В этом варианте осуществления стеклянную панель с покрытием подвергают термической обработке при температуре более 300 °С, предпочтительно 400 °С и более предпочтительно 480 °С.

Настоящее изобретение дополнительно относится к стеклянным панелям с покрытием, полученным любым из вышеописанных способов. Настоящее изобретение также относится к применению стеклянной панели с покрытием для производства остекления с вакуумной изоляцией, и, в конечном итоге, настоящее изобретение относится к остеклению с вакуумной изоляцией, содержащему эту стеклянную панель с покрытием.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Настоящее изобретение направлено на решение технической проблемы предоставления и выполнения стеклянной панели с покрытием, в частности, для применения в остеклении с вакуумной изоляцией. Благородный газ считается экономически эффективным и действенным осаждающим газом для применения в способе магнетронного напыления, поэтому его повсеместно применяют в производстве стеклянных панелей с покрытием. Однако было неожиданно обнаружено, что стеклянные панели с покрытием, в которых один или несколько слоев низкоэмиссионного покрытия были осаждены при помощи благородного газа, не обеспечивают требуемые тепловые характеристики при включении в остекление в сборе, в частности, в остекление с вакуумной изоляцией. Таким образом, настоящее изобретение основано на ограничении количества благородного газа, высвобождаемого такими стеклянными панелями с покрытием.

Согласно настоящему изобретению, низкоэмиссионное покрытие содержит по меньшей мере один слой покрытия, напыленного при помощи магнетрона. В одном варианте осуществления настоящего изобретения низкоэмиссионное покрытие стеклянной панели с покрытием содержит: чередующееся расположение n отражающих инфракрасное излучение функциональных слоев и $n + 1$ диэлектрических покрытий, где $n \geq 1$, так, что каждый отражающий инфракрасное излучение функциональный слой окружен диэлектрическими покрытиями, при этом диэлектрические покрытия содержат один или несколько слоев диэлектрического материала, и так, что каждый отражающий инфракрасное излучение функциональный слой защищен барьерным слоем непосредственно над ним и в контакте с ним; n — положительное целое число, большее или равное 1 ($n \geq 1$). Предпочтительно, n — положительное целое число, меньшее или равное 3 ($n \leq 3$), более предпочтительно n равно 1 или 2. Было обнаружено, что такое ограниченное количество чередующихся расположений обеспечивает правильное равновесие между тепловыми характеристиками остекления в сборе, в которое будет включена стеклянная панель с покрытием, и расходы на производство такой стеклянной панели с покрытием.

Как описано в настоящем документе, диэлектрическое покрытие изготовлено из одного или нескольких слоев, изготовленных из диэлектрических материалов, которые далее называются «диэлектрическими слоями». Диэлектрическое покрытие также можно называть «диэлектрической пленкой». Стеклянная панель с покрытием может дополнительно содержать защитное поверхностное покрытие, которое, необязательно, содержит один или несколько диэлектрических слоев; и/или затравочный слой, необязательно, содержащий диэлектрический слой, под по

меньшей мере одним отражающим инфракрасное излучение функциональным слоем и в контакте с ним. Поэтому по меньшей мере один слой помимо отражающего инфракрасное излучение функционального слоя и барьерного слоя может представлять собой диэлектрический слой, происходящий из диэлектрического покрытия, затравочного слоя и/или защитного поверхностного покрытия.

Таким образом, при $n = 1$ низкоэмиссионное покрытие, осажденное на стеклянную подложку, согласно настоящему изобретению представляет собой чередующееся расположение, которое содержит по меньшей мере — в следующем порядке, начиная от поверхности стеклянной подложки:

- диэлектрическое покрытие, изготовленное из одного или нескольких диэлектрических слоев;
- отражающий инфракрасное излучение функциональный слой;
- барьерный слой;
- диэлектрическое покрытие, изготовленное из одного или нескольких диэлектрических слоев.

Таким образом, при $n = 2$ низкоэмиссионное покрытие, осажденное на стеклянную подложку, согласно настоящему изобретению представляет собой чередующееся расположение, которое содержит по меньшей мере — в следующем порядке, начиная от поверхности стеклянной подложки:

- диэлектрическое покрытие, изготовленное из одного или нескольких диэлектрических слоев;
- отражающий инфракрасное излучение функциональный слой;
- барьерный слой;
- диэлектрическое покрытие, изготовленное из одного или нескольких диэлектрических слоев;
- отражающий инфракрасное излучение функциональный слой;
- барьерный слой;
- диэлектрическое покрытие, изготовленное из одного или нескольких диэлектрических слоев.

В частности, согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, низкоэмиссионное покрытие, осажденное на стеклянную подложку, согласно настоящему изобретению представляет собой чередующее расположение, содержащее по меньшей мере — в следующем порядке, начиная от поверхности стеклянной подложки:

- диэлектрическое покрытие, изготовленное из одного или нескольких диэлектрических слоев, которое характеризуется геометрической толщиной, заключенной в диапазоне от 20 нм до 40 нм,
- необязательный затравочный слой, предпочтительно содержащий ZnO, который характеризуется геометрической толщиной, заключенной в диапазоне от 2 нм до 10 нм,

- отражающий инфракрасное излучение функциональный слой, предпочтительно содержащий Ag, который характеризуется геометрической толщиной, заключенной в диапазоне от 8 нм до 18 нм,
- барьерный слой, предпочтительно содержащий ZnO, который характеризуется геометрической толщиной, заключенной в диапазоне от 1 нм до 12 нм, предпочтительно от 2 нм до 8 нм,
- диэлектрическое покрытие, изготовленное из одного или нескольких диэлектрических слоев, которое характеризуется геометрической толщиной, заключенной в диапазоне от 40 нм до 100 нм, предпочтительно от 60 нм до 100 нм,
- необязательный затравочный слой, предпочтительно содержащий ZnO, который характеризуется геометрической толщиной, заключенной в диапазоне от 2 нм до 10 нм,
- отражающий инфракрасное излучение функциональный слой, предпочтительно содержащий Ag, который характеризуется геометрической толщиной, заключенной в диапазоне от 8 нм до 18 нм,
- **барьерный** слой, предпочтительно содержащий ZnO, который характеризуется геометрической толщиной, заключенной в диапазоне от 1 нм до 12 нм, предпочтительно от 2 нм до 8 нм,
- диэлектрическое покрытие, изготовленное из одного или нескольких диэлектрических слоев, которое характеризуется геометрической толщиной, заключенной в диапазоне от 10 нм до 45 нм, и

- необязательное защитное поверхностное покрытие, содержащее один или нескольких диэлектрических слоев и характеризующееся геометрической толщиной, заключенной в диапазоне от 1 нм до 10 нм.

По меньшей мере один слой помимо каждого отражающего инфракрасное излучение функционального слоя и барьерного слоя содержит благородный газ, предпочтительно аргон. Этот слой, например, может представлять собой один слой из диэлектрического покрытия, затравочного слоя и/или защитного поверхностного покрытия. Более того, в экономически эффективном промышленном способе магнетронного напыления в атмосфере, содержащей благородный газ, следует осаждать как можно больше слоев.

Было обнаружено, что, поскольку такие слои осаждают в атмосфере благородного газа, некоторая часть благородного газа действительно улавливается соответствующим низкоэмиссионным покрытием. При использовании такой стеклянной панели с покрытием в остеклении в сборе, способ производства которого требует высокой температуры, благородный газ может диффундировать через это покрытие и высвободиться.

В стеклянной панели с покрытием согласно настоящему изобретению содержание высвобождающегося благородного газа в расчете на площадь содержащей покрытие поверхности стеклянной панели с покрытием под давлением менее 10^{-6} мбар и после нагрева от комнатной температуры до 460 °C за 100 минут, выдерживания при 460 °C в течение 20 минут и охлаждения от 460 °C до 23 °C за

100 минут составляет менее $1,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³ на мм² стеклянной панели с покрытием.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения содержание высвобождающегося благородного газа в расчете на площадь содержащей покрытие поверхности стеклянной панели с покрытием под давлением менее 10^{-6} мбар и после нагрева от комнатной температуры до 460 °С за 100 минут, выдерживания при 460 °С в течение 20 минут и охлаждения от 460 °С до 23 °С за 100 минут составляет менее $1,0 \times 10^{-6}$ мбар.см³ на мм² стеклянной панели с покрытием, предпочтительно менее $0,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³ на мм² стеклянной панели с покрытием.

В другом варианте осуществления общая геометрическая толщина осажденных в атмосфере, содержащей благородный газ, диэлектрических слоев стеклянной панели с покрытием согласно настоящему изобретению составляет по меньшей мере 35 нм, альтернативно по меньшей мере 40 нм, альтернативно по меньшей мере 45 нм и альтернативно по меньшей мере 60 нм. В другом варианте осуществления общая геометрическая толщина диэлектрического слоя, осажденного в атмосфере, содержащей аргон, составляет не более 100 нм и более предпочтительно не более 90 нм.

Поэтому общая геометрическая толщина (TGT) диэлектрического слоя (слоев), осажденного (осажденных) в атмосфере, содержащей благородный газ, в частности, аргон, заключается в диапазоне от 30 нм до 120 нм ($30 \text{ нм} \geq \text{TGT} \geq 120 \text{ нм}$). В

предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения общая геометрическая толщина (TGT) диэлектрического слоя (слоев), осажденного (осажденных) в атмосфере, содержащей благородный газ, заключается в диапазоне от 35 нм до 120 нм ($35 \text{ нм} \geq \text{TGT} \geq 120 \text{ нм}$), предпочтительно от 40 нм до 100 нм ($40 \text{ нм} \geq \text{TGT} \geq 100 \text{ нм}$), более предпочтительно от 45 нм до 100 нм ($45 \text{ нм} \geq \text{TGT} \geq 100 \text{ нм}$) и наиболее предпочтительно от 60 нм до 90 нм ($60 \text{ нм} \geq \text{TGT} \geq 90 \text{ нм}$). Было обнаружено, что такая ограниченная толщина диэлектрических слоев, осажденных в атмосфере, содержащей благородный газ, в частности, аргон, обеспечивает правильное равновесие между эксплуатационными качествами остекления в сборе, в которое включена стеклянная панель с покрытием, и расходами на производство такой стеклянной панели с покрытием.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения отражающий инфракрасное излучение функциональный слой (слои) низкоэмиссионного покрытия содержит серебро или состоит из серебра. В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения геометрическая толщина отражающего инфракрасное излучение функционального слоя (слоев) низкоэмиссионного покрытия, предпочтительно содержащего Ag, составляет от 8 нм до 18 нм, предпочтительно от 8 нм до 16 нм и наиболее предпочтительно от 10 нм до 14 нм.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения последний диэлектрический слой последнего диэлектрического покрытия низкоэмиссионного покрытия содержит благородный газ, предпочтительно аргон, и

характеризуется геометрической толщиной, заключенной в диапазоне от 1 нм до 30 нм, предпочтительно от 10 нм до 30 нм, более предпочтительно от 20 нм до 30 нм.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, стеклянная панель с покрытием содержит — от стеклянной подложки наружу: а) слой смешанного оксида олова и цинка; б) слой на основе оксида цинка; с) слой серебра; d) барьерный слой; е) диэлектрическую пленку (диэлектрическое покрытие). Таким образом, в этом варианте осуществления положительное целое число n равно 1 ($n = 1$).

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, стеклянная панель с покрытием содержит — от стеклянной подложки наружу: а) слой смешанного оксида олова и цинка; б) слой на основе оксида цинка; с) слой серебра; d) барьерный слой; е) диэлектрическую пленку (диэлектрическое покрытие); f) слой на основе оксида цинка; g) второй слой серебра; h) барьерный слой; i) диэлектрическую пленку (диэлектрическое покрытие). Таким образом, в этом варианте осуществления положительное целое число n равно 2 ($n = 2$).

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, барьерный слой низкоэмиссионного покрытия содержит металл или металлический сплав и/или оксид, и/или нитрид этого металла или металлического сплава. Металл или металлический сплав может быть выбран из списка, состоящего из титана, цинка, никеля, хрома, ниобия и любого сплава, содержащего один из этих металлов. В частности, барьер представляет собой барьер на основе оксида цинка, в частности, слой оксида цинка, легированного алюминием, или слой по существу чистого оксида цинка.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения диэлектрическая пленка, или диэлектрическое покрытие, содержит один или несколько диэлектрических слоев, содержащих любой из оксидов или нитридов титана, кремния, цинка, олова, циркония или их смесь.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения поверх низкоэмиссионного пакета может быть предусмотрено защитное поверхностное покрытие. Более того, защитное поверхностное покрытие представляет собой последний слой низкоэмиссионного покрытия, наиболее удаленный от поверхности подложки. Защитное поверхностное покрытие обеспечивает функцию (функции) дополнительной механической и/или химической защиты низкоэмиссионного покрытия. Защитное поверхностное покрытие может содержать один или несколько слоев, выбранных из группы, которая состоит из любых типичных диэлектрических слоев, металлических слоев, и, в конечном счете, может быть объединено с углеродным слоем или временным защитным слоем, который прекращает существование в ходе нагрева.

Когда оно присутствует в форме типичного диэлектрического слоя или металлического слоя, толщину такого защитного поверхностного покрытия следует учитывать при вычислении общей геометрической толщины диэлектрических слоев, осаждаемых в атмосфере, содержащей благородный газ.

В другом аспекте настоящего изобретения стеклянную панель с покрытием согласно настоящему изобретению производят согласно способу, включающему следующие этапы: доставку стеклянной подложки в установку для магнетронного напыления,

осаждение слоев на стеклянную подложку при помощи магнетронного напыления при пониженном давлении, и условия осаждения характеризуются тем, что

- i) только отражающий инфракрасное излучение металлический слой (слои) и барьерный слой (слои) осаждают в атмосфере, содержащей от 95 % до 100 % благородного газа, предпочтительно аргона;
- ii) металлоксидный диэлектрический слой (слои) осаждают из металлических мишеней в атмосфере, содержащей от 95 % до 100 % кислорода;
- iii) другие диэлектрические слои осаждают в такой атмосфере, что объемная доля благородного газа в газовой среде не превышает 90 %.

Иначе говоря, в атмосфере, содержащей от 95 % до 100 % благородного газа, предпочтительно аргона, осаждают только отражающий инфракрасное излучение функциональный слой (слои) и барьерный слой (слои). Диэлектрические слои:

- a) осаждают из металлических мишеней в атмосфере, содержащей от 95 % до 100 % кислорода, если они представляют собой металлоксидные слои;
- и
- b) осаждают в такой атмосфере, что объемная доля благородного газа в газовой среде не превышает 90 %, если они не являются металлоксидными слоями.

Поэтому в таком способе производства: отражающий инфракрасное излучение металлический слой (слои) и барьерный слой (слои) осаждают в атмосфере, содержащей объемную долю благородного газа, предпочтительно аргона, 95—100 %. Это означает, что объем благородного газа, предпочтительно аргона, относительно объема всей газовой среды заключается в диапазоне от 95 % до

100 % ($95 \% \leq [\text{объем благородного газа} / \text{объем всей газовой среды}] \leq 100 \%$).

Предпочтительно, объемная доля благородного газа заключается в диапазоне от 97 % до 100 % и предпочтительно составляет 100 % благородного газа. Допустимо весьма ограниченное количество кислорода и/или азота.

В диэлектрическом покрытии металлоксидный диэлектрический слой (слои), который (которые) осаждают из металлической мишени, в частности, осаждают в атмосфере, содержащей объемную долю кислорода от 95 % до 100 % и предпочтительно 100 % кислорода. Это означает, что объем кислорода относительно объема всей газовой среды заключается в диапазоне от 95 % до 100 % ($95 \% \leq [\text{объем кислорода} / \text{объем всей газовой среды}] \leq 100 \%$).

Другой слой (слои), который может быть заключен внутри диэлектрического покрытия (покрытий), и который не является металлоксидным диэлектрическим слоем (слоями), полученным из металлической мишени, осаждают в атмосфере, которая содержит объемную долю благородного газа во всей газовой среде, не превышающую 90 %. Это означает, что объем благородного газа, предпочтительно аргона, относительно объема всей газовой среды меньше или равен 90 % ($[\text{объем благородного газа} / \text{объем всей газовой среды}] \leq 90 \%$).

Было неожиданно обнаружено, что при удовлетворении таких условий осаждения низкоэмиссионное покрытие, создаваемое на стеклянной подложке с целью образования стеклянной панели с покрытием согласно настоящему изобретению, является таким, что содержание высвобождающегося благородного газа в расчете

на площадь содержащей покрытие поверхности стеклянной панели с покрытием под давлением 10^{-6} мбар и после нагрева от комнатной температуры до $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 100 минут, выдерживания при $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 минут, охлаждения от $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 100 минут составляет менее $1,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³ на мм² стеклянной панели с покрытием. Таким образом, настоящее изобретение охватывает стеклянную панель с покрытием, которая была произведена указанным способом. В частности, настоящее изобретение дополнительно относится к стеклянной панели с покрытием, содержащей стеклянную подложку, снабженную низкоэмиссионным покрытием, при этом указанное низкоэмиссионное покрытие содержит:

а) чередующееся расположение n отражающих инфракрасное излучение функциональных слоев и $n+1$ диэлектрических покрытий, где $n \geq 1$,

а. так, что каждый отражающий инфракрасное излучение функциональный слой окружен диэлектрическими покрытиями, при этом диэлектрическое покрытие содержит один или несколько диэлектрических слоев, и

б. так, что каждый отражающий инфракрасное излучение функциональный слой защищен барьерным слоем непосредственно над ним и в контакте с ним,

при этом по меньшей мере один слой помимо каждого отражающего инфракрасное излучение функционального слоя и барьерного слоя содержит благородный газ, предпочтительно аргон,

б) необязательно, защитное поверхностное покрытие, необязательно, содержащее один или несколько диэлектрических слоев;

с) необязательно, затравочный слой, необязательно, содержащий диэлектрический слой под по меньшей мере одним отражающим инфракрасное излучение функциональным слоем и в контакте с ним;

при этом по меньшей мере один слой помимо каждого отражающего инфракрасное излучение функционального слоя и барьерного слоя представляет собой диэлектрический слой из диэлектрического покрытия, затравочного слоя и/или защитного поверхностного покрытия, и при этом общая геометрическая толщина диэлектрических слоев, осажденных в атмосфере, содержащей благородный газ, составляет по меньшей мере 30 нм и не более 120 нм; и

при этом содержание высвобождающегося благородного газа в расчете на площадь содержащей покрытие поверхности стеклянной панели с покрытием под давлением менее 10^{-6} мбар и после нагрева от комнатной температуры до 460 °С за 100 минут, выдерживания при 460 °С в течение 20 минут и охлаждения от 460 °С до 23 °С за 100 минут составляет менее $1,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³ на мм² стеклянной панели с покрытием;

и при этом такую стеклянную панель с покрытием изготавливают согласно способу, включающему этапы доставки стеклянной подложки в установку для магнетронного напыления и осаждения слоев на стеклянную подложку при помощи магнетронного напыления при пониженном давлении, при этом условия осаждения являются следующими:

- 1) только отражающий инфракрасное излучение металлический слой и барьерный слой осаждают в атмосфере, содержащей от 95 % до 100 % благородного газа, предпочтительно аргона;

- 2) металлоксидные диэлектрические слои осаждают из металлических мишеней в атмосфере, содержащей от 95 % до 100 % кислорода;
- 3) другие диэлектрические слои осаждают в такой атмосфере, что объемная доля благородного газа в газовой среде не превышает 90 %.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение охватывает стеклянную панель с покрытием, которая была произведена указанным способом, и в которой общая геометрическая толщина слоев, осажденных в атмосфере, содержащей благородный газ, заключается в диапазоне от 35 нм до 120 нм ($35 \text{ нм} \geq \text{TGT} \geq 120 \text{ нм}$), более предпочтительно от 40 нм до 100 нм ($40 \text{ нм} \geq \text{TGT} \geq 100 \text{ нм}$), наиболее предпочтительно от 45 нм до 100 нм ($45 \text{ нм} \geq \text{TGT} \geq 100 \text{ нм}$) и еще более предпочтительно от 60 нм до 90 нм ($60 \text{ нм} \geq \text{TGT} \geq 90 \text{ нм}$).

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение дополнительно относится к вышеописанной стеклянной панели с покрытием, в которой последний слой низкоэмиссионного покрытия, предпочтительно последний диэлектрический слой последнего диэлектрического покрытия, осажден в газовой среде, содержащей от 1 % до 50 %, предпочтительно от 1 % до 45 %, более предпочтительно от 5 % до 40 % благородного газа, предпочтительно аргона. Это означает, что объем благородного газа относительно объема всей газовой среды заключается в диапазоне от 1 % до 50 % ($1 \% \leq [\text{объем благородного газа} / \text{объем всей газовой среды}] \leq 50 \%$), предпочтительно от 1 % до 45 % ($1 \% \leq [\text{объем благородного газа} / \text{объем всей газовой среды}] \leq 45 \%$), более предпочтительно от 5 % до 40 % ($5 \% \leq [\text{объем благородного газа} / \text{объем всей газовой среды}] \leq 40 \%$).

В другом аспекте настоящего изобретения стеклянную панель с покрытием согласно настоящему изобретению изготавливают согласно способу, включающему, последовательно, доставку стеклянной подложки в установку для магнетронного напыления, осаждение слоев на стеклянную подложку при помощи магнетронного напыления при пониженном давлении, термическую обработку при температуре более 300 °С, предпочтительно 400 °С и более предпочтительно 480 °С. Такой способ можно назвать способом отжига.

Альтернативно, термическую обработку можно выполнять под давлением менее 1 бар, предпочтительно меньшим или равным 10 мбар, более предпочтительно меньшим или равным 1 мбар и наиболее предпочтительным меньшим или равным 0,1 мбар. Термическую обработку можно выполнять путем поддержания указанной температуры в течение времени, составляющего по меньшей мере 0,5 часа, предпочтительно по меньшей мере 2 часа и более предпочтительно по меньшей мере 6 часов, в зависимости от рабочих температуры и давления.

Таким образом, настоящее изобретение охватывает стеклянную панель с покрытием, которая была произведена указанным способом. В частности, настоящее изобретение также относится к стеклянной панели с покрытием, содержащей стеклянную подложку, снабженную низкоэмиссионным покрытием, при этом указанное низкоэмиссионное покрытие содержит:

- а) чередующееся расположение n отражающих инфракрасное излучение функциональных слоев и $n+1$ диэлектрических покрытий, где $n \geq 1$,

- так, что каждый отражающий инфракрасное излучение функциональный слой окружен диэлектрическими покрытиями, при этом диэлектрическое покрытие содержит один или несколько диэлектрических слоев, и
- так, что каждый отражающий инфракрасное излучение функциональный слой защищен барьерным слоем непосредственно над ним и в контакте с ним,

при этом по меньшей мере один слой помимо каждого отражающего инфракрасное излучение функционального слоя и барьерного слоя содержит благородный газ, предпочтительно аргон,

- b) необязательно, защитное поверхностное покрытие, необязательно, содержащее один или несколько диэлектрических слоев;
- c) необязательно, затравочный слой, необязательно, содержащий диэлектрический слой под по меньшей мере одним отражающим инфракрасное излучение функциональным слоем и в контакте с ним;

при этом по меньшей мере один слой помимо каждого отражающего инфракрасное излучение функционального слоя и барьерного слоя представляет собой диэлектрический слой из диэлектрического покрытия, затравочного слоя и/или защитного поверхностного покрытия, и при этом общая геометрическая толщина диэлектрических слоев, осажденных в атмосфере, содержащей благородный газ, составляет по меньшей мере 30 нм и не более 120 нм; и

при этом содержание высвобождающегося благородного газа в расчете на площадь содержащей покрытие поверхности стеклянной панели с покрытием под давлением менее 10^{-6} мбар и после нагрева от комнатной температуры до 460 °C за 100 минут,

выдерживания при 460 °С в течение 20 минут и охлаждения от 460 °С до 23 °С за 100 минут составляет менее $1,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³ на мм² стеклянной панели с покрытием;

при этом такую стеклянную панель с покрытием изготавливают способом, которые включает, последовательно, следующие этапы:

- доставки стеклянной подложки в установку для магнетронного напыления,
- осаждения слоев на стеклянную подложку при помощи магнетронного напыления при пониженном давлении, и
- термической обработки при температуре более 300 °С (Temp > 300 °С), предпочтительно более 400°С (Temp > 400 °С) и более предпочтительно более 480 °С (Temp > 480 °С).

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение охватывает стеклянную панель с покрытием, которая была произведена указанным способом, и в которой общая геометрическая толщина слоев, осажденных в атмосфере, содержащей благородный газ, заключается в диапазоне от 35 нм до 120 нм (35 нм \geq TGT \geq 120 нм), более предпочтительно от 40 нм до 100 нм (40 нм \geq TGT \geq 100 нм), наиболее предпочтительно от 45 нм до 100 нм (45 нм \geq TGT \geq 100 нм) и еще более предпочтительно от 60 нм до 90 нм (60 нм \geq TGT \geq 90 нм).

В таких способах этап термической обработки можно выполнять под давлением менее 1 бар, предпочтительно менее 10 мбар, более предпочтительно менее 1 мбар и наиболее предпочтительно менее 0,1 мбар. В таких способах этап термической обработки можно выполнять путем поддержания указанной

температуры в течение времени по меньшей мере 0,5 часа, предпочтительно по меньшей мере 2 часа и более предпочтительно по меньшей мере 6 часов, в зависимости от рабочей температуры и давления.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения для производства стеклянной панели с покрытием согласно настоящему изобретению условия осаждения конкретного способа напыления можно комбинировать с этапом нагрева способа отжига.

В другом аспекте настоящего изобретения стеклянная панель с покрытием применяется как часть остекления с вакуумной изоляцией, при этом низкоэмиссионное покрытие обращено к вакуумному пространству VIG-пакета. Поэтому настоящее изобретение охватывает остекление с вакуумной изоляцией, которое содержит стеклянную панель с покрытием, снабженную низкоэмиссионным покрытием, при этом указанное низкоэмиссионное покрытие содержит:

- а) чередующееся расположение n отражающих инфракрасное излучение функциональных слоев и $n+1$ диэлектрических покрытий, где $n \geq 1$,
 - так, что каждый отражающий инфракрасное излучение функциональный слой окружен диэлектрическими покрытиями, при этом диэлектрическое покрытие содержит один или несколько диэлектрических слоев, и
 - так, что каждый отражающий инфракрасное излучение функциональный слой защищен барьерным слоем непосредственно над ним и в контакте с ним,

при этом по меньшей мере один слой помимо каждого отражающего инфракрасное излучение функционального слоя и барьерного слоя содержит благородный газ, предпочтительно аргон,

b) необязательно, защитное поверхностное покрытие, необязательно, содержащее один или несколько диэлектрических слоев;

c) необязательно, затравочный слой, необязательно, содержащий диэлектрический слой под по меньшей мере одним отражающим инфракрасное излучение функциональным слоем и в контакте с ним;

при этом по меньшей мере один слой помимо каждого отражающего инфракрасное излучение функционального слоя и барьерного слоя представляет собой диэлектрический слой из диэлектрического покрытия, затравочного слоя и/или защитного поверхностного покрытия, и при этом общая геометрическая толщина диэлектрических слоев, осажденных в атмосфере, содержащей благородный газ, составляет по меньшей мере 30 нм и не более 120 нм; и

при этом содержание высвобождающегося благородного газа в расчете на площадь содержащей покрытие поверхности стеклянной панели с покрытием под давлением менее 10^{-6} мбар и после нагрева от комнатной температуры до 460 °C за 100 минут, выдерживания при 460 °C в течение 20 минут и охлаждения от 460 °C до 23 °C за 100 минут составляет менее $1,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³ на мм² стеклянной панели с покрытием.

В аспекте настоящего изобретения стеклопакет с вакуумной изоляцией, содержащий по меньшей мере одну стеклянную панель с покрытием согласно настоящему изобретению, характеризуется значением U не более 1,00 Вт/м²К,

более предпочтительно не более $0,90 \text{ Вт/м}^2\text{К}$ и наиболее предпочтительно не более $0,80 \text{ Вт/м}^2\text{К}$.

Более того, сборка VIG-пакета, содержащего по меньшей мере одну стеклянную панель с покрытием согласно настоящему изобретению, будет обеспечивать достижение удовлетворительного вакуума, несмотря на необходимость в высокой температуре для окончательного уплотнения вакуумного пространства. Кроме того, благодаря стеклянной панели с покрытием согласно настоящему изобретению, получается удовлетворительная стабильность вакуума вне зависимости от того, какие могут иметь место дополнительные операции или воздействия. VIG, содержащий стеклянную панель с покрытием согласно настоящему изобретению, выполнено с возможностью выдерживания жестких внешних условий, например условий, обычно характеризующихся высокими рабочими температурами, а также воздействием ударов и вибраций, влажности, загрязнителей, излучения и/или т.п. Например, в застекленных крышах системы остекления подвергаются действию экстремальных температур ($150 \text{ }^\circ\text{C}$), а также ударам и вибрационной нагрузке, связанной с ветровыми нагрузками.

Настоящее изобретение дополнительно относится к применению стеклянной панели с покрытием, содержащей стеклянную подложку, которая снабжена низкоэмиссионным покрытием, содержащим:

- а) чередующееся расположение n отражающих инфракрасное излучение функциональных слоев и $n+1$ диэлектрических покрытий, где $n \geq 1$,

- так, что каждый отражающий инфракрасное излучение функциональный слой окружен диэлектрическими покрытиями, при этом диэлектрическое покрытие содержит один или несколько диэлектрических слоев, и
- так, что каждый отражающий инфракрасное излучение функциональный слой защищен барьерным слоем непосредственно над ним и в контакте с ним,

при этом по меньшей мере один слой помимо каждого отражающего инфракрасное излучение функционального слоя и барьерного слоя содержит благородный газ, предпочтительно аргон,

- b) необязательно, защитное поверхностное покрытие, необязательно, содержащее один или несколько диэлектрических слоев;
- c) необязательно, затравочный слой, необязательно, содержащий диэлектрический слой под по меньшей мере одним отражающим инфракрасное излучение функциональным слоем и в контакте с ним;

при этом по меньшей мере один слой помимо каждого отражающего инфракрасное излучение функционального слоя и барьерного слоя представляет собой диэлектрический слой из диэлектрического покрытия, затравочного слоя и/или защитного поверхностного покрытия, и при этом общая геометрическая толщина диэлектрических слоев, осажденных в атмосфере, содержащей благородный газ, составляет по меньшей мере 30 нм и не более 120 нм; и

при этом содержание высвобождающегося благородного газа в расчете на площадь содержащей покрытие поверхности стеклянной панели с покрытием под давлением менее 10^{-6} мбар и после нагрева от комнатной температуры до 460 °C за 100 минут,

выдерживания при 460 °С в течение 20 минут и охлаждения от 460 °С до 23 °С за 100 минут составляет менее $1,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³ на мм² стеклянной панели с покрытием; в остеклении с вакуумной изоляцией.

В уровне техники известно множество низкоэмиссионных покрытий. Выбор такого покрытия зависит от компромисса между множеством свойств, таких как эмиссионная способность, пропускание и/или отражение света, эстетические свойства (цвет, матовость и т.д.), стойкость к термической обработке, механическая прочность, долговечность.

Стеклянная панель с покрытием согласно настоящему изобретению должна удовлетворять термическим, оптическим и эстетическим техническим условиям, ожидаемым для готового продукта. Специалистам в данной области техники известно, как произвести требуемое низкоэмиссионное покрытие, характеризующееся требуемыми оптическими и тепловыми характеристиками. Настоящее изобретение предоставляет решение для осуществления регулировки этих низкоэмиссионных покрытий так, что их удобно применять в VIG в сборе.

Когда стеклянную панель с покрытием согласно настоящему изобретению применяют в качестве части VIG-пакета, указанный пакет, содержащий стеклянную панель с покрытием согласно настоящему изобретению, показывает высокую эффективность в том, что касается изолирующей способности. Более того, было обнаружено, что превосходные тепловые характеристики остекления с вакуумной изоляцией, содержащего стеклянную панель с покрытием согласно настоящему изобретению, могут сохраняться в течение всего срока службы остекления с вакуумной изоляцией, несмотря на жесткие условия производства и/или жесткие

внешние условия. Дополнительно было обнаружено, что стеклянная панель с покрытием согласно настоящему изобретению предоставляет очень интересный баланс между тепловыми характеристиками и стоимостью производства. Цели в отношении эффективности для VIG, выраженные в значении коэффициента теплового пропускания, U , и вклада низкоэмиссионного покрытия и его эмиссионной способности, ε , сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Свойства VIG-пакета, содержащего стеклянную панель с покрытием согласно настоящему изобретению

	Предпочтительно	Более предпочтительно	Наиболее предпочтительно
Коэффициент теплового пропускания, U (Вт/м ² К)	1,00	0,90	0,80
Эмиссионная способность ε	0,07	0,05	0,03

В другом аспекте настоящего изобретения VIG-пакет может являться частью более сложного стеклопакета (IGU), такого как, например, тройной стеклопакет, в котором одно или оба внутренних пространства между стеклянными панелями характеризуются низким давлением. Такой более сложный стеклопакет может содержать 2 или более стеклянных панелей и может содержать нестеклянный панельный элемент, такой как, например, полимерная пленка. IGU может содержать более одной поверхности с покрытием с низкой эмиссией согласно настоящему изобретению или может содержать другой тип покрытий.

Стеклопанельная подложка стеклянных панелей с покрытием согласно настоящему изобретению может быть выбрана из прозрачного листового стекла, сверхпрозрачного листового стекла или цветного стекла. Под термином «стекло» в настоящем документе понимают любой тип стекла или эквивалентного прозрачного материала, такого как минеральное стекло или органическое стекло. Используемые минеральные стекла могут представлять собой один или несколько известных типов стекла, таких как натриево-кальциево-силикатное, алюмосиликатное или боросиликатное, кристаллическое и поликристаллическое стекла. Стеклянные панели могут быть получены посредством флоат-процесса, процесса вытягивания, процесса проката или любого другого известного процесса для изготовления стеклянной панели, начиная с состава расплавленного стекла. Стеклянные панели могут необязательно иметь шлифованные края. При шлифовании кромок острые кромки превращаются в гладкие кромки, которые намного безопаснее для людей, которые могут контактировать с вакуумным изоляционным блоком остекления, в частности, с кромкой остекления. Предпочтительно стеклянные панели согласно настоящему изобретению представляют собой панели из натриево-кальциево-силикатного стекла, алюмосиликатного стекла или боросиликатного стекла. Предпочтительно по причинам более низких расходов на производство, стеклянные панели представляют собой панели из натриево-кальциево-силикатного стекла. Обычно стеклянные панели согласно настоящему изобретению представляют собой отожженные стеклянные панели.

Следует отметить, что изобретение относится ко всем возможным комбинациям признаков, вариантов осуществления и аспектов, перечисленных в приведенном выше описании и в формуле изобретения.

Эти и другие признаки и преимущества можно лучше и полнее понять при обращении к следующему подробному описанию примерных иллюстративных вариантов осуществления в сочетании с графическими материалами.

Краткое описание графических материалов

На фиг. 1 представлено графическое представление концентрации аргона в иллюстративных низкоэмиссионных пакетах, соответствующих примеру 1 и примеру 2.

На фиг. 2 представлено количественное графическое представление высвобождения аргона в вакууме в условиях нагрева в зависимости от времени для иллюстративных низкоэмиссионных пакетов, соответствующих примеру 1 и примеру 2.

На фиг. 3 представлен вид в поперечном разрезе традиционного стеклопакета с вакуумной изоляцией.

Описание вариантов осуществления

Определения: Для сохранения согласованности, после того, как пример был определен и пронумерован (например, пример 1), этот номер будет оставаться присоединенным к этому примеру (этому низкоэмиссионному покрытию) во всех абзацах и таблицах. Комнатную температуру следует понимать как температуру 23°. Коэффициент теплового пропускания, U , определен в соответствии со стандартом ISO 19916-1 и выражен в Вт/м²К. Эмиссионную способность, ε , измеряли в соответствии со стандартом EN 12898.

В настоящем документе низкоэмиссионное покрытие также может называться низкоэмиссионным пакетом, пакетом слоев или пакетом. В настоящем документе объем внутреннего вакуума, ограниченный первой и второй стеклянными панелями и набором отдельных распорок, и замкнутый при помощи герметично связывающего уплотнения, в котором имеет место абсолютный вакуум с давлением менее 0,1 мбар, называется вакуумным пространством или пространством/зазором низкого давления, или вакуумированным пространством/полостью низкого давления. Анализ остаточных газов в VIG выполняют путем анализа остаточных газов (RGA). Анализатор RGA представляет собой систему, обеспечивающую возможность извлечения газов, содержащихся внутри VIG, и измерения их парциальных давлений при помощи высокочувствительного квадрупольного масс-спектрометра. Этот способ описан N.Ng, R.E.Collins и L.So в *Journal of Vacuum Science & Technology A* 21, 1776 (2003).

Присутствие аргона в разных слоях низкоэмиссионных пакетов определяют с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и рентгеновской флуоресцентной спектрометрии (XRF). Эти технические решения дают изображение элементов, присутствующих в покрытии, в прямой корреляции с глубиной в покрытии.

В общем смысле, солнцезащитные покрытия поглощают и/или отражают по меньшей мере некоторые диапазоны длин волн, что обычно приводит к изменениям оптоэнергетических свойств остекления. Материалы, составляющие отдельные слои такого покрытия, выбирают в зависимости от требуемых конечных свойств стеклянной панели с покрытием, и обычно они включают диэлектрические слои,

такие как оксиды, нитриды, карбиды, оксинитриды, оксикарбиды, оксикарбонитриды металлов или кремния, или смесей по меньшей мере двух металлов, или металла и кремния.

Часто используемыми в этих диэлектрических слоях являются кремний и/или такие металлы, как титан, цирконий, висмут, ниобий, олово, цинк. Покрытия также обычно содержат слои металлов, содержащие, например, серебро, никель, хром, вольфрам, золото, палладий, титан или их смеси.

В частности, под низкоэмиссионным покрытием в данном документе следует понимать любой пакет тонких слоев, напыленных на стеклянную подложку и содержащих по меньшей мере один отражающий инфракрасное излучение функциональный слой, такой как, например, серебро, золото, палладий или любой металл, обладающий способностью отражения инфракрасного излучения, при этом указанный функциональный слой окружен диэлектрическими покрытиями.

Под диэлектрическим слоем следует понимать оксид, нитрид, оксинитрид кремния и/или металла, выбранного из титана, цинка, олова, циркония и т.д., и их смесь или сплав. Более того, диэлектрический слой иногда представляет собой смесь оксидов металлов. Например, смешанный оксид олова и цинка может содержать цинк и олово в соотношениях от 10 вес. % до 90 вес. % цинка и от 90 вес. % до 10 вес. % олова. Некоторые слои могут являться легированными с целью образования прозрачных проводящих оксидов, например оксида олова, легированного фтором, оксида индия-олова или оксида цинка, легированного алюминием, галлием или бором. Оксид или нитрид кремния может содержать до 10 вес. % алюминия. Оксид

цинка следует понимать как оксид на основе цинка в качестве металла, но этот оксид часто является легированным другим металлом, например алюминием.

В более общем смысле, низкоэмиссионное покрытие согласно настоящему изобретению содержит первое диэлектрическое покрытие, содержащее слой смешанного оксида олова и цинка с толщиной не менее 8 нм, предпочтительно 10 нм, более предпочтительно 12 нм и не более 45 нм, предпочтительно 30 нм, более предпочтительно 20 нм. Первое диэлектрическое покрытие может также содержать оксид титана, оксид циркония или их смесь с толщиной не менее 8 нм, предпочтительно 10 нм, более предпочтительно 12 нм и не более 45 нм, предпочтительно 35 нм, более предпочтительно 25 нм. Над первым диэлектриком и непосредственно под слоем серебра может быть осажден затравочный слой. Этот слой имеет множество дополнительных назначений, таких как улучшение адгезии слоя серебра, повышение качества слоя серебра за счет снижения его эмиссионной способности, а также защита слоя серебра. Затравочный слой преимущественно представляет собой слой на основе оксида цинка. Под слоем на основе оксида цинка следует понимать, что оксид цинка может содержать другой, легирующий металлический элемент, такой как, например, алюминий. Когда он присутствует в форме диэлектрического слоя, толщину такого затравочного слоя следует учитывать при вычислении общей геометрической толщины диэлектрических слоев, осажденных в атмосфере, содержащей благородный газ.

Над слоем серебра осажден защитный барьерный слой. Предпочтительно, но не ограничивающим образом, этот барьерный слой представляет собой оксид цинка, легированный алюминием, его осаждают известным способом из керамической

мишени в атмосфере 100 % аргона во избежание загрязнения слоя серебра кислородом. Альтернативно, барьерный слой может представлять собой металл, выбранный из титана, никеля, хрома или сплава, содержащего один из этих металлов. Барьерный слой характеризуется толщиной не менее 1 нм, предпочтительно не менее 2 нм, более предпочтительно не менее 3 нм и не более 12 нм, предпочтительно не более 10 нм, более предпочтительно не более 9 нм. Последнее диэлектрическое покрытие над последним слоем серебра преимущественно представляет собой многослойное покрытие. Многослойное покрытие последнего диэлектрического покрытия преимущественно содержит один или несколько следующих слоев: слой на основе оксида цинка, слой смешанного оксида олова и цинка, слой нитрида кремния, слой оксида титана-циркония, слой оксида титана.

Общие современные способы магнетронного напыления хорошо известны в данной области техники, и специалистам вполне известно, как с ними обращаться. Главным образом, этот способ включает распыление мишени ионизированным газом, выбранным из аргона, криптона, гелия, диоксида углерода. Газ может также содержать или состоять из кислорода или азота в качестве реакционноспособных газов, если слоем для осаждения является оксид или нитрид. Атмосфера предпочтительно представляет собой чистый аргон, когда это необходимо во избежание деградации металлического слоя, такого как, например, слой серебра, или барьерный слой, защищающий серебро. Выбор аргона обусловлен тем, что он является инертным, имеет достаточную массу и не является слишком дорогим. Однако в одном аспекте настоящее изобретение направлено на стеклянную панель с покрытием, в которой типичные условия напыления в газовой среде были

тщательно рассчитаны на получение низкоэмиссионного покрытия, осажденного на стеклянную подложку таким образом, что содержание высвобождающегося благородного газа в расчете на площадь содержащей покрытие поверхности в полученной стеклянной панели с покрытием под давлением 10^{-6} мбар и после нагрева от комнатной температуры до $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 100 минут, выдерживания при $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 минут и охлаждения от $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 100 минут составляет менее $1,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³ на мм² стеклянной панели с покрытием.

Низкоэмиссионное покрытие согласно настоящему изобретению рассчитано на наличие у него конкретных свойств в отношении тепловых характеристик, долговечности, эстетических оптических свойств и удовлетворения требований долговечности VIG. В некоторых вариантах осуществления также ожидается, что низкоэмиссионные покрытия выполнены с возможностью термической обработки, что означает, что они выполнены с возможностью термической обработки при температуре до $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ без ухудшения их свойств.

В качестве примера и без какого-либо ограничения настоящего изобретения, были изготовлены некоторые стеклянные панели с низкоэмиссионными покрытиями. В таблице 2 дана структура таких низкоэмиссионных пакетов. Как будет обсуждено ниже, пример 2 представляет собой контрпример настоящего изобретения.

Таблица 2: Низкоэмиссионные покрытия, используемые в качестве примеров, с толщиной, выраженной в нм, которая приведена в скобках

Референтный	Описание пакета
-------------	-----------------

Пример 1	ZSO5 (37) / ZnO:Al (5) / Ag (13) / Ti (2) / ZSO5 (45) / ZnO (12) / Ag (13) / Ti (2) / ZSO5 (28) / TiO ₂ (1)
Пример 2 Сравнительный пример	ZSO5 (13) / TZO (21) / ZnO:Al (6) / Ag (10) / AZO (7) / ZSO5 (11) / SiN (24) / TZO (6)

ZSO5 означает слой оксида цинка-олова, характеризующийся соотношением цинка/олова с 52,4 вес. % цинка. Согласно вариантам осуществления настоящего изобретения, оксиды цинка-олова могут характеризоваться весовыми отношениями цинка/олова в диапазоне от 90/10 до 10/90. **ZnO:Al** — легированный алюминием оксид цинка, осажденный с легированного цинкового металлического катода в атмосфере реакционноспособного распыляющего кислорода. **AZO** — легированный алюминием оксид цинка, осажденный с керамического катода в инертной атмосфере. Вне зависимости от способа осаждения, слои легированного алюминием оксида цинка могут характеризоваться процентным содержанием легирующего алюминия, заключенным в диапазоне от 2 ат. % до 10 ат. %. **SiN** — нитрид кремния, осажденный с кремниевого катода, который предпочтительно легирован алюминием. **TZO** — смешанный слой оксидов TiO₂ и ZrO₂ в весовом отношении TiO₂/ZrO₂ 65/35. Согласно вариантам осуществления настоящего изобретения, оксиды титана-циркония могут характеризоваться весовыми отношениями TiO₂/ZrO₂ в диапазоне от 90/10 до 50/50. Ag — слой металлического серебра, осажденный с металлического катода из Ag, и Ti — слой металлического титана, осажденный с металлического катода из Ti. TiO₂ — слой диоксида титана, осажденный с металлического катода из Ti.

Каждая из стеклянных панелей с покрытием, описанных в таблице 2, была собрана в VIG в сборе, при этом поверхность с покрытием обращена внутрь вакуумного стеклопакета. Соответствующие VIG-пакеты называются примером 1 VIG и примером 2 VIG, и изготовлены, соответственно, с помощью одной стеклянной панели с покрытием, содержащей низкоэмиссионные покрытия, описанные в примере 1 и примере 2.

Иллюстративный VIG-пакет (1), представленный на фиг. 3, содержит две расположенные на расстоянии, по существу параллельные стеклянные подложки (2), (3), герметично уплотненные одна с другой так, что они ограждают вакуумированное пространство/полость (6) низкого давления между ними. Стеклянные панели, или подложки (2), (3), соединены периферийным уплотнением (4) на кромках, и между стеклянными подложками (2), (3) заключен массив несущих опор/распорок (5), поддерживающих расстояние между подложками (2), (3) VIG-пакета (1) в виду наличия пространства/зазора (6) низкого давления, присутствующего между подложками (2), (3). Низкоэмиссионное покрытие (7) согласно настоящему изобретению предоставлено во внутренней части стеклопакета с вакуумной изоляцией. Для ясности, VIG-пакет, представленный на фиг. 3, не приведен в реальном масштабе.

После сборки VIG со стеклянной панелью с покрытием согласно примерам 1 и 2 эксплуатационные характеристики полученных VIG оценивали путем измерения свойств коэффициента теплового пропускания и эмиссионной способности. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 Тепловые характеристики VIG

	Пример 1 VIG В рамках настоящего изобретения	Пример 2 VIG Сравнительный пример
U (Вт/м ² К)	0,76	1,5
Эмиссионная способность, ε	0,02	0,032

В таблице 3 показана большая разница между обоими низкоэмиссионными покрытиями в отношении тепловых характеристик. VIG, собранный с помощью стеклянной панели с покрытием (пример 1 VIG), проявляет намного меньший коэффициент теплового пропускания ($U = 0,76$ Вт/м²К), чем сравнительный пример (пример 2 VIG), который проявляет более высокий коэффициент теплового пропускания ($U = 1,5$ Вт/м²К). Оба VIG-пакета подвергли второму анализу. Остаточные газы внутри пакетов выкачивали и анализировали при помощи способа RGA. Результаты этих анализов приведены в таблице 4. Концентрации газов приведены как отношения к общему количеству газов, т.е. как объемы конкретных газов относительно объема всей газовой среды.

Таблица 4. Анализ газов при помощи способа RGA в VIG в сборе

Газ	Пример 1 VIG Концентрация (%)	Пример 2 VIG — Сравнительный пример Концентрация (%)
He	0,49	0,13

N ₂	82,51	31,19
CH ₄	1,78	0,68
C _n H _m	<0,01	0,04
Ar	15,21	67,97

Объемная доля гелия, составляющая менее 0,5 %, не является значимой. Из таблицы 4 непосредственно следует, что в остаточных газах, присутствующих в вакуумном пространстве в VIG-пакете согласно сравнительному примеру, примеру 2 VIG, после того, как он был замкнут, обнаружено большое количество аргона. Было обнаружено, что столь большое количество аргона может происходить только из низкоэмиссионного покрытия, осажденного на поверхность стекла.

В примере 1 VIG количество благородного газа, главным образом аргона, в составе высвободившихся газов является намного более низким, т.е. 15,21 %, чем в сравнительном примере, примере 2 VIG, где количество аргона достигает 67,97 %. В примере 1 VIG в составе газов преимущественно присутствует азот, который высвобождается из газопоглотителя в условиях анализа остаточных газов (RGA). Азот не представляет проблему для эксплуатационных качеств изоляции VIG, так как этот газ улавливается газопоглотителем. Поэтому азот, обнаруженный в ходе анализа RGA, не учитывается.

Осаждение низкоэмиссионного покрытия на стеклянную подложку при помощи благородного газа, предпочтительно аргона, строго рекомендуется по причинам эффективности и расходов на производство. Таким образом, настоящее

изобретение основано на неожиданном техническом обнаружении, которое является критическим для устойчивости и тепловых характеристик остекления, в частности, VIG, охватывающего по меньшей мере одну стеклянную панель с покрытием, при этом покрытие обращено внутрь остекления, и это покрытие содержит слои, которые были осаждены в атмосфере благородного газа, и которое заключается в том, что количество благородного газа тщательно ограничивают во избежание чрезмерного высвобождения в ходе производства остекления и/или с течением времени. Более того, было обнаружено, что благородный газ может захватываться покрытием при напылении, а затем диффундировать через это покрытие при высоких температурах и, таким образом, высвободиться внутрь остекления, в частности, внутрь вакуумного пространства. Было дополнительно обнаружено, что не только предоставление большего количества уловленного аргона каким-либо низкоэмиссионным покрытием, но и кинетика диффузии благородного газа через низкоэмиссионное покрытие сильно зависят от температуры. Поэтому в одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу осаждения низкоэмиссионного покрытия на стеклянную подложку, в котором условия осаждения были специально рассчитаны на ограничение количества благородного газа, высвобождающегося внутрь остекления, в частности, в вакуумное пространство, при сборке стеклянной панели с покрытием в остекление, в частности, VIG. В другом варианте осуществления настоящее изобретение относится к стеклянной панели с покрытием, которая была подвергнута термической обработке при температуре более 300 °C перед сборкой в остекление.

В таблицах 5(a) и (b) даны состав пакета и толщины низкоэмиссионного покрытия, осажденного в направлении наружу от стеклянной подложки для примеров 1 и 2, а также концентрация благородного газа, аргона, присутствующего в ходе осаждения напылением различных слоев.

Во всех приведенных ниже таблицах отражающий инфракрасное излучение функциональный слой будет называться «ИК-слой».

Таблицы 5(a) и (b) Состав и толщины низкоэмиссионного покрытия и концентрация благородного газа в атмосфере для напыления, начиная от стеклянной подложки

Пример 1				
	Слой	Толщина (нм)	Концентрация благородного газа в атмосфере для напыления, выраженная в объемных долях	Концентрации других газов в атмосфере для напыления, выраженные в объемных долях
Диэлектрич еское покрытие	ZSO5	37	0	100 % кислорода
	ZnO:Al	5	0	100 % кислорода
ИК-слой	Ag	13	100% аргона	0
Барьерный слой	Ti	2	100% аргона	0
Диэлектрич	ZSO5	45	0	100 % кислорода

еское покрытие	ZnO:Al	12	0	100 % кислорода
ИК-слой	Ag	13	100% аргона	0
Барьерный слой	Ti	2	100% аргона	0
Диэлектрич еское покрытие	ZSO5	28	0	100 % кислорода
	TiO ₂	1	45% аргона	55 % кислорода

Пример 2				
Сравнительный пример				
	Слой	Толщина (нм)	Концентрация благородного газа в атмосфере для напыления, выраженная в объемных долях	Концентрации других газов в атмосфере для напыления, выраженные в объемных долях
Диэлектрическое покрытие	ZSO5	13	20% аргона	80 % кислорода
	TZO	21	90% аргона	10 % кислорода
	ZnO:Al	6	20% аргона	80 % кислорода
ИК-слой	Ag	10	100% аргона	0
Барьерный слой	AZO	7	100% аргона	0
Диэлектрическое покрытие	ZSO5	11	20% аргона	80 % кислорода
	SiN	24	Минимальное	Азот

			количество аргона	
	TZO	6	90% аргона	10 % кислорода

Для SiN (карбида кремния) газ для напыления представляет собой азот и аргон, при этом долю азота регулируют так, что SiN представляет собой полностью нитрированный слой Si₃N₄. В этом примере количество аргона составляет приблизительно 40 % общего объема газа.

Как показано в таблицах 5(a) и (b), авторы изобретения обнаружили, что когда напыленное низкоэмиссионное покрытие осаждают с помощью благородного газа, присутствующего в смеси газов для напыления, полученные в результате слои загрязнены указанным благородным газом в той степени, которая может являться критической после сборки VIG. Авторы изобретения, таким образом, обнаружили, что является критическим для регулировки условий осаждения разных слоев, образующих низкоэмиссионное покрытие, с целью получения ограниченного количества высвобождающегося благородного газа, в частности, ограниченного количества высвобождающегося аргона, при сборке соответствующей стеклянной панели с покрытием в VIG-пакет. Это лучше изображено на фиг. 1, где показан анализ XPS в отношении 2 разных низкоэмиссионных пакетов, представленных в таблице 2. На этой фигуре показано, что атомная концентрация указанного благородного газа, а именно аргона, выше в примере 2 в отличие от концентрации аргона низкоэмиссионного покрытия из примера 1, которая является менее высокой и относительно постоянной.

Второй анализ, представленный на фиг. 2, был осуществлен в отношении тех же 2 стеклянных панелей с покрытием из примеров (примера 1 и примера 2) с целью отслеживания высвобождения аргона при выдерживании образцов под нагревом в вакууме. На фиг. 2 показано, что высвобождение аргона быстрее падает до предела в образце примера 1, тогда как достижение того же уровня другим образцом (пример 2) занимает больше времени. Фактически, достижение указанного уровня аргона занимает 2 часа в случае примера 1 и почти 6 часов в случае примера 2. Количество аргона отслеживали с помощью высокочувствительного квадрупольного масс-спектрометра. Таким образом, на фиг. 2 изображено высвобождение аргона с течением времени при подвергании действию профиля температур, имитирующего профиль температур способа производства на этапе вакуум-эксаустирования. Стеклянную панель с покрытием подвергли действию повышения температуры до 450 °С, постепенного понижения до 400 °С, а затем поддержания температуры до начала дегазификации. На фиг. 2 изображено, что высвобождение аргона во времени для стеклянной панели с покрытием из примера 2 происходит намного медленнее, чем для стеклянной панели с покрытием из примера 1. Таким образом, настоящее изобретение основано на неожиданном техническом эффекте того, что для низкоэмиссионного покрытия следует не только тщательно отслеживать общее количество высвободившегося аргона, но и учитывать кинетику диффузии аргона через низкоэмиссионное покрытие. На фиг. 2 изображено, что для откачки аргона для стеклянной панели с покрытием из примера 2 требуется намного более длительный промежуток времени. Таким образом, в одном варианте осуществления настоящее изобретение основано на критичности регулировки условий осаждения разных слоев, образующих низкоэмиссионное покрытие, с целью получения

ограниченного количества высвобождающегося благородного газа, когда соответствующую стеклянную панель с покрытием собирают в VIG-пакет. Во втором варианте осуществления настоящее изобретение основано на критичности кинетики высвобождения благородного газа, и, таким образом, оно указывает на подвергание стеклянной панели с покрытием действию высокой температуры в течение назначенного промежутка времени перед сборкой в остекление. Отдельный этап нагрева позволяет избежать излишне длительного периода дегазификации в ходе способа сборки VIG и, таким образом, способствует сохранению разумных расходов на производство соответствующего VIG в сборе.

Было принято решение охарактеризовать низкоэмиссионное покрытие согласно настоящему изобретению при помощи методики статического дегазирования, которая включает четко определенное дегазирование низкоэмиссионного покрытия и измерение высвобождающихся газов при помощи способа анализа RGA. Реализованный способ называется в настоящем документе «измерением дегазируемого благородного газа» (ONGM), и он определен ниже. Данный способ показывает, что высвобождение аргона непосредственно связано с количеством аргона, присутствующего в низкоэмиссионном покрытии, и позволяет охарактеризовать низкоэмиссионное покрытие согласно настоящему изобретению.

Для определения содержания высвобождающегося аргона образец стекла с покрытием размера 20 мм×30 мм вводили в герметично уплотненный сосуд. Сосуд соединяли с вакуумным насосом, и атмосферой сосуда является вакуум, который откачивали в течение ночи до достижения остаточного давления менее 10^{-6} мбар. Сосуд затем полностью изолировали и подвергали программе нагрева,

согласующейся со следующим профилем температур: линейный нагрев от комнатной температуры до 460 °С в течение 100 минут, выдерживание при 460 °С в течение 20 минут и линейное охлаждение от 460 °С до комнатной температуры в течение 100 минут. После выполнения протокола дегазирования общее количество дегазированных соединений собирали, отбирали пробы и анализировали их при помощи квадрупольного масс-спектрометра при температуре, равной 23 °С, с помощью известного способа RGA. Количество дегазированных соединений выражено в мбар.см³ и, таким образом, является прямым указанием количества газа, присутствующего в образце. Это количество (прямо пропорциональное молярному количеству газа) делили на общую площадь поверхности образца, подвергаемого анализу (выраженную в мм), и выражали в мбар.см³ на мм² стекла с покрытием.

В способе ONGM предоставляли два низкоэмиссионных пакета стеклянных панелей с покрытием из примера 1 и примера 2, и результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6. Благородный газ (аргон), измеренный способом ONGM в низкоэмиссионных пакетах

Пакет	Количество благородного газа (аргона) (мбар.см ³ /мм ²)
Пример 1	0,28×10 ⁻⁶
Пример 2	2,5×10 ⁻⁶

Количество благородного газа в примере 2, который представляет собой контрпример, оказывается приблизительно в десять раз больше количества в

примере 1, что подтверждает, что это свойство является важным признаком получения эффективного VIG. Было обнаружено, что для сохранения эксплуатационных качеств и устойчивости стеклопакета, содержащего стеклянную панель с покрытием, при этом такое покрытие содержит слои, которые были осаждены в атмосфере благородного газа; в особенности эксплуатационных качеств и устойчивости VIG, содержащего такую стеклянную панель с покрытием; это количество благородного газа необходимо тщательно ограничивать во избежание чрезмерного и **длительного** высвобождения с течением времени. Таким образом, стеклянная панель с покрытием согласно настоящему изобретению должна представлять содержание высвобождающегося благородного газа в расчете на площадь содержащей покрытие поверхности стеклянной панели с покрытием под давлением менее 10^{-6} мбар и после нагрева от комнатной температуры до $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 100 минут, выдерживания при $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 минут и охлаждения от $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 100 минут, составляющее менее $1,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³ на мм² стеклянной панели с покрытием.

Для обеспечения возможности осаждения с использованием способа магнетронного напыления низкоэмиссионного покрытия, которое удовлетворяет порогу благородного газа, заданному настоящим изобретением, возможны различные подходы. С целью иллюстрации настоящего изобретения и без какого-либо его ограничения, ниже определены некоторые отрегулированные условия на основе традиционного низкоэмиссионного покрытия с целью получения пакета, удовлетворяющего настоящему изобретению.

На практике низкоэмиссионное покрытие, аналогичное покрытию из примера 2 за исключением того, что последний слой TZO, который можно считать защитным покровным слоем, было исключено, и пакет изготовили при помощи модифицированных условий напыления.

Обычно при осаждении используются камеры для вакуумного осаждения, конвейеры для подложки, источники питания и шлюзовые камеры для газов. Каждая камера для осаждения содержит катоды для магнетронного напыления, впускные отверстия для газов и выпускное отверстие для вакуумирования. Каждая камера для осаждения характеризовалась собственной атмосферой. Катоды могут быть изготовлены из металлического или керамического материала. Лист листового стекла мыли и вводили в устройство напыления. Стекланную панель обращали к мишени, и режим работы, такой как требуемая атмосфера для напыления, регулировали в каждой камере для напыления.

В таблице 7 сведены условия напыления для примеров из примера 2 с помощью немодифицированного способа осаждения и для нового примера 3 с помощью модифицированного способа осаждения. Для производства специальной стекланной панели с покрытием согласно настоящему изобретению, в дополнение к удалению слоя защитного покрытия, TZO, обычные условия напыления, используемые для производства стекланной панели с покрытием из примера 2, были модифицированы, как в примере 3. Для этого способа во всех камерах для напыления абсолютное давление заключалось в диапазоне от 5 мторр до 7 мторр (от 6,6 мбар до 9,3 мбар), и способ проводили при комнатной температуре.

Таблица 7. Модифицированные и немодифицированные условия напыления

	Слои	Мишень	Объемная доля благородного газа в атмосфере для напыления (%)	
			Немодифицированный способ (пример 2)	Модифицированный способ (пример 3)
Диэлектрическое покрытие	ZSO5	ZnSn (52,4 % Zn)	20	0
	TZO	TiZrOx	90	90
	ZnO:Al	Zn:Al	20	0
ИК-слой	Ag	Ag	100	100
Барьерный слой	AZO	ZnO:Al	100	100
Диэлектрическое покрытие	ZSO5	ZnSn (52,4 % Zn)	20	0
	SiN	Si:Al	Минимальная	Минимальная
	<i>(TZO)</i>	<i>TiZrOx</i>	<i>90</i>	<i>Непримен</i>

				<i>има</i>
--	--	--	--	------------

В другом примере стеклянную панель с покрытием из примера 2 подвергли термической обработке при температуре 480 °С в течение 8 часов при нормальном атмосферном давлении. При помощи данной процедуры получен новый образец, пример 4. Приведенные выше условия представляют собой лишь пример. Аналогичных результатов можно добиться с использованием менее высокой температуры при более длительном нагреве или при меньшем давлении, или обоих способов. Альтернативные условия приведены ниже в таблице 8.

Таблица 8. Условия термической обработки низкоэмиссионного покрытия с целью удаления избытка благородного газа, включенного в покрытие

Температура (°С)	Время (часов)	Давление (мбар)
300—500	1—12	0,1—1000

Каждое из покрытий, являющихся результатами примеров 2—4, проанализировали при помощи способа ONGM, и результаты приведены в таблице 9. Таблица 9. Введение аргона в низкоэмиссионные пакеты из примеров 2—4.

	Условия напыления	Обработка	ONGM Ar (мбар.см ³ /мм ²)
Пример 2 Сравнительный пример	Немодифицированные	Нет	2,5×10 ⁻⁶

Пример 3	Модифицированные, как указано в таблице 7	Нет	$0,23 \times 10^{-6}$
Пример 4	Немодифицированные	Термическая обработка при 480 °C в течение 8 часов при нормальном атмосферном давлении	$0,25 \times 10^{-6}$

Для подтверждения того, что VIG-пакет, собранный с использованием стеклянной панели с покрытием, которая удовлетворяет техническим условиям ONGM, также будет обеспечивать возможность достижения высоких тепловых характеристик, характеризуемых значением теплового коэффициента U не более $1,00 \text{ Вт/м}^2\text{К}$, в VIG-пакет включили стеклянные панели с покрытием из примеров 3 и 4. Полученные VIG-пакеты названы соответственно примером 3 VIG и примером 4 VIG. Эксплуатационные качества полученных в результате VIG-пакетов были оценены, и они приведены в таблице 10 в сравнении с контрпримером, примером 2 VIG.

Таблица 10. Тепловые характеристики VIG

	Пример 2 VIG Сравнительный пример	Пример 3 VIG	Пример 4 VIG
--	---	--------------	--------------

U (Вт/м²К)	1,5	0,86	0,86
Эмиссионная способность	0,032	0,036	0,031

Примеры 3 и 4 VIG соответствуют настоящему изобретению. Как указано выше в таблице 9, уровень аргона, измеренный способом ONGM для стеклянных панелей с покрытием из примеров 3 и 4, составляет менее $1,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³/мм² или даже менее $1,0 \times 10^{-6}$ мбар.см³/мм² в заданных условиях испытания. Для сравнения, уровень аргона, измеренный способом ONGM для сравнительной стеклянной панели с покрытием из примера 2, составляет более $1,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³/мм² стеклянной панели с покрытием. VIG-пакет, содержащий стеклянные панели с низкоэмиссионным покрытием, показывает удовлетворительные тепловые характеристики. Напротив, контрпример, пример 2, который изготовлен из стеклянной панели с покрытием, характеризующийся слишком высоким уровнем аргона, т.е. $2,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³/мм², как показано, не проходит испытание изоляции и не будет учитываться в виду его эксплуатационных качеств изоляции. Более того, тепловые характеристики стеклопакета, проанализированы путем вычисления коэффициента теплового пропускания, U, который учитывает явления проводимости, конвекции и излучения в стеклопакете. Присутствие низкоэмиссионного покрытия в стеклопакете обеспечивает возможность уменьшения вклада излучения в коэффициент теплового пропускания и измеряется при помощи эмиссионной способности. Более того, в таблице 10 изображено, что, несмотря на подобные эксплуатационные качества эмиссионной способности 3 испытанных низкоэмиссионных покрытий, тепловые характеристики примера 2 VIG являются

чрезвычайно высокими. Такие неудовлетворительные тепловые характеристики вызваны присутствием благородного газа в вакуумном пространстве, который существенно увеличивает вклад конвекции в коэффициент теплового пропускания.

В приведенных ниже таблицах предоставлены дополнительные примеры композиций и условий напыления стеклянных панелей с покрытием согласно настоящему изобретению (пример 5 и пример 6).

ПРИМЕР 5			
Слои	Мишень	Толщина (нм)	Состав газа в атмосфере для напыления (%)
От стеклянной подложки:			
ZSO5	ZnSn (52,4 % Zn)	18	100 % кислорода
TZO	TiZrOx	22	90 % аргона и 10 % кислорода
ZnO:Al	Zn:Al	5	100 % кислорода
Ag	Ag	13	100% аргона
AZO	ZnO:Al	5	100% аргона
ZSO5	ZnSn (52,4 % Zn)	18	100 % кислорода
SiN	Si:Al	24	40 % аргона и 60 % азота

ПРИМЕР 6			
Слои	Мишень	Толщина (нм)	Состав газа в атмосфере для напыления (%)
От стеклянной подложки:			
ZSO5	ZnSn (52,4 % Zn)	35	100 % кислорода

ZnO:Al	Zn:Al	5	100 % кислорода
Ag	Ag	13	100% аргона
AZO	ZnO:Al	5	100% аргона
ZSO5	ZnSn (52,4 % Zn)	4	100 % кислорода
SiN	Si:Al	6	40 % аргона и 60 % азота
SiN	Si:Al	18	40 % аргона и 60 % азота
ZSO5	ZnSn (52,4 % Zn)	10	100 % кислорода
TZO	TiZrOx	3	100 % кислорода
ZnO:Al	ZN:Al	5	100 % кислорода
Ag	Ag	14	100% аргона
AZO	ZNO:Al	8	100% аргона
ZSO5	ZnSn (52,4 % Zn)	8	100 % кислорода
SiN	Si:Al	25	40 % аргона и 60 % азота

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Стеклопанель с покрытием, которая содержит стеклянную подложку, снабженную низкоэмиссионным покрытием, содержащим:

а) чередующееся расположение n отражающих инфракрасное излучение функциональных слоев и $n+1$ диэлектрических покрытий, где $n \geq 1$,

а. так, что каждый отражающий инфракрасное излучение функциональный слой окружен диэлектрическими покрытиями, при этом диэлектрическое покрытие содержит один или несколько диэлектрических слоев, и

б. так, что каждый отражающий инфракрасное излучение функциональный слой защищен барьерным слоем непосредственно над ним и в контакте с ним,

при этом по меньшей мере один слой помимо каждого отражающего инфракрасное излучение функционального слоя и барьерного слоя содержит благородный газ, предпочтительно аргон,

б) необязательно, защитное поверхностное покрытие, необязательно, содержащее один или несколько диэлектрических слоев;

с) необязательно, затравочный слой, необязательно, содержащий диэлектрический слой под по меньшей мере одним отражающим инфракрасное излучение функциональным слоем и в контакте с ним;

при этом по меньшей мере один слой помимо каждого отражающего инфракрасное излучение функционального слоя и барьерного слоя представляет собой диэлектрический слой из диэлектрического покрытия, затравочного слоя и/или защитного поверхностного покрытия, и при этом общая геометрическая толщина

диэлектрических слоев, осажденных в атмосфере, содержащей благородный газ, составляет по меньшей мере 30 нм и не более 120 нм; и

при этом содержание высвобождающегося благородного газа в расчете на площадь содержащей покрытие поверхности стеклянной панели с покрытием под давлением менее 10^{-6} мбар и после нагрева от комнатной температуры до $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 100 минут, выдерживания при $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 минут и охлаждения от $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 100 минут составляет менее $1,5 \times 10^{-6}$ мбар.см³ на мм² стеклянной панели с покрытием.

2. Стеклянная панель с покрытием по п. 1, отличающаяся тем, что содержание высвобождающегося благородного газа в расчете на площадь содержащей покрытие поверхности стеклянной панели с покрытием под давлением менее 10^{-6} мбар и после нагрева от комнатной температуры до $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 100 минут, выдерживания при $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 минут и охлаждения от $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 100 минут составляет менее $1,0 \times 10^{-6}$ мбар.см³ на мм² стекла с покрытием, предпочтительно менее $0,5 \times 10^{-6}$ мбар см³ на мм² стеклянной панели с покрытием.
3. Стеклянная панель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что полная геометрическая толщина диэлектрических слоев, осажденных в атмосфере, содержащей благородный газ, составляет по меньшей мере 45 нм, альтернативно по меньшей мере 60 нм.
4. Стеклянная панель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что геометрическая толщина низкоэмиссионного покрытия

заклучается в диапазоне от 70 нм до 300 нм, предпочтительно от 80 нм до 250 нм и наиболее предпочтительно от 90 нм до 190 нм.

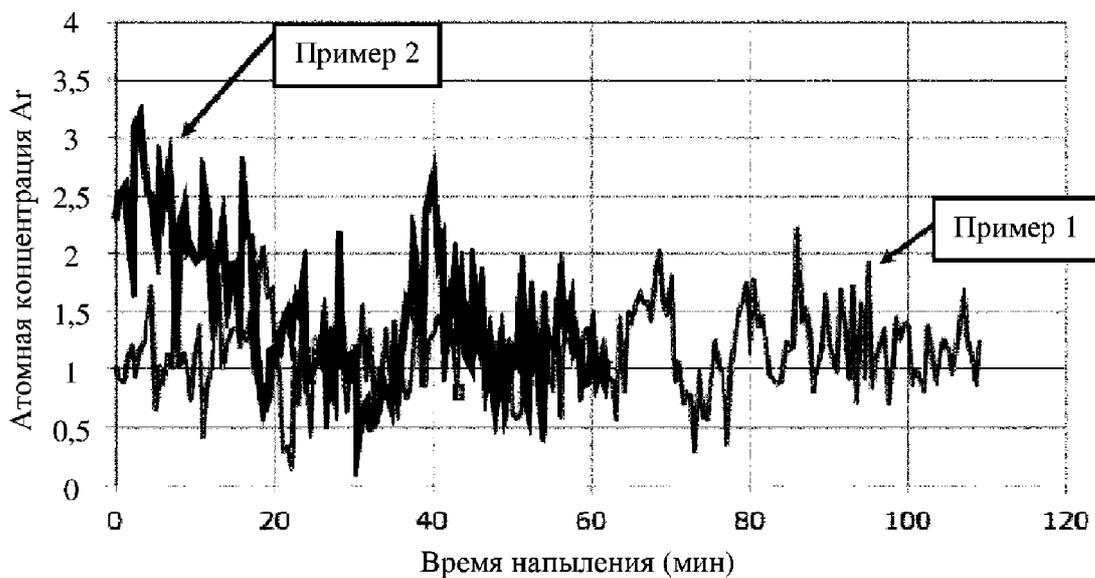
5. Стеклянная панель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что отражающий инфракрасное излучение функциональный слой (слои) содержит серебро или состоит из серебра.
6. Стеклянная панель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что низкоэмиссионное покрытие содержит — от стеклянной подложки наружу: а) слой смешанного оксида олова и цинка; б) слой на основе оксида цинка; в) слой серебра; г) барьерный слой; д) диэлектрическое покрытие.
7. Стеклянная панель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что низкоэмиссионное покрытие содержит — от стеклянной подложки наружу: а) диэлектрическое покрытие, содержащее слой смешанного оксида олова и цинка; б) затравочный слой, содержащий слой на основе оксида цинка; в) отражающий инфракрасное излучение функциональный слой серебра; г) барьерный слой; д) диэлектрическое покрытие; е) слой на основе оксида цинка; ж) второй отражающий инфракрасное излучение функциональный слой серебра; з) второй барьерный слой; и) диэлектрическое покрытие.
8. Стеклянная панель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что по меньшей мере один барьерный слой представляет собой металл, его оксид или нитрид; при этом металл выбран из списка,

состоящего из титана, цинка, никеля, хрома или любого сплава, содержащего один из этих металлов, и, в частности, оксид цинка.

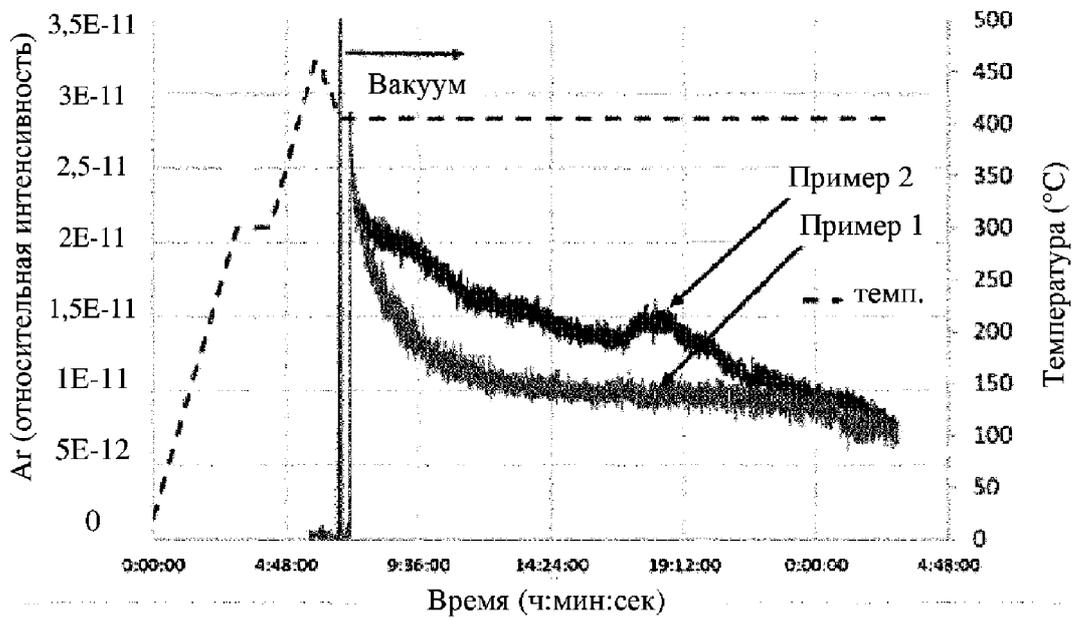
9. Стеклопанель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что по меньшей мере одно диэлектрическое покрытие представляет собой покрытие из одного или нескольких диэлектрических слоев, содержащее любой из оксида или нитрида титана, кремния, цинка, олова, циркония или их смеси.
10. Стеклопанель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что общая толщина диэлектрических слоев, осажденных в атмосфере, содержащей аргон, составляет не более 100 нм, предпочтительно не более 90 нм.
11. Способ производства стеклопанели с покрытием по любому из предыдущих пунктов, который включает: доставку стеклоподложки в установку для магнетронного напыления и осаждение слоев на стеклоподложку при помощи катодного напыления при пониженном давлении, и который отличается тем, что
 - i) только отражающий инфракрасное излучение функциональный слой и барьерный слой осаждаются в атмосфере, содержащей от 95 % до 100 % благородного газа, предпочтительно аргона;
 - ii) металлоксидные диэлектрические слои из металлических мишеней осаждаются в атмосфере, содержащей от 95 % до 100 % кислорода;

iii) другие диэлектрические слои осаждаются в такой атмосфере, что объемная доля благородного газа в газовой среде не превышает 90 %.

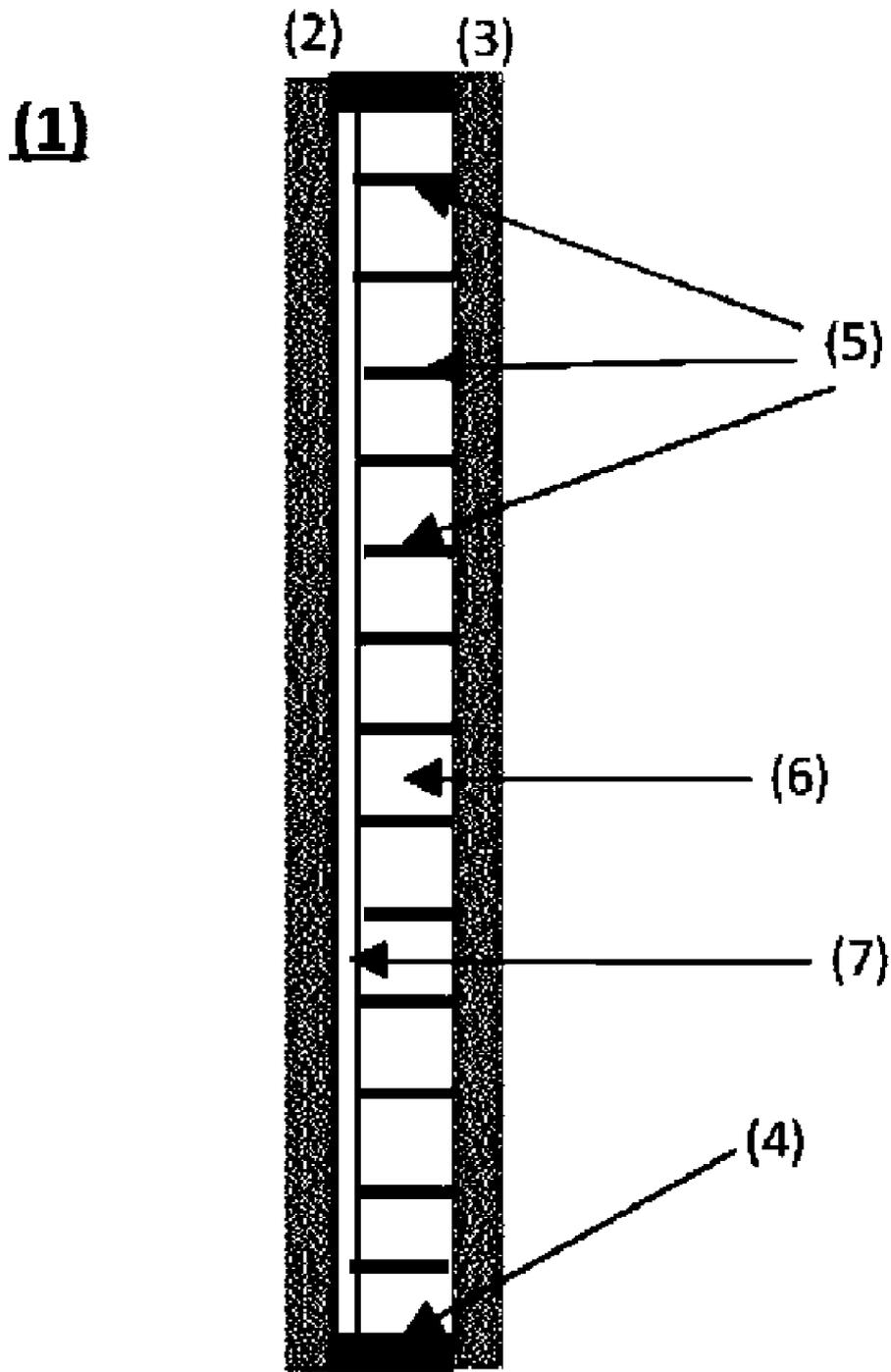
- 12.** Способ производства стеклянной панели с покрытием по любому из пп. 1—10, отличающийся тем, что указанная стеклянная панель с покрытием подвергается термической обработке при температуре более 300 °С, предпочтительно 400 °С и более предпочтительно 480 °С.
- 13.** Способ по п. 12, отличающийся тем, что термическую обработку осуществляют под давлением, меньшим или равным 1 бар, предпочтительно меньшим или равным 10 мбар, более предпочтительно меньшим или равным 1 мбар и наиболее предпочтительно меньшим или равным 0,1 мбар.
- 14.** Способ по любому из пп. 12, 13, отличающийся тем, что время нагрева составляет по меньшей мере 0,5 часа, предпочтительно по меньшей мере 2 часа и более предпочтительно по меньшей мере 6 часов.
- 15.** Стеклопакет с вакуумной изоляцией, содержащий по меньшей мере одну стеклянную панель с покрытием по любому из предыдущих пп. 1—10.
- 16.** Стеклопакет с вакуумной изоляцией по п. 15, отличающийся тем, что значение U составляет не более 1,00 Вт/м²К, более предпочтительно не более 0,90 Вт/м²К и наиболее предпочтительно не более 0,80 Вт/м²К.



Фиг. 1



Фиг. 2



ФИГ. 3