

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 2220

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.12.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.12.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/98204317**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.02.2002**

(Věstník č. 2/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/10073**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/37380**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 03 C 17/36

(71) Přihlašovatel:

GLAVERBEL, Brussels, BE;

(72) Původce:

Aomine Nobutaka, Yokohama-shi, JP;

Decroupet Daniel, Jumet, BE;

Ebisawa Junichi, Yokohama-shi, JP;

Noda Kazuyoshi, Kanagawa, JP;

Takeda Satoshi, Yokohama-shi, JP;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Zasklívací tabule a způsob její výroby

(57) Anotace:

Vynález se týká zasklívací tabule, nesoucí vrstvený povlak obsahující sekvenci zahrnující alespoň skleněný podkladový materiál; základní antireflexní vrstvu; reflexní vrstvu odrážející infračervené záření a vnější antireflexní vrstvu. Alespoň jedna z uvedených antireflexních vrstev obsahuje alespoň jednu vrstvu smíšeného oxidu, která zahrnuje oxid, který je směsí zinku a alespoň jednoho dalšího prvku X, přičemž atomový poměr X/Zn v uvedené směsi je roven nebo větší než 0,12 a X představuje jeden nebo více prvků vybraných ze skupiny zahrnující prvky skupiny 2a, 3a, 5a, 4b, 5b, 6b periodické soustavy prvků, například titan nebo hliník.

CZ 2001 - 2220 A3

Zasklívací tabule a způsob její výroby

Oblast techniky

Předmětný vynález se týká zasklívacích tabulí a zejména, avšak nejen, zasklívacích tabulí pro regulaci procházejícího slunečního záření, které jsou určeny pro podstoupení tepelné úpravy po aplikaci filtru pro regulaci průchodu slunečního záření.

Dosavadní stav techniky

Ve zveřejněné evropské patentové přihlášce číslo EP 233003A byla popsána zasklívací tabule nesoucí optický filtr nanesený pokovováním rozprašováním, který má následující strukturu: skleněný podkladový materiál/základní vrstva dielektrika tvořená SnO_2 /první kovová bariéra zahrnující Al, Ti, Zn, Zr nebo Ta/Ag/druhá kovová bariéra zahrnující Al, Ti, Zn, Zr nebo Ta/vnější vrstva dielektrika tvořená SnO_2 . Uvedený optický filtr je vytvořen s cílem blokovat podstatnou část dopadajícího záření v infračervené oblasti spektra a současně umožnit průchod podstatné části záření ve viditelné oblasti spektra. Takto vytvořený filtr slouží pro snížení ohřívacího účinku dopadajícího slunečního záření, přičemž zároveň umožňuje dobrou viditelnost skrz uvedenou zasklívací tabuli a takováto zasklívací tabule je zvláště vhodná pro výrobu čelních skel automobilů.

Ve výše uvedeném typu struktury slouží vrstva stříbra pro odražení dopadajícího infračerveného záření a aby mohla plnit tuto roli, musí mít tato vrstva spíše charakter kovového

stříbra než oxidu stříbra a nesmí být kontaminována přiléhajícími vrstvami. Vrstvy uvedeného dielektrika, které přiléhají k uvedené vrstvě stříbra z obou stran, slouží pro snížení odrazu záření ve viditelné oblasti spektra, který by jinak vyvolávala uvedená vrstva stříbra. Druhá kovová bariéra slouží pro zabránění oxidace vrstvy stříbra během vytváření vnější vrstvy dielektrika, kterou tvoří SnO_2 , přičemž k vytváření této vrstvy dochází pokovováním rozprašováním v oxidační atmosféře; při uvedeném procesu dochází k alespoň částečné oxidaci uvedené kovové bariéry. Hlavním úkolem první kovové bariéry je zabránit oxidaci vrstvy stříbra během tepelné úpravy uvedeného optického filtru, naneseného na skleněné tabuli (tj. během ohýbání a/nebo temperování této skleněné tabule), přičemž ochranný účinek této vrstvy spočívá v tom, že při uvedených tepelných úpravách dochází spíše k oxidaci této vrstvy než k umožnění průchodu kyslíku až k vrstvě stříbra. Tato oxidace uvedené kovové vrstvy během tepelné úpravy skla vyvolává zvýšení hodnoty TL dané zasklívací tabule.

Ve zveřejněné evropské patentové přihlášce číslo EP 792847A byla popsána tepelně upravitelná zasklívací tabule pro regulaci průchodu slunečního záření, která byla vytvořena na stejném principu a měla následující strukturu: skleněný podkladový materiál/vrstva dielektrika tvořená ZnO/Zn bariéra/ Ag/Zn bariéra/vrstva dielektrika tvořená ZnO/Zn bariéra/ Ag/Zn bariéra/vrstva dielektrika tvořená ZnO . Zinkové (Zn) bariéry, které se nacházejí pod každou vrstvou stříbra jsou určeny k tomu, aby došlo k jejich úplné oxidaci během tepelné úpravy takovéto skleněné tabule a slouží pro ochranu vrstvy stříbra před oxidací. V dané oblasti techniky je rovněž známo,

že zvýšení selektivity daného optického filtru je možné dosáhnout spíše pomocí uvedené struktury obsahující dvě, vzájemně oddělené vrstvy stříbra než pomocí struktury obsahující jedinou vrstvu stříbra.

Ve zveřejněné evropské patentové přihlášce číslo EP 275474A byla popsána tepelně upravitelná skleněná tabule pro regulaci průchodu slunečního záření, která měla následující strukturu: skleněný podkladový materiál/dielektrikum tvořené cíničitanem zinečnatým/Ti bariéra/Ag/Ti bariéra/ dielektrikum tvořené cíničitanem zinečnatým. V tomto typu tepelně upravitelné struktury se obecně výhodně používají titanové (Ti) bariéry, a to díky jejich vysoké afinitě ke kyslíku a díky jejich poměrně snadné oxidovatelnosti za vzniku oxidu titanu.

Podstata vynálezu

Pokud z kontextu nevyplývá jinak, mají v následujícím textu jednotlivé zkratky, symboly a vzorce následující význam:

a*		souřadnice chromatičnosti měřená na stupnici CIELab při normálním dopadu záření
Ag	stříbro	
Al	hliník	
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý	
AlN	nitrid hlinitý	

b*		souřadnice chromatičnosti měřená na stupnici CIELab při normálním dopadu záření
Bi	bismut	
Cr	chrom	
zákal		procento propouštěného světla procházejícího skrz vzorek, které se liší od dopadajícího paprsku rozptylem v předním směru, stanovené podle standardu ASTM D 1003-61 (který byl novelizován v roce 1988)
materiál odrážející infračervené záření		materiál, jehož koeficient odrazu v oblasti vlnových délek od 780 nanometrů do 50 mikrometrů je větší než koeficient odrazu sodnovápenatého skla
Nb	niob	
NiCr		slitina nebo směs obsahující nikl a chrom
NiTi		slitina nebo směs obsahující nikl a titan
RE	odraz energie	množství slunečního záření (viditelného nebo neviditelného) odraženého od podkladového materiálu, vyjádřené jako procento dopadajícího slunečního záření
selektivita		poměr množství propouštěného viditelného slunečního záření ku slunečnímu faktoru, tj. poměr TL/TE
SiO ₂	oxid křemičitý	

Si_3N_4	nitrid křemičitý	
SnO_2	oxid cíničitý	
Ta	tantal	
TE	propustnost energie	množství slunečního záření (viditelného nebo neviditelného) procházející podkladovým materiálem, vyjádřené jako procento dopadajícího slunečního záření
Ti	titan	
TL	propustnost viditelného záření	množství viditelného záření procházející podkladovým materiálem, vyjádřené jako procento dopadajícího viditelného záření
Zn	zinek	
ZnAl		slitina nebo směs obsahující zinek a hliník
ZnAlOx		směsný oxid obsahující zinek a hliník
ZnAlOy		částečně zoxidovaná směs obsahující zinek a hliník
ZnO	oxid zinečnatý	
ZnTi		slitina nebo směs obsahující zinek a titan
ZnTiOx		směsný oxid obsahující zinek a titan
ZnTiOy		částečně zoxidovaná směs obsahující zinek a titan
Zr	zirkonium	

Jedním aspektem předmětného vynálezu je zasklívací tabule, jejíž definice je uvedena níže v patentovém nároku 1.

Vytvoření alespoň jedné z uvedených antireflexních vrstev zahrnujících směs Zn a jednoho z uvedených dalších prvků zajišťuje výhodnou kombinaci vlastností. Uvedená antireflexní vrstva nesmí plnit pouze její základní úlohu, která spočívá v zabránění přílišného odražení záření ve viditelné oblasti světla, ale například musí rovněž být slučitelná s ostatními vrstvami obsaženými ve vrstveném povlaku podle předmětného vynálezu, musí být mechanicky a chemicky odolná a vhodná pro výrobu v průmyslovém měřítku.

Pro nanášení jednotlivých vrstev povlaku podle předmětného vynálezu je možné použít jakoukoli vhodnou metodu nebo jakoukoli vhodnou kombinaci metod. Tak například je možné použít odpařování (pomocí tepla nebo elektronového svazku), kapalnou pyrolýzu, chemické vylučování z plynné fáze, vakuové nanášení a pokovování rozprašováním, zejména magnetronové pokovování rozprašováním, které se při provádění tohoto vynálezu používá zvláště výhodně. Jednotlivé vrstvy vrstveného povlaku podle předmětného vynálezu je možné nanášet různými způsoby.

Antireflexní vrstva podle předmětného vynálezu může poskytnout výhodnou kombinaci:

- tepelné stability při zahřívání zasklívací tabule podle tohoto vynálezu, například během temperování a/nebo ohýbání této tabule. Zde je třeba uvést, že v porovnání se srovnatelnými strukturami, ve kterých se používají například antireflexní vrstvy zahrnující oxid zinečnatý (ZnO) a oxid cínčitý (SnO₂), je pomocí předmětného

vynálezu možné snížit degradaci uvedené vrstvy odrážející infračervené záření;

- jednoduchosti a regulovatelnosti nanášení vrstvy: ve srovnání například s oxidem hlinitým (Al_2O_3) nebo oxidem křemičitým (SiO_2) je možné antireflexní vrstvu podle předmětného vynálezu nanášet snadněji a nanášení této vrstvy je možné snadněji regulovat. Ačkoli oxid hlinitý (Al_2O_3) a oxid křemičitý (SiO_2) vykazují dobrý stupeň tepelné stability, je obtížné tyto sloučeniny nanášet pomocí běžných metod pokovování rozprašováním;
- mechanické odolnosti: antireflexní vrstva podle předmětného vynálezu může být použita bez škodlivého vlivu na mechanickou odolnost vrstveného povlaku podle tohoto vynálezu. Konkrétně se může tato vrstva chovat dobře při testech přilnavosti, které se provádějí při použití zasklívací desky podle tohoto vynálezu v laminované struktuře;
- slučitelnosti se stříbrem (Ag): krystalizace uvedené stříbrné vrstvy má vliv na optické vlastnosti této vrstvy. Vrstva tvořená čistým oxidem zinečnatým (ZnO), která přiléhá k uvedené stříbrné vrstvě, může být příčinou nadměrné krystalizace stříbra a problémů spojených se zakalením daného povlaku, a to zejména pokud je uvedený povlak podroben tepelné úpravě. Avšak pokud antireflexní vrstva není složena z oxidu zinečnatého (ZnO), může dojít k nedostatečné rekrytalizaci stříbrných vrstev, což vede k tomu, že úroveň odrážení infračerveného záření a úroveň elektrické vodivosti v daném vrstveném

povlaku je menší než je optimálně dosažitelná úroveň. Předmětný vynález může být použit pro podporu krystalizace do stupně, který je dostatečný pro zajištění dobré odrazivosti infračerveného záření při současném vyloučení nadměrného zakalení zasklívací tabule podle tohoto vynálezu. Zejména je možné předmětný vynález použít pro zajištění příznivějšího stupně krystalizace ve srovnání s antireflexní vrstvou složenou z oxidu titaničitého (TiO_2). Jedním z možných vysvětlení pro tuto skutečnost může být, že přítomnost prvku X ve struktuře oxidu zinečnatého může redukovat růst krystalických zrn ve vrstvě vytvořené z tohoto směsného oxidu, a to zejména ve směru kolmém k danému podkladovému materiálu. Tento jev může vést k vytvoření méně krystalické, více amorfni struktury, která snižuje míru difúze, ke které by jinak mohlo docházet na rozhraních jednotlivých krystalových zrn;

- doby trvání výrobního cyklu: vrstva oxidu, kterou tvoří směs zinku a alespoň jednoho dalšího z uvedených prvků, zejména pokud uvedeným dalším prvkem je titan (Ti), tantal (Ta), zirkonium (Zr), niob (Nb), bismut (Bi), nebo směs uvedených kovů, má obecně vyšší index lomu než antireflexní vrstvy vytvořené například z oxidu zinečnatého (ZnO) a oxidu cíničitého (SnO_2), přičemž tyto oxidy se běžně používají ve strukturách podobných strukturám podle tohoto vynálezu. Vedle toho dochází k nanesení uvedené vrstvy oxidu rychleji než k nanesení dosud známých antireflexních vrstev, jejichž indexy lomu jsou poměrně vysoké, jako je například vrstva zahrnující oxid titaničitý (TiO_2). Důsledkem shora uvedených

skutečností je možnost zkrácení doby trvání výrobního cyklu;

- dobré selektivity: vysoký index lomu může dále usnadňovat zlepšení selektivity vrstveného povlaku podle tohoto vynálezu, a to zejména pokud uvedeným dalším prvkem je titan (Ti), tantal (Ta), zirkonium (Zr), niob (Nb), bismut (Bi) nebo směs uvedených kovů.

Použití antireflexní vrstvy podle předmětného vynálezu jakožto části vnější antireflexní vrstvy, zejména pokud je tato vrstva vystavena působení atmosféry, může zajistit dobrou chemickou a mechanickou odolnost. Kromě toho může toto použití zajistit dobrou slučitelnost s laminující fólií, jako je například PVB fólie, v případě, že má být zasklívací tabule podle předmětného vynálezu laminována, například za účelem vytvoření předního skla automobilu nebo jiné laminované zasklívací tabule.

Uvedených výhodných vlastností antireflexní vrstvy podle předmětného vynálezu není možné dosáhnout, pokud atomový poměr X/Zn je menší než dané minimum, například pokud prvek X je v zinku (Zn) přítomný pouze ve formě nečistoty nebo pokud uvedený atomový poměr X/Zn není dostatečně velký. Uvedený atomový poměr X/Zn může být menší než přibližně 10; případně může být tento poměr roven nebo menší než přibližně 5 nebo přibližně 4 nebo přibližně 3. Tento poměr může zajistit takový obsah zinku (Zn) v uvedené podkladové bariéře, který je dostatečný pro zajištění výhodných vlastností této antireflexní vrstvy.

Materiálem pro odražení infračerveného záření podle předmětného vynálezu může být stříbro nebo slitina stříbra, jako je například slitina stříbra obsahující jako další prvek jeden nebo více prvků vybraných ze skupiny zahrnující palladium (Pd), zlato (Au) a měď (Cu). Takovýto dodatečný prvek může být v uvedené slitině stříbra přítomen v atomovém poměru od 0,3 procenta do 10 procent, výhodně od 0,3 procenta do 5 procent a výhodněji, zejména pokud uvedeným dalším prvkem je palladium (Pd), od 0,3 procenta do 2 procent, vztaženo na celkové množství stříbra a dalšího kovu.

Jedna nebo více z uvedených antireflexních vrstev může zahrnovat oxid, nitrid, karbid nebo jejich směs. Antireflexní vrstva podle předmětného vynálezu může zahrnovat například:

- oxid jednoho nebo více prvků vybraných ze skupiny zahrnující zinek (Zn), titan (Ti), cín (Sn), křemík (Si), hliník (Al), tantal (Ta) nebo zirkonium (Zr); oxid zinku obsahující hliník (Al), galium (Ga), křemík (Si) nebo cín (Sn) nebo oxid india obsahující cín (Sn);
- nitrid jednoho nebo více prvků vybraných ze skupiny zahrnující křemík (Si), hliník (Al) a bor (B) nebo směs (včetně směsného nitridu) nitridu zirkonia (Zr) nebo titanu (Ti) s jedním z výše uvedených nitridů;
- směsnou sloučeninu, jako je například SiO_xC_y , SiO_xN_y , SiAl_xN_y nebo $\text{SiAl}_x\text{O}_y\text{N}_z$.

Antireflexní vrstva podle předmětného vynálezu může být tvořena jedinou vrstvou nebo může obsahovat dvě nebo více vrstev, které se od sebe liší svým složením. Zvláště výhodně se

používá oxid zinku, výhodně oxid zinečnatý obsahující alespoň jeden z prvků vybraných ze skupiny zahrnující cín (Sn), chrom (Cr), křemík (Si), bor (B), hořčík (Mg), indium (In), galium (Ga) a výhodně hliník (Al) a/nebo titan (Ti), protože použití takovýchto materiálů usnadňuje vytvoření stabilní přilehlé vrstvy s vysokou krystalinitou, která odráží infračervené záření.

Jak je dále definováno v patentovém nároku číslo 2, výhodnou kombinaci vlastností, kterou je možné získat pomocí antireflexní vrstvy podle předmětného vynálezu, je možné využít ve vrstveném povlaku, který obsahuje dvě, nebo více vzájemně oddělených vrstev odrážejících infračervené záření.

Několik vzájemně oddělených vrstev odrážejících infračervené záření může být použito pro vytvoření zasklívací tabule, jejíž selektivita je větší než 1,5 nebo 1,7.

Zvláště výhodných vlastností je možné podle předmětného vynálezu dosáhnout, pokud uvedený další prvek X je vybraný ze skupiny zahrnující v podstatě čistý titan (Ti), směs titanu a jednoho nebo více dalších prvků vybraných z výše uvedené skupiny prvků, jako je například směs titanu (Ti) a hliníku (Al), v podstatě čistý hliník (Al), směs hliníku a jednoho nebo více dalších prvků vybraných z výše uvedené skupiny prvků.

Již zmíněná kombinace vlastností, které je možné dosáhnout pomocí předmětného vynálezu, je zvláště výhodná z hlediska tepelně upravitelných a tepelně upravených zasklívacích tabulí. Nicméně předmětný vynález je možné využít i

v souvislosti se zasklívacími tabulemi, které nejsou nijak tepelně upravovány. Pojmem „tepelně upravitelná zasklívací tabule“ se v tomto textu rozumí, že daná zasklívací tabule, na které je nanesen vrstvený povlak, je upravena tak, aby mohla být podrobena ohýbání a/nebo tepelnému temperování a/nebo tepelnému vytvrzování a/nebo jinému procesu tepelné úpravy, aniž by zakalení takto upravené zasklívací tabule přesáhlo hodnotu 0,5, výhodně aniž by zakalení takto upravené zasklívací tabule přesáhlo hodnotu 0,3. Pojmem „v podstatě nezakalený tepelně upravený zasklívací panel“ se v tomto textu rozumí zasklívací tabule, na které je nanesen vrstvený povlak, která byla po nanesení uvedeného vrstveného povlaku podrobena ohýbání a/nebo tepelnému temperování a/nebo tepelnému vytvrzování a/nebo jinému procesu tepelné úpravy, přičemž zakalení takto upravené zasklívací tabule nepřesahuje hodnotu 0,5, výhodně zakalení takto upravené zasklívací tabule nepřesahuje hodnotu 0,3. Takovéto procesy tepelné úpravy mohou zahrnovat zahřívání zasklívací tabule, na které je nanesen vrstvený povlak, nebo vystavení takovéto tabule teplotám vyšším než přibližně 560 °C, jako je například vystavení uvedené tabule teplotě v rozmezí od 560 °C do 700 °C, v normální atmosféře. Dalším takovýmto procesem tepelné úpravy může být slinování keramického nebo smaltového materiálu, uzavírání dvojité zasklívací jednotky ve vakuu a žíhání nízkoreflexní vrstvy nebo antioslňující vrstvy nanášené mokrou cestou. Uvedený proces tepelné úpravy, zejména pak pokud se jedná o ohýbání a/nebo tepelné temperování a/nebo tepelné vytvrzování, může probíhat při teplotě alespoň 600 °C po dobu alespoň 10 minut, 12 minut nebo 15 minut, při teplotě alespoň 620 °C po dobu alespoň 10 minut, 12 minut nebo 15 minut, nebo

při teplotě alespoň 640 °C po dobu alespoň 10 minut, 12 minut nebo 15 minut.

Úpravou tloušťky vrstvy tvořené směsným oxidem podle předmětného vynálezu tak, aby tato tloušťka byla alespoň 50 Å je možné zajistit kvantitu, která je dostatečná k tomu, aby se tloušťka této vrstvy projevila užitečným nebo pozoruhodným účinkem. Geometrická tloušťka vrstvy tvořené směsným oxidem podle předmětného vynálezu může být alespoň 80 Å, 100 Å, 120 Å, 140 Å nebo 160 Å.

Vrstvu oxidu, který tvoří směs zinku (Zn) a alespoň jednoho z výše uvedených dalších prvků, je možné použít pro propůjčení výhodných vlastností jedné, více než jedné nebo výhodně všem antireflexním vrstvám, které jsou obsaženy ve vrstveném povlaku podle tohoto vynálezu. Použití uvedené směsi ve všech antireflexních vrstvách obsažených ve vrstveném povlaku podle tohoto vynálezu může usnadnit řízení výrobního procesu a objednávání a skladování nezbytných surovin. Pokud vrstvu oxidu, který tvoří směs zinku (Zn) a alespoň jednoho z výše uvedených dalších prvků, zahrnuje více než jedna antireflexní vrstva, mohou mít tyto vrstvy oxidů stejné nebo v podstatě stejné složení.

Zvláště výhodnou kombinaci shora diskutovaných vlastností je možné podle předmětného vynálezu získat, pokud atomový poměr X/Zn je v rozmezí od přibližně 0,12 do 1, výhodně v rozmezí od přibližně 0,15 do 0,6 a ještě výhodněji v rozmezí od přibližně 0,2 do 0,5.

Vrstva oxidu podle předmětného vynálezu může být vhodná pro použití, a výhodně se používá, v jedné nebo více antireflexních vrstvách spolu s vrstvou zahrnující nitrid hliníku nebo nitrid křemíku nebo směs těchto sloučenin. Tímto způsobem je možné dosáhnout zvláště dobré tepelné stability, a to zejména při použití shora popsané kombinace v základní a/nebo vnější antireflexní vrstvě.

Jak je v dané oblasti techniky známo, uvedený vrstvený filtr může obsahovat jednu nebo více bariérových vrstev, které leží pod a/nebo nad uvedenou vrstvou odrážející infračervené záření. Pro vytvoření bariérové vrstvy je možné použít jeden nebo více materiálů vybraných ze skupiny zahrnující titan (Ti), zinek (Zn), tantal (Ta), chrom (Cr), „nerezavějící ocel“, zirkonium (Zr), nikl (Ni), NiCr, ZnTi, NiTi a ZnAl. Uvedené bariérové vrstvy je možné nanášet například ve formě vrstvy kovu nebo vrstvy suboxidu (tj. ve formě částečně zoxidované vrstvy). V alternativním případě je rovněž možné použít nitridované bariérové vrstvy.

Jedna nebo více takovýchto bariérových vrstev může zahrnovat stejné materiály jako výše popsaná vrstva oxidu, zejména pak jako výše popsaná vrstva oxidu, která přiléhá k dané bariérové vrstvě. Tato skutečnost může zjednodušit manipulaci se surovinami a regulaci podmínek skladování těchto surovin. Kromě toho v posledně jmenovaném případě, tj. v případě vrstvy oxidu přiléhající k bariérové vrstvě zahrnující stejný materiál, může dojít ke zlepšení již tak dobré přilnavosti uvedených dvou vrstev a tím i k zajištění dobré mechanické odolnosti vrstveného povlaku podle tohoto vynálezu.

Tepelná úprava může vyvolat zvýšení hodnoty TL zasklívací tabule podle tohoto vynálezu. Takovéto zvýšení hodnoty TL může být výhodné při zajišťování dostatečně vysoké hodnoty TL zasklívací tabule podle tohoto vynálezu, která se používá pro výrobu čelních skel automobilů. Hodnota TL může být během tepelné úpravy zvýšena například o více než přibližně 2,5 procenta, o více než přibližně 3 procenta, o více než přibližně 5 procent, o více než přibližně 8 procent nebo o více než přibližně 10 procent.

Dalším aspektem předmětného vynálezu je způsob výroby zasklívací tabule, jejíž vlastnosti jsou definovány níže uvedeným patentovým nárokem 15. Tento způsob může být použit například pro výrobu tepelně upravených zasklívacích tabulí, které jsou vhodné pro použití například v architektuře, v automobilovém průmyslu, zejména pak pro výrobu čelních skel automobilů.

Stručný popis obrázků na výkresech

Na obrázku 1 je znázorněn průřez zasklívací tabulí podle předmětného vynálezu před jejím ohnutím a tepelnou úpravou (pro jednoduchost nejsou tloušťky uvedené zasklívací tabule a jednotlivých nanesených vrstev zobrazeny v odpovídajících poměrech).

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Níže uvedené příklady jsou popsány s odkazem na obrázek 1. Na obrázku 1 je znázorněn tepelně upravitelný vrstvený povlak obsahující dvě stříbrné vrstvy, který je nanesen na skleněném podkladovém materiálu, přičemž k jeho vytvoření bylo použito magnetronové pokovování rozprašováním a tento povlak měl následující sekvenční strukturu:

	Vztahová značka	Geometrická tloušťka	Atomový poměr
Skleněný podklad	10	2 milimetry	
Základní vrstva dielektrika zahrnující: ZnTiOx	11 12	280 Å	Ti/Zn = 0,25
Podkladová bariéra ZnTiOy	14	15 Å	Ti/Zn = 2,5
Ag	15	100 Å	
Vrchní bariéra Ti	16	20 Å	
Střední vrstva dielektrika zahrnující: ZnTiOx	17	680 Å	Ti/Zn = 0,25
Podkladová bariéra ZnTiOy	18	10 Å	Ti/Zn = 0,25

Ag	19	100 Å	
Vrchní bariéra Ti	20	20 Å	
Vnější vrstva dielektrika zahrnující:	21		
ZnTiOx	22	240 Å	Ti/Zn = 0,25

Příčemž ZnTiOx je směsný oxid obsahující zinek (Zn) a titan (Ti), který byl v tomto případě nanesen reaktivním pokovováním rozprašováním, při kterém se jako surovina používala slitina nebo směs zinku (Zn) a titanu (Ti), v přítomnosti kyslíku. Podobně byly ZnTiOy bariéry nanesený pokovováním rozprašováním, při kterém se jako surovina používala slitina nebo směs zinku (Zn) a titanu (Ti), v kyslíkové atmosféře obohacené argonem za účelem nanesení bariérové vrstvy, která není zcela zoxidována.

V alternativním případě bylo možné vytvořit vrstvu směsného oxidu pokovováním rozprašováním, při kterém se jako surovina používala směs oxidu zinečnatého a oxidu prvku X, zejména v argonové atmosféře nebo v kyslíkové atmosféře obohacené argonem.

Oxidační stav ve všech uvedených (tj. v základní, střední a vnější) vrstvách dielektrika zahrnujících ZnTiOx nemusel být nezbytně stejný. Podobně oxidační stav ve všech uvedených bariérových vrstvách zahrnujících ZnTiOy nemusel být stejný. Stejně tak nemusel být poměr Ti/Zn stejný ve všech uvedených vrstvách; tak například uvedené bariérové vrstvy mohly obsahovat jiný poměr Ti/Zn než uvedené antireflexní

dielektrické vrstvy a tyto antireflexní dielektrické vrstvy se mohly od sebe vzájemně lišit hodnotou poměru Ti/Zn.

Každá z uvedených vrchních bariérových vrstev chránila odpovídající vrstvu stříbra, kterou překrývala, před oxidací během nanášení vrstvy ZnTiOx, která překrývala tuto bariérovou vrstvu, přičemž k nanášení uvedené oxidové vrstvy docházelo pokovováním rozprašováním. I když k další oxidaci těchto bariérových vrstev mohlo dojít během nanášení vrstev oxidu, které je překrývaly, část těchto bariérových vrstev si výhodně zachovala formu oxidu, který nebyl zcela zoxidován, takže tato vrstva mohla sloužit jako bariéra při následné tepelné úpravě dané skleněné tabule.

Zasklívací tabule podle tohoto příkladu byla určena zejména pro zabudování do laminovaných skel, která se používají jako čelní skla automobilů, a vykazovala následující vlastnosti:

Vlastnost	Před tepelnou úpravou ¹	Po tepelné úpravě ²
TL (iluminant A)	64 procent	77 procent
TE (systém Moon 2)	39 procent	40 procent
zákal	0,1	0,28
a*	-12 (na straně povlaku)	-3 (na vnější straně)
b*	+4 (na straně povlaku)	-8 (na vnější straně)
RE (systém Moon 2)	33 procent (na straně povlaku)	34 procent (na vnější straně)

- ¹ Měřeno pro monolitickou zasklívací tabuli s naneseným povlakem před její tepelnou úpravou.
- ² Měřeno po skončení tepelné úpravy, která byla prováděna 10 minut při teplotě 650 °C, přičemž po uplynutí této doby byla tabule postupně ohnuta, temperována a laminována skleněnou tabulí o tloušťce 2 milimetry a čirou fólií PVB o tloušťce 0,76 milimetru.

Tepelná úprava ve výhodném provedení způsobila v podstatě úplnou oxidaci všech bariérových vrstev, takže vrstvený povlak po tepelné úpravě měl následující strukturu:

	Vztahová značka	Geometrická tloušťka	Atomový poměr
Skleněný podklad	10	2 milimetry	
Základní vrstva dielektrika zahrnující: ZnTiOx	11 12	280 Å	Ti/Zn = 0,25
ZnTiOx (zoxidovaná podkladová bariéra)	14	22 - 28 Å	Ti/Zn = 2,5
Ag	15	100 Å	
TiOx	16	30 - 40 Å	
Střední vrstva dielektrika zahrnující: ZnTiOx	17	680 Å	Ti/Zn = 0,25
ZnTiOx (zoxidovaná podkladová bariéra)	18	15 - 20 Å	Ti/Zn = 2,5

Ag	19	100 Å	
TiOx (zoxidovaná vrchní bariéra)	20	30 - 40 Å	
Vnější vrstva dielektrika zahrnující: ZnTiOx	21 22	240 Å	Ti/Zn = 0,25

Uvedené vrchní vrstvy TiOx mohly být částečně nebo zcela zoxidovány na oxid titaničitý (TiO₂), přičemž stupeň oxidace závisel na podmínkách tepelné úpravy, kterým byla uvedená zasklívací tabule vystavena.

Příklad 2

Příklad 2 je podobný příkladu 1 s tím, že pro vytvoření antireflexních vrstev byl použit ZnAlOx. Vrstvený povlak nanesený na skleněné tabuli měl v tomto případě následující strukturu a vlastnosti:

	Vztahová značka	Geometrická tloušťka	Atomový poměr
Skleněný podklad	10	2 milimetry	
Základní vrstva dielektrika zahrnující: ZnAlOx	11 12	315 Å	Al/Zn = 0,4
Podkladová bariéra Ti	14	10 Å	
Ag	15	100 Å	
Vrchní bariéra Ti	16	20 Å	

Střední vrstva dielektrika zahrnující: ZnAlOx	17	760 Å	Al/Zn = 0,4
Podkladová bariéra Ti	18	8 Å	
Ag	19	100 Å	
Vrchní bariéra Ti	20	20 Å	
Vnější vrstva dielektrika zahrnující: ZnAlOx	21 22	270 Å	Al/Zn = 0,4

Příčemž ZnAlOx je směsný oxid obsahující zinek (Zn) a hliník (Al), který byl v tomto případě nanesen reaktivním pokovováním rozprašováním, při kterém jako surovina sloužila slitina nebo směs zinku (Zn) a hliníku (Al), v přítomnosti kyslíku. Titanové (Ti) bariéry byly nanesený pokovováním rozprašováním, při kterém jako surovina sloužil titan, ve v podstatě inertní atmosféře, která neobsahovala kyslík.

Alespoň část vrchních bariérových vrstev 16 a 20 byla zoxidována během nanášení vrstev oxidu, které je překrývaly. Nicméně část těchto bariérových vrstev si výhodně zachovala kovovou formu nebo alespoň formu oxidu, který není zcela zoxidován, takže tato vrstva mohla sloužit jako bariéra při následné tepelné úpravě dané skleněné tabule.

Zasklívací tabule podle tohoto příkladu byla určena zejména pro zabudování do laminovaných skel, která se používají jako čelní skla automobilů, a vykazovala následující vlastnosti:

Vlastnost	Před tepelnou úpravou ¹	Po tepelné úpravě ²
TL (iluminant A)	61 procent	76 procent
TE (systém Moon 2)	36 procent	43 procent
zákal	0,1	0,29
a*	-17 (na straně povlaku)	-4 (na vnější straně)
b*	+6 (na straně povlaku)	-9 (na vnější straně)
RE (systém Moon 2)	30 procent (na straně povlaku)	32 procent (na vnější straně)

¹ Měřeno pro monolitickou zasklívací tabuli s naneseným povlakem před její tepelnou úpravou.

² Měřeno po skončení tepelné úpravy, která byla prováděna 14 minut při teplotě 625 °C, přičemž po uplynutí této doby byla tabule postupně ohnuta, temperována a laminována skleněnou tabulí o tloušťce 2 milimetry a čirou fólií PVB o tloušťce 0,76 milimetru.

Tepelná úprava ve výhodném provedení způsobila v podstatě úplnou oxidaci všech bariérových vrstev, takže vrstvený povlak po tepelné úpravě měl následující strukturu:

	Vztahová značka	Geometrická tloušťka	Atomový poměr
Skleněný podklad	10	2 milimetry	
Základní vrstva dielektrika zahrnující: ZnAlOx	11 12	315 Å	Al/Zn = 0,4
TiOx (zoxidovaná podkladová bariéra)	14	15 - 20 Å	
Ag	15	100 Å	
TiOx (zoxidovaná vrchní bariéra)	16	30 - 40 Å	
Střední vrstva dielektrika zahrnující: ZnAlOx	17	760 Å	Al/Zn = 0,4
TiOx (zoxidovaná podkladová bariéra)	18	12 - 15 Å	
Ag	19	100 Å	
TiOx (zoxidovaná vrchní bariéra)	20	30 - 40 Å	
Vnější vrstva dielektrika zahrnující: ZnAlOx	21 22	270 Å	Al/Zn = 0,4

V alternativním provedení příkladu 2 může základní vrstva dielektrika zahrnovat první vrstvu ZnAlOx, ve které je atomový poměr Al/Zn v rozmezí od 0,12 do 1, a vrchní vrstvu ZnAlOx, ve které je atomový poměr Al/Zn menší než v uvedené první vrstvě, například 0,1.

Aniž by došlo k překročení rozsahu předmětného vynálezu, je možné nad, pod nebo mezi uvedený vrstvený povlak vpravit další vrstvy.

Kromě již zmíněných výhodných optických vlastností, které je možné pomocí tohoto vynálezu získat, popisuje každý ze shora uvedených příkladů vytvoření nanosené vrstvy, kterou je možné elektricky ohřívat, například v elektricky vyhřívaných oknech automobilů, k jejichž vyhřívání dochází pomocí vhodně umístěných elektrických konektorů za účelem zajištění odmlžovací a/nebo rozmrazovací funkce.

Souřadnice chromatičnosti skleněných tabulí podle shora uvedených příkladů jsou zvláště vhodné pro použití při výrobě čelních skel automobilů, protože pokud je uvedené sklo zamontováno do karosérie automobilu pod určitým úhlem, zajišťují tyto souřadnice jeho neutrální nebo jemně modrý vzhled při odrazu dopadajícího světla. Pro jiné použití, jako například v případě použití skla podle tohoto vynálezu v architektuře, je možné barvu skla podle předmětného vynálezu upravit způsobem, který je v dané oblasti techniky známý a který zahrnuje úpravu tloušťky dielektrických vrstev a/nebo vrstev stříbra.

Hodnota TL zasklívací tabule podle předmětného vynálezu může být upravena tak, aby vyhovovala požadovanému použití. Tak například:

- pokud zasklívací panel podle předmětného vynálezu má být použit jako čelní sklo automobilů na evropském trhu, může

být hodnota TL zvolena tak, aby byla větší než 75 procent (jak to vyžadují předpisy Evropské unie);

- pokud zasklívací panel podle předmětného vynálezu má být použit jako čelní sklo automobilů na trhu Spojených států amerických, může být hodnota TL zvolena tak, aby byla větší než 70 procent (jak to vyžadují předpisy Spojených států amerických);
- pokud zasklívací panel podle předmětného vynálezu má být použit jako přední boční sklo automobilů, může být hodnota TL zvolena tak, aby byla větší než 70 procent (jak to vyžadují předpisy Evropské unie);
- pokud zasklívací panel podle předmětného vynálezu má být použit jako zadní boční sklo nebo zadní sklo automobilů, může být hodnota TL zvolena tak, aby byla v rozmezí od přibližně 30 procent do 70 procent.

Výše uvedené úpravy hodnoty TL je možné dosáhnout například:

- úpravou tloušťky vrstev obsažených ve vrstveném povlaku podle tohoto vynálezu, zejména úpravou tloušťky dielektrických vrstev a/nebo vrstev odrážejících infračervené záření;
- kombinací vrstveného povlaku podle tohoto vynálezu s pocínovaným skleněným podkladovým materiálem;
- kombinací vrstveného povlaku podle tohoto vynálezu s pocínovaným PVB nebo jinými laminačními materiály.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Zasklívací tabule nesoucí vrstvený povlak obsahující sekvenci zahrnující alespoň
skleněný podkladový materiál;
základní antireflexní vrstvu;
reflexní vrstvu odrážející infračervené záření; a
vnější antireflexní vrstvu
vyznačující se tím, že alespoň jedna z uvedených antireflexních vrstev obsahuje alespoň jednu vrstvu směsného oxidu, která zahrnuje oxid, který je směsí zinku (Zn) a alespoň jednoho dalšího prvku X, přičemž atomový poměr X/Zn v uvedené směsi je roven nebo větší než 0,12 a X představuje jeden nebo více prvků vybraných ze skupiny zahrnující prvky skupiny 2a, 3a, 5a, 4b, 5b, 6b periodické soustavy prvků.

2. Zasklívací tabule podle nároku 1 obsahující sekvenci zahrnující alespoň
skleněný podkladový materiál;
základní antireflexní vrstvu;
reflexní vrstvu odrážející infračervené záření;
střední antireflexní vrstvu;
reflexní vrstvu odrážející infračervené záření;
vnější antireflexní vrstvu
vyznačující se tím, že alespoň jedna z uvedených antireflexních vrstev obsahuje alespoň jednu vrstvu směsného oxidu, která zahrnuje oxid, který je směsí zinku (Zn) a alespoň jednoho dalšího prvku X, přičemž atomový poměr X/Zn v uvedené směsi je roven nebo větší než 0,12 a X představuje jeden nebo více prvků vybraných ze skupiny

zahrnující prvky skupiny 2a, 3a, 5a, 4b, 5b, 6b periodické soustavy prvků.

3. Zasklívací tabule podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** prvkem X je jeden nebo více prvků vybraných ze skupiny zahrnující titan (Ti) a hliník (Al).
4. Zasklívací tabule podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím, že** uvedenou zasklívací tabulí je tepelně upravitelná nebo v podstatě nezakalená tepelně upravená zasklívací tabule.
5. Zasklívací tabule podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím, že** alespoň jedna z uvedených vrstev směsného oxidu má geometrickou tloušťku rovnou nebo větší než 50 Å.
6. Zasklívací tabule podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím, že** jak uvedená základní antireflexní vrstva, tak uvedená vnější antireflexní vrstva obsahuje alespoň jednu vrstvu směsného oxidu, která zahrnuje oxid, který je směsí zinku (Zn) a alespoň jednoho dalšího prvku X, přičemž atomový poměr X/Zn v uvedené směsi je roven nebo větší než 0,12 a X představuje jeden nebo více prvků vybraných ze skupiny zahrnující prvky skupiny 2a, 3a, 5a, 4b, 5b, 6b periodické soustavy prvků.
7. Zasklívací tabule podle kteréhokoli z nároků 2 až 6, **vyznačující se tím, že** uvedená střední antireflexní vrstva obsahuje alespoň jednu vrstvu směsného oxidu, která zahrnuje oxid, který je směsí zinku (Zn) a alespoň

jednoho dalšího prvku X, přičemž atomový poměr X/Zn v uvedené směsi je roven nebo větší než 0,12 a X představuje jeden nebo více prvků vybraných ze skupiny zahrnující prvky skupiny 2a, 3a, 5a, 4b, 5b, 6b periodické soustavy prvků.

8. Zasklívací tabule podle kteréhokoli z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím, že** atomový poměr X/Zn v uvedené vrstvě směsného oxidu je v rozmezí od 0,12 do 1.
9. Zasklívací tabule podle kteréhokoli z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím, že** atomový poměr X/Zn v uvedené vrstvě směsného oxidu je v rozmezí od 0,15 do 0,6.
10. Zasklívací tabule podle kteréhokoli z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím, že** atomový poměr X/Zn v uvedené vrstvě směsného oxidu je v rozmezí od 0,2 do 0,5.
11. Zasklívací tabule podle kteréhokoli z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím, že** uvedená základní antireflexní vrstva obsahuje vrstvu přiléhající k podkladovému materiálu zahrnující nitrid hliníku nebo nitrid křemíku nebo směs těchto sloučenin a vrchní vrstvu zahrnující vrstvu směsného oxidu.
12. Zasklívací tabule podle kteréhokoli z nároků 1 až 11, **vyznačující se tím, že** uvedená vrchní antireflexní vrstva zahrnuje uvedený směsný oxid a vrchní vrstvu zahrnující nitrid hliníku nebo nitrid křemíku nebo směs těchto sloučenin.

13. Zasklívací tabule podle kteréhokoli z nároků 1 až 12, **vyznačující se tím, že** uvedenou zasklívací tabulí je tepelně upravitelná nebo v podstatě nezakalená tepelně upravená zasklívací tabule, přičemž tepelná úprava uvedené tepelně upravitelné zasklívací tabule, prováděná za účelem vytvoření uvedené v podstatě nezakalené tepelně upravené zasklívací tabule, vyvolává zvýšení hodnoty TL uvedené zasklívací tabule o alespoň 2,5 procenta.
14. Zasklívací tabule podle kteréhokoli z nároků 1 až 13, **vyznačující se tím, že** uvedený atomový poměr X/Zn je roven nebo menší než 5.
15. Způsob výroby zasklívací tabule, jejíž zákal je menší než přibližně 0,5, **vyznačující se tím, že** zahrnuje stupeň podrobení zasklívací tabule podle kteréhokoli z nároků 1 až 14 procesu tepelné úpravy při teplotě alespoň 570 °C.

Zastupuje

Dr. Miloš Všetěčka

obr. 1

