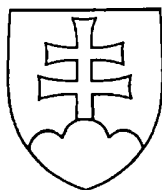


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: 26. 10. 2001
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 09/699 681
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 30. 10. 2000
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: US
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 3. 6. 2003
Vestník ÚPV SR č.: 6/2003
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(11), (21) Číslo dokumentu:

1559-2001

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷ :

C03C 17/00

(71) Prihlasovateľ: ATOFINA Chemicals, Inc., Philadelphia, PA, US;

(72) Pôvodca: Russo David A., Norristown, PA, US;
McKown Clem S., Glenmoore, PA, US;
Roger Christophe, Limerick, PA, US;
Stricker Jeffrey L., Wynnewood, PA, US;

(74) Zástupca: Hörmann Tomáš, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov: Potiahnuté sklo na reguláciu slnečného žiarenia

(57) Anotácia:

Je vytvorené sklo na reguláciu slnečného žiarenia, ktoré má akceptovateľný prestup viditeľného svetla, absorbuje svetlo vlnových dĺžok blízkeho infračerveného žiarenia (NIR) a odráža svetlo v strednom infračervenom pásme spolu s vopred zvolenou farbou vo viditeľnom spektre na odrážané svetlo. Tiež je uvádzaný spôsob výroby zlepšeného potiahnutého skla na reguláciu slnečného žiarenia. Zlepšené sklo má vrstvu absorbujúcu energiu slnečného žiarenia obsahujúcu oxid cínu s dopantom ako je antimón, a vrstvu s nízkou emisivitou schopnou odrážať svetlo v strednom pásme infračerveného svetla a obsahujúcou oxid cínu s fluórom a/alebo fosforom ako dopantom. Vrstva potláčajúca iridescenciu alebo iné vrstvy môžu byť kombinované s dvojvrstvovým povlakom vytvoreným podľa predloženého riešenia. Ak je potrebné, môže byť použitých viac vrstiev na reguláciu slnečného žiarenia a/alebo viac vrstiev s nízkou emisivitou. NIR vrstva a vrstva s nízkou emisivitou môžu byť zvláštnymi časťami jediného filmu z oxidu cínu, lebo obe vrstvy pozostávajú z dopovaného oxidu cínu. Je tiež uvádzaný spôsob výroby potiahnutého skla na reguláciu slnečného žiarenia.

SKLO NA REGULÁCIU SLNEČNÉHO ŽIARENIA, SPÔSOB JEHO VÝROBY A VÝROBOK, FILM Z OXIDU CÍNU

Oblasť techniky

Predložený vynález je pokračovaním US patentovej prihlášky č. 09/249 761, podanej dňa 16. februára 1999, na ktorú sa tu odkazuje.

Vynález sa týka potiahnutého skla používaného v oknách obytných budov, architektonických zaskleniach a oknách pre automobily a v rôznych aplikáciách, kde je požadovaná tak schopnosť regulácie slnečného žiarenia, ako aj nízka emisivita. Povlaky na reguláciu slnečného žiarenia a nízku emisivitu obsahujú oxid cínu s rôznymi dopantami. Vynález umožňuje vynechať antiiridescenčnú podkladovú vrstvu. Sklenené výrobky môžu byť ľubovoľného tvaru, spravidla sú však rovné alebo zakrivené. Zloženie skla môže byť veľmi široké, avšak typické je sodnovápenaté sklo vyrobené procesom float. Môže byť žíhané, tepelne tvrdené alebo temperované.

Doterajší stav techniky

Regulácia slnečného svetla je termín označujúci schopnosť regulácie množstva slnečnej tepelnej energie, ktorá môže prechádzať cez sklenený výrobok do uzavretého priestoru, ako napríklad budovy alebo interiéru automobilu. Nízka emisivita je termín označujúci schopnosť povrchu, keď je potlačená absorpcia a emisia stredného pásma infračerveného žiarenia tým, že povrch je odrazový v strednom pásme infračerveného žiarenia, čím je znížený tok tepla cez tento výrobok potlačením radiačnej zložky prestupu tepla do a z povrchu s nízkou emisivitou (niekedy sa používa označenie Low-E). Potlačením tepla slnečného žiarenia sú budovy a interiéry automobilov udržiavané chladnejšie, čo umožňuje znížiť požiadavky a náklady na klimatizáciu. Efektívne povlaky s nízkou emisivitou zlepšujú komfort v lete i v zime zlepšením tepelno izolačného účinku okien.

Pre komerčne akceptovateľné potiahnuté sklenené výrobky, ktoré majú schopnosť regulácie slnečného žiarenia a nízku emisivitu, sú samozrejme dôležité ekonomické spôsoby výroby týchto výrobkov a trvalosť a zachovávanie súvisiacich vlastností, ako napríklad prestupu svetla, viditeľnosti, farby, čírosti a odrazovosti.

Ako je objasnené ďalej, na splnenie požiadavky regulácie slnečného žiarenia a nízkej emisivity boli vyvinuté rôzne technológie, avšak žiadny systém neposkytuje všetky požadované vlastnosti ekonomickým spôsobom.

Mnohé povlaky a povlakové systémy spôsobujú vznik iridescenčných farieb v potiahnutom výrobku. To môže byť spôsobené chemickým zložením povlaku, hrúbkou individuálnej vrstvy alebo vrstiev, alebo interakciou substrátu a povlaku s dopadajúcim svetlom. V niektorých prípadoch môže byť táto iridescencia minimalizovaná alebo eliminovaná umiestnením antiiridescenčnej vrstvy medzi sklenený substrát a prvý povlak. Použitie interferenčnej vrstvy medzi sklom a následnou funkčnou vrstvou alebo vrstvami na potlačenie iridescencie alebo farebného odrazu prvýkrát ukázal Roy G. Gordon a bolo to predmetom US patentu 4 187 336, vydaného 5. februára 1980. Gordonova technológia je stavom techniky pre potiahnuté sklo na reguláciu slnečného žiarenia, ako dokladá v súčasnej dobe vydaný US patent 5 780 149 (McCurdy a i., 14. júna 1998), ktorý používa dve vrstvy na reguláciu slnečného žiarenia navrchu interferenčnej vrstvy Gordonovho typu. Interferenčná vrstva často obsahuje oxid kremičitý. Predložený vynález predstavuje dramatický prielom a prekvapivo eliminuje potrebu podkladovej vrstvy Gordonovho typu na reguláciu zafarbenia v odraze.

Patent US 3 149 989 opisuje kompozície povlakov použiteľné pri výrobe skla odrážajúceho žiarenie (regulujúceho slnečné žiarenie). Sú použité aspoň dva povlaky, s prvým povlakom, lipnúcim na sklenenom substráte, pozostávajúcim z oxidu cínu dopovaného pomerne vysokým množstvom antimónu. Druhý povlak tiež pozostáva z oxidu cínu, a je dopovaný pomerne nízkym množstvom antimónu. Tieto dva filmy môžu byť na sebe, alebo môžu

byť nanesené na opačných stranách skleneného substrátu. V každom prípade, tieto povlaky na reguláciu slnečného žiarenia neprispievajú podstatne k nízkej emisivite skleneného výrobku.

Patent US 4 287 009 opisuje sklo absorbujúce teplo navrhnuté na prevádzanie dopadajúcich slnečných lúčov na tepelnú energiu, ktorá je prenášaná do pracovného média na prenos tepla. Potiahnuté sklo tak absorbuje aspoň 85 % pásma vlnových dĺžok slnečného žiarenia a má pomerne nízku emisivitu, menšiu ako 0,2. Povlaky sú umiestnené na vonkajšej strane skla (t.j. na strane privrátenej k slnku), a médium na prenos tepla je v styku s vnútorným povrchom skla. Povlaky zahŕňujú prvý povlak z oxidov kovov uložený na hladkej vrstve skla, pričom tieto oxidy sú zvolené z oxidov cínu, antimónu, india a železa, a druhý povlak z oxidov kovov uložený na prvom povlaku, zvolený z rovnakej skupiny kovov. Tieto povlaky sú navrhnuté pre veľmi nízky prestup viditeľného svetla a nie je opísaná regulácia farby v odraze.

Patent US 4 601 917 opisuje kvapalné povliekacie kompozície na vytvorenie vysoko kvalitných, vysoko účinných povlakov oxidu cínu dopovaného fluórom chemickým ukladaním z pár. Jedným z použitia takýchto povlakov je výroba energeticky účinných okien, známych na trhu ako okná s nízkou emisivitou (Low-E). Sú opísané tiež spôsoby výroby potiahnutého skla. Tento patent neuvádza ako vyrobiť výrobky z potiahnutého skla, ktoré majú zároveň schopnosť regulácie slnečného žiarenia a nízku emisivitu.

Patent US 4 504 109, patriaci Kabushiki Kaisha Toyota Chou, opisuje sklo potiahnuté súvrstvým tieniacim infračervené žiarenie, zahrňujúce substrát transparentný vo viditeľnom svetle a prekrytý lamináciou pozostávajúcou z "aspoň jednej vrstvy tieniacej infračervené žiarenie a aspoň jednej interferenčnej odrazovej vrstvy ležiacich striedavo jedna na druhej...". V príkladoch bol použitý ako vrstva tieniaca infračervené žiarenie oxid india dopovaný Sn a ako interferenčná tieniaca vrstva TiO_2 . Na zníženie iridescencie musí byť hrúbka vrstvy tieniaca infračervené žiarenie a hrúbka interferenčnej

odrazovej vrstvy hodnotu jednej štvrtiny λ ($\lambda/4$) s prípustnou odchýlkou od 75 % do 130 % $\lambda/4$. Hoci sú pre vrstvy tieniace infračervené žiarenie a interferenčné odrazové vrstvy opísané i iné kompozície, ako napríklad SnO_2 s dopantami alebo bez nich (pozri stĺp. 6 r.12 až 27), nie je pre potlačenie iridescencie alebo farebného odrazu opísaný ani uvedený žiadny príklad špecifickej kombinácie vrstiev dopovaného SnO_2 podľa predloženého vynálezu, ktorý dosahuje reguláciu slnečného žiarenia a nízke emisivity bez iridescencie, bez toho aby bolo nutné obmedzenie hrúbky na $\lambda/4$.

Patent US 4 583 815, tiež patriaci Kabushiki Kaisha Toyota Chou, opisuje laminát tieniaci tepelné žiarenie, pozostávajúci z dvoch vrstiev oxidu india a cínu obsahujúcich rôzne množstvo cínu. Sú opísané tiež antireflexné vrstvy nad alebo pod vrstvami oxidu india a cínu. Sú opísané tiež iné kompozície pre vrstvy tieniace infračervené žiarenie a interferenčné odrazové vrstvy, ako napríklad SnO_2 s dopantami tvoriacimi kladný ión s mocenstvom +5, ako napríklad Sb, P, As, Nb, Ta, V alebo Mo alebo prvok ako napríklad F, ktorý ľahko tvorí záporný ión s mocenstvom - 1 (pozri stĺp. 22, r. 17 až 23). Nie je však opísaný ani uvedený žiadny príklad špecifickej kombinácie vrstiev dopovaného SnO_2 podľa predloženého vynálezu, ktorý dosahuje reguláciu slnečného žiarenia a nízke emisivity bez iridescencie. Nie sú tu nárokované vrstvy oxidu cínu ani v opise nie je uvedené zloženie takýchto vrstiev, napr. pomer dopantu k oxidu cínu. Je potrebné poznamenať, že opis vedie k použitiu rovnakých dopantov v oboch vrstvách (oxidu india a cínu), zatiaľ čo podľa predmetnej patentovej prihlášky musí jedna vrstva obsahovať iný dopant ako druhá vrstva.

Patent US 4 828 880, patriaci Pilkington PLC, opisuje bariérové vrstvy ktoré účinkujú inhibične na migráciu iónov alkalických kovov z povrchu skla a/alebo účinkujú ako sfarbenie potlačujúce podklad pre vrchné vrstvy odrážajúce infračervené žiarenie alebo elektricky vodivé vrstvy. Niektoré z týchto vrstiev potlačujúcich sfarbenie sa používajú pri výrobe skla na

reguláciu slnečného žiarenia alebo skla s nízkou emisivitou.

Patent US 4 900 634, patriaci Glaverbel, opisuje pyrolytický povlak oxidu cínu, obsahujúci zmes fluóru a antimónu ako dopant, prepožičiavajúci sklu nízku emisivitu a špecifický faktor zníženia zakalenia nanajvýš 1,5.

Patent US 5 168 003, patriaci Ford Motor Company, opisuje zasklievací výrobok nesúci v podstate transparentný povlak pozostávajúci z opticky funkčnej vrstvy (ktorého účelom môže byť nízka emisivita alebo regulácia slnečného žiarenia) a z tenšej antiiridescenčnej vrstvy, ktorou je vrstva s viacstupňovým gradientom. Ako možná alternatíva alebo voliteľná zložka príkladnej vrstvy s nízkou emisivitou je zmienený oxid cínu dopovaný antimónom.

Patent US 5 780 149, patriaci Libbey-Owens-Ford, opisuje potiahnuté sklo na reguláciu slnečného žiarenia, kde sú prítomné aspoň tri vrstvy povlaku, prvý a druhý transparentný povlak a vrstva potlačujúca iridescenciu ležiaca medzi skleneným substrátom a transparentnými vrchnými vrstvami. Vynález spočíva v transparentných vrstvách majúcich rozdiel indexov lomu v blízkom infračervenom pásme väčší ako rozdiel indexov lomu vo viditeľnom pásme. Tento rozdiel spôsobuje, že slnečné tepelné žiarenie je odrážané v blízkom IR pásme, miesto aby bolo absorbované. Ako prvá transparentná vrstva sa používajú dopované oxidy kovov, ktoré majú nízku emisivitu, ako napríklad oxid cínu dopovaný fluórom. Ako druhá vrstva sa používajú oxidy kovov ako nedopovaný oxid cínu. Nie je opísaná žiadna kombinácia absorbujúca v blízkom IR pásme.

Patent EP-B1 0 546 302, vydaný 16. júla 1997, patrí Asahi Glass Co. Tento patent opisuje povlakové systémy pre sklô na reguláciu slnečného žiarenia, tepelne upravované (temperované alebo ohýbané), zahrňujúce ochrannú vrstvu na báze nitridov kovov. Ochranná vrstva alebo vrstvy sa používajú na prekrytie vrstvy na reguláciu slnečného žiarenia (na zabránenie jej oxidácii v priebehu tepelnej úpravy). Ako vrstva na reguláciu slnečného žiarenia sú uvedené rôzne príklady, vrátane oxidu cínu dopovaného

antimónom alebo fluórom. Avšak nie je opísaný ani uvedený žiadny príklad špecifickej kombinácie vrstiev dopovaného SnO_2 podľa predloženého vynálezu, ktorý dosahuje reguláciu slnečného žiarenia a nízke emisivity bez iridescencie bez toho aby bolo nutné použiť opatrenia, ktoré uvádza Gordon.

EP-A1 0 735 009 je patentová prihláška zverejnená vo februári 1996, patriaca Central Glass Co. Táto patentová prihláška opisuje tepelne odrazovú sklenenú tabuľu majúcu viacvrstvový povlak, zahrňujúcu sklenenú tabuľu a dve vrstvy. Prvá vrstva je oxid kovu s vysokým indexom lomu na báze Cr, Mn, Fe, Co, Ni alebo Cu, druhá vrstva je film s nižším indexom lomu na báze oxidu kovu ako napríklad oxidu cínu. Nie sú tu opísané dopované vrstvy ani kombinácie nízkej emisivity alebo absorpcie v blízkom IR pásme.

Patentová prihláška WO 98/11031 bola zverejnená v marci 1998 a patrí Pilkington PLC. Opisuje vysoko účinné sklo na reguláciu slnečného žiarenia zahrňujúce sklenený substrát s povlakom zahrňujúcim tepelne absorpčnú vrstvu a vrstvu s nízkou emisivitou z oxidu kovu. Tepelne absorpčná vrstva môže byť vrstva z oxidu kovu. Táto vrstva môže byť dopovaný oxid volfrámu, chrómu, železa, molybdénu, nióbu alebo vanádu alebo ich zmes. Vrstva s nízkou emisivitou môže byť dopovaný oxid cínu. Podľa výhodného aspektu vynálezu je pod povlakom zahrňujúcim tepelne absorpčnú vrstvu a vrstvu s nízkou emisivitou začlenená vrstva alebo vrstvy potlačujúce iridescenciu. Táto prihláška neopisuje ani nenavrhuje špecifickú kombináciu vrstiev dopovaného SnO_2 podľa predloženého vynálezu, ktorá dosahuje reguláciu slnečného žiarenia a nízke emisivity bez iridescencie bez toho aby bola nutná podkladová vrstva Gordonovho typu pre potlačenie iridescencie alebo farebného odrazu.

Kanadský patent 2 193 158 opisuje vrstvu oxidu cínu dopovaného antimónom na skle s pomerom cínu k antimónu 1:0,2 až 1:0,5, ktorá znižuje prestup svetla sklom.

Článok "Dopant Effects in Sprayed Tin Oxide Films", E. Shanti, A. Banerjee a K. L. Chopra, Thin Solid Films **88**, 1981, str. 93-100, diskutuje o účinkoch antimónu, fluóru a antimónu-fluóru ako dopantov na elektrické vlastnosti filmov z oxidu cínu. Tento článok neopisuje žiadne optické vlastnosti filmov z antimónu-flóru ani účinok na farbu v prestupe alebo odraze.

Britská patentová prihláška GB 2 302 101, patriaca Glaverbel, opisuje sklenený výrobok potiahnutý filmom antimónu/oxidu cínu aspoň 400 nm s molárnym pomerom Sb/Sn 0,05 až 0,5, s prestupom viditeľného svetla menším ako 35 %. Filmy sa nanášajú postupom CVD pomocou vodného postreku a sú určené na aplikáciu skla pre súkromie. Sú opísané podkladové povlaky znižujúce zákal ako i hrubé vrstvy s nízkymi pomermi Sb/Sn, ktoré majú nízku emisivitu a vysokú absorpciu slnečného svetla. Uvádza tiež, že je možné vytvoriť jednu alebo viac dodatočných povlakových vrstiev na dosiahnutie určitých požadovaných optických vlastností. Nie je zmienená žiadna z týchto vlastností iná ako zákal. Táto prihláška neuvádza nič o tenších vrstvách, použitie viac ako jedného dopantu, alebo regulácii farby filmu.

Britská patentová prihláška GB 2 302 102, tiež patriaca Glaverbel, opisuje sklenený substrát potiahnutý vrstvou oxidu Sn/Sb obsahujúcou cín a antimón v molárnom pomere 0,01 až 0,5, pričom uvedená vrstva je uložená pomocou CVD, pričom potiahnutý substrát má slnečný faktor (koeficient výťažku slnečného tepla) menší ako 0,7. Povlaky sú určené pre okenné aplikácie a majú prestup svetla 40 až 65 % a hrúbku v rozmedzí 100 až 500 nm. Nárokované sú podkladové povlaky znižujúce zákal a povlaku môže byť prepožičaná nízka emisivita vhodnou voľbou pomeru Sb/Sn. Podobne ako vo vyššie uvedenej prihláške, je uvedené vytvorenie jednej alebo viac prídavných povlakových vrstiev na dosiahnutie určitých požadovaných optických vlastností. Tiež môžu byť na vrstvy Sb/Sn ukladané vrstvy oxidu cínu dopovaného fluórom s nízkou emisivitou, alebo môžu byť k zložkám Sb/Sn pridávané zlúčeniny fluóru na vytvorenie filmov s nízkou emisivitou, ktoré obsahujú F, Sb a Sn. Posledné dva spôsoby nie sú výhodné kvôli skutočnosti, že emisivita filmov

Sb/F bola zvýšená a nie znížená. Nie je zmienená regulácia farby ani farebná neutralita.

GB 2 200 139, patriaci Glaverbel, opisuje spôsob ukladania povlaku nanášaním povlaku aplikáciou postreku roztokom obsahujúcim prekursor cín, zlúčeniny obsahujúce fluór a aspoň jeden iný dopant zvolený zo skupiny zahrňujúcej antimón, arzén, vanád, kobalt, zinok, kadmium, volfrám, telúr alebo mangán.

Výrobcovia skla riadili prestup tepla oknami skôr použitím absorpčných a/alebo reflexných povlakov, farieb a dodatočne nanesených filmov. Väčšina týchto povlakov a filmov je vytvorená na reguláciu len jednej časti slnečného tepelného spektra, buď blízkeho IR, t.j. blízkej infračervenej zložky elektromagnetického spektra majúce vlnovú dĺžku v pásme 750-2500 nm, alebo stredné IR zložky elektromagnetického spektra majúce vlnovú dĺžku v pásme 2,5-25 mikrometrov. Výrobok bol navrhovaný na reguláciu celého tepelného spektra, avšak naprašované filmy kovu/dielektrika narastajú aby boli účinné, majú obmedzenú životnosť a musia byť chránené a utesnené v strednom úseku viac tabuľkovej izolovanej zasklievacej jednotky (IGU, Insulated Glass Unit). Je požadovaný film alebo kombinácia filmov na reguláciu celkového slnečného žiarenia, ktoré môžu byť ľahko aplikované pyrolytickým ukladaním počas procesu výroby skla, ktorý poskytuje výrobok, ktorý má akceptovateľný prestup viditeľného svetla, odráža alebo absorbuje blízke IR žiarenie, odráža stredné IR žiarenie a má neutrálne alebo neutrálnemu blízke sfarbenie.

Vyššie uvedené odkazy jednotlivo ani v kombinácii neopisujú ani nenavrhuje špecifickú kombináciu vrstiev dopovaného SnO_2 podľa predloženého vynálezu, ktorá dosahuje reguláciu slnečného žiarenia a nízke emisivity bez iridescencie bez toho aby bola nutná podkladová vrstva Gordonovho typu.

Podstata vynálezu

Predložený vynález poskytuje zlepšené sklo na reguláciu slnečného žiarenia, ktoré má akceptovateľný prestup viditeľného svetla, absorbuje svetlo v pásme vlnových dĺžok blízkeho infračerveného žiarenia (NIR, Near Infrared) a odráža svetlo v strednom infračervenom pásme (sklo s nízkou emisivitou, Low-E) spolu s vopred zvolenou farbou vo viditeľnom spektre pre odrážané svetlo, ktoré môže byť regulované na špecifickú farbu alebo vytvorené v podstate bezfarebné ("neutrálne" ako je definované ďalej). Tiež je poskytnutý spôsob výroby zlepšeného potiahnutého skla na reguláciu slnečného žiarenia. Zlepšený povlak skla je povlak oxidu cínu s rôznymi dopantami a modifikátormi zákalu v špecifických vrstvách povlaku. Jednou vrstvou je vrstva absorbujúca energiu slnečného žiarenia (NIR) obsahujúca oxid cínu s dopantom ako je antimón. Ďalšou vrstvou v povlaku z oxidu cínu je vrstva s nízkou emisivitou schopná odrážať svetlo v strednom pásme infračerveného svetla a obsahujúca oxid cínu s fluórom a/alebo fosforom ako dopantom. Zvláštna vrstva potlačujúca iridescečné sfarbenie, aká je opísaná v doterajšom stave techniky ako "Gordonova", všeobecne nie je nutná na dosiahnutie neutrálneho (bezfarebného) vzhľadu pre svetlo odrazené od potiahnutého skla, avšak vrstva potlačujúca iridescenciu alebo iné vrstvy môžu byť kombinované s viacvrstvovým povlakom z oxidu cínu vytvoreným podľa predloženého vynálezu. NIR vrstva a vrstva s nízkou emisivitou sú zvláštnymi časťami jediného filmu z oxidu cínu, lebo obe vrstvy pozostávajú z dopovaného oxidu cínu. Je tiež poskytnutý spôsob výroby potiahnutého skla na reguláciu slnečného žiarenia. Predložený vynález ďalej reguluje alebo mení farbu prestupujúceho svetla prostredníctvom prídavku farebných prísad k NIR vrstve. Fluór ako dopant, ktorý poskytuje bezfarebný film oxidu cínu, prekvapivo funguje ako farebná prísada, keď sa pridáva ako prídavný dopant k NIR vrstve, a modifikuje farbu svetla prestupujúceho cez NIR film. V špecifických vrstvách povlaku z oxidu cínu sú tiež dopanty znižujúce zákal.

Cieľom vynálezu je pripraviť transparentný výrobok s regulovaným sfarbením v odraze (ako je tu definované, rovnako s neutrálnym sfarbením), ktorý absorbuje slnečné žiarenie v pásme vlnových dĺžok blízkeho infračerveného žiarenia (NIR) a odráža svetlo v strednom infračervenom pásme (sklo s nízkou emisivitou), zahrňujúci sklo majúce povlak z oxidu cínu pozostávajúci z dvoch vrstiev tenkého filmu obsahujúceho dopovaný SnO_2 s prísadami alebo dopantami znižujúcimi zákal v aspoň jednej z vrstiev. Ďalším cieľom je nanášanie vrstiev postupom chemického ukladania z parnej fázy (CVD) za atmosferického tlaku, alebo inými postupmi ako napríklad striekaním roztoku, alebo môžu byť použité odparené/sublimované kvapaliny/pevné látky. Výhodným spôsobom nanášania pre tento vynález je postup CVD za atmosferického tlaku za použitia odparených kvapalných prekurzorov. Ďalším cieľom je vytvoriť viacnásobné vrstvy na reguláciu slnečného žiarenia a/alebo s nízkou emisivitou spolu s inými vrstvami v kombinácii s vrstvou na reguláciu slnečného žiarenia a/alebo s nízkou emisivitou. Ďalším cieľom je poskytnúť film alebo kombináciu filmov na reguláciu slnečného žiarenia, ktoré môžu byť ľahko nanášané pyrolytickým ukladaním v priebehu výroby skla za vzniku výrobku, ktorý má akceptovateľný prestup viditeľného svetla, odráža alebo absorbuje NIR, odráža stredný IR (má nízku emisivitu), a má neutrálnu alebo neutrálnemu blízke sfarbenie, ktorého výroba je cieľom predloženého vynálezu. Ďalším cieľom vynálezu je regulácia farby prestupujúceho svetla nezávisle od farby odrážaného svetla prídavkom farebných prísad do NIR vrstvy.

Potiahnuté sklo na reguláciu slnečného žiarenia a s nízkou emisivitou sa vyrába ukladaním, na zahriaty transparentný substrát, aspoň dvoch vrstiev, totiž vrstvy s nízkou emisivitou zahrňujúcou film z SnO_2 obsahujúci ako dopant fluór a/alebo fosfor, a absorpčné NIR vrstvy zahrňujúce film z SnO_2 obsahujúce ako dopant antimón, volfrám, vanád, železo, chróm, molybdén, niób, kobalt, nikel alebo ich zmesi. Bolo zistené, že táto kombinácia efektívne reguluje slnečnú a tepelnú časť elektromagnetického spektra, takže okno potiahnuté týmito filmami má veľmi zlepšené vlastnosti.

Schopnosť regulácie slnečného žiarenia sa spravidla vyjadruje v termínoch koeficientu výťažku slnečného tepla (SHGC, Solar Heat Gain Coefficient) a hodnoty U. SHGC je mierou celkového výťažku slnečného tepla prejdeného okenným systémom vzhľadom na dopadajúce slnečné žiarenie, zatiaľ čo hodnota U je celkový koeficient prestupu tepla pre okno. SHGC potiahnutého skla primárne závisí od hrúbky a obsahu antimónu vo filme absorbujúcom NIR (pozri obr. 5 a 6), zatiaľ čo hodnota U primárne závisí od emisivity filmu a konštrukcie okna. SHGC meraný v strede skla môže byť v rozmedzí asi 0,40 až 0,80, zatiaľ čo hodnota U meraná v strede skla sa môže pohybovať od asi 0,7-1,2 pre jednotlivú tabuľu potiahnutú filmom podľa preferovaného vytvorenia. V izolovanej zasklievacej jednotke (IGU) sa SHGC znižuje na asi 0,30, s hodnotami U iba asi 0,28.

Farba v odraze i v prestupe potiahnutého skla podľa vynálezu môže byť regulovaná. Navyše množstvo viditeľného svetla prestupujúceho cez potiahnuté sklo môže byť regulované medzi asi 28-80 % regulovaním hrúbky NIR filmu a filmu s nízkou emisivitou a regulovaním obsahu dopantu v NIR filme. Farba v prestupe, t.j. farba svetla prestupujúceho cez potiahnuté sklo, môže byť regulovaná oddelene od farby v odraze pridaním farebne účinného množstva farebnej prísady k NIR vrstve povlaku. Farba v odraze sa môže meniť od takmer neutrálnej do červenej, žltej, modrej alebo zelenej a môže byť regulovaná menením hrúbky filmu a obsahu dopantu vo vrstvách. Neutrálnosť farby, ako je tu definovaná, je prekvapivo možné dosiahnuť pre farbu v odraze bez potreby antiiridescenčnej vrstvy. Hoci indexy lomu NIR filmu a filmu s nízkou emisivitou sú rôzne, farba v odraze nezávisí od klasických interferenčných javov, ktoré objavil Gordon (patent US 4 187 336). Pozorovaná farba v odraze je neočakávane regulovaná kombináciou absorpcie a odrazu dosiahnutou NIR vrstvou (absorpcia) a odrazu dosiahnutého vrstvou alebo vrstvami s nízkou emisivitou. Absorpcia NIR vrstvy môže byť regulovaná menením hrúbky jej vrstvy SnO_2 a koncentrácie dopantu v NIR vrstve, spravidla antimónu. Odrazivosť vrstvy s nízkou emisivitou môže byť regulovaná menením hrúbky jej vrstvy SnO_2 a koncentrácie dopantu vo vrstve s nízkou emisivitou,

spravidla fluóru. Vrstva s nízkou emisivitou pozostávajúca z SnO_2 obsahujúca fluór alebo fosfor ako dopant sa niekedy označuje skratkou TOF alebo TP, a NIR vrstva z SnO_2 , keď obsahuje antimón ako dopant, sa niekedy označuje skratkou TOSb.

Výhodné vytvorenie vynálezu používa povlak z oxidu cínu, ktorý má vrstvu z fluórom dopovaného oxidu cínu (TOF) ako vrstvu s nízkou emisivitou, a vrstvu z antimónom dopovaného oxidu cínu (TOSb) ako NIR vrstvu, s prísadou na zníženie zákalu v aspoň jednej z týchto vrstiev, výhodne vo vrstve uloženej bezprostredne na skle. TOF filmy a postupy ich ukladania na sklo sú v odbore známe a označujú sa ako filmy s nízkou emisivitou. NIR obsahujúci film je tiež film z SnO_2 , ale obsahuje iný dopant ako vrstva s nízkou emisivitou. Týmto dopantom v NIR vrstve je výhodne antimón, avšak dopantom môže byť prvok zvolený zo skupiny pozostávajúcej z antimónu, volfrámu, vanádu, železa, chrómu, molybdénu, nióbu, kobaltu, niklu a ich zmesi. V NIR vrstve môže byť použitá zmes jedného alebo viac dopantov, avšak vrstva s nízkou emisivitou musí obsahovať dopant s nízkou emisivitou, ktorý prepožičiava vrstve významnú vodivosť, ako napríklad fluór alebo fosfor, hoci v kombinácii s dopantom s nízkou emisivitou môžu byť použité tiež iné dopanty. Pretože vrstva s nízkou emisivitou i NIR vrstva podľa vynálezu obe využívajú SnO_2 ako maticu oxidu kovu obsahujúcu dopant, tvorí NIR vrstva a vrstva s nízkou emisivitou výhodne časť jediného filmu majúceho gradient dopantu, alebo vrstvy majúce rôzne dopanty. Jediný film využívajúci gradient dopantu je znázornený na obr. 3 ako film 16. Vo filme 16 je gradient dopantu, pričom dopant NIR má vyššiu koncentráciu ako druhý dopant či dopanty na jednom povrchu filmu, buď povrchu 18 alebo 22, a dopant s nízkou emisivitou má vyššiu koncentráciu ako druhé dopanty na druhom povrchu filmu. To má za následok zmenu alebo gradient koncentrácie dopantu NIR a dopantu s nízkou emisivitou medzi povrchom 18 a povrchom 22. V medzil'ahlom bode 20 medzi povrchom 18 a povrchom 22 sa koncentrácia dopantu mení z najvyššej koncentrácie dopantu na jednej strane od bodu 22 na už nie najvyššiu koncentráciu dopantu na druhej strane od bodu 22. Obr. 8 predstavuje film 10

s nízkou emisivitou nad NIR filmom 12. NIR film 12 na obr. 8 má gradient koncentrácie dopantu NIR v oxide cínu s najnižšou koncentráciou dopantu v susedstve filmu 10 s nízkou emisivitou. Potiahnuté sklo podľa obr. 9 je obdobné ako štruktúra znázornená na obr. 8 s tou výnimkou, že gradient koncentrácie dopantu NIR, spravidla antimónu, je vyšší v blízkosti filmu 10 s nízkou emisivitou a nižší bližšie substrátu. Film 12 sa líši od filmu 16 znázorneného na obr. 3 tým, že film 12 je NIR film, zatiaľ čo film 16 má ako schopnosť absorpcie NIR, tak nízku emisivitu, a obsahuje dopant s nízkou emisivitou i dopant NIR s gradientom koncentrácie dopantu s nízkou emisivitou a gradientom koncentrácie dopantu NIR. Obr. 10, 11, 12 a 13 znázorňujú NIR vrstvu ako dva zvláštne filmy 28 a 30. Film 28 je znázornený silnejšie ako film 30 a celková hrúbka NIR vrstvy je súčet hrúbok filmov 28 a 30 a mala by byť v medziach hrúbok uvedených vyššie pre NIR vrstvu, výhodne 80 až 300 nm. Na obr. 10 a 11 spolu filmy 28 a 30 susedia, zatiaľ čo na obr. 12 a 13 sú filmy 28 a 30 na opačných stranách filmu 10 s nízkou emisivitou. Koncentrácia dopantu vo filme 28 je výhodne iná ako koncentrácia dopantu vo filme 30.

Obr. 14 predstavuje dvojvrstvový film oxidu cínu uložený bezprostredne na sklenenom substráte 14 so spodnou vrstvou 32 kde jedna časť 34 obsahuje prísadu na zníženie zákalu a druhá časť 36 je bez prísady na zníženie zákalu, zatiaľ čo horná vrstva 10 je vrstva s nízkou emisivitou, ako napríklad oxid cínu dopovaný fluórom.

Obr. 15 predstavuje hodnoty zníženia zákalu pre povlaky z oxidu cínu podľa predloženého vynálezu s aditívami pre zníženie zákalu v NIR vrstve 32 a bez nich. Znázornené sú štyri sklenené substráty, každý majúci antimónom dopovanú NIR vrstvu 32 z oxidu cínu, asi 2400 angströmov hrubú, pod fluórom dopovanou vrstvou s nízkou emisivitou, asi 3000 angströmov hrubou. V potiahnutom skle vľavo bol zákal 1,13 % oproti 0,72 % v druhom zľava, kde bol do NIR vrstvy pridaný TFA. Ďalej doprava na obr. 15, zákal dvojvrstvého povlaku 32, 10 bol 0,84 keď bolo v priebehu ukladania prvých 550 angströmov (približne) NIR vrstvy zamedzené prístupu vody, oproti zákalu 0,70 skla

dvojvrstvom povlakom celkom vpravo, kde pri ukladaní prvých 550 angströmov NIR vrstvy 32 bol medzi prekursorami prítomný TFA, avšak žiadna voda.

Výhodné vytvorenie vynálezu využíva ako NIR film dopovaný antimónom. Takýto film môže byť ukladaný rôznymi technikami vrátane pyrolýzy postreku, postupu PVD a CVD. Pyrolýza postreku je známa a opísaná v kanadskom patente 2 193 158. CVD postupy na ukladanie filmov SnO_2 s dopantom alebo bez dopantu a chemické prekursorské vytváranie filmov obsahujúcich dopant sú dobre známe a opísané v patentoch US 4 601 917 a 4 265 974. Výhodné je ukladanie vrstiev z SnO_2 obsahujúcich dopant postupom CVD známym spôsobom priamo v linke na výrobu skla float, vnútri alebo v komore pre tavenie skla, za použitia konvenčných on-line techník ukladania a chemických prekursorov podľa US patentu 4 853 257 (Henery). Avšak film z SnO_2 obsahujúci dopant môže byť nanášaný ako vrstva na sklo za použitia iných postupov, ako napríklad striekaním roztoku alebo odparené/sublimované kvapaliny/pevné látky pri atmosferickom tlaku. Keď sa nanášanie uskutočňuje striekaním roztoku, sú rovnaké prekursorské SnO_2 a dopanty rozpustené vo vhodnom nereaktívnom rozpúšťadle a nanášajú sa známymi technikami na pás horúceho skla pri atmosferickom tlaku. Vhodné rozpúšťadlá na nanášanie striekaním roztoku, ako je uvedené v kanadskej patentovej prihláške 2 193 158, zahŕňujú alkoholy ako napríklad etanol a izopropanol, ketóny ako napríklad acetón a 2-butanón, a estery ako etylacetát a butylacetát. Výhodný postup nanášania pre tento vynález je postup CVD pri atmosferickom tlaku za použitia odparených kvapalných prekursorov. Tento postup je dobre použiteľný v existujúcich komerčných systémoch on-line ukladania. Prekursorské podľa výhodného vytvorenia vynálezu sa ekonomicky nanášajú, umožňujú dlhé doby povliekania, znižujú frekvenciu čistenia systému, a sú schopné použitia s malými alebo žiadnymi zmenami existujúceho zariadenia na povliekanie skla float.

Účinok povlakov spočíva v spojení odrazu a absorpcie. Film s nízkou emisivitou odráža teplo v strednom pásme infračerveného žiarenia v 2,5-25 mikrometrovej oblasti spektra, zatiaľ čo NIR absorpčný film absorbuje teplo primárne v oblasti 750-2500 nm. Bez toho aby sme sa obmedzovali touto teóriou, vysvetľujeme tento efekt tým, že vlnová dĺžka plazmy (PL- vlnová dĺžka kde sa film s nízkou emisivitou mení z prenášača na odrážač svetelnej energie) pre film s nízkou emisivitou leží v NIR pásme. V oblasti okolo PL je absorpcia filmu s nízkou emisivitou najvyššia, a keď je kombinovaný s NIR absorpčným filmom, dochádza ku zvýšeniu absorbancie. NIR absorpčné filmy podľa výhodného vytvorenia vynálezu sú tiež dopované polovodičmi a majú preto odrazové vlastnosti v strednom pásme IR. Tento odraz spojený s odrazom filmu s nízkou emisivitou poskytuje celkovo vyššiu reflektanciu tepla v strednom pásme IR.

Výhodne sa SnO_2 pyrolyticky nanáša na sklo za použitia prekursoru cínu, najmä organocínové prekurzorové zlúčeniny ako napríklad monobutylcíntrichloridu (MBTC), dimetylcíndichloridu, dibutylcíndiacetátu, metylcíntrichloridu alebo iného známeho prekursoru na ukladanie SnO_2 postupom CVD, napríklad aké sú opísané v US 4 601 917, ktorý sa odkazom začleňuje. Často tieto organocínové zlúčeniny používané ako prekursor pyrolytického ukladania SnO_2 obsahujú stabilizátory, ako napríklad etanol. Výhodne je koncentrácia stabilizátorov menšia ako 1 %, na zníženie požiarneho rizika pri kontaktovaní horúceho skla s týmito chemikáliami v prítomnosti kyslíka. Prekursor pre dopant v NIR vrstve (antimón, volfrám, vanád, železo, chróm, molybdén, niób, kobalt a nikel) sú výhodne halogenidy, ako napríklad chlorid antimonitý, môžu však byť použité tiež alkoxidy, estery, acetylacetonáty a karbonyly. Odborníkovi sú známe ďalšie vhodné prekursor pre dopant a SiO_2 . Výhodné prekursor a ich množstvo pre fluór ako dopant vo vrstve SnO_2 s nízkou emisivitou sú opísané v patente US 4 601 917 a zahŕňujú kyselinu trifluóroctovú, etyltrifluóracetát, fluorid amónny a kyselinu fluorovodíkovú. Koncentrácia dopantu s nízkou emisivitou je spravidla menšia ako 30 %, pričom výhodná koncentrácia dopantu s nízkou emisivitou je 1 až 15

% hmotn. prekursoru dopantu, vzťahujúc na spojenú hmotnosť prekursoru dopantu a prekursoru cínu. To všeobecne koreluje s koncentráciou dopantu vo filme s nízkou emisivitou 1 až 5 %, vzťahujúc na hmotnosť oxidu cínu vo filme s nízkou emisivitou.

Vo výhodnom uskutočnení vynálezu vlastnosti závisia od hrúbky vrstvy s nízkou emisivitou a absorpčnej vrstvy, ako i od obsahu antimónu v absorpčnej NIR vrstve. Hrúbka filmu s nízkou emisivitou môže byť v rozmedzí 200 až 450 nm, pričom najvýhodnejšia je 320 nm. Výhodný film absorbujúci NIR sa môže ukladať obdobným spôsobom ako film s nízkou emisivitou za použitia postupov opísaných v patente US 4 601 917. Organocínový prekursor SnO_2 sa môže odparovať vo vzduchu alebo inom vhodnom nosnom plyne obsahujúcom zdroj O_2 , pri koncentrácii prekursoru 0,25-4,0 % mol. (výhodnejšie je 0,5-3,0 % mol). Koncentrácie prekursoru SnO_2 sú tu vyjadrené ako percento vzťahnuté na móly prekursoru a móly nosného plynu. Výhodné koncentrácie prekursoru NIR dopantu sú asi 1 % až asi 20 % (výhodnejšie 2,5 % až 7,5 %, najvýhodnejšie 3,0 až 6,0 %), a sú vypočítané z hmotnosti prekursoru dopantu a hmotnosti prekursoru SnO_2 . Zvlášť výhodný ako dopant je antimón, za použitia chloridu antimonitého ako prekursoru v množstve asi 2 % až asi 8 % hmotnostne, zvlášť výhodne asi 4,0 % hmotn. To koreluje s obdobným hmotnostným percentom antimónu v NIR filme z oxidu cínu.

Potiahnuté sklo podľa predloženého vynálezu je znázornené na výkresoch. Obr. 1 predstavujú filmy v reze. Hrúbka filmu môže byť v rozmedzí 200 až 450 nm pre film s nízkou emisivitou (položka 10) a 80 až 300 nm pre NIR film (položka 12). Výhodná hrúbka je 250 až 350 nm pre film s nízkou emisivitou a 200 až 280 nm pre NIR film. Najvýhodnejšia je 280 až 320 nm pre film s nízkou emisivitou a 220 až 260 nm pre NIR film. Za použitia filmov podľa výhodných vytvorení je možné vyrobiť potiahnuté sklo na reguláciu slnečného žiarenia s neutrálne-modrou farbou, ktoré je tu definované ako potiahnuté sklo ktorého prevládajúce odrazené svetlo v C.I.E. farebných súradniciach má hodnoty x medzi 0,285 až 0,310 a y medzi 0,295 až 0,325. Definícia neutrálne-

modrej je znázornená na obr. 7 oblasti vnútri obdĺžnika označeného Neutrálne-modrá. Ako je znázornené na obr. 7 na príkladoch 15, 20 a 22, môže byť vytvorená regulovaná alebo vopred zvolená farba v odraze blízko neutrálnej farby, avšak trochu na žltej strane od neutrálnej (hodnoty x až 0,325 a hodnoty y až 0,33), ale takéto v podstate neutrálne až trochu žlté odtiene farby v odraze nie sú príjemné zákazníkom. Obr. 2 predstavuje dva filmy alebo vrstvy v opačnom slede ako je znázornené obr. 1. Na obr. 2 je film s nízkou emisivitou bližšie sklu 14 ako NIR film 12. Obr. 3 predstavuje NIR vrstvu a vrstvu s nízkou emisivitou integrovanú do jediného filmu 16 z SnO_2 majúceho gradient dopantu vo filme 16. Film 16 má prevažnú časť jedného dopantu (napr. dopantu s nízkou emisivitou, fluóru) na hornom povrchu 18, vzdialenom od skla 14, a prevažnú časť druhého dopantu (napr. antimónu ako dopantu NIR) na povrchu 22 filmu bližšom sklu. Koncentrácia dopantu sa mení od povrchu 18 k povrchu 22, takže jeden dopant ubúda z viac ako 50 % dopantu na povrchu 18 na asi 0 % na povrchu 22. V medzilahlom bode 20 pod horným povrchom 18 sa prevládajúci dopant mení z prevládajúceho dopantu na povrchu 18 na prevládajúci dopant na povrchu 22. Prevládajúcim dopantom na povrchu 18 môže byť buď NIR dopant alebo dopant s nízkou emisivitou (fluór), zatiaľ čo druhý dopant je prevládajúcim dopantom na povrchu 22. Obr. 4 predstavuje potiahnuté sklo majúce prídavné vrstvy 24 a 26 navyše k vrstve 10 a NIR vrstve 12. Prídavnými vrstvami 24 a 26 môžu byť prídavné vrstvy s nízkou emisivitou a/alebo NIR vrstvy alebo iné konvenčné vrstvy používané pre potiahnutie skla, ako napríklad farbiaca vrstva. Napríklad môže byť usporiadaná NIR vrstva 12 (napr. cín dopovaný antimónom), vrstva 10 s nízkou emisivitou (cín dopovaný fluórom) a druhá NIR vrstva 24. Vrstva 26 môže byť druhá vrstva s nízkou emisivitou alebo nejaká iná obvyklá vrstva. Keď je použitá viac ako jedna vrstva s nízkou emisivitou, koncentrácia dopantu môže byť rovnaká alebo rôzna a hrúbky všetkých vrstiev s nízkou emisivitou tiež môžu byť rovnaké alebo rôzne. Obdobne, keď je použitá viac ako jedna NIR vrstva, koncentrácia a voľba dopantu (antimón, volfrám, vanád, železo, chróm, molybdén, niób, kobalt a nikel) môže byť rovnaká alebo rôzna a hrúbky všetkých NIR vrstiev môžu byť

rovnaké alebo rôzne. Dopantom pre NIR vrstvu, tu diskutovaným väčšinou ako antimón, je všeobecne potrebné rozumieť dopant NIR vrstvy zvolený zo skupiny pozostávajúcej zo skupiny antimón, volfrám, vanád, železo, chróm, molybdén, niób, kobalt, nikel a ich zmesi. Obdobne, v gradientovej vrstve podľa vytvorenia vynálezu znázorneného na obr. 3, prevládajúci dopant na NIR povrchu 18 alebo 22 môže byť zvolený zo skupiny zahrňujúcej antimón, volfrám, vanád, železo, chróm, molybdén, niób, kobalt, nikel a ich zmesi, podstatné iba je, že dopant s nízkou emisivitou, napr. fluór, je prevládajúcim dopantom na opačnom povrchu. S gradientovou vrstvou môže byť kombinovaná jedna alebo viac vrstiev 10 a 12 na obr. 1 až 3 a/alebo iných konvenčných vrstiev.

Výhodne sa používa pre urýchlenie ukladania filmu z SnO_2 na sklo voda, ako je uvedené v patente US 4 590 096 (Lindner), ktorá sa používa v koncentráciách od asi 0,75 do 12 % mol. H_2O , vzťahujúc na zloženie plynu.

Iné vytvorenie vynálezu predstavuje zníženie zákalu filmu. Zákal je dôsledkom rozptylu svetla keď naráža na povrch. Môže byť zapríčinený drsnosťou povrchu v dôsledku veľkosti kryštálov, širokým rozmedzím veľkosti kryštálov a/alebo častíc zabudovaných do povrchu filmu. Môže byť tiež zapríčinená medzerami (otvormi) vo filme v dôsledku prchavosti medziproduktov ako NaCl. Filmy uložené podľa tohto vynálezu majú zákal prevažne spôsobený povrchovou drsnosťou. Zákal sa znižuje starostlivo zvoleným začlenením alebo vylúčením určitých prísad do povliekacieho procesu na rozhraní sklo-film alebo na rozhraní dvoch vrstiev filmu. Reguláciou drsností vo vrstvách filmu týmto spôsobom je znížená drsnosť a teda zákal vrchnej vrstvy dvojvrstvého povlaku oxidu cínu. To je zlepšenie proti doterajšiemu stavu techniky, ktorý dosahuje zníženie zákalu pridaním pomocnej vrstvy na vrch funkčnej vrstvy. Jediným účelom pomocnej vrstvy podľa doterajšieho stavu techniky je porovnanie drsného povrchu funkčnej vrstvy zaplnením oblasti medzi vrcholami kryštálov a priehlbínami medzi nimi.

Jednou z týchto prísad znižujúcich drsnosť je fluór buď v anorganickej forme ako je HF alebo v organickej forme ako napríklad kyselina trifluóroctová TFA alebo etyltrifluóracetát. Iné zdroje fluóru vhodné na zníženie zákalu sú kyselina difluóroctová, monofluóroctová, fluorid antimonitý a fluorid antimoničný, a etyltrifluóracetoacetát. Keď je v celom alebo v časti podkladového povlaku TOSb prítomný fluór, veľkosť kryštálitov je značne menšia a celkový zákal filmu sa znižuje. SEM mikrosnímky ukazujú, že veľkosť kryštálitov vo vrchnej vrstve je ovplyvnená zmenšenou veľkosťou kryštálitov v podkladovej vrstve. Ďalšie prísady, ktoré boli zistené ako účinné pre zníženie zákalu, sú kyseliny ako napríklad octová, mravčia, propiónová, metánsulfónová, maslová a jej izoméry, kyselina dusičná a dusitá. Zákal môže byť znížený tiež vylúčením určitých aditív, ako napríklad vody. Keď v priebehu ukladania prvých niekoľkých stoviek angströmov podkladovej vrstvy nie je prítomná voda, je znížená celková veľkosť kryštálitov. Zákal môže byť tiež znížený spojením jedného alebo viac vyššie uvedených aspektov. Ak je do postupu ukladania pridaná TFA za vylúčenia vody, je znížený celkový zákal filmu. Napríklad, keď je voda odstránená z ukladania prvých 50-60 nm vrstvy TOSb, je redukovaná celková morfológia filmu a sú dosiahnuté hodnoty zákalu asi 0,8 %. Ak je pri ukladaní prvých 50-60 nm vrstvy TOSb pridaná TFA a vylúčená voda, sú zaznamenané obdobné morfologické efekty a hodnoty zákalu.

Keď sa do filmu oxidu cínu pridáva ako dopant fluór znižuje sa emisivita a vzrastá vodivosť filmu. V tomto vynáleze, keď je pridaný k antimónom dopovanej vrstve povlaku z oxidu cínu, však neúčinkuje ako tradičný dopant. V antimónom dopovanej vrstve účinkuje ako modifikátor veľkosti kryštálitov oxidu cínu dopovaného antimónom, čo sa prejavuje znížením celkového zákalu filmu (meraného meradlom zákalu a potvrdeného SEM mikrosnímkami). Nárast odporu tabule spojený s nárastom emisivity, zrejmy na výsledkoch v tabuľke 3, potvrdzuje účinok prídavku fluóru k antimónom dopovanej vrstve z oxidu cínu (TOSb). Keď je vo vrstve TOSb prítomný fluór, výsledná emisivita kombinovanej vrstvy je zvýšená, nie znížená ako by bolo možné očakávať keby

účinkoval ako dopant. Bez toho aby sme sa viazali na toto vysvetlenie, predpokladáme, že fluór sa môže prednostne viazať na miesta antimónu, čo efektívne vedie k odstráneniu oboch ako dopantov vo filme a celková emisivita narastá.

Iné vytvorenie vynálezu poskytuje možnosť meniť sfarbenie potiahnutého skla v prestupe. Sfarbenie v prestupe predstavuje farba vnímaná pozorovateľom na opačnej strane potiahnutého skla od zdroja svetla, zatiaľ čo sfarbenie v odraze je farba vnímaná pozorovateľom na tej istej strane ako je zdroj svetla. Prestupujúce svetlo môže byť ovplyvnené prídavkom prídavných dopantov k NIR filmu. Ako bolo objasnené vyššie, NIR vrstva obsahuje dopant zvolený zo skupiny pozostávajúcej z antimónu, volfrámu, vanádu, železa, chrómu, molybdénu, nióbu, kobaltu a niklu. Sfarbenie svetla prestupujúceho cez NIR vrstvu sa môže meniť prídavkom prídavného dopantu iného ako je prvý dopant NIR vrstvy a zvoleného zo skupiny pozostávajúcej z volfrámu, vanádu, železa, chrómu, molybdénu, nióbu, kobaltu, niklu alebo kombinácie viac ako jedného prídavného dopantu NIR vrstvy. Na farbu v prestupe má vplyv tiež fluór ako prísada pre zákal. Ako je znázornené v príkladoch 40-43, prídavok prekursoru fluóru, napríklad kyseliny trifluóroctovej (TFA) k roztoku NIR prekursoru, ako napríklad $\text{SbCl}_3/\text{MBTC}$, produkuje film, ktorého sfarbenie v prestupe je neutrálne oproti modrému sfarbeniu v prestupe pre antimónom dopovanú vrstvu oxidu cínu bez fluóru ako dopantu. Táto prísada má malý alebo žiadny účinok na odrazené svetlo, a v súlade s tým môže byť vyrobené potiahnuté sklo, ktoré má odrazené svetlo iné ako prestupujúce svetlo.

Dopanty v NIR vrstve ako vanád, nikel, chróm a netradičné farbiace prísady ako kyselina trifluóroctová (TFA) môžu byť pridané k prekursorom TOSb v množstve 1-5 % hmotn. (vzťahujúc na celkovú hmotnosť prekursoru a prísad), na vyvolanie zmeny sfarbenia konečného filmu v prestupe avšak bez podstatného ovplyvnenia farebnej neutrality celkového sfarbenia v odraze.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Obr. 1 až 4 a 8 až 14 znázorňujú rez potiahnutým sklom majúcim rôzny počet vrstiev či filmov usporiadaných v rôznom poradí ako vrstvu oxidu cínu na sklenom substráte. Obr. 5 a 6 graficky znázorňujú reguláciu slnečného žiarenia dosiahnutú s filmami dopovanými antimónom pri rôznych koncentráciách dopantu a rôznych hrúbkach filmu na okenných tabulkách, t.j. na jednotlivkej tabuli skla (Win), alebo na izolovaných zasklievacích jednotkách (IGU), ktoré sú spojením aspoň dvoch sklenených tabulí. Obr. 7 znázorňuje farebné spektrum v súradniciach x a y podľa C.I.E (Commission Internationale de L'Éclairage) a špecifické farby dosiahnuteľné s rôznymi hrúbkami filmu a koncentraciami dopantu. C.I.E v preklade znamená Medzinárodnú komisiu pre osvetľovanie. Obr. 15 predstavuje hodnoty zníženia zákalu pre povlaky z oxidu cínu podľa predloženého vynálezu s a bez prísad na zníženie zákalu v NIR vrstve 28. Obr. 16, 17, 18 a 19 graficky znázorňujú dáta získané v príkladoch. Obr. 16 pritom znázorňuje sfarbenie v odraze dvojvrstvového filmu TOF/TOSb ako funkcie obsahu prekursoru SbCl_3 a hrúbky TOSb filmu. Hrúbka TOF filmu bola konštantná 300 nm. Na obr. 18 sú koordináty sfarbenia v odraze ako funkcie koncentrácie prekursoru Sb. Hrúbky TOSb resp. TOF vrstiev boli konštantné 240 resp. 300 nm. Obr. 19 znázorňuje koordináty sfarbenia v odraze ako funkcie koncentrácie hrúbky TOSb/TOF filmu. Jedna vrstva bola menená časom. Koncentrácia prekursoru SbCl_3 bola konštantne 5,5 %.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Výhodné vytvorenia vynálezu sú uvedené v nasledujúcich príkladoch. Odborníkovi je zrejmé, že menšie odchýlky od vytvorení tu uvedených neunikajú z myšlienky a rozsahu vynálezu.

V súčasnej dobe najvýhodnejšie vytvorenia na získanie potiahnutého skla s nízkou emisivitou a NIR vlastnosťami s neutrálnym sfarbením v odraze s povlakom z oxidu cínu pozostávajúceho len z dvoch vrstiev, nehl'adiac na zákal, sú opísané v príkladoch 1 až 30. Jedna vrstva je asi 3000 Å hrubý film TO:F (fluórom dopovaný oxid cínu) v kombinácii s filmom 2400 Å TO:Sb (antimónom dopovaný oxid cínu) na skle. Hrúbka filmu pre TO:F vrstvu sa môže meniť v rozmedzí asi 2800-3200 Å a stále dosahuje prekvapujúci výsledok neutrálného sfarbenia v odraze. Koncentrácia fluóru môže byť v rozmedzí asi 1-5 atomárných %. Hrúbka filmu TO:Sb môže byť v rozmedzí asi 2200-2600 Å s koncentráciou antimónu asi 3-8 % a stále dosahuje

prekvapujúci výsledok neutrálneho sfarbenia v odraze pre potiahnuté sklo. V rámci výhodných rozmedzí hrúbok a koncentrácií dopantu podľa predloženého vynálezu môže byť vyrobené potiahnuté sklo na reguláciu slnečného žiarenia majúci NIR vrstvu a vrstvu s nízkou emisivitou a majúci neutrálne-modré sfarbenie v odrazenom svetle, t.j. potiahnuté sklo majúce odrazené svetlo prevažne v medziach hodnôt koordinát farebnosti C.I.E x 0,285 až 0,310 a y 0,295 až 0,325, ako je znázornené na obr. 7 obdĺžnikom označeným Neutrálne-modrá.

Všetky SHGC a hodnoty U v tabuľke boli stanovené za použitia jednopásmového prístupu pomocou programu NFRC Window 4.1. Požitie presnejšieho viacpásmového prístupu (požadovaný súbor spektrálnych dát) zlepši SHGC približne o 14 %.

Trojimpulzové hodnoty C.I.E. pre sfarbenie v odraze a v prestupe potiahnutého výrobku boli vyhodnotené podľa štandardu ASTM E 308, s Iluminantom C ako štandardným zdrojom svetla. Podľa tohto štandardu ASTM E 308 môže byť farba objektu určená s jednou alebo viac rôznymi stupnicami. Stupnica použitá pre potiahnuté výrobky podľa vynálezu je v koordinátoch farebnosti x, y podľa C.I.E. 1931. Na stupnicu farieb C.I.E. 1976 L*, a*, b* môže byť prevedená pomocou nasledujúcich rovníc:

$$x = X / (X + Y + Z)$$

$$y = (X + Y + Z)$$

$$L^* = 116(X/Y_n)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500 [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}]$$

$$b^* = 200 [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}]$$

kde X, Y a Z sú trojimpulzové hodnoty C.I.E. potiahnutého výrobku, a X_n , Y_n resp. Z_n sú 98,074, 100,000 resp. 118,232 pre štandardný Iluminant C. Z hodnôt L*, a*, b* môže byť vypočítaný index sýtosti farby c* podľa rovnice $c^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$. Index sýtosti farby 12 alebo menší sa pokladá za neutrálny.

Definícia neutrálne-modrej farby pre odrazené svetlo, t.j. potiahnuté sklo majúce odrazené svetlo prevažne v medziach hodnôt koordinát farebnosti C.I.E. x 0,285 až 0,310 a y 0,295 až 0,325, ako je znázornené na obr. 7 obdĺžnikom označeným Neutrálne-modrá koreluje s koordinátami C.I.E. 1976 L^* , a^* , b^* 37,85, -1,25, -5,9 a 39,62, -2,25, 1,5.

Príklad konverzie je nasledujúci:

Príklad 40 (tabuľka 3)

5,5 % $SbCl_3$

300/240 (F/Sb/sklo)

$X=9,797$

$Y=9,404$

$Z= 12,438$

$x= 0,310$

$y= 0,297$

$L^*=36,751$

$a^*=4,624$

$b^*= -3,466$

$c^*=5,778$

Schopnosť zasklenia regulovať slnečné žiarenie bola posudzovaná a hodnotená za použitia systému hodnotenia "Energy Star" agentúry pre ochranu životného prostredia USA. Hodnotenie Energy Star pre centrálnu oblasť Spojených štátov vyžaduje U-faktor 0,40 alebo nižší a SHGC 0,55 alebo nižší. Hodnotenie Energy Star pre južnú oblasť Spojených štátov vyžaduje U-faktor 0,75 alebo nižší a SHGC 0,40 alebo nižší. Potiahnuté sklo majúce NIR povlak a povlak s nízkou emisivitou podľa vynálezu, zabudovaný do okna konvenčnej konštrukcie, dosahuje hodnotenie Energy Star pre strednú a/alebo južnú oblasť. Napríklad okno vertikálne posuvnej konštrukcie 3 stopy širokej a 4

stopy vysokej, majúce absorpčnú hodnotu rámu 0,5 podľa hodnotenia NFRC (National Fenestration Rating Council) montované s potiahnutým sklom na reguláciu slnečného žiarenia podľa vynálezu, majúcim NIR film a film s nízkou emisivitou vo výhodných medziach pre neutrálne-modré sfarbenie, dosahuje SHGC menšie ako 0,40 a hodnoty U menšie ako 0,64 pre monolitnú konštrukciu skla s rámom s hodnotou U 0,7 alebo menšou, a dosahuje SHGC menšie ako 0,38 a hodnoty U menšie ako 0,48 pre izolovanú zasklievaciu jednotku (IGU) vytvorenú s čírou tabuľkou 2,5 mm, 0,5 palcovou vzduchovou medzerou a NIR povlakom a povlakom s nízkou emisivitou na #2 povrchu vnútornej tabuľky s hodnotou U rámu 1,0 alebo menšou.

Tieto príklady dokladajú to, že s minimálne dvoma vrstvami z dopovaného SnO_2 môže byť vyrobené vynikajúce potiahnuté sklo na reguláciu slnečného žiarenia, majúce vopred zvolené sfarbenie v odraze. Tabuľky 1, 2 a 3 obsahujú dáta, zatiaľ čo obr. 5 a 6 znázorňujú graficky, ako sa vlastnosti potiahnutého skla menia s koncentráciou dopantu a hrúbkou filmu, najmä NIR filmu. Obr. 7 znázorňuje koordináty farebnosti x a y podľa C.I.E reprezentatívneho výberu potiahnutých skiel podľa príkladov 1 až 30. Ako je zrejmé na obr. 7, špecifické kombinácie hrúbky NIR filmu a filmu s nízkou emisivitou a špecifické koncentrácie dopantu (dopantov) môžu byť použité na vytvorenie potiahnutých skiel na reguláciu slnečného žiarenia s akoukoľvek požadovanou farbou svetla odrazeného potiahnutým povrchom skla, napríklad červenou, zelenou, žltou, modrou a ich odtieňami, alebo neutrálne-modrú farbu. Zvlášť prekvapujúce je, že vrstvou s nízkou emisivitou, avšak bez antiiridescenčnej vrstvy podľa Gordona.

Hoci hlavné znaky vynálezu môžu byť dosiahnuté iba dvomi vrstvami, NIR vrstvou a vrstvou s nízkou emisivitou, do rozsahu vynálezu spadajú i viacvrstvové vytvorenia. Vrstvami navyše môžu byť ďalšie NIR vrstvy a/alebo vrstvy s nízkou emisivitou, alebo iné funkčné alebo dekoratívne vrstvy. Viacvrstvové vytvorenia zahŕňujú TOSb/TOF/TOSb/sklo, alebo TO/TOF/TOSb/sklo, alebo TO/TOSb/TOF/sklo, pričom TO znamená film zo

samotného oxidu cínu. Keď sa použijú viacnásobné vrstvy NIR alebo vrstvy s nízkou emisivitou, nemusí byť koncentrácia dopantu alebo voľba dopantu vo všetkých NIR filmoch alebo filmoch s nízkou emisivitou rovnaká. Napríklad, keď sa použijú dve NIR vrstvy v kombinácii s aspoň jednou vrstvou s nízkou emisivitou, môže mať jedna NIR vrstva nízky obsah antimónového dopantu (napr. 2,5 %) pre poskytnutie určitej odrazovosti v strednom IR pásme a jedna vrstva môže mať vyšší obsah (≥ 5 %) pre poskytnutie NIR absorbie. Termíny vrstva a film sa tu všeobecne používajú zameniteľne, s výnimkou diskusie gradientného filmu znázorneného na obr. 3, kde časť filmu sa označuje ako vrstva majúca koncentráciu dopantu odlišnú od koncentrácie dopantu v inej vrstve filmu. Pri spôsobe výroby potiahnutého skla podľa vynálezu, ako je demonštrovaný v príkladoch, sa sklo postupne uvádza do styku s nosným plynom obsahujúcim prekursor. Na skle teda už môže byť povlak, keď sa uvádza druhýkrát do styku s nosným plynom obsahujúcim prekursor. Termín "uvádzanie skla do styku" sa teda týka buď priameho styku, alebo styku s jedným alebo viac povlakmi predtým uloženými na skle. Najlepšie spôsoby uskutočňovania vynálezu v tej časti, ktorá sa týka znižovania zákalu, sú opísané v príkladoch 40-43 a 48-61. Výsledky sú zhrnuté v tabuľkách 3, 4 a 5.

Príklady 1 až 30

2,2 mm hrubý sklenený substrát (sodnovápenaté sklo), dva palce štvorcové, bol zahrievaný na horúcom bloku na 605 až 625 °C. Substrát bol umiestnený 25 mm pod strednú časť vertikálne sústredenej trubkovej povliekacej dýzy. Nosný plyn tvorený suchým vzduchom, prúdiaci rýchlosťou 15 litrov za minútu, bol zahrievaný na 160 °C a vedený cez vertikálny odparovač s horúcimi stenami. Kvapalný povliekací roztok obsahujúci asi 95 % hmotn. monobutylcíntrichloridu a asi 5 % hmotn. chloridu antimónitého bol privádzaný do odparovača prostredníctvom injekčného čerpadla pri objemovom prietoku určenom na poskytnutie koncentrácie organocínovej zlúčeniny v plynnej zmesi 0,5 % mol. Do odparovača bolo tiež privádzané množstvo vody určené pre poskytnutie 1,5 % mol. vodnej pary v plynnej zmesi. Plynná zmes bola ponechaná narážať na sklenený substrát čelnou rýchlosťou 0,9 m/s po dobu asi 6,1 sekúnd, čo viedlo k uloženiu filmu antimónom dopovaného oxidu cínu asi 240 nm hrubého. Bezprostredne potom bola použitá druhá plyná zmes kompozície prekursoru pozostávajúca z 95 % hmotn. monobutylcíntrichloridu a 5 % hmotn. kyseliny trifluóroctovej, spolu s nosným plynom a vodou v tej istej koncentrácii ako bolo použité predtým na ukladanie antimónom dopovanej vrstvy SnO₂. Táto druhá plyná zmes bola ponechaná narážať na potiahnutý substrát po dobu asi 6,7 sekúnd. Bol uložený film fluórom dopovaného oxidu cínu asi 280 nm hrubý. Dvojvrstvový film bol veľmi svetlo modrý v prestupe i v odraze. Optické vlastnosti boli merané pomocou U/VIS/NIR spektrofotometra a odpor tabule bol meraný pomocou štandardnej štvorbodovej skúšky. Koeficient výťažku slnečného tepla, hodnota U, a prestup viditeľného svetla pre stred skla bol počítaný pomocou programu Window 4.1 vyvinutého v Lawrence Berkeley National Laboratory, Windows and Daylight Group, Building Technologies Program, Energy and Environmental Division. Farebné koordináty x a y podľa C.I.E. boli počítané podľa ASTM E308-96 z dát odrazovosti viditeľného svetla medzi 380-770 nm a trojimpulzových hodnôt pre Illuminant C. Výsledky analýzy pre tento film sú uvedené v tabuľke 1, č. 19. Postup podľa tohto príkladu bol ďalej 29 krát opakovaný s rôznymi

koncentraciami chemických prekursorov a dobami ukladania pre vyrobenie vzoriek potiahnutého skla majúceho rôzne hrúbky vrstiev NIR a vrstiev s nízkou emisivitou a rôzne koncentrácie dopantu. Výsledky sú uvedené v tabuľke 1.

Príklady 31 až 38

Bol opakovaný postup z príkladu 1 s tou výnimkou, že bolo obrátené poradie privádzania pary. Najprv bol po dobu asi 8 sekúnd ukladateľný film fluórom dopovaného oxidu cínu, po čom bol po dobu asi 6 sekúnd ukladateľný film antimónom dopovaného oxidu cínu. Výsledný film bol asi 540 nm hrubý a pozostával z vrstvy s nízkou emisivitou (TOF) hrúbky asi 240 nm a mal obdobný vzhľad a zafarbenie v odrážanom svetle (neutrálne-modrú farbu) ako film podľa príkladu 19. Výsledky sú uvedené v tabuľke 2, číslo 31. Postup podľa tohto príkladu bol 7 krát opakovaný s rôznymi koncentraciami chemických prekursorov a dobami ukladania na vyrobenie vzoriek potiahnutého skla majúceho rôzne hrúbky vrstiev NIR a vrstiev s nízkou emisivitou a rôzne koncentrácie dopantov. Výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

Príklad 39

Bol opakovaný postup podľa príkladu 1, avšak za použitia troch zmesí prekursorov. Zloženie tretej zmesi bolo 90 % hmotn. monobutylcíntrichloridu, 5 % hmotn. kyseliny trifluóroctovej a 5 % hmotn. chloridu antimonitého. Gradientový film bol nanosený najprv ukladateľným iba z prekursoru antimónom dopovaného oxidu cínu podľa príkladu 1 po dobu 70 % času potrebného na uloženie 240 nm. Potom bolo začaté ukladanie z prekursoru dopovaného antimónom a fluórom. Zo zmesi oboch prekursorov bolo pokračované po dobu 20 % celkového času ukladania, po čom bolo ukončené pridávanie antimónového prekursoru. So zmesovým prekursorom antimónu a fluóru bolo pokračované po dobu zbývajúcich 10 % celkového času ukladania 240 nm antimónového filmu. V tomto bode bolo započaté privádzanie prekursoru

fluórom dopovaného oxidu cínu. Pridávanie oboch prekursorov pokračovalo po dobu 20 % celkovej doby nevyhnutnej na uloženie 300 nm fluórom dopovaného oxidu cínu. Potom bolo zastavené pridávanie zmesového prekursoru antimónu a fluóru a zvyšnú dobu ukladania fluórom dopovaného filmu bolo pokračované s prekursorom fluórom dopovaného cínu. Výsledná gradientová povlaková vrstva je svetlo modrá v prestupe a v odraze ($x=0,292$, $y=0,316$), SHGC=0,50, hodnota $U=0,6$, a prestup viditeľného svetla je asi 45 %. Ako je znázornené na obr. 3, povrch 22 gradientového filmu 16 obsahuje v podstate 100 % antimónového dopantu, zatiaľ čo povrch 18 obsahuje v podstate 100 % fluórového dopantu, s gradientom koncentrácie dopantu medzi povrchmi 18 a 22, vnútri matrice SnO_2 .

Príklady 40 až 43

V príkladoch 40 až 43 bol použitý postup podľa príkladu 1. Povlaková kompozícia pre NIR vrstvu v príkladoch 41 a 43 pozostávala z prekursoru fluóru, antimónu a cínu vytvoreného pridaním SbCl_3 a TFA k MBTC. Tento prekursor obsahoval 0-5 % hmotn. TFA, 5,2-5,5 % hmotn. SbCl_3 a zvyšok MBTC, a bol spolu s vodou pridávaný do druhého odparovača. Nosný plyn použitý pre druhý odparovač bol suchý vzduch v množstve 15 l/min. Prekursor fluóru/antimónu/cínu bol pridávaný v množstve 0,5 mólových percent celkového prietoku nosného plynu, voda bola pridávaná v množstve 1,5 mólového percenta celkového prietoku nosného plynu, a teplota odparovača bola udržiavaná na 160 °C. Substrát zo sodnovápenatého skla dva štvorcové palce a 2,2 mm hrubý bol predhrievaný na vyhrievacom bloku na 605 až 625 °C. Vyhrievací blok a substrát boli potom posunuté do polohy priamo pod vertikálnu povliekaciu dýzu, pričom substrát je 25 mm pod povliekacou dýzou. Pary $\text{F/Sb/Sn/H}_2\text{O}$ z druhého odparovača boli potom vedené na sklenený substrát, pričom bola v príkladoch 41 a 43 ukladaná podkladová vrstva z antimónom dopovaného oxidu cínu obsahujúceho fluór. Rýchlosť nosného plynu bola 0,9 m/s a hrúbka filmu z dopovaného oxidu cínu bola asi 240 nm.

Vedľajšie produkty reakcie a pary nezreagovaného prekursoru boli odťahované v množstve 18 l/min. Po uložení podkladovej vrstvy antimónom a fluórom dopovaného oxidu cínu bol ventil povliekacej dýzy prepnutý z druhého odparovacieho napájacieho zariadenia na prvé odparovacie napájacie zariadenie. Pary MBTC/TFA/H₂O z prvého odparovacieho napájacieho zariadenia potom boli vedené na substrát, pričom bola vrstva fluórom dopovaného oxidu cínu ukladaná priamo navrch podkladového povlaku antimón/fluór/oxid cínu. Rýchlosť nosného plynu bola 0,9 m/s a hrúbka fluórom dopovaného filmu oxidu cínu bola asi 300 nm. Dvojvrstvové filmy v príkladoch 41 a 43 (obsahujúce v podkladovom NIR povlaku F i Sb) boli svetlo sivé v prestupe a neutrálne v odraze. Príklady 40 resp. 42 v podstate reprodukujú príklady 41 resp. 43, avšak bez fluóru v podkladovej NIR vrstve. Boli merané vlastnosti a výsledky sú uvedené v tabuľke 3. Výsledky ukazujú, ako fluór, ako prísada v NIR vrstve, modifikuje farbu a znižuje zákal pre sfarbenie v odraze i v prestupe. Sfarbenie v prestupe, T_{vis} , x a y filmov vytvorených s TFA a Sb dopantami v NIR vrstve podľa príkladov 41 a 43 je neutrálnejšie v odraze a sivší v prestupe ako tých, ktoré obsahujú len Sb ako dopant v NIR vrstve antimónom dopovaného oxidu cínu podľa príkladov 40 a 42. Okrem toho, antimónom dopovaná NIR vrstva s farebne účinným množstvom fluórového dopantu má väčšiu prestupnosť viditeľného svetla (zvýšenie T_{vis} z 54,5 na 58,5 v príklade 41 oproti príkladu 42 pri určitom množstve antimónového dopantu).

ТАБЛИЦА 1

СЪВЪН НА СЪНОСИТЕ ДИСКРИМИНАТОРНИ ФИЛТРИ ТОР/ТОСb

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
КОЛОРИДА	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G
%Sb	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5.6	5.6	5.6	5.0	5.6	5.0	5.6	5.6	5.6	5.6
ТЪЛЩИНА / mm /	300/240	300/160	300/80	400/240	400/80	300/240	300/240	300/160	300/80	300/240	300/252	300/232	300/225	300/240	400/240
%Asol	16.1	12.7	9.7	17.0	11.0	40.8	39.2	31.1	20.7	39.2	41.5	39.0	37.1	40.1	40.3
%I sol	72.0	74.6	76.4	72.0	76.9	50.0	51.1	58.2	67.5	51.6	49.2	52.2	53.9	51.0	50.6
%Rsol,1	11.8	12.7	13.9	11.0	12.1	9.2	9.6	10.7	11.0	9.2	9.3	8.9	9.1	8.9	9.1
%Rsol,2	10.9	11.7	12.8	10.3	11.5	8.2	9.2	9.4	10.8	8.5	8.5	8.4	8.6	8.4	8.2
%Ivis	78.0	80.5	80.0	77.7	82.0	57.4	58.5	65.5	72.7	57.6	54.8	58.0	59.8	56.8	56.5
%Rvis,1	12.0	12.1	14.6	11.2	11.9	9.2	9.8	10.1	14.0	8.9	9.0	8.4	8.4	8.6	8.6
%Rvis,2	10.9	11.3	13.4	10.5	11.6	8.3	9.3	8.6	11.3	8.6	8.5	8.3	8.2	8.2	8.3
%Iov	52.3	52.9	55.2	51.1	53.6	41.2	41.5	45.3	50.6	43.1	42.6	44.3	44.9	42.4	42.1
S. R.	12.4	13.2	16.0	10.4	13.3	11.2	11.8	13.3	15.6	12.2	12.5	13.4	13.8	13.1	9.7
Emis-cal	0.12	0.13	0.15	0.10	0.13	0.11	0.11	0.13	0.15	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.10
Si/GC	0.74	0.77	0.78	0.75	0.79	0.57	0.58	0.63	0.71	0.58	0.56	0.59	0.6	0.58	0.57
-IG	0.67	0.70	0.71	0.67	0.71	0.49	0.5	0.56	0.63	0.51	0.48	0.51	0.52	0.5	0.49
Uc	0.72	0.72	0.74	0.71	0.73	0.71	0.72	0.72	0.74	0.72	0.72	0.73	0.73	0.73	0.71
-IG	0.27	0.28	0.28	0.27	0.28	0.27	0.27	0.28	0.28	0.27	0.27	0.28	0.28	0.28	0.27
Tvis-c	0.78	0.81	0.80	0.78	0.82	0.57	0.58	0.66	0.73	0.58	0.55	0.58	0.6	0.57	0.56
-IG	0.71	0.73	0.73	0.71	0.74	0.52	0.53	0.59	0.66	0.52	0.5	0.53	0.54	0.52	0.51
x	0.291	0.329	0.295	0.326	0.323	0.293	0.292	0.331	0.318	0.288	0.291	0.294	0.302	0.294	0.322
y	0.336	0.289	0.377	0.317	0.282	0.303	0.309	0.288	0.364	0.300	0.300	0.309	0.315	0.306	0.318
%Rvis	12.0	12.1	14.7	11.2	11.9	9.2	9.8	10.1	13.9	9.0	9.0	8.4	8.4	8.6	8.6
FAKBY	МОДКО-ЗЕЛ.	УЕУР.	ЗЕЛЕНА	МОДКО-ЗЕЛ.	УЕУР.	МОДКА	МОДКА	УЕУР.	ЗЕЛЕНА	МОДКА	МОДКА	МОДКА	МОДКА	МОДКА	ЗЕЛЕНА

Таблица 1 / pokračování /

SÚHRN VLASTNOSTÍ DVOJSMYSLIVÝCH FILMŮ TDF/TDSb

#	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
kontrola	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G
%Sb	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	6.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	14.6	14.6	14.6
tloušťka/m/	370/240	330/240	300/240	200/240	262/240	300/24	300/240	300/160	300/80	300/300	400/240	400/80	300/240	300/160	300/80
%Asol	45.0	40.2	40.3	43.2	39.4	29.6	54.5	41.0	25.9	62.5	55.4	24.0	59.9	47.0	29.9
%Isol	45.4	50.7	50.6	46.6	51.2	46.4	37.0	47.8	62.4	29.7	35.9	63.6	31.9	42.9	57.5
%IIsol.1	9.6	9.1	9.1	10.2	9.4	9.9	0.5	10.4	11.7	7.0	8.7	11.6	0.2	9.3	12.6
%IIsol.2	0.0	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	7.0	9.1	11.2	7.5	7.5	10.7	7.7	0.6	11.2
%Tvis	51.0	56.5	56.5	51.6	57.0	51.2	36.4	40.6	64.0	20.5	34.0	60.3	20.3	41.3	50.1
%Ivis.1	0.0	0.0	0.9	10.0	9.0	9.9	0.5	10.0	13.3	7.7	7.6	10.1	0.9	7.0	14.7
%Ivis.2	0.3	0.7	0.3	7.9	0.0	0.5	7.2	7.0	9.6	6.9	7.6	10.0	7.1	7.2	9.9
%Iuv	39.0	43.0	42.0	41.6	44.0	40.7	35.1	41.0	40.0	30.4	33.2	40.9	27.5	34.9	44.4
S. R.	11.5	11.3	13.6	13.7	15	12.9	15.4	17.7	10.0	15	12.0	15.4	15.1	15.7	10.6
Emis-cal	0.11	0.11	0.13	0.13	0.14	0.12	0.15	0.16	0.17	0.14	0.12	0.14	0.14	0.15	0.17
SiIGCc	0.53	0.57	0.57	0.54	0.50	0.54	0.47	0.55	0.67	0.41	0.45	0.60	0.42	0.51	0.63
-IG	0.45	0.49	0.49	0.46	0.5	0.46	0.38	0.47	0.59	0.32	0.39	0.60	0.34	0.43	0.55
UG	0.72	0.71	0.73	0.73	0.73	0.72	0.74	0.74	0.75	0.73	0.72	0.73	0.73	0.74	0.75
-IG	0.27	0.27	0.20	0.20	0.20	0.20	0.29	0.29	0.29	0.20	0.27	0.20	0.20	0.20	0.29
Tvis-c	0.51	0.56	0.56	0.52	0.57	0.51	0.36	0.49	0.64	0.20	0.35	0.00	0.20	0.41	0.50
-IG	0.46	0.51	0.51	0.47	0.52	0.46	0.33	0.44	0.50	0.26	0.32	0.62	0.26	0.37	0.53
x	0.306	0.296	0.290	0.303	0.310	0.297	0.320	0.353	0.324	0.343	0.299	0.299	0.331	0.344	0.335
y	0.320	0.300	0.312	0.321	0.324	0.305	0.327	0.294	0.370	0.306	0.322	0.312	0.329	0.305	0.393
%Ivis	9.0	0.0	0.9	10.0	9.0	9.9	0.5	9.9	13.2	7.7	7.6	10.1	0.0	7.0	14.6
FARBY	MODRO-ZEL.	MODRÁ	MODRO-ZEL.	MODRO-ZEL.	ŽLTO-ZEL.	MODRÁ	ŽLTO/NEUR.	ČERVENÁ	ŽLTO-ZEL.	NEUR.	MODRO-ZEL.	MODRÁ	ŽLTO-ZEL.	NEUR.	ŽLTO-ZEL.

TABULKA 2

SÚHRN VLASTNOSTÍ DVOJVRSTVOVÝCH FILMŮ TOSb/TOF

#	31	32	33	34	35	36	37	38
KOMPOZICE	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G
%Sb	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
HRŮŠKA/NM/	240/300	160/300	138/300	120/300	110/300	80/300	120/332	120/262
%Asol	47.9	36.1	29.2	27.2	25.6	23.5	29.5	26.8
%Tsol	46.9	55.5	61.1	63.3	64.3	65.8	62.5	63.4
%Rsol,1	6.1	8.3	9.7	9.6	10.2	10.7	9.0	9.8
%Rsol,2	8.2	9.3	10.1	9.6	9.2	9.2	9.2	9.6
%Tvis	63.2	63.2	67.2	69.0	69.5	71.8	69.0	68.1
%Rvis,1	6.1	7.6	9.3	9.1	10.1	10.9	7.8	9.9
%Rvis,2	7.6	8.9	10.7	10.4	10.5	10.9	8.9	11.6
%Tuv	38.5	43.4	47.0	48.7	49.2	49.1	47.7	49.6
S. R.	14.7	15.9	16.5	17.4	18.8	17.3	15	21.1
Emis-bal	0.14	0.15	0.15	0.16	0.17	0.16	0.14	0.19
SHGCC	0.54	0.61	0.66	0.68	0.69	0.7	0.67	0.68
"IG	0.45	0.53	0.58	0.6	0.61	0.62	0.59	0.6
Uc	0.73	0.74	0.74	0.74	0.75	0.74	0.73	0.76
"IG	0.28	0.28	0.29	0.29	0.29	0.29	0.28	0.3
Tvis-c	0.53	0.63	0.67	0.69	0.69	0.72	0.69	0.68
"IG	0.48	0.57	0.61	0.63	0.63	0.65	0.63	0.62
x	0.289	0.309	0.310	0.311	0.313	0.302	0.306	0.292
y	0.300	0.293	0.274	0.275	0.306	0.364	0.281	0.349
%Rvis	6.2	7.7	9.3	9.1	10.1	10.9	7.8	9.9
FARBY	MODRÁ	MODRÁ/NEUTR.	MODRÁ-ZEL.	MODRÁ-ZEL.	NEUTRÁLNÍ	ZELENÁ	MODRÁ/NEUTR.	ZELENÁ

Tabuľka 3

Zhrnutie vlastností dvojvrstvových filmov TOSb/TOF

Príklad #	40	41	42	43
kompozícia	F/Sb/sklo	F/Sb-F/sklo	F/Sb/sklo	F/Sb-F/sklo
% SbCl ₃	5,5	5,2	5,2	5,36
% prísady	0 TFA	5 TFA	0 TFA	2,5 TFA
hrúbka nm	300/240	300/240	300/240	300/240
% Asol	45,5	35,7	41,8	39,1
% Tsol	45,0	54,2	48,2	50,6
% Rsol, 1	9,5	10,1	10,0	10,3
% Rsol, 2	8,0	8,9	8,4	8,7
% Tvis	50,9	58,5	54,5	55,6
% Rvis, 1	9,4	10,1	10,4	10,3
% Rvis, 2	8,0	9,0	8,5	9,0
% Tuv	40,1	41,1	41,6	39,8
S.R.	11,9	13,7	11,8	12,5
Emis-cal	0,12	0,13	0,11	0,12
Sklo L #	6235	6236	6237	6238
SHGCc	0,53	0,60	0,55	0,57
"IG	0,45	0,52	0,47	0,49
Uc	0,72	0,73	0,72	0,72
"IG	0,27	0,28	0,27	0,27
Tvis-c	0,51	0,59	0,55	0,56
"IG	0,46	0,53	0,50	0,51
R1x	0,310	0,296	0,302	0,303
R1y	0,297	0,313	0,299	0,306
% Rvis	9,4	10,1	10,4	10,3
Tvis x	0,294	0,308	0,297	0,304
Tvis y	0,308	0,315	0,310	0,314
% zákalu	2,22±0,18	1,60±0,29	2,34±0,19	1,72±0,26

Príklady 44 až 47 demonštrujú ukladanie filmov s nasledujúcim zložením: TOF/TOSb (nízka konc. Sb)/TOSb (vysoká konc. Sb)/sklo, TOF/TOSb (vysoká konc. Sb)/TOSb (nízka konc. Sb)/sklo, TOSb (nízka konc. Sb)/TOF/TOSb (vysoká konc. Sb)/sklo, a TOSb (vysoká konc. Sb)/TOF/TOSb (nízka konc. Sb)/sklo.

Príklad 44

Postup podľa príkladu 1 bol opakovaný s tou výnimkou, že teplota skla bola asi 610 °C a koncentrácia zložiek bola asi 0,63 % mol. vo vzduchu prúdiacom rýchlosťou 20 litrov za minútu. Najprv bolo uložené asi 400 Å antimónom dopovaného oxidu cínu z kvapalného povliekacieho roztoku pozostávajúceho z asi 10 % hmotn. chloridu antimonitého a asi 90 % monobutylcíntrichloridu. Bezprostredne potom bola uložená druhá vrstva asi 2000 Å antimónom dopovaného oxidu cínu z kvapalného povlakového roztoku pozostávajúceho z 3,25 % chloridu antimonitého a 96,75 % monobutylcíntrichloridu. Tretia vrstva pozostávajúca z asi 3000 Å fluórom dopovaného oxidu cínu bola uložená z roztoku obsahujúceho 5 % hmotn. kyseliny trifluóroctovej a 95 % monobutylcíntrichloridu. Výsledný film javil svetlo zeleno-modrú farbu v odrážanom svetle a svetlo modrú farbu v prestupujúcom svetle. Vlastnosti filmu boli merané ako bolo opísané v príklade 1. Prestup viditeľného svetla bol 64 % a SHGC bol 0,56. Koordináty x a y farby odrážaného svetla boli 0,304 a 0,299, a film tak spadol do neutrálne-modrého kvadrantu vyššie definovaného farebného systému C.I.E.

Príklad 45

Bol opakovaný postup podľa príkladu 44, avšak tento krát boli TOSb vrstvy nanášané v obrátenom poradí (reverzné vytvorenie). Výsledný film bol modro-červený v odraze s farebnými koordinátami $x=0,330$ a $y=0,293$. Prestup viditeľného svetla bol 59 % a SHGC bol 0,54. Odborníkovi je zrejmé, že TOSb

vrstvy, stále spadajúce do rozsahu vynálezu, môžu mať i iné hrúbky a koncentrácie ako je tu opísané.

Príklad 46

Bol opakovaný postup podľa príkladu 44, avšak v tomto príklade bol obrátený sled nanášania vrstvy fluórom dopovaného oxidu cínu a vrstvy 3,25 % roztoku chloridu antimonitého. Výsledný film mal prestup viditeľného svetla asi 62 %, SHGC 0,55 a neutrálne modro-červené sfarbenie v odraze charakterizovanej koordinátami farebnosti $x=0,311$ a $y=0,311$.

Príklad 47

Bol opakovaný postup podľa príkladu 45, avšak v tomto príklade bol obrátený sled nanášania vrstvy fluórom dopovaného oxidu cínu a vrstvy 10,0 % roztoku chloridu antimonitého. Výsledný film mal prestup viditeľného svetla asi 57 %, SHGC 0,53 a svetlo zelené sfarbenie v odraze charakterizované koordinátami farebnosti $x=0,308$ a $y=0,341$. Odborníkovi je zrejmé, že TOSb vrstvy, stále spadajú do rozsahu vynálezu, môžu mať i iné hrúbky a koncentrácie ako je tu opísané.

Príklad 48

Bol opakovaný postup príkladu 41 s nasledujúcimi zmenami. Prekurzorová povliekacia kompozícia pre NIR vrstvu pozostávala z 5 % hmotn. TFA, 4,35 % hmotn. SbCl_3 a zvyšok tvoril MBTC. Nosný plyn použitý pre odparenie bol suchý vzduch v množstve 20 l/min. Prekurzor fluóru/antimónu/cínu bol pridávaný v množstve 1,5 mólového percenta celkového prietoku nosného plynu, voda bola pridávaná v množstve 7,5 mólového percenta celkového prietoku nosného plynu, a teplota odparovača bola udržiavaná na 160 °C. Substrát zo sodnovápenatokremičitého skla dva

štvorcové palce a 2,2 mm hrubý bol predhrievaný na ohrievacom bloku na 640 °C. Pary prekursoru boli vedené na sklenený substrát rýchlosťou asi 1,2 m/s, a film asi 240 nm z oxidu cínu obsahujúceho fluór a antimón bol ukladán rýchlosťou 1200 Å/s. Bezprostredne po tomto ukladaní bola rovnakou rýchlosťou ukladaná asi 300 nm vrstva z fluórom dopovaného oxidu cínu, z pár so zložením 1,5 mólového percenta TFA/MBTC (5 % hmotn. TFA a 95 % hmotn. MBTC), 7,5 mólového percenta vodnej pary a zvyšok vzduch. Dvojvrstvový film bol modro-zelený v odraze a mal hodnotu zákalu 1,20 %, merané Gardenerovým meradlom zákalu.

Príklad 49

Bol opakovaný postup podľa príkladu 48, avšak z parného prúdu pre ukladanie prvých asi 300-600 Å prvej vrstvy z oxidu cínu obsahujúceho fluór a cín bola vynechaná voda. Výsledný film mal nameraný zákal 0,97 %, čo je 20 %-né zníženie oproti predchádzajúcemu príkladu.

Porovnávací príklad 50

Postup podľa príkladu 40 bol opakovaný s nasledujúcimi zmenami. Prekursorová povliekacia kompozícia pre NIR vrstvu pozostávala z 6,75 % hmotn. SbCl_3 a zvyšku MBTC. Nosný plyn použitý na odparovanie bol suchý vzduch v množstve 20 l/min. Prekursor antimónu/cínu bol pridávaný v množstve 1,5 mólového percenta celkového prietoku nosného plynu, voda bola pridávaná v množstve 7,5 mólových percent celkového prietoku nosného plynu a teplota odparovača bola udržiavaná na 160 °C. Substrát zo sodnovápenatokremičitého skla dva štvorcové palce a 2,2 mm hrubý bol predhriaty na vyhrievacom bloku na 648 °C. Pary prekursoru boli vedené na sklenený substrát rýchlosťou asi 1,2 m/s a antimónom dopovaný film oxidu cínu asi 240 nm bol ukladán rýchlosťou asi 1200 Å/s. Bezprostredne po tomto ukladaní bola ukladaná vrstva asi 300 nm fluórom dopovaného oxidu cínu, rovnakou rýchlosťou, z pár so zložením 1,5

mólového percenta TFA/MBTC (5 % hmotn. TFA a 95 % hmotn. MBTC), 7,5 mólového percenta vodnej pary a zvyšok vzduch. Dvojvrstvový film bol modrozelený v odraze a mal hodnotu zákalu 1,34 %, merané Gardnerovým meradlom zákalu.

Príklad 51

Postup podľa príkladu 50 bol opakovaný, avšak z prúdu pary na ukladanie prvých asi 300-600 Å prvej vrstvy z oxidu cínu dopovaného antimónom bola vynechaná voda. Výsledný film mal nameraný zákal 0,90 %, čo je 33 %-né zníženie oproti predchádzajúcemu príkladu.

Príklad 52

Postup podľa príkladu 50 bol opakovaný, avšak pre ukladanie prvých asi 300-600 Å prvej vrstvy z oxidu cínu dopovaného antimónom bolo do roztoku prekursoru pridané 5 % hmotn. TFA. Výsledný film mal nameraný zákal 0,83 %, čo je 33 %-né zníženie oproti zákalu v príklade 50.

Príklad 53

Postup podľa príkladu 50 bol opakovaný, avšak na ukladanie prvej vrstvy z oxidu cínu dopovaného antimónom bolo do roztoku prekursoru pridané 5 % hmotn. TFA. Výsledný dvojvrstvový film mal nameraný zákal 1,17 %.

Príklad 54

Postup podľa príkladu 40 bol opakovaný s nasledujúcimi zmenami. Prekurzorová povliekacia kompozícia pre NIR vrstvu mala zloženie 6,75 % hmotn. SbCl_3 a zvyšok MBTC. Nosný plyn použitý na odparovanie bol suchý vzduch v množstve 20 l/min. Prekurzor antimónu a cínu bol pridávaný v množstve 1,5 mólových percent celkového prietoku nosného plynu, voda bola pridávaná v množstve 1,5 mólového percenta celkového prietoku nosného plynu, a teplota odparovača bola udržiavaná na 160 °C. Substrát zo sodnovápenatého skla dva palce štvorcové, 2,2 mm hrubý, bol predhriaty na vyhrievacom bloku na 663 °C. Pary prekurzoru boli vedené na sklenený substrát rýchlosťou asi 1,2 m/s a antimónom dopovaný film oxidu cínu asi 240 nm bol ukladán rýchlosťou asi 1050 Å/s. Bezprostredne po tomto ukladaní bola ukladaná vrstva asi 300 nm fluórom dopovaného oxidu cínu, rovnakou rýchlosťou, z pár so zložením 1,5 mólového percenta TFA/MBTC (5 % hmotn. TFA a 95 % hmotn. MBTC), 1,5 mólového percenta vodnej pary a zvyšok vzduch. Dvojvrstvový film bol modro-zelený v odraze a mal hodnotu zákalu 1,13 %, merané Gardnerovým meradlom zákalu.

Príklad 55

Postup podľa príkladu 54 bol opakovaný avšak z prúdu pary v priebehu ukladania prvých asi 300-600 Å prvej vrstvy z oxidu cínu dopovaného antimónom bola vynechaná voda. Výsledný film mal nameraný zákal 0,90 %, čo je 20 % zníženia proti predchádzajúcemu príkladu.

Príklad 56

Postup podľa príkladu 55 bol opakovaný, avšak na ukladanie prvých asi 300-600 Å prvej vrstvy z oxidu cínu dopovaného antimónom bolo do roztoku prekurzoru pridané 5 % hmotn. TFA. Výsledný film mal nameraný zákal 0,70 %, čo je 23 %-né zníženie proti zákalu v predchádzajúcom príklade.

Príklad 57

Postup podľa príkladu 54 bol opakovaný, avšak na ukladanie prvej vrstvy z oxidu cínu dopovaného antimónom bolo do roztoku prekursoru pridané 5 % hmotn. TFA. Výsledný dvojvrstvový film mal nameraný zákal 0,72 %, čo je 36 %-né zníženie oproti zákalu v príklade 54.

Nasledujúce príklady ilustrujú zákal získaný pri ukladaní dvojvrstvého filmu v obrátenom poradí.

Príklad 58

Bol opakovaný postup podľa príkladu 31 s nasledujúcimi zmenami. Prekursorová povliekacia kompozícia pre podkladovú vrstvu pozostávala z 5 % hmotn. TFA a 95 % MBTC. Nosný plyn použitý pre odparenie bol suchý vzduch v množstve 20 l/min. Roztok prekursoru bol pridávaný v množstve 1,5 mólového percenta celkového prietoku nosného plynu, voda bola pridávaná v množstve 1,5 mólového percenta celkového prietoku nosného plynu, a teplota odparovača bola udržiavaná na 160 °C. Substrát zo sodnovápenatokremičitého skla dva štvorcové palce a 2,2 mm hrubý bol predhrievaný na ohrievacom bloku na 663 °C. Pary prekursoru boli vedené na sklenený substrát rýchlosťou asi 1,2 m/s, a film asi 300 nm z oxidu cínu dopovaného fluórom bol ukladán rýchlosťou asi 1050 Å/s. Bezprostredne po tomto ukladaní bola rovnakou rýchlosťou ukladaná asi 240 nm vrstva antimónom dopovaného oxidu cínu, z pár so zložením 1,5 mólového percenta SbCl₃/MBTC (6,75 % hmotn. SbCl₃ a 93,25 % hmotn. MBTC), 1,5 mólového percenta vodnej pary a zvyšok vzduch. Výsledný dvojvrstvový film bol neutrálne-modrý v odraze a mal hodnotu zákalu 0,68 %, merané Gardenerovým meradlom zákalu.

Príklad 59

Postup podľa príkladu 58 bol opakovaný, avšak na ukladanie prvej vrstvy z oxidu cínu dopovaného antimónom bolo do roztoku prekursoru pridané 5 % hmotn. TFA. Výsledný dvojvrstvový film bol neutrálne modrý v odraze a mal hodnotu zákalu 0,67 %.

Príklad 60

Postup podľa príkladu 54 bol opakovaný, avšak bolo pridané 2,9 % hmotn. kyseliny octovej do 5,75 % hmotn. roztoku prekursoru SbC_3/MBTC použitému na ukladanie prvej vrstvy z oxidu cínu dopovaného antimónom. Výsledný dvojvrstvový film bol neutrálne modrý v odraze a mal hodnotu zákalu 0,95 %.

Porovnávací príklad 61

Postup podľa príkladu 60 bol opakovaný, avšak v prekursorovom roztoku nebola použitá kyselina octová. Výsledný dvojvrstvový film bol neutrálne modrý v odraze a mal hodnotu zákalu 1,37 %.

Výsledky príkladov 48 až 61 sú uvedené v tabuľkách 4 a 5.

Tabuľka 4

Účinnok TFA a/alebo H₂O na zákal dvojvrstvových filmov

Príklad	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
Kompozícia*	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	3	4
% SbCl ₃	4,35	4,35	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75
% TFA	5	5	0	0	5	5	0	0	5	5	0	5
prvých 30-60nm	Áno	Áno	Nie	Nie	Áno	Áno	Nie	Nie	Áno	Áno	Nie	Áno
v zvyšku	Áno	Áno	Nie	Nie	Nie	Áno	Nie	Nie	Nie	Áno	Nie	Áno
H ₂ O/Sn	5	5	5	5	5	5	1	1	1	1	1	1
prvých 30-60 nm	Áno	Nie	Áno	Nie	Nie	Áno	Áno	Nie	Nie	Áno	Áno	Áno
v zvyšku	Áno	Áno	Áno	Áno	Áno	Áno	Áno	Áno	Áno	Áno	Áno	Áno
Rýchlosť (Å/s)	asi 1200	asi 1200	asi 1200	asi 1200	asi 1200	asi 1200	asi 1050	asi 1050	asi 1050	asi 1050	asi 1050	asi 1050
teplota °C	640	640	648	648	648	648	663	663	663	663	663	663
% zákalu	1,20	0,97	1,34	0,90	0,83	1,17	1,13	0,90	0,70	0,72	0,68	0,67

* Kompozícia: 1= 300 nm TOF/240 nm TOSb/sko 2= 300 nm TOF/240 nm TOSbF/sko 3= 240 nm TOSb/300 nm TOF/sko 4= 240 nm TOSbF/300 nm TOF/sko

Tabuľka 5

Účinky kyseliny octovej na zákal dvojvrstvových filmov

Príklad	60	61
Kompozícia *	2	2
% SbCl ₃	5,75	5,75
% HAC	2,9	0
prvých 30-60 nm	Áno	Nie
v zvyšku	Áno	Nie
H ₂ O/Sn	1	1
prvých 30-60 nm	Áno	Áno
v zvyšku	Áno	Áno
Rýchlosť (Å/s)	asi 1050	asi 1050
teplota °C	663	663
% zákalu	1,37	0,95

- * Kompozícia: 1 = 300 nm TOF/240 nm TOSb/sklo
2 = 300 nm TOF/240 nm TOSb F/sklo
3 = 240 nm TOSb/300 nm TOF/sklo
4 = 240 nm TOSb F/300 nm TOF/sklo

Tiež oxid kremičitý môže fungovať ako prísada na zníženie zákalu v NIR vrstve z oxidu cínu, priľahlej sklu, najmä ak sa pridáva k vrchnej časti NIR vrstvy pred ukladaním vrstvy s nízkou emisivitou NIR vrstvy. Výhodným prekurzorom oxidu kremičitého je tetrametylcyklotetrasiloxán (TMCTS). Keď bol TMCTS použitý v posledných asi 600 Å podkladové vrstvy, bolo získané 33 %-né zníženie zákalu. Príklady 62 a 63 a ich výsledky v tabuľke 6 ilustrujú účinok oxidu kremičitého ako prísady pre zníženie zákalu vo vrstve z oxidu cínu dopovaného antimónom.

Príklad 62

Postup podľa príkladu 1 bol opakovaný s nasledujúcimi zmenami. Prekurzorová povliekacia kompozícia pre NIR vrstvu pozostávala z dvoch roztokov, 5,75 % hmotn. SbCl_3 so zvyškom MBTC privádzaného do oboch odparovačov, a čistého roztoku tetrametylcyklotetrasiloxánu (TMCTS) privádzaného iba do druhého odparovača. Nosný plyn používaný pre odparovanie bol suchý vzduch v množstve 15 l/min. Prekurzor antimónu a cínu bol pridávaný v množstve 0,5 mólového percenta celkového prietoku nosného plynu, voda bola pridávaná pred miešaciu časť povliekacieho zariadenia v množstve 1,5 mólového percenta celkového prietoku plynu, a teplota bola udržiavaná na 160 °C. Keď sa používa TMCTS, privádza sa v množstve 0,05 % mol. Substrát zo sodnovápenatokremičitého skla dva štvorcové palce a 2,2 mm hrubý bol predhriaty na vyhrievacom bloku 663 °C. Pary prekurzoru NIR vrstvy boli privádzané na sklenený substrát rýchlosťou asi 0,88 m/s a antimónom dopovaný film z oxidu cínu asi 185 nm bol ukladán rýchlosťou asi 55 nm/s. Bezprostredne po tomto ukladaní bol ukladán z druhého odparovača rovnakou rýchlosťou film z oxidu cínu dopovaného antimónom obsahujúci oxid kremičitý rýchlosťou asi 61 nm. Potom nasledovala 298 nm vrstva z oxidu cínu dopovaného fluórom, ktorý bol ukladán z prvého odparovača rovnakou rýchlosťou z pár so zložením 0,5 mólového percenta TFA/MBTC (5 % hmotn. TFA a 95 % hmotn. MBTC), 1,5 mólového percenta vodnej pary a zvyšok vzduch. Uložený film bol neutrálne modrý v odraze a mal hodnotu zákalu 0,81 %, merané Gardenerovým meradlom zákalu.

Porovnávací príklad 63

Postup podľa príkladu 62 bol opakovaný s tou výnimkou, že vrstva antimónom dopovaného oxidu cínu bola 223 nm hrubá, nebola ukladaná vrstva oxidu kremičitého, a vrstva TOF bola hrubá 291 nm. Výsledný film mal hodnotu zákalu 1,20 %, merané Gardnerovým meradlom zákalu.

Tabuľka 6

Účinok TMCTS na zákal filmov na reguláciu slnečného žiarenia

Príklad	62	63
Kompozícia	TOF/TOSb-Si/TOSb/sklo	TOF/TOSb/sklo
% SbCl ₃	5,75	5,75
TOSb nm	185	223
mol TMCTS/mol Sn	0,1	0
TOSb-Si nm	61	0
TOF nm	298	291
Rýchlosť (Å/s)	asi 550	asi 550
teplota °C	663	663
% zákalu	0,81	1,20

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Sklo na reguláciu slnečného žiarenia potiahnuté oxidom cínu, majúce nízky zákal menší ako asi 2,0 %, a majúce v uvedenom povlaku z oxidu cínu NIR vrstvu absorbujúcu slnečné žiarenia a vrstvu s nízkou emisivitou, **vyznačujúce sa tým**, že zahrňuje sklenený substrát a dopovaný povlak z oxidu cínu majúci aspoň dve vrstvy, pričom jedna vrstva je vrstva absorbujúca slnečné žiarenie zahrňujúce SnO_2 obsahujúca dopant zvolený zo skupiny pozostávajúcej z antimónu, volfrámu, vanádu, železa, chrómu, molybdénu, nióbu, kobaltu, niklu a ich zmesi, a druhá vrstva je vrstva s nízkou emisivitou zahrňujúcou SnO_2 obsahujúci dopant zvolený z fluóru alebo fosforu, pričom časť uvedenej vrstvy absorbujúcej slnečné žiarenie má zníženú drsnosť, čo prispieva k zníženej drsnosti a nízkemu zákalu uvedeného povlaku z oxidu cínu.

2. Potiahnuté sklo podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že hrúbka vrstvy absorbujúcej slnečné žiarenie je 200 až 320 nanometrov a hrúbka vrstvy s nízkou emisivitou je 200 až 450 nm, pričom uvedená časť uvedenej vrstvy absorbujúcej slnečné žiarenie prepožičiavajúca zníženú drsnosť obsahuje zákal znižujúce množstvo prísady znižujúcej zákal zvolenej zo skupiny pozostávajúcej z fluóru a produktov pyrolytického rozkladu tetrametylcyklotetrasiloxánu, HF , kyseliny difluórooctovej, kyseliny monofluórooctovej, fluoridu antimonitého, fluoridu antimoničného, etyltrifluóracetoacetátu, kyseliny octovej, kyseliny mravčej, kyseliny propiónovej, kyseliny metánsulfónovej, kyseliny maslovej a ich izomérov, kyseliny dusičnej alebo dusitej.

3. Potiahnuté sklo podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že hrúbka NIR vrstvy absorbujúca slnečné žiarenie je 200 až 320 nanometrov a hrúbka vrstvy s nízkou emisivitou je 200 až 450 nm, pričom časť uvedenej vrstvy absorbujúca slnečné žiarenie majúca zníženú drsnosť zahŕňa produkt pyrolytického rozkladu bezvodnej (suchej) zmesi obsahujúcej prekursor cínu a prekursor antimónu.

4. Potiahnuté sklo podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že hrúbka NIR vrstvy absorbujúcej slnečné žiarenie je 200 až 320 nanometrov a hrúbka vrstvy s nízkou emisivitou je 200 až 450 nm, pričom časť uvedenej vrstvy absorbujúca slnečné žiarenie prepožičiavajúca zníženú drsnosť zahŕňa 300 až 600 Angströmov hrúbky vrstvy absorbujúcej slnečné žiarenie a je umiestnená buď v susedstve rozhrania medzi vrstvou absorbujúcou slnečné žiarenie a vrstvou s nízkou emisivitou, alebo je časťou vrstvy absorbujúcej slnečné žiarenie, ktorá je najbližšie sklenenému substrátu.

5. Potiahnuté sklo podľa nároku 2, **vyznačujúce sa tým**, že hrúbka NIR vrstvy absorbujúca slnečné žiarenie je 200 až 320 nanometrov a hrúbka vrstvy s nízkou emisivitou je 200 až 450 nm, pričom časť uvedenej vrstvy absorbujúcej slnečné žiarenia majúca zníženú drsnosť zahŕňa 300 až 600 Angströmov hrúbky vrstvy absorbujúcej slnečné žiarenie.

6. Potiahnuté sklo podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že vrstva absorbujúca slnečné žiarenie je umiestnená bližšie sklenenému substrátu ako vrstva s nízkou emisivitou.

7. Potiahnuté sklo podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že uvedená vrstva absorbujúca slnečné žiarenie má hrúbku 220 až 260 nm, koncentrácia antimónového dopantu v uvedenej vrstve absorbujúcej slnečné žiarenie je 2,5 % až 7 % hmotn., vzťahujúc na hmotnosť SnO_2 v uvedenej vrstve absorbujúcej slnečné žiarenie, a vrstva s nízkou emisivitou má hrúbku 280 až 320 nm, koncentrácia fluórového dopantu v uvedenej vrstve s nízkou emisivitou je 1 % až 5 % hmotn., vzťahujúc na hmotnosť SnO_2 v uvedenej vrstve s nízkou emisivitou.

8. Potiahnuté sklo podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že vrstva absorbujúca slnečné žiarenie je potiahnutá priamo na skle a vrstva s nízkou emisivitou je potiahnutá na vrch vrstvy na reguláciu slnečného žiarenia.

9. Potiahnuté sklo podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že uvedená vrstva absorbujúca slnečné žiarenie je SnO_2 s obsahom antimónového dopantu 3 % až 6 % hmotn., vzťahujúc na hmotnosť oxidu cínu SnO_2 vo vrstve na reguláciu slnečného žiarenia, a vrstva s nízkou emisivitou je SnO_2 s obsahom fluórového dopantu 1 % až 3 % hmotn., vzťahujúc na hmotnosť SnO_2 vo vrstve s nízkou emisivitou, a uvedená časť uvedenej vrstvy absorbujúcej slnečné žiarenie prepožičiavajúca zníženú drsnosť obsahuje fluór v dostatočnom množstve na zvýšenie vodivosti uvedenej časti vrstvy absorbujúcej slnečné žiarenie.

10. Sklo na reguláciu slnečného žiarenia potiahnuté oxidom cínu, majúce nízky zákal a majúce v uvedenom povlaku z oxidu cínu NIR vrstvu absorbujúcu slnečné žiarenie a vrstvu s nízkou emisivitou, **vyznačujúce sa tým**, že zahŕňa sklenený substrát a dopovaný povlak z oxidu cínu majúci aspoň dve vrstvy, pričom jedna vrstva je vrstva absorbujúca slnečné žiarenie zahŕňujúce antimónom dopovaný SnO_2 a druhá vrstva je vrstva s nízkou

emisivitou zahrňujúca SnO_2 obsahujúca dopant zvolený z fluóru alebo fosforu, pričom časť uvedenej vrstvy absorbujúcej slnečné žiarenie je produkt pyrolytického rozkladu prekursoru cínu, prekursoru antimónu, a zákal znižujúce množstvo prísady znižujúce zákal zvolenej zo skupiny pozostávajúcej z prekursoru fluóru, tetrametylcyklotetrasiloxánu, HF, kyseliny difluórooctovej, kyseliny monofluórooctovej, fluoridu antimonitého, fluoridu antimoničného, etyltrifluóracetoacetátu, kyseliny octovej, kyseliny mravčej, kyseliny propiónovej, kyseliny metánsulfónovej, kyseliny maslovej a jej izomérov, kyseliny dusičnej alebo dusitej.

11. Potiahnuté sklo podľa nároku 3, **vyznačujúce sa tým**, že uvedená vrstva absorbujúca slnečné žiarenie má hrúbku 200 až 320 nm, koncentrácia antimónového dopantu v uvedenej vrstve absorbujúcej slnečné žiarenie je 2,5 % až 7 % hmotn., vzťahujúc na hmotnosť SnO_2 v uvedenej vrstve absorbujúcej slnečné žiarenie, a vrstva s nízkou emisivitou má hrúbku 200 až 450 nm, koncentrácia fluórového dopantu v uvedenej vrstve s nízkou emisivitou je 1 % až 5 % hmotn., vzťahujúc na hmotnosť SnO_2 v uvedenej vrstve s nízkou emisivitou.

12. Potiahnuté sklo podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že vrstva absorbujúca slnečné žiarenie je potiahnutá bezprostredne na skle a vrstva s nízkou emisivitou je potiahnutá na vrch vrstvy na reguláciu slnečného žiarenia.

13. Potiahnuté sklo podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že ďalej obsahuje prídavný povlak buď medzi skleneným substrátom a povlakom z oxidu cínu alebo na povlaku z oxidu cínu.

14. Film z oxidu cínu dopovaný antimónom, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje zákal znižujúce množstvo prísady znižujúce zákal zvolenej zo skupiny pozostávajúcej z fluóru a produktu pyrolytického rozkladu tetrametylcyklotetrasiloxánu, HF, kyseliny difluóroctovej, kyseliny monofluóroctovej, fluoridu antimonitého, fluoridu antimoničného, etyltrifluoroacetoacetátu, kyseliny octovej, kyseliny mravčej, kyseliny propiónovej, kyseliny metánsulfónovej, kyseliny maslovej a jej izomérov, kyseliny dusičnej alebo dusitej.

15. Film z oxidu cínu dopovaný antimónom majúci nízky zákal, zahrňujúci produkt pyrolytického rozkladu bezvodej (suchej) zmesi obsahujúcej prekursor cínu a prekursor antimónu a zdroj kyslíka.

16. Viacvrstvomý film z oxidu cínu dopovaný antimónom majúci nízky zákal, zahrňujúci produkt pyrolytického rozkladu bezvodej (suchej) zmesi obsahujúcej prekursor cínu a prekursor antimónu a zdroj kyslíka, a druhá vrstva je produkt pyrolytického rozkladu zmesi obsahujúci prekursor cínu, prekursor antimónu, vodu a zdroj kyslíka.

17. Film z oxidu cínu dopovaného antimónom majúci nízky zákal, vyrobený pyrolytickým rozkladom zmesi obsahujúci prekursor cínu, prekursor antimónu, zdroj kyslíka a zákal znižujúce množstvo prísady znižujúcej zákal zvolenej zo skupiny pozostávajúcej z prekursoru fluóru, prekursoru fosforu, tetrametylcyklotetrasiloxánu, HF, kyseliny difluóroctovej, kyseliny monofluóroctovej, fluoridu antimonitého, fluoridu antimoničného, etyltrifluoroacetoacetátu, kyseliny octovej, kyseliny mravčej, kyseliny propiónovej, kyseliny metánsulfónovej, kyseliny maslovej a jej izomérov, kyseliny dusičnej alebo dusitej.

18. Film z oxidu cínu dopovaný antimónom podľa nároku 17, **vyznačujúci sa tým**, že prekursor antimónu je zvolený zo skupiny pozostávajúcej z chloridu antimonitého, chloridu antimoničného, octanu antimonitého, etylátu antimonitého, fluoridu antimonitého, fluoridu antimoničného a antimónacetylacetonátu.

19. Potiahnuté sklo podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že všetky vrstvy z SnO_2 sú vytvorené pyrolytickým rozkladom prekursoru cínu.

20. Potiahnuté sklo podľa nároku 19, **vyznačujúce sa tým**, že prekursor cínu je zvolený zo skupiny pozostávajúcej z monobutylcíntrichloridu, metylcíntrichloridu, dimetylcíndichloridu, dibutylcíndiacetátu a chloridu ciničitého.

21. Potiahnuté sklo podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že vrstva absorbujúca slnečné žiarenie pozostáva z aspoň dvoch filmov absorbujúcich slnečné žiarenie, a celková hrúbka filmov absorbujúcich slnečné žiarenie je 80 až 320 nm.

22. Potiahnuté sklo podľa nároku 21, **vyznačujúce sa tým**, že koncentrácia dopantu v jednom z uvedených filmov absorbujúcich slnečné žiarenie je iná ako koncentrácia dopantu v druhom z filmov absorbujúcich slnečné žiarenie.

23. Potiahnuté sklo podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že vrstva s nízkou emisivitou pozostáva z aspoň dvoch filmov s nízkou emisivitou a celková hrúbka filmov s nízkou emisivitou je 200 až 450 nm.

24. Potiahnuté sklo podľa nároku 23, **vyznačujúce sa tým**, že koncentrácia dopantu v jednom z uvedených filmov s nízkou emisivitou je iná ako koncentrácia dopantu v druhom z filmov s nízkou emisivitou.

25. Potiahnuté sklo podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že v uvedenej vrstve absorbujúcej slnečné žiarenie ďalej obsahuje množstvo dopantu modifikujúce sfarbenie v prestupe.

26. Potiahnuté sklo podľa nároku 25, **vyznačujúce sa tým**, že uvedeným dopantom modifikujúcim sfarbenie je fluór.

27. Potiahnuté sklo podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že ďalej obsahuje fluór ako nedopovaciú prísadu ovplyvňujúcu drsnosť v uvedenej vrstve absorbujúcej slnečné žiarenie.

28. Spôsob výroby potiahnutého skla podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že zahŕňa postupné spracovanie skla pri teplote skla vyššej ako 400 °C:

prvým nosným plynom obsahujúcim zdroj kyslíka, H_2O , prekursor cínu a prekursor dopantu zvolený zo skupiny pozostávajúcej z chloridu antimonitého, chloridu antimoničného, octanu antimonitého, etylátu antimonitého, fluoridu antimonitého, fluoridu antimoničného a antimónacetylacetonátu, na vytvorenie NIR vrstvy pyrolýzou z SnO_2 obsahujúcej antimónový dopant;

bezvodým druhým nosičom obsahujúcim kyslík, prekursor cínu a prekursor dopantu zvolený zo skupiny pozostávajúcej z chloridu antimonitého, chloridu antimoničného, octanu antimonitého, etylátu antimonitého, fluoridu antimonitého, fluoridu antimoničného a antimónacetylacetonátu, na vytvorenie NIR vrstvy pyrolýzou z SnO_2 obsahujúcej antimónový dopant a majúci zníženú drsnosť prispievajúcu k zníženiu zákalu;

tretím nosným plynom obsahujúcim zdroj kyslíka, H_2O , prekursor cínu a

prekurzor dopantu zvolený zo skupiny pozostávajúcej z kyseliny trifluóroctovej, etyltrifluóracetátu, kyseliny difluóroctovej, kyseliny monofluóroctovej, fluoridu amónneho, bifluoridu amónneho a kyseliny fluorovodíkovej, na vytvorenie vrstvy s nízkou emisivitou z SnO_2 obsahujúceho fluórový dopant.

29. Spôsob výroby potiahnutého skla podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že zahŕňa postupné spracovanie skla pri teplote skla vyššej ako $400\text{ }^{\circ}\text{C}$:

prvým nosným plynom obsahujúcim zdroj kyslíka, H_2O , prekursor cínu a prekursor dopantu zvolený zo skupiny pozostávajúcej z chloridu antimonitého, chloridu antimoničného, octanu antimonitého, etylátu antimonitého, fluoridu antimonitého, fluoridu antimoničného alebo antimónacetylacetonátu, na vytvorenie NIR vrstvy pyrolýzou z SnO_2 obsahujúceho antimónový dopant;

druhým nosičom obsahujúcim kyslík, prekursor cínu a prekursor dopantu zvolený zo skupiny pozostávajúcej z chloridu antimonitého, chloridu antimoničného, octanu antimonitého, etylátu antimonitého, fluoridu antimonitého, fluoridu antimoničného alebo antimónacetylacetonátu a zákal znižujúce množstvo prísady znižujúcej zákal zvolenej zo skupiny pozostávajúcej z prekursoru fluóru, tetrametylcyklotetrasiloxánu, HF , kyseliny difluóroctovej, kyseliny monofluóroctovej, fluoridu antimonitého, fluoridu antimoničného, etyltrifluóracetoaceátu, kyseliny octovej, kyseliny mravčej, kyseliny propiónovej, kyseliny metánsulfónovej, kyseliny maslovej a jej izomérov, kyseliny dusičnej alebo dusitej, na vytvorenie NIR vrstvy pyrolýzou z SnO_2 obsahujúceho antimónový dopant a majúci zníženú drsnosť prispievajúcu k zníženiu zákalu;

tretím nosným plynom obsahujúcim zdroj kyslíka, H_2O , prekursor cínu a prekursor dopantu zvolený zo skupiny pozostávajúcej z kyseliny trifluóroctovej, etyltrifluóracetátu, kyseliny difluóroctovej, kyseliny monofluóroctovej, fluoridu amónneho, bifluoridu amónneho a kyseliny fluorovodíkovej, na vytvorenie vrstvy s nízkou emisivitou z SnO_2 obsahujúceho fluórový dopant.

30. Spôsob podľa nároku 28, **vyznačujúci sa tým**, že uvedený sklenený substrát sa uvádza do styku s druhým nosným plynom predtým, ako sa uvedie do styku s prvým nosným plynom.

31. Spôsob podľa nároku 28, **vyznačujúci sa tým**, že uvedený sklenený substrát sa uvádza do styku s druhým nosným plynom predtým, ako sa uvedie do styku s prvým nosným plynom.

32. Spôsob podľa nároku 29, **vyznačujúci sa tým**, že uvedený sklenený substrát sa uvádza do styku s druhým nosným plynom predtým, ako sa uvedie do styku s prvým nosným plynom, a prísada znižujúca zákal je iná ako tetrametylcyklotetrasiloxán.

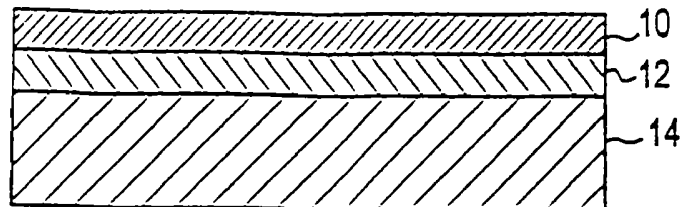
33. Spôsob podľa nároku 29, **vyznačujúci sa tým**, že uvedený sklenený substrát sa uvádza do styku s prvým nosným plynom predtým, ako sa uvedie do styku s druhým nosným plynom, a prísada znižujúca zákal je tetrametylcyklotetrasiloxán.

34. Spôsob podľa nároku 29, **vyznačujúci sa tým**, že uvedený druhý nosný plyn je bezvodý.

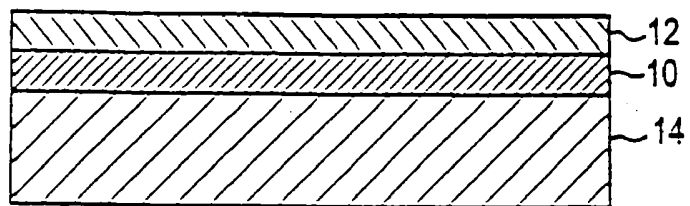
35. Výrobok vyrobený spôsobom podľa nároku 28.

36. Výrobok vyrobený spôsobom podľa nároku 29.

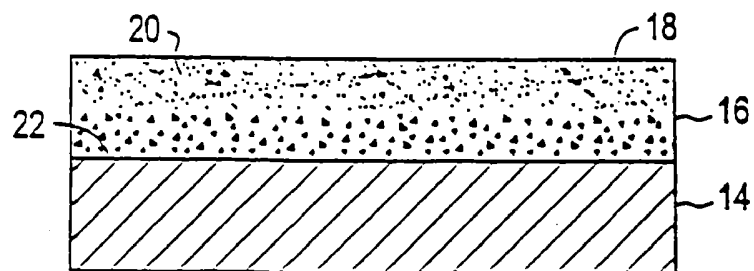
OBR. 1



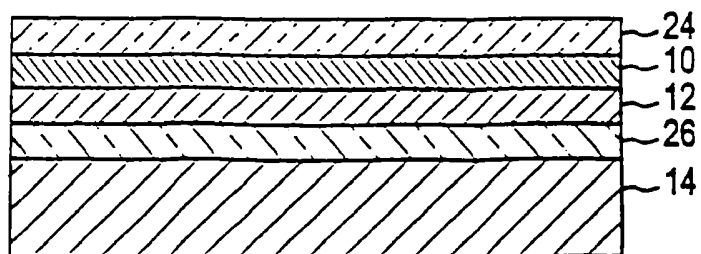
OBR. 2



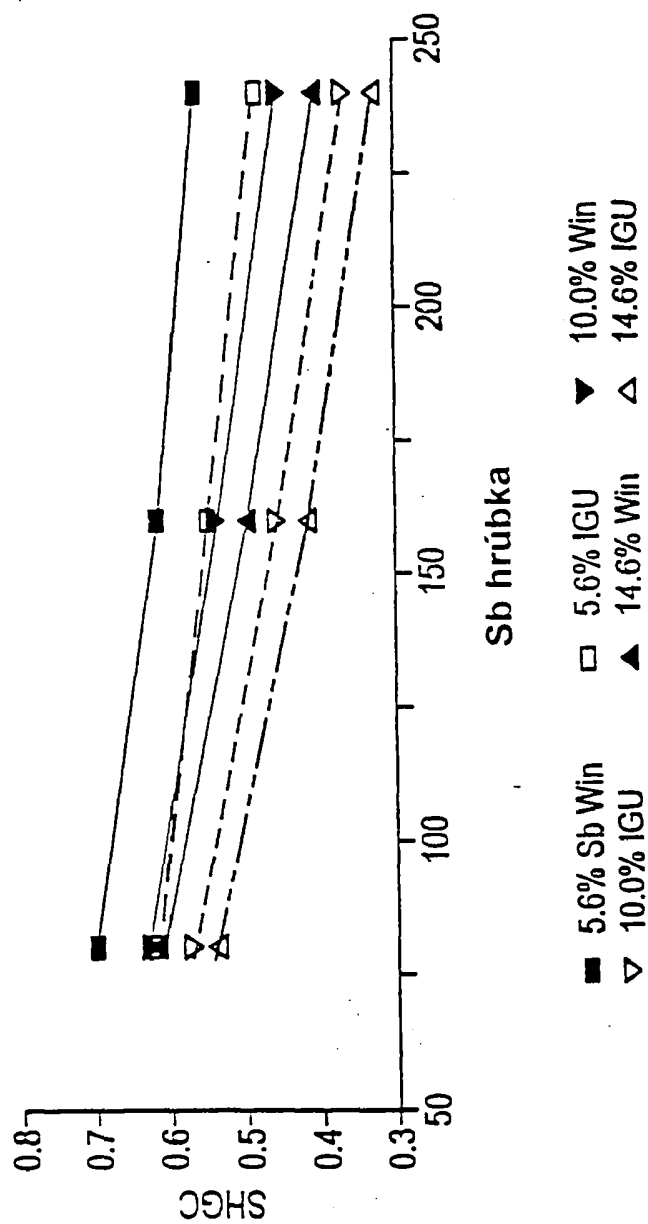
OBR. 3



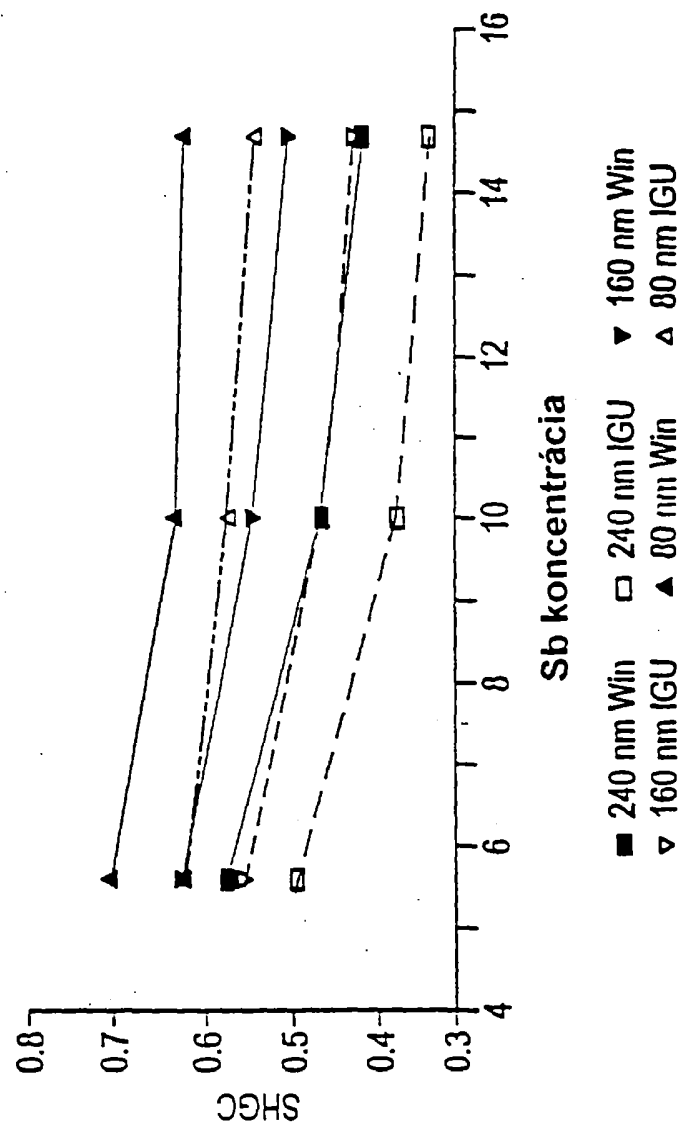
OBR. 4



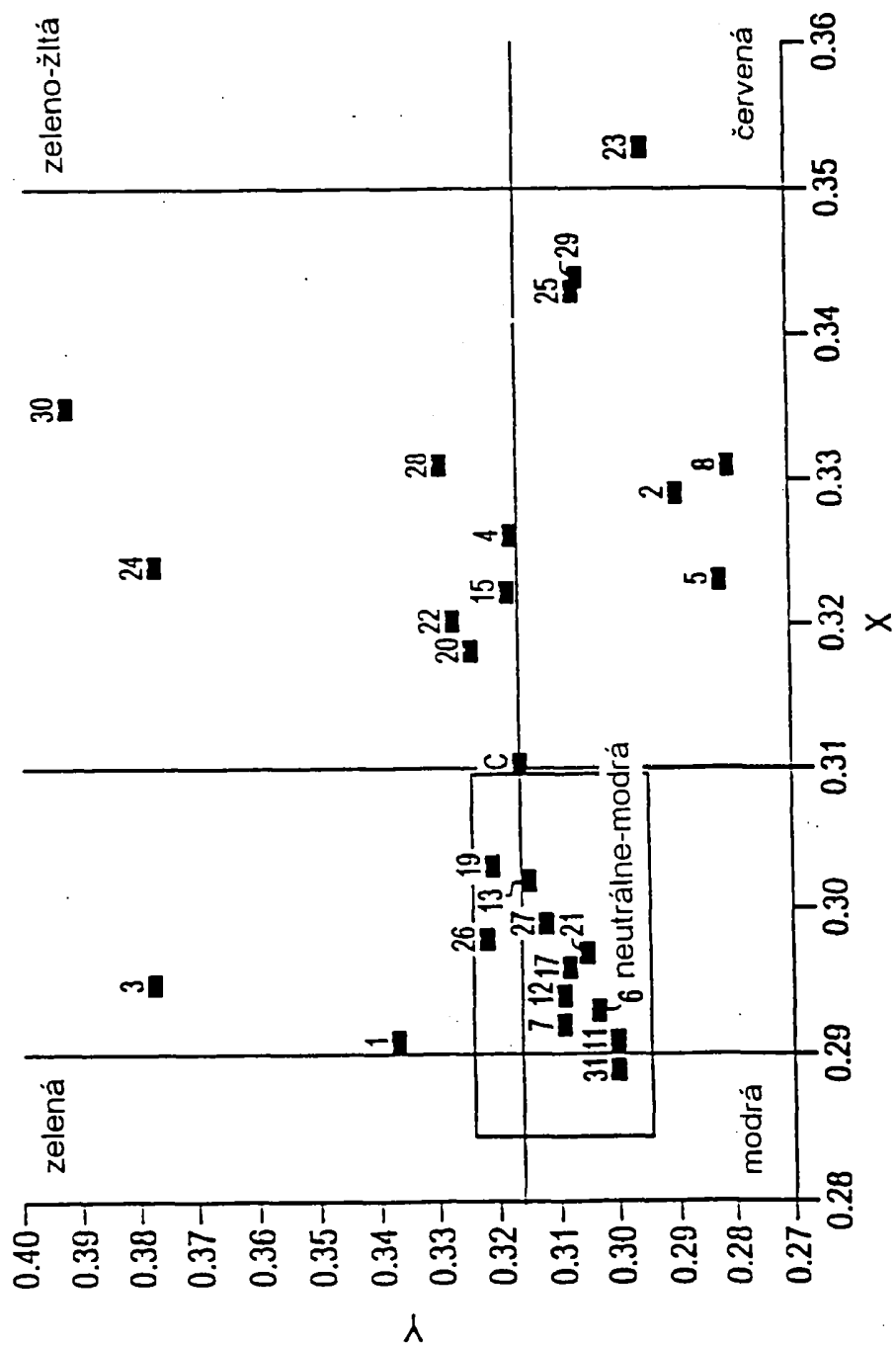
OBR. 5



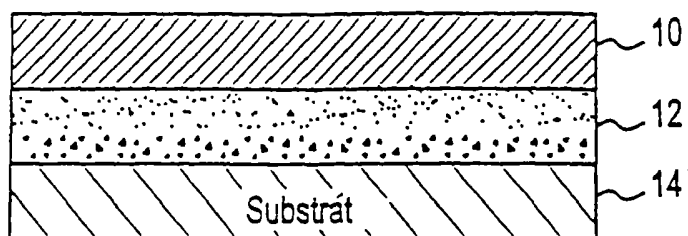
OBR. 6



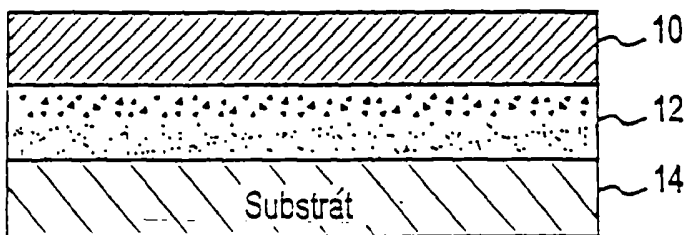
OBR. 7



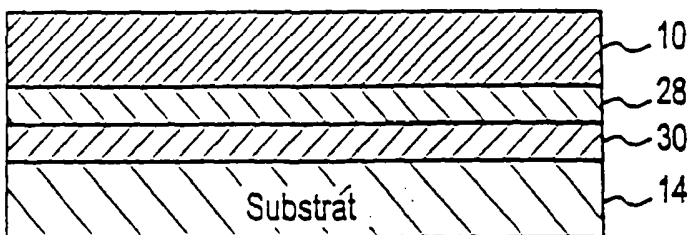
OBR. 8



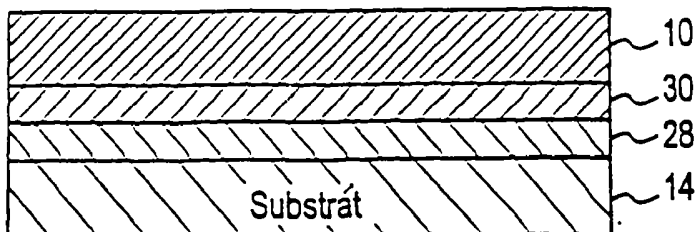
OBR. 9



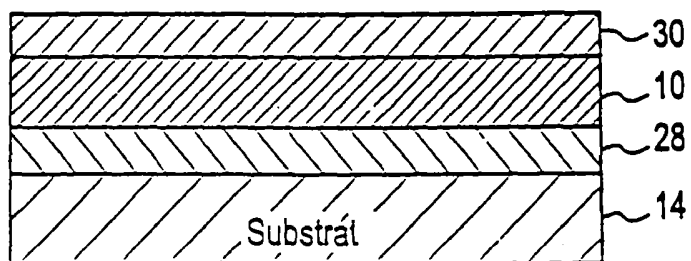
OBR. 10



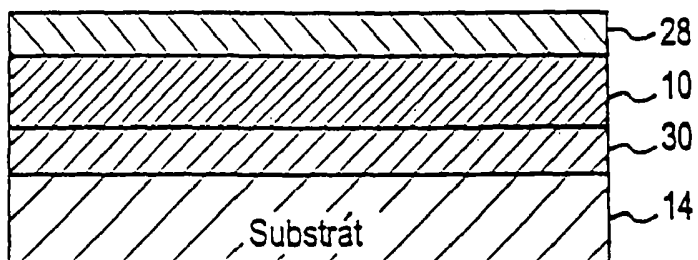
OBR. 11



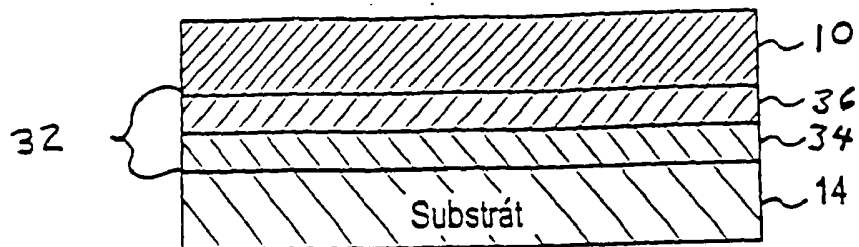
OBR. 12



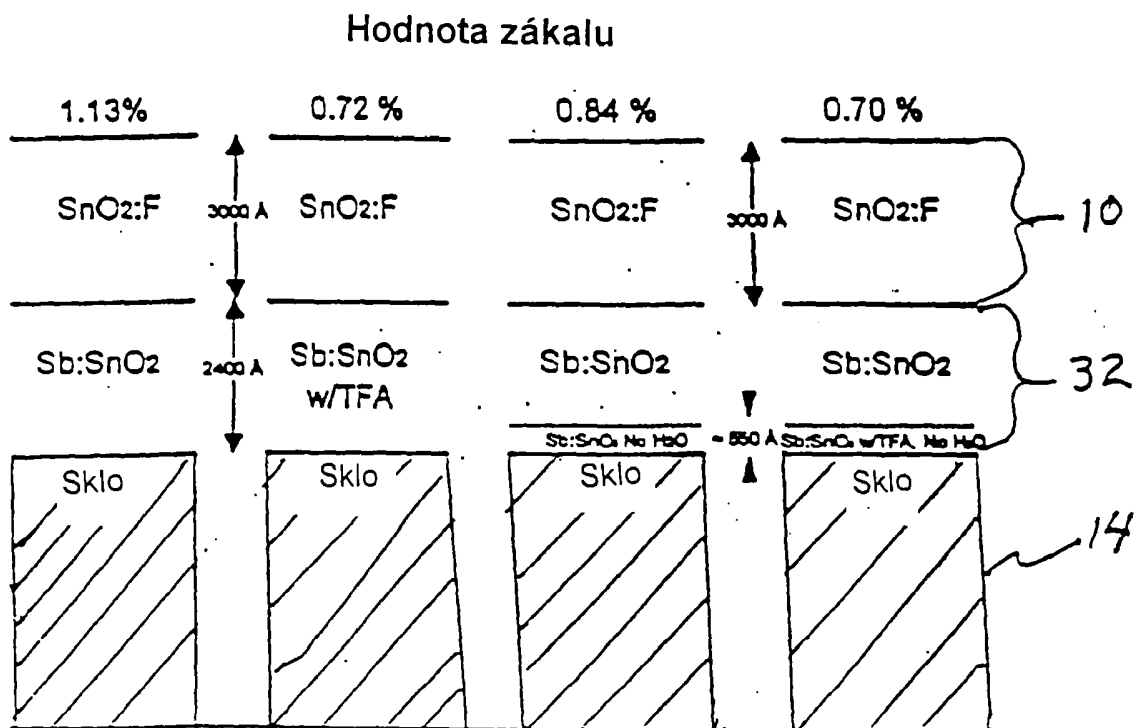
OBR. 13



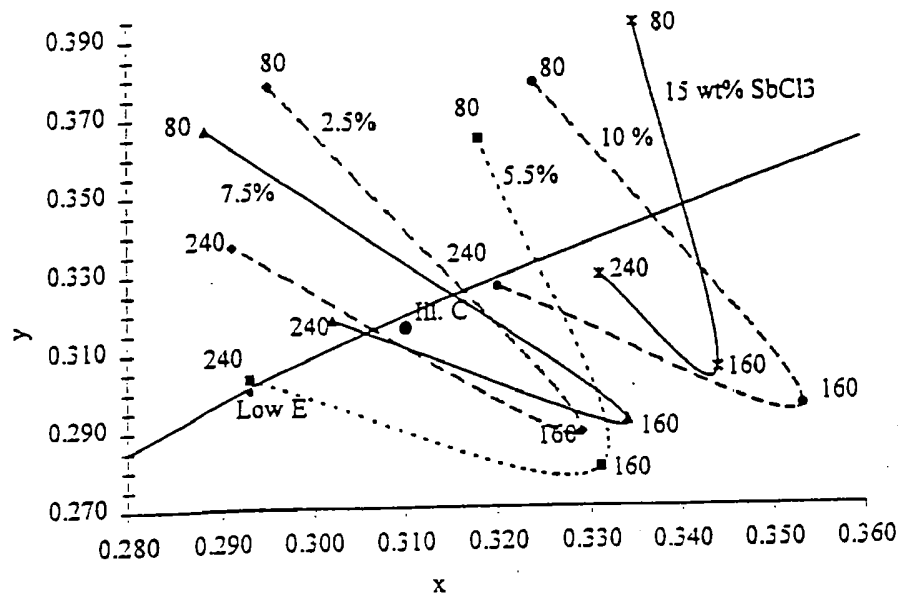
OBR. 14



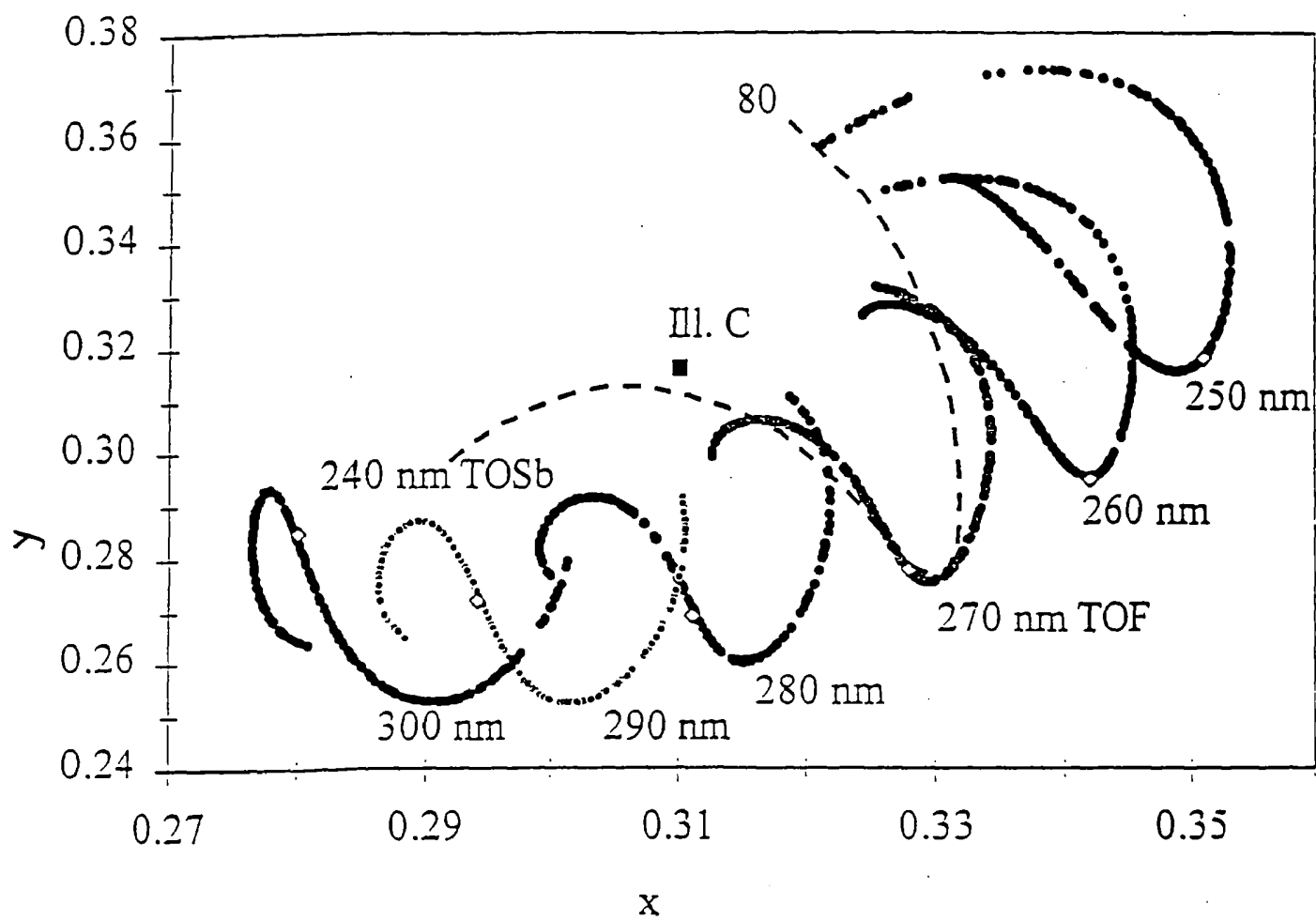
OBR. 15



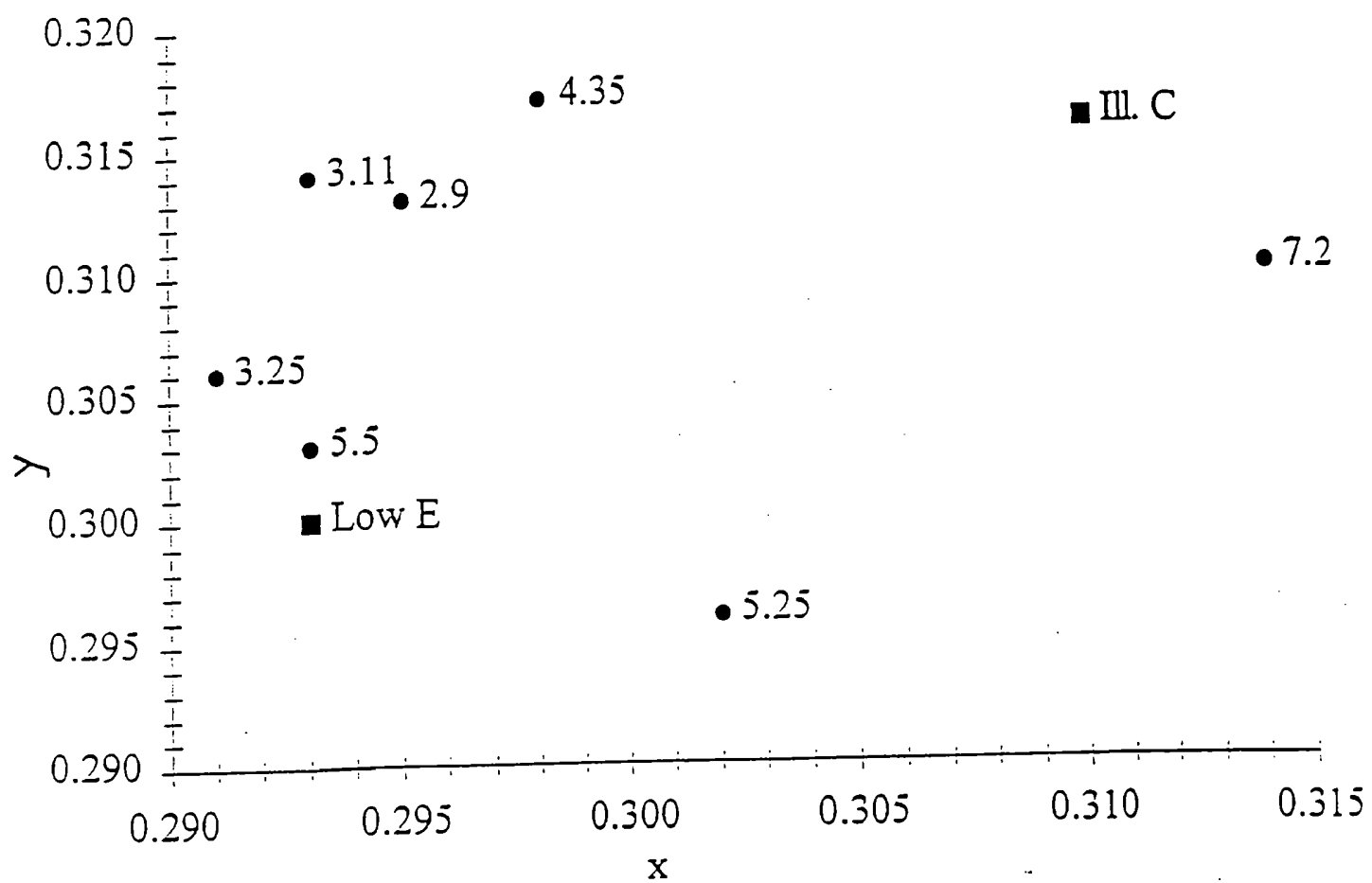
OBR. 16



OBR. 17



OBR. 18



OBR. 19

