



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101304955 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 200680041663. 1

(22) 申请日 2006. 11. 08

(30) 优先权数据

0553385 2005. 11. 08 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 05. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2006/051151 2006. 11. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02007/054655 FR 2007. 05. 18

(73) 专利权人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

(72) 发明人 E·马丁 N·纳多德 S·贝利奥特

E·马特曼 P·鲁特勒

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘维升 段家荣

(51) Int. Cl.

C03C 17/36(2006. 01)

B32B 17/10(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2005/028391 A1, 2005. 03. 31, 说明书全文.

US 6045896 A, 2000. 04. 04, 说明书全文.

US 6042934 A, 2000. 03. 28, 说明书全文.

审查员 张华山

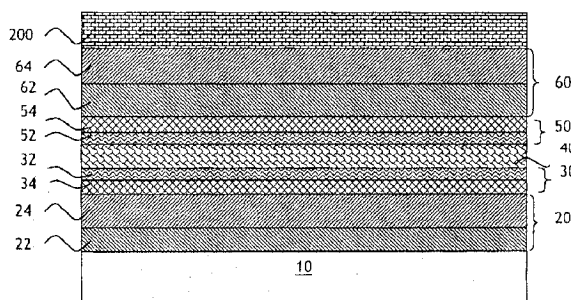
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 7 页

(54) 发明名称

备有具有热性能的多层涂层的基材

(57) 摘要

本发明涉及一种基材(10),例如一种透明玻璃基材,它备有薄层的叠层,后者包含如下交替叠层:具有在红外和/或太阳辐射范围的反射性能的n个功能层(40),尤其是银基金属功能层,以及(n+1)层介电薄膜(20,60),其中n=1,所述介电薄膜由1或多个层(22、24、62、64)组成,其中每个功能层(40)沉积在至少2层介电薄膜(20、60)之间。本发明特征在于,至少一个功能层(40)包括由以下所组成的阻挡薄膜(30、50):(i)直接接触所述功能层的界面层(32、52),该界面层由不是金属的材料构成,以及(ii)由金属材料构成的金属层(34、54),直接接触所述界面层(32、52)。



1. 用于制造热绝缘和 / 或防晒保护玻璃单元的基材 (10), 它备有薄膜多层涂层, 该涂层包含如下交替层: 具有在红外和 / 或太阳辐射范围的反射性能的 n 个功能层 (40), 以及 $(n+1)$ 层介电薄膜 (20、60), 其中 $n \geq 1$, 所述薄膜由 1 或多个层 (22、24、62、64) 组成, 包括至少一个由介电材料组成的层, 使得其中每个功能层 (40) 被置于至少 2 层介电薄膜 (20、60) 之间, 特征在于, 至少一个功能层 (40) 包括由以下所组成的阻挡薄膜 (30、50):

●一方面, 直接接触所述功能层的界面层 (32、52), 该界面层由不是金属的材料构成;

●另一方面, 至少一个由金属材料构成的金属层 (34、54), 直接接触所述界面层 (32、52)。

2. 权利要求 1 的基材 (10), 其特征在于, 多层涂层包含 2 个功能层 (40、80), 它们与 3 层薄膜 (20、60、100) 交替排列。

3. 权利要求 1 或权利要求 2 的基材 (10), 其特征在于, 界面层 (32、52) 基于氧化物和 / 或基于氮化物。

4. 以上权利要求 1 或 2 的基材 (10), 其特征在于, 金属层 (34、54) 由选自下列金属至少之一: Ti, V, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta 的金属, 或基于这些材料至少之一的合金的材料组成。

5. 前述权利要求 4 中的基材 (10), 其特征在于, 金属层 (34、54) 基于钛。

6. 以上权利要求 1 或 2 的基材 (10), 其特征在于, 界面层 (32、52) 是选自下列金属至少之一: Ti, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, W 的金属氧化物、氮化物或氧氮化物, 或基于这些材料至少之一的合金的氧化物。

7. 前述权利要求 6 中的基材 (10), 其特征在于, 界面层 (32、52) 是存在于金属层 (34、54) 中的金属的氧化物、氮化物或氧氮化物。

8. 以上权利要求 1 或 2 的基材 (10), 其特征在于, 界面层 (32、52) 是部分氧化的。

9. 以上权利要求 1 或 2 的基材 (10), 其特征在于, 界面层 (32、52) 由 TiO_x 构成, 其中 $1.5 \leq x \leq 1.99$ 。

10. 以上权利要求 1 或 2 的基材 (10), 其特征在于, 界面层 (32、52) 的几何厚度小于 5nm。

11. 以上权利要求 10 的基材 (10), 其特征在于, 界面层 (32、52) 的几何厚度介于 0.5 ~ 2nm。

12. 以上权利要求 1 或 2 的基材 (10), 其特征在于, 金属层 (34、54) 的几何厚度小于 5nm。

13. 以上权利要求 12 的基材 (10), 其特征在于, 金属层 (34、54) 的几何厚度介于 0.5 ~ 2nm。

14. 以上权利要求 1 或 2 的基材 (10), 其特征在于, 阻挡薄膜 (30、50) 的几何厚度小于 10nm。

15. 以上权利要求 14 的基材 (10), 其特征在于, 阻挡薄膜 (30、50) 的几何厚度介于 1 ~ 4nm。

16. 以上权利要求 1 或 2 的基材 (10), 其中所述基材是透明玻璃基材。

17. 以上权利要求 1 或 2 的基材 (10), 其中功能层是基于银或基于含银金属合金的金属功能层。

18. 玻璃,包含权利要求 16 的基材 (10),结合了至少一种其他基材。

19. 前述权利要求 18 的玻璃,以整块玻璃或双玻璃型的多玻璃或层压玻璃的形式安装,特征在于,至少载有多层涂层的基材由弯曲的或钢化的玻璃构成。

20. 制造权利要求 1 或 2 的基材 (10) 的方法,其特征在于,薄膜多层涂层借助磁子溅射的真空技术,沉积到基材 (10) 上,并且特征在于每一层阻挡薄膜 (30、50) 都是由组成不同于与至少该阻挡薄膜相邻层沉积所用靶的靶,通过阴极溅射沉积上去的。

21. 前述权利要求 20 的方法,其特征在于,界面层 (32、52) 采用陶瓷靶在非氧化性气氛中进行沉积。

22. 权利要求 20 或 21 的方法,其特征在于,沉积阻挡薄膜 (30、50) 的层所使用的靶基于同一化学元素。

23. 权利要求 22 的方法,其特征在于,沉积阻挡薄膜 (30、50) 的层所使用的靶基于 Ti。

备有具有热性能的多层涂层的基材

[0001] 本发明涉及透明基材,特别是由刚性无机材料如玻璃制成的那些,所述基材上涂有薄膜多层涂层,该涂层包含至少一个能作用于太阳辐射和 / 或长波红外射线的金属型功能层。

[0002] 更具体地说,本发明涉及此种基材用于制造热绝缘和 / 或防晒保护玻璃单元的应用。此种玻璃单元旨在装备建筑物和机动车,其目的尤其在于减少玻璃配装表面在建筑物和机动车的乘客车厢中日益广泛的应用所带来的空调负担和 / 或缓解温度的过度升高(一种被称作“防晒”玻璃的玻璃)和 / 或减少散失到外部的能量(被称作“低 -E”或“低发射率”玻璃)。

[0003] 一种类型已知能赋予基材此种性能的多层涂层由至少一个金属功能层组成,例如,银层,它被置于由金属氧化物或氮化物类型介电材料构成的 2 层薄膜之间。该多层涂层通常由以下顺序制取:采用真空技术实施的沉积操作,例如,通过溅射,可能地借助磁场强化的,或磁子溅射。还可设置 2 个非常薄的薄膜,它们分别被置于银层的两侧——贴底表面的薄膜,起连接、成核和 / 或保护层的作用以便在沉积后可能的热处理期间起保护作用,以及靠上表面的薄膜作为“牺牲层”或保护层以防止银受到损伤,如果由于在氧气存在下的溅射而在其上表面沉积氧化物层,和 / 或如果多层涂层在沉积后接受热处理的话。

[0004] 譬如,此类型多层涂层,连同 1 或 2 个银基金属功能层,见诸于欧洲专利 EP-0 611 213, EP-0 678 484 和 EP-0 638 528。

[0005] 目前,对此种低发射率或防晒玻璃提出日益提高的要求,希望基材本身也具有各种固有特性,尤其是美学特性(以便使玻璃能够弯曲)、力学性能(更结实)或安全性能(破裂碎片不伤人)。这要求玻璃基材接受本身公知的热处理,包括弯曲、退火或钢化型的,和 / 或与层压玻璃生产相联系的各种处理。

[0006] 因此,多层涂层必须符合能保持银层型功能层完整性的要求,尤其是防止其损伤。第一解决方案包括大幅度增加包围功能层的上述薄金属层的厚度:于是,采取措施,以便使易于在高温下从周围大气扩散进来和 / 或从玻璃基材迁移出来的氧气被这些金属层“俘获”,即,任氧气氧化它们而令其达不到功能层。

[0007] 这些层有时被称作“阻挡层”或“阻断物层”。

[0008] 有关具有介于锡层与镍铬层之间的银层的“可钢化”多层涂层的内容,尤其可参见专利申请 EP-A-0 506 507。可是很清楚,热处理前涂布的基材一向被视为“半成品”而已——其光学特性常常使它无法直接使用。因此,必须平行地研发和制造 2 种类型多层涂层,一种供非弯曲 / 非钢化的玻璃,而另一种供打算接受钢化或弯曲处理的玻璃使用,这可能太复杂了,尤其从库存管理和生产的角度。

[0009] 专利 EP-0 718 250 建议的改进已克服了这一约束,该文献的公开内容在于设计了一种薄膜多层涂层,一旦基材上涂布多层涂层之后其光学和热性能实际上保持不变,不论是否要经受热处理。这样的结果是通过以下 2 个特征的组合达到的:

[0010] ●一方面,在功能层顶面提供一种层,由能起阻止高温氧扩散的阻挡层作用的材料构成,该材料在高温下不发生将改变其光学性能的化学或结构改变。于是,该材料可以是

氮化硅 Si_3N_4 或氮化铝 AlN ;以及

[0011] ●另一方面,功能层可直接接触贴底表面的介电,尤其是氧化锌 ZnO ,涂层。

[0012] 在 1 或多个功能层上也优选提供单一阻挡层(或单层阻挡涂层)。该阻挡层主要成分是选自铌 Nb 、钽 Ta 、钛 Ti 、铬 Cr 或镍 Ni 的金属,或选自基于这些金属中至少两种的合金,尤其是铌 / 钽 (Nb/Ta) 合金、铌 / 铬 (Nb/Cr) 合金或钽 / 铬 (Ta/Cr) 合金或者镍 / 铬 (Ni/Cr) 合金。

[0013] 尽管该解决方案实际的确在热处理后能保持基材外反射光中的 T_L 水平和外观保持相当恒定,但它仍有待改进。

[0014] 另外,对于更好的多层涂层电阻率,就是说更低电阻率,的追求乃是永恒的目标。

[0015] 功能层的状态一向是许多研究的课题,因为它,显然,是功能层电阻率的主要因素。

[0016] 本发明人已选择开发另一种改进电阻率,即功能层与其紧邻阻挡层之间界面的固有性能的途径。

[0017] 从国际专利申请 $\text{WO } 2004/058660$ 得知,现有技术公开过一种解决方案,按此方案,该罩面阻挡膜是一种 NiCrO_x 单层,且可具有氧化梯度。按照该文献,阻挡层与功能层接触的那部分的氧化程度低于采用特定沉积气氛时该层与功能层最远部分的氧化程度。

[0018] 因此,本发明的目的是克服现有技术的缺陷,从而研发出一种新型多层涂层,它包含 1 或多个上面描述的那种类型功能层,该多层涂层在保留其光学品质及其机械完整性和具有改进电阻率的同时能经受弯曲、钢化或退火类型的高温热处理。

[0019] 本发明特别涉及针对所在领域的该普遍问题的适宜解决方案,并在于在薄膜多层涂层热性能与光学品质之间研发出一种折中方案。

[0020] 事实上,改进多层涂层的电阻率、红外反射性能和发射率,通常将导致该多层涂层在透光率和反射颜色方面的恶化。

[0021] 因此,本发明的目的,就其最广泛的意义而言,是一种基材,尤其是一种透明玻璃基材,它备有薄膜多层涂层,该涂层包含如下交替层:具有在红外和 / 或太阳辐射范围的反射性能的 n 个功能层,尤其是基于银或基于含银金属合金的金属功能层,以及 $(n+1)$ 层介电薄膜,其中 $n \geq 1$, (显然, n 是整数),所述介电薄膜由 1 或多个层组成,包括至少一个由介电材料组成的层,使得其中每个功能层被置于至少 2 层介电薄膜之间,特征在于,至少一个功能层包括由以下所组成的阻挡薄膜:

[0022] ●一方面,直接接触所述功能层的界面层,该界面层由不是金属的材料构成;以及

[0023] ●另一方面,至少一个由金属材料构成的金属层,直接接触所述界面层。

[0024] 因此,本发明在于提供一种用于功能层的至少双层的阻挡薄膜,该阻挡薄膜位于功能层底下(“下阻挡”膜)和 / 或功能层上面(“上阻挡”膜)。

[0025] 因此,本发明人考虑到以下事实,即,直接接触功能层的层的氧化态,甚至氧化度,可对该层的电阻率产生重大影响。

[0026] 本发明不仅适用于包含被放置在 2 层膜之间的单一功能层的多层涂层,它也适用于具有多个功能层的多层涂层,尤其是具有 2 个功能层与 3 层膜交替排列,或 3 个功能层与 4 层膜交替排列,或甚至 4 个功能层与 5 层膜交替排列的那些。

[0027] 在具有多个功能层的多层涂层的情况下,至少一个功能层,优选每个功能层备有

本发明的下阻挡膜和 / 或备有上阻挡膜,就是说,一种包含至少 2 个单独层的阻挡薄膜,这些单独阻挡膜是利用不同的单独靶沉积上去的。

[0028] 接触功能层的界面层优选地基于氧化物和 / 或氮化物,更优选是选自以下金属至少之一的金属的氧化物、氮化物或氧氮化物:Ti, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, W, 或基于这些材料至少之一的合金的氧化物。该界面层是以非金属的形式被沉积上去的。

[0029] 接触界面层的该阻挡薄膜的金属层优选地由选自以下金属或基于这些材料至少之一的合金当中至少之一的材料构成:Ti, V, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta。

[0030] 在一种特定的实施方案中,该金属层基于钛。

[0031] 当然,以金属形式沉积的阻挡薄膜的金属层并非在红外和 / 或太阳辐射中具有反射性能的金属功能层。

[0032] 在另一种特定实施方案中,界面层是存在于相邻金属层中的金属的氧化物、氮化物或氧氮化物。

[0033] 在另一种特定实施方案中,界面层被部分地氧化。因此,它不是按照 MO_x 型的化学计量形式而是以亚化学计量形式沉积的,其中 M 代表该材料, x 是小于该材料氧化物的化学计量的数值。优选的是, x 介于 0.75 倍到 0.99 倍该氧化物的正常化学计量。

[0034] 在一种特定实施方案中,界面层基于 TiO_x , 并且 x 具体地说可以是这样的: $1.5 \leq x \leq 1.98$ 或 $1.5 < x < 1.7$, 甚至 $1.7 \leq x \leq 1.95$ 。

[0035] 在一种特定的实施方案中,界面层被部分地氮化。因此,它不是按照 MN_y 型的化学计量形式而是按照亚化学计量形式沉积的,其中 M 代表该材料, y 是小于该材料氮化物的化学计量的数值。优选的是, y 介于 0.75 倍到 0.99 倍该氮化物的正常化学计量。

[0036] 同样地,该界面也可以被部分地氧氮化。

[0037] 界面层优选地具有小于 5nm, 优选介于 0.5 ~ 2nm 的几何厚度,并且金属层优选地具有小于 5nm, 优选介于 0.5 ~ 2nm 的几何厚度。

[0038] 阻挡薄膜优选地具有小于 10nm, 优选介于 1 ~ 4nm 的几何厚度。

[0039] 金属上阻挡层,例如由 Ti 构成的,其功能是在下一层,就是说刚好在上阻挡膜之后将要沉积的层沉积期间,特别是当该层是氧化物,例如,基于 ZnO 的层时,保护其下面相邻的金属功能层。

[0040] 现已发现,某种金属保护层,有时被称作牺牲层,作为单层阻挡薄膜,特别是上阻挡膜,例如由 Ti 构成,大大改善功能层的电子导电性能。因此,曾观察到,在热处理之前和之后,当功能层与该氧化物层之间的金属钛层的厚度增加时电阻率总体略微下降,直至某一最佳厚度。

[0041] 然而,超过最佳厚度将导致电阻率的增加,不论热处理前还是热处理后。

[0042] 就热处理前的样品来说,这样的表现是出乎意料的,因为在简单模型中,沉积金属层的厚度增加有利于电子的传输。因此,必须考虑一种实际上那时尚属未知的更为复杂的机理。

[0043] 可以证明,功能层与阻挡薄膜之间界面处电子的反射率在大厚度阻挡薄膜情况下影响电阻率的出乎意料的增加。

[0044] 本发明背后的此种效应可通过采用透射电子显微镜 (TEM) 结合电子能量损失光

谱法 (EELS) 对与功能层和阻挡薄膜接触所进行的局域化学分析来证实。该分析已通过实验证明, 沿着阻挡薄膜的厚度形成某种氧梯度。

[0045] 本发明玻璃至少包括该载有本发明多层涂层的基材, 任选地结合至少一种其他基材。每种基材可以是透明或着色的。基材中至少之一尤其可由本体-染色的玻璃构成。着色类型的选择将取决于玻璃一旦完全制成后所要求的透光率和 / 或色度学外观。

[0046] 因此, 就准备装备机动车的玻璃来说, 挡风玻璃应遵循的标准规定透光率 T_L 为约 75%, 按照某些标准; 或 70%, 按照其他标准, 而这样的透光程度, 对于例如侧窗或天窗来说, 则并不要求。可使用的着色玻璃为, 例如, 这样的: 在 4mm 厚度的情况下, T_L 介于 65% ~ 95%, 能量透过率 T_E 介于 40% ~ 80%, 主透射波长介于 470nm ~ 525nm, 与发光体 D_{65} 之下 0.4% ~ 6% 的透射纯度相联系, 这将, 在 (L, a^*, b^*) 色度制中, 分别产生 -9 ~ 0 和 -8 ~ +2 之间的 a^* 和 b^* 值。

[0047] 就用于装备建筑物的玻璃而言, 它优选地具有至少 75% 或更高的透光率 T_L , 这是指在“低-E”应用领域的情况下; 以及至少 40% 或更高的透光率 T_L , 这是指就“防晒”用途而言。

[0048] 本发明的玻璃可具有层压结构, 尤其是结合了至少 2 片玻璃型刚性基材与至少一片热塑性聚合物的那种, 以便具有如下类型的结构: 玻璃 / 薄膜多层涂层 / 片材 / 玻璃。该聚合物尤其可基于聚乙烯醇缩丁醛 (PVB)、乙烯 / 醋酸乙烯酯 (EVA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 或聚氯乙烯 (PVC)。

[0049] 该玻璃还可具有所谓不对称层压玻璃结构, 它结合了玻璃型刚性基材与至少一片具有吸能性能的聚氨酯型聚合物, 任选地再结合另一层具有“自愈”性能的聚合物。有关此类型玻璃的更详细的描述, 尤其可参见专利 EP-0 132 198、EP-0 131 523 和 EP-0 389 354。因此, 该玻璃具有如下类型结构: 玻璃 / 薄膜多层涂层 / 聚合物片材。

[0050] 在层压结构中, 承载多层涂层的基材优选与聚合物片材接触。

[0051] 本发明玻璃能接受热处理而不伤及薄膜多层涂层。因此, 该玻璃可进行弯曲和 / 或钢化加工。

[0052] 当由备有多层涂层的单一基材组成时, 该玻璃可以进行弯曲和 / 或钢化加工。此种玻璃于是被称作“整块”玻璃。当它进行弯曲, 尤其是为了制成机动车窗时, 其薄膜多层涂层优选地位于至少部分地为非平面的那一面上。

[0053] 该玻璃也可以是多玻璃单元, 尤其是一种双玻璃的单元, 至少载有多层涂层的基材被弯曲和 / 或钢化处理。在多玻璃构型中优选的是, 将多层涂层面朝中间充气空间地放置。

[0054] 当玻璃是整块或者是双玻璃或层压玻璃类型的多玻璃形式时, 至少载有多层涂层的基材可由弯曲或钢化的玻璃构成, 基材既可在沉积上多层涂层之前也可在以后进行弯曲或钢化加工。

[0055] 本发明还涉及制造本发明基材的方法, 包括采用真空溅射技术, 任选地磁子溅射型技术, 在其基材, 特别是由玻璃组成的上面沉积薄膜多层涂层。

[0056] 于是, 可以对涂布的基材实施弯曲 / 钢化或退火热处理, 而不会降低其光学和 / 或机械品质。

[0057] 但是, 也不排除这样的可能, 即: 第一层或第一层组可利用另一种技术例如通过热

解型热分解技术,实现沉积。

[0058] 在本发明方法中,每一层阻挡薄膜都是由组成不同于与至少该阻挡薄膜相邻层沉积所用靶的靶,通过阴极溅射沉积上去的。

[0059] 然而,沉积各层阻挡薄膜用的靶也可基于同一化学元素,特别是基于 Ti。

[0060] 界面层优选地利用陶瓷靶在优选地由稀有气体(He、Ne、Xe、Ar、Kr)组成的非氧化性气氛(即,不故意引入氧气)中实施沉积。

[0061] 优选的是,金属层利用金属靶在由稀有气体(He、Ne、Xe、Ar、Kr)组成的惰性气氛(即,不故意引入氧气或氮气)中实施沉积。

[0062] 本发明的细节及优势特征在看过下面由相关附图画出的非限制性实施例之后就明白了。

[0063] 图 1 描述了一种多层涂层,包括单一功能层,其功能层上涂有本发明的阻挡薄膜;

[0064] 图 2 描述了一种多层涂层,包括单一功能层,其功能层被沉积在本发明的阻挡薄膜上;

[0065] 图 3 描述了 3 个实施例,实施例 1,不符合本发明;实施例 2 和 3,按照本发明,各自电阻率随图 1 多层涂层的上阻挡膜中金属层的厚度变化的情况;

[0066] 图 4 描述了 3 个实施例,实施例 1,不符合本发明;实施例 4 和 5,按照本发明,各自电阻率随图 1 多层涂层的上阻挡膜中金属层的厚度变化的情况;

[0067] 图 5 描述了 3 个实施例,实施例 11,不符合本发明;实施例 12 和 13,按照本发明,各自电阻率随图 2 多层涂层下阻挡膜中金属层的厚度变化的情况;

[0068] 图 6 描述了 3 个实施例,实施例 11,不符合本发明;实施例 14 和 15,按照本发明,各自电阻率随图 3 多层涂层下阻挡膜中金属层的厚度变化的情况;

[0069] 图 7 描述了 2 个实施例,不符合本发明的实施例 11 和按照本发明的实施例 13,热处理前的透光率随图 2 多层涂层下阻挡膜中金属层的厚度变化的情况;

[0070] 图 8 描述了 2 个实施例,不符合本发明的实施例 11 和按照本发明的实施例 13,热处理后的透光率随图 2 多层涂层下阻挡膜中金属层的厚度变化的情况;

[0071] 图 9 描述了实施例 11 和 13 在实施热处理之前测得的透光率测定值与热处理后测得的相应测定值之间的改变随下阻挡膜中金属层的厚度变化的情况;

[0072] 图 10 描述了一种包括单一功能层的多层涂层,该功能层被沉积在本发明的上阻挡膜上和本发明下阻挡膜的底下;

[0073] 图 11 描述了一种包括 2 个功能层的多层涂层,每个功能层被沉积在本发明下阻挡膜上;以及

[0074] 图 12 描述了一种包括 4 个功能层的多层涂层,每个功能层被沉积在本发明下阻挡膜上。

[0075] 附图中的多层涂层的各个层的厚度,为方便阅读,未按比例画出。

[0076] 图 1 和 2 描述了包括单一功能层的多层涂层的示意图,其中功能层分别备有上阻挡膜和下阻挡膜。

[0077] 图 3 ~ 6 分别描述了多层涂层的电阻率:

[0078] 在图 3 中,实施例 1 ~ 3 按照图 1 生产;

[0079] 在图 4 中,实施例 1、4 和 5 按照图 1 生产;

[0080] 在图 5 中, 实施例 11 ~ 13 按照图 2 生产;

[0081] 在图 6 中, 实施例 11、14 和 15 按照图 2 生产。

[0082] 在下面的实施例 1 ~ 15 中, 多层涂层被沉积在基材 10 上, 该基材是由透明钠钙玻璃制成的 2.1mm 厚基材。该多层涂层包括单一银基功能层 40。

[0083] 在功能层 40 下面是由多个重叠的电介质基的层 22、24 构成的介电薄膜 20, 同时在功能层 40 上面是由多个重叠的电介质基的层 62、64 构成的介电薄膜 60。

[0084] 在实施例 1 ~ 15 中:

[0085] ●层 22 基于 Si_3N_4 并具有 20nm 的物理厚度;

[0086] ●层 24 基于 ZnO 并具有 8nm 的物理厚度;

[0087] ●层 62 基于 ZnO 并具有 8nm 的物理厚度;

[0088] ●层 64 基于 Si_3N_4 并具有 20nm 的物理厚度;

[0089] ●层 40 基于银并具有 10nm 的物理厚度。

[0090] 在各个实施例 1 ~ 15 中, 只有阻挡薄膜的性质和厚度变化。

[0091] 在实施例 1 和 11 这些对比例的情况下, 相应阻挡薄膜 50、30 分别包含单一金属层 54、34, 由既未氧化也未氮化的钛金属构成, 该层是在纯氩气气氛中沉积的。因此, 不存在相应的界面层 52、53。

[0092] 在实施例 2 和 12 这些本发明实施例的情况下, 相应阻挡薄膜 50、30 包含各自金属层 54、34, 这里, 钛在纯氩气气氛中沉积, 以及相应氧化物界面层 52、32, 这里, 厚 1nm 的氧化钛层是采用陶瓷阴极在纯氩气气氛中沉积的。

[0093] 在实施例 3 和 13 这些本发明实施例的情况下, 相应阻挡薄膜 50、30 包含各自金属层 54、34, 这里, 钛在纯氩气气氛中沉积, 以及相应氧化物界面层 52、32, 这里, 厚 2nm 的氧化钛层是采用陶瓷阴极在纯氩气气氛中沉积的。

[0094] 在作为本发明实施例的实施例 4 和 14 的情况下, 相应阻挡薄膜 50、30 包含相应金属层 54、34, 这里, 钛在纯氩气气氛中沉积, 以及相应氧化物界面层 52、32, 这里, 厚 1nm 的氧化锌采用陶瓷阴极在纯氩气气氛中进行沉积。

[0095] 在作为本发明实施例的实施例 5 和 15 的情况下, 相应阻挡薄膜 50、30 包含各自金属层 54、34, 这里, 钛在纯氩气气氛中沉积, 以及相应氧化物界面层 52、32, 这里, 厚 2nm 的氧化锌在纯氩气气氛中利用陶瓷阴极进行沉积。

[0096] 在所有这些实施例中, 多层涂层的顺序层依次利用磁子溅射进行沉积, 但是其他沉积技术可用, 只要各个层以充分可控的方式沉积到充分控制的厚度即可。

[0097] 沉积设施包括至少一个溅射室, 该溅射室备有阴极, 阴极上备有由适当材料构成的靶, 基材 1 依次从靶下方通过。每一种层的这些沉积条件如下:

[0098] ●银基层 40 采用银靶, 在 0.8Pa 压力的纯氩气气氛中沉积;

[0099] ● ZnO 基的层 24 和 62 通过反应溅射采用锌靶, 在 0.3Pa 压力下和在氩气 / 氧气气氛中沉积; 以及

[0100] ● Si_3N_4 基的层 22 和 64 通过反应溅射采用铝掺杂的硅靶, 在 0.8Pa 压力的氩气 / 氮气气氛中沉积。

[0101] 功率密度和基材 10 的移动速度按照熟知的方式进行调节以便获得要求的层厚。

[0102] 在每一个实施例中, 沉积各种不同厚度的金属层 54、34, 随后测定每一种多层涂层

热处理前的电阻 (BHT), 并在该热处理后测定热处理后的电阻 (AHT)。

[0103] 每一次施加的热处理包括在 620°C 加热 5min, 然后在环境空气 (约 25°C) 中迅速冷却。

[0104] 电阻测定值的结果被换算为以 $\Omega/\square$ (ohms par carré) 为单位的电阻率 R 并表示在图中: 在热处理前的电阻率测定值的情况下, 表示在图 2 和 4 的左边部分, 而在热处理后电阻率测定值的情况下, 表示在图 2 和 4 的右边部分。

[0105] 金属层 54 和 34 的厚度 E54 和 E34 分别以任意确定的单位 (a. u.) 表示, 它们对应于 1000 除以基材穿过沉积室以 cm/min 为单位的速率。未做该沉积厚度的精确标定, 但是就所采用的参数而言, 对应于 25a. u. 的厚度在任何情况下近似等于 2nm。

[0106] 上阻挡膜 50

[0107] 在附加 TiO_x 界面层的情况下, 在图 3 的左边部分, 实施例 1 的热处理前电阻率数值与实施例 2 和 3 的热处理前电阻率数值之间的比较清楚地显示, 实施例 2 和 3 的电阻率有了明显改进, 其数值大大低于实施例 1 的数值。

[0108] 因此, 沉积在银基金属功能层上和钛金属层底下的附加 TiO_x 层的存在改进了热处理之前或未经热处理的电阻率。

[0109] 在 TiO_x 厚度等于 2nm (实施例 3) 的情况下, 获得的电阻率几乎保持恒定并且非常低; 而当厚度为 1nm (实施例 2) 时, 获得的电阻率也很低, 尽管恒定性较差。

[0110] 在图 3 的右边部分, 实施例 1 的热处理后电阻率数值与实施例 2 和 3 的热处理后电阻率数值之间的比较也清楚地显示, 实施例 2 和 3 的情况中电阻率有了改进, 其电阻率数值远低于从实施例 1 获得的那些, 这是就厚度小的 (小于 12.5a. u.) 钛金属而言。

[0111] 在厚度较大的 (大于 12.5a. u.) 钛金属的情况 (相应于在界面层中残存未氧化的钛) 下, 观察到类似于单一钛金属层构型 (实施例 1) 的电阻率增加。

[0112] 在附加 ZnO_x 界面层的情况下, 在图 4 的左边部分, 实施例 1 的热处理前电阻率数值与实施例 4 和 5 的热处理前电阻率数值之间的比较清楚地显示, 实施例 4 和 5 的情况中电阻率有了改进, 其电阻率数值远低于从实施例 1 获得的那些, 这是就厚度小的 (小于 7a. u.) 钛金属而言。

[0113] 因此, 沉积在银基金属功能层上和钛金属层底下的附加 ZnO_x 层的存在对于在这样小的厚度改进了热处理之前或未经热处理的电阻率。

[0114] 在 ZnO_x 厚度等于 2nm (实施例 5) 的情况下, 获得的电阻率几乎保持恒定并且低; 而当 TiO_x 厚度为 1nm (实施例 4) 时, 获得的电阻率恒定性较差。

[0115] 在图 4 的右边部分, 实施例 1 的热处理后电阻率数值与实施例 4 和 5 的热处理后电阻率数值之间的比较也清楚地显示, 实施例 4 和 5 的情况中电阻率有了改进, 其电阻率数值远低于从实施例 1 获得的那些, 这是就厚度小的 (小于 5a. u.) 钛金属而言。

[0116] 在厚度较大的 (大于 5a. u.) 钛金属的情况下, 观察到类似于单一钛金属层构型 (实施例 1) 的电阻率增加。

[0117] 这些结果证明在与银基功能金属层的界面处, 氧化态具有显著影响。

[0118] 譬如, 在上阻挡膜的情况下, 与银基层毗邻的该界面处于氧化态能改善电阻率, 而金属态则不利于电阻率。

[0119] 为确认这一点, 我们随后按照与实施例 3 和 5 相同的方式进行了沉积, 不同的是,

沉积由 TiO_x 和 ZnO_x 构成的界面层 52 用的气氛做了修改：从非氧化性气氛出发，我们一直过渡到轻微氧化性气氛，其中在 150sccm 氩气流率之外加入 1sccm 氩气流率。

[0120] 界面层的钛金属厚度小（小于 12.5a. u.）的多层涂层的电阻率仍然远高于实施例 1 工况中的。

[0121] 令人惊奇的是，通过沉积一种钛金属层到该层上面，如果在与功能层的界面处发生氧化的话，则也可恢复通常电阻率数值。此种氧化银界面处电阻率降低的深层次机理尚未完全搞清。很可能在氧化物与钛金属之间发生某种化学反应和 / 或氧扩散。

[0122] 采用电子能量损失光谱法 (EELS)，获得了一种横贯阻挡薄膜的曲线，以便确定在何种深度可探测到氧信号，就是说，在何种厚度上阻挡层被氧化。该实验表明，在接近功能层时能检测到信号，而一旦从功能层移开超过阻挡薄膜厚度的一半，就不再能探测到氧信号了。

[0123] 下阻挡膜 30

[0124] 下阻挡膜的情况比上阻挡膜复杂，因为该膜影响到下相邻氧化物层，在本工况中为基于氧化锌的层上的银的异质外延。

[0125] 不同于上阻挡膜，下阻挡膜通常不暴露在含氧等离子体气氛之中。这就是说，当下阻挡膜由未氧化和 / 或非氮化的钛金属构成时，它将当然在与银基功能层的界面处既不被氧化也不被氮化。

[0126] 在金属阻挡层与金属功能层之间沉积一种附加氧化物界面，因此是控制下阻挡膜与功能金属层之间界面处氧含量的唯一途径。

[0127] 在附加 TiO_x 界面层的情况下，在图 5 的左边部分，实施例 11 的热处理前电阻率数值与实施例 12 和 13 的热处理前电阻率数值之间的比较清楚地显示，实施例 12 和 13 的电阻率在较大（大于 4a. u.）钛金属厚度的情况下有改进，其电阻率数值远低于实施例 11 的。

[0128] 沉积在钛金属层上面和银基金属功能层底下的附加 TiO_x 层的存在因此将改善热处理前或未处理的电阻率。

[0129] 在 TiO_x 厚度等于 2nm（实施例 13）的情况下，获得的电阻率几乎保持恒定并且非常低；而当 TiO_x 厚度为 1nm（实施例 12）时，获得的电阻率也很低，尽管恒定性较差。

[0130] 在图 5 的右边部分，实施例 11 的热处理后电阻率数值与实施例 12 和 13 的热处理后电阻率数值之间的比较也清楚地显示，实施例 12 和 13 的情况中电阻率有了改进，其电阻率数值远低于从实施例 11 获得的那些，就厚度较大的（大于 6a. u.）钛金属的情况而言。

[0131] 在钛金属厚度小（小于 6a. u.）的情况下，观察到类似于单一钛金属层构型（实施例 11）的电阻率。

[0132] 在附加 ZnO_x 界面层的情况下，在图 6 的左边部分，实施例 11 的热处理前电阻率数值与实施例 14 和 15 的热处理前电阻率数值之间的比较清楚地显示，实施例 14 和 15 的情况中电阻率有了改进，其电阻率数值低于从实施例 11 获得的那些，这是就厚度较大的（大于 5a. u.）钛金属而言。

[0133] 因此，沉积在钛金属层上面和银基金属功能层底下的附加 ZnO_x 层的存在改进了热处理之前或未经热处理的电阻率。

[0134] 在 ZnO_x 厚度等于 2nm（实施例 15）的情况下，获得的电阻率几乎保持恒定并且低；而当 ZnO_x 厚度为 1nm（实施例 14）时，获得的电阻率也低，尽管恒定性较差。

[0135] 在图 6 的右边部分, 实施例 11 的热处理后电阻率数值与实施例 14 和 15 的热处理后电阻率数值之间的比较也清楚地显示, 实施例 14 和 15 的情况中电阻率有了改进, 其电阻率数值低于从实施例 11 获得的那些, 就厚度较大 (大于 8a. u.) 钛金属情况而言。

[0136] 在小钛金属厚度 (小于 8a. u.) 的情况下, 观察到相当接近于单一钛金属层构型 (实施例 11) 的电阻率。

[0137] 这些结果还证明与银基功能金属层相邻的界面处的氧化态具有显著影响。

[0138] 因此, 在下阻挡膜的情况下, 与银基层相邻的该界面处于氧化态也能改善电阻率, 而金属态则不利于电阻率。

[0139] 另外, 正如从图 7 和 8 中看出的, TiO_x 界面层 32 的存在能改善透光率, 不论热处理前 (图 7) 抑或该处理后 (图 8), 也不论下相邻钛金属层 34 的厚度如何, 只是热处理后在一小段钛金属厚度范围上。

[0140] 另外, 在小厚度钛金属层 34 (大于 0 但小于 18a. u.) 的情况下, 热处理前后透光率的差异小, 正如可从图 9 中看到的。这意味着, 在一种由玻璃板组成的装玻璃的表面, 包括具有在该厚度范围内的层 34 的本发明基材上, 其中只有某些基材经受过热处理, 凭观察透过所有玻璃板的透射光来区分哪些经受过热处理, 哪些没有, 将是非常困难的。

[0141] 最后, 针对多层涂层一侧上的反射光测得的色度测定值显示, 在实施例 13 的情况下, LAB 色度制中的 a^* 和 b^* 值依然保持在优选的“调色板”范围内, 就是说, 其 a^* 值介于 0 ~ 5, 同时 b^* 值介于 -3.5 ~ -9 之间, 而在实施例 11 的情况下, a^* 值则介于 0 ~ 9, 同时 b^* 值介于 -2 ~ -7, 这是就同样钛金属层 34 的厚度范围而言。

[0142] 通常对薄膜多层涂层实施的各种测试的机械耐受力结果 (Taber (泰伯尔耐磨) 试验, Erichsen (埃里克森) 刷痕试验等) 不是非常好, 但是这些结果通过设置保护层可得到改善。

[0143] 下阻挡膜 30 和上阻挡膜 50

[0144] 图 10 描述了一种本发明的实施方案, 它对应于一种包括单一功能层 40 的多层涂层, 其功能层 40 备有下阻挡膜 30 和上阻挡膜 50。

[0145] 现已发现, 一方面, 从实施例 2、3 和 12、13 得到的, 另一方面, 从 5、6 和 15、16 得到的多层涂层的效应乃是累加的, 因此多层涂层的电阻率得到进一步改善。

[0146] 为改善力学耐受性, 给多层涂层覆盖以保护层 200, 它基于一种混合氧化物, 例如, 混合锡锌氧化物。

[0147] 还制备了包含几个功能层的实施例。它们给出与上面相同的结论。

[0148] 因此, 图 11 描述了一种实施方案, 它具有 2 个银基功能金属层 40、80 和 3 个介电薄膜 20、60、100, 所述薄膜分别由多层, 22、24 ; 62、64、66 ; 102、104 组成, 使得其中让每一个功能层处于至少两层介电薄膜之间 :

[0149] ●银基层 40、80 采用银靶, 在 0.8Pa 压力下在纯氩气氛中进行沉积 ;

[0150] ●层 24 ; 62、66 ; 102 基于 ZnO 并采用锌靶, 在 0.3Pa 压力下在氩气 / 氧气气氛中通过反应溅射达到沉积 ; 以及

[0151] ●层 22、64 和 104 基于 Si_3N_4 , 并采用铝掺杂的硅靶, 在 0.8Pa 压力下在氩气 / 氮气气氛中通过反应溅射完成沉积。

[0152] 该多层涂层被覆盖以保护层 200, 它基于混合氧化物, 例如, 混合锡锌氧化物。

[0153] 每个功能层 40、80 沉积在下阻挡膜 30、70 上,后二者分别由,一方面,界面层 32、72,例如由直接接触功能层的氧化钛 TiO_x ,另一方面,由直接接触所述界面层 32、72 的金属材料,例如钛金属构成。

[0154] 图 12 又展示一种实施方案,这次具有 4 个银基金属功能层 40、80、120、160,以及 5 层介电薄膜 20、60、100、140、180,所述薄膜分别由多层,22、24 ;62、64、66 ;102、104、106 ;142、144、146 ;182、184 构成,使得其中让每一个功能层处于至少 2 层介电薄膜之间:

[0155] ●银基层 40、80、120、160 采用银靶,在 0.8Pa 压力下在纯氩气气氛中沉积;

[0156] ●层 24 ;62、66 ;102、106 ;142、146 ;182 基于 ZnO 并采用锌靶,在 0.3Pa 压力下在氩气 / 氧气气氛中通过反应溅射沉积;以及

[0157] ●层 22、64、104、144 和 184 基于 Si_3N_4 并采用硼掺杂的或铝掺杂的硅靶,在 0.8Pa 压力下在氩气 / 氮气气氛中通过反应溅射沉积。

[0158] 该多层涂层还被覆盖以保护层 200,它基于混合氧化物,例如,混合锡锌氧化物。

[0159] 每个功能层 40、80、120、160 沉积在下阻挡膜 30、70、110、150 上,下阻挡膜分别由,一方面,界面层 32、72、112、152,例如由直接接触功能层的氧化钛 TiO_x 构成的界面层 32、72、112、152,另一方面,由直接接触所述界面层 32、72、112、152 的金属材料,例如钛金属的金属层 34、74、114、154 构成。

[0160] 上面,通过实施例描述了本发明。应当理解,本领域技术人员能想出各种不同本发明的替代实施方案,而不致因此偏离如权利要求所定义的本专利范围。

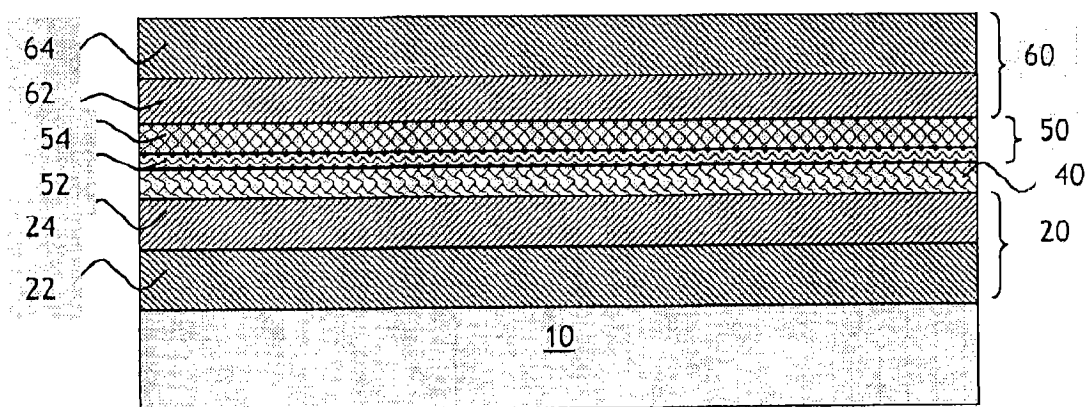


图 1

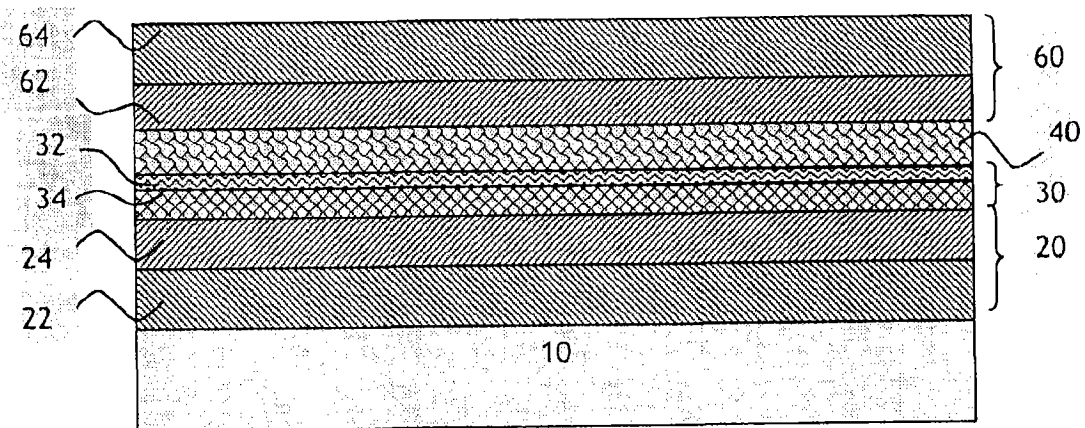


图 2

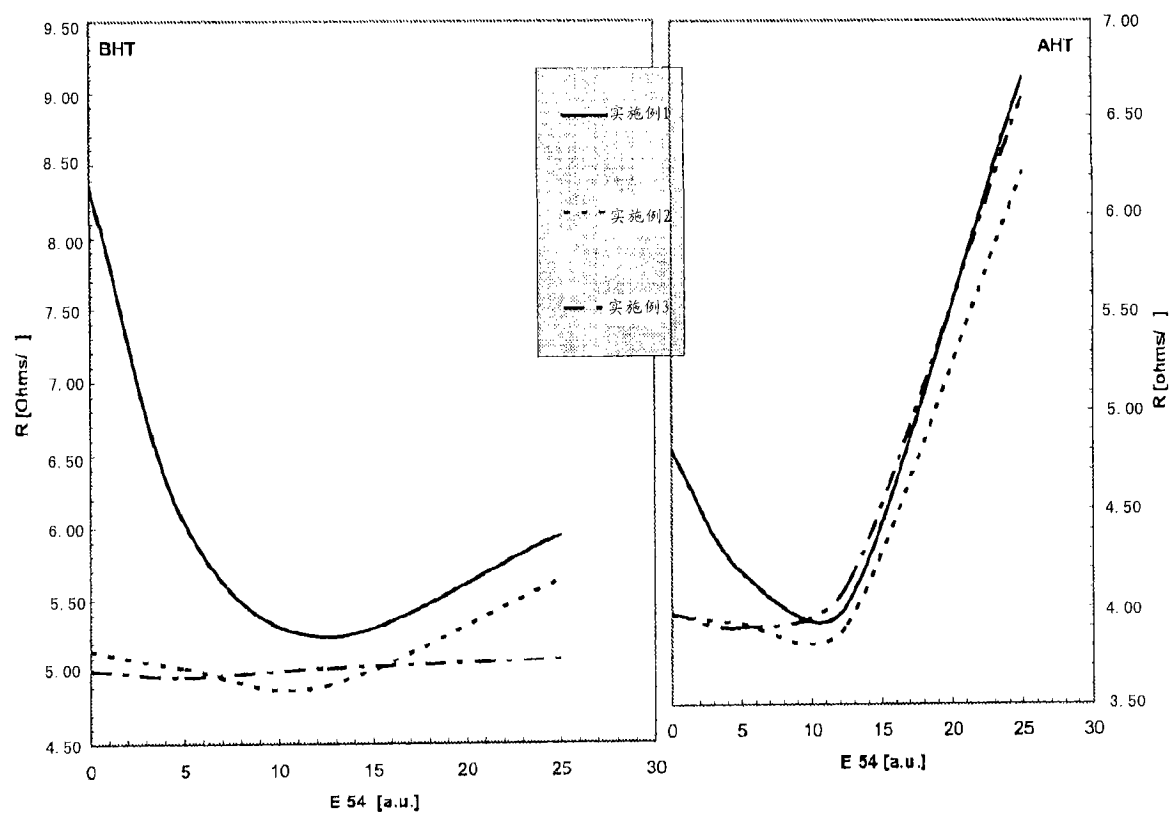


图 3

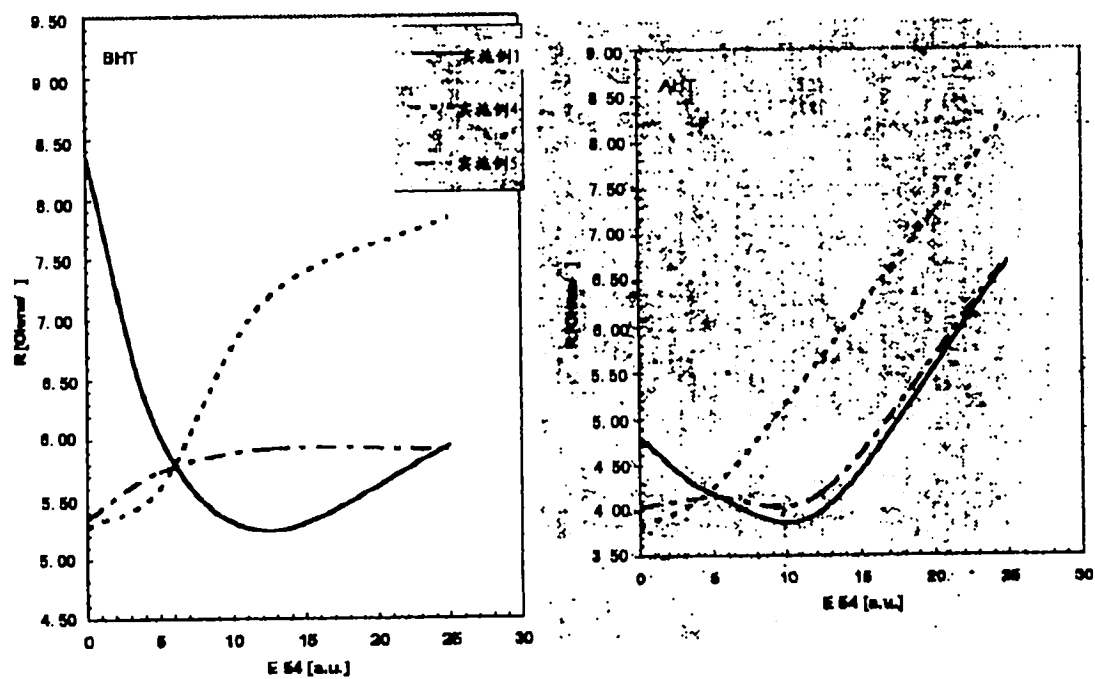


图 4

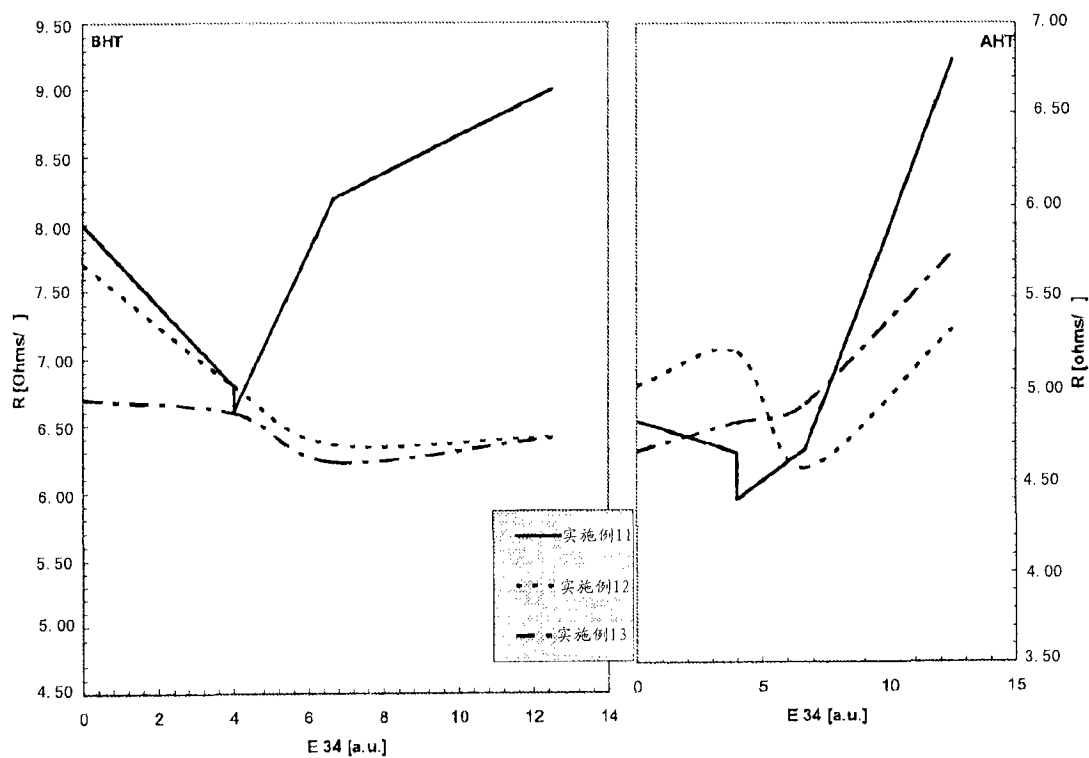


图 5

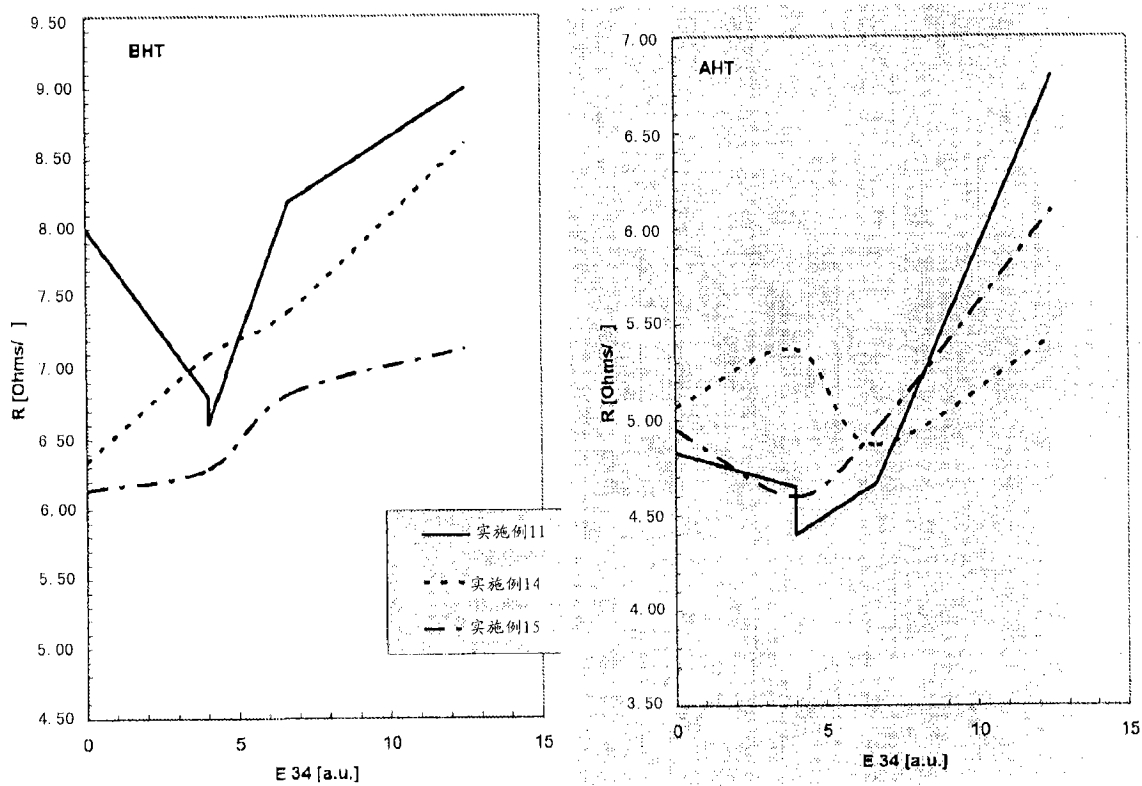


图 6

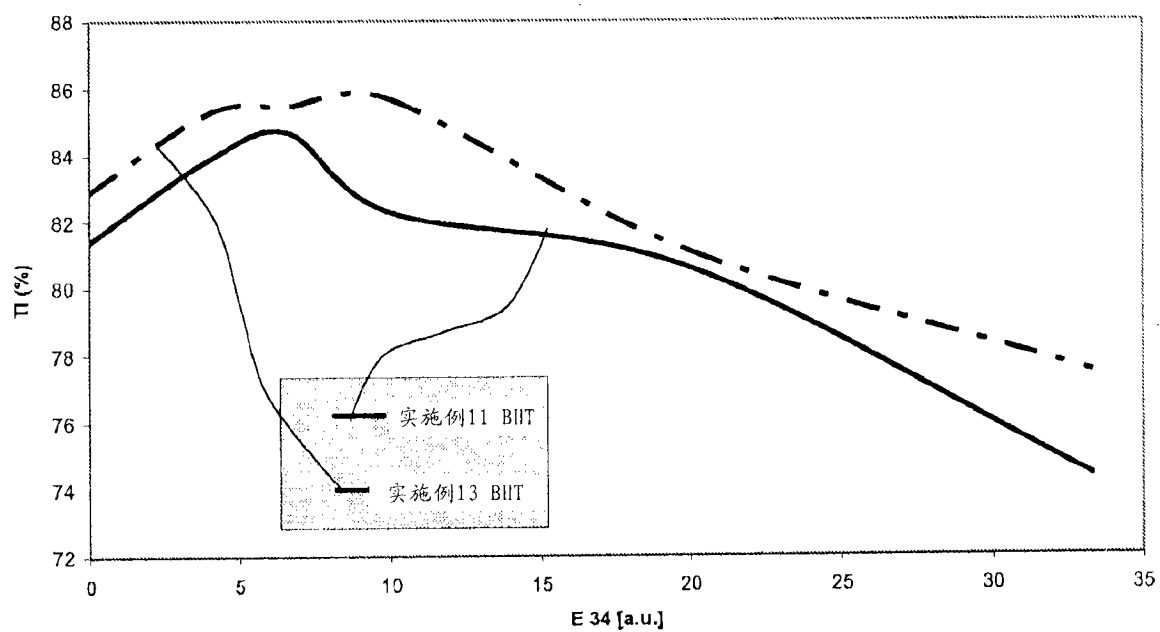


图 7

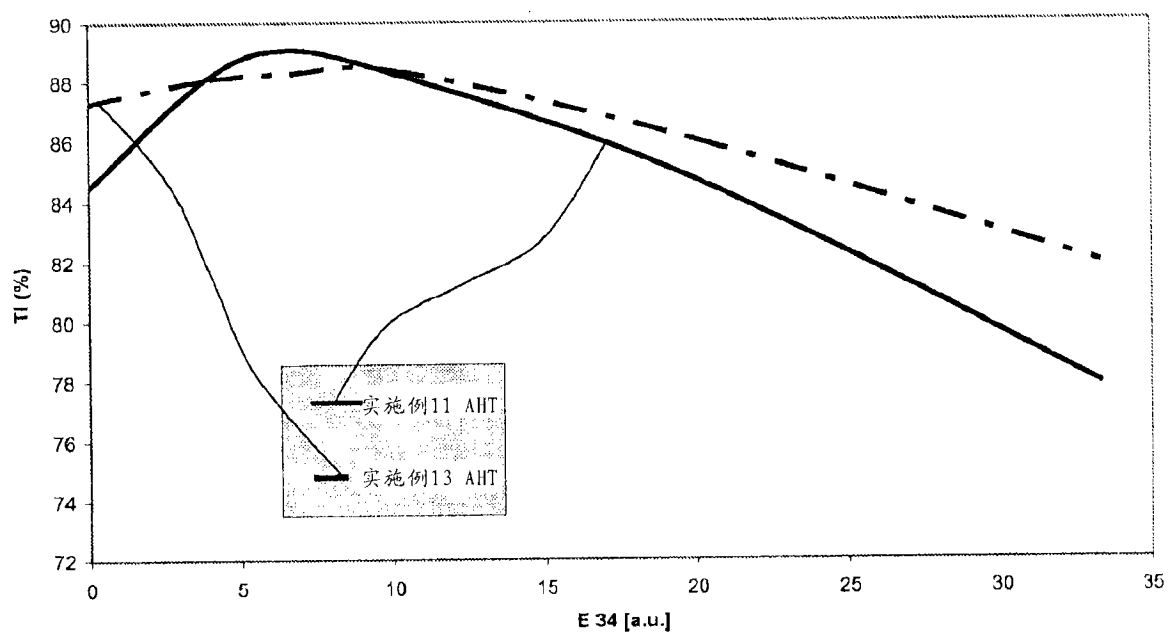


图 8

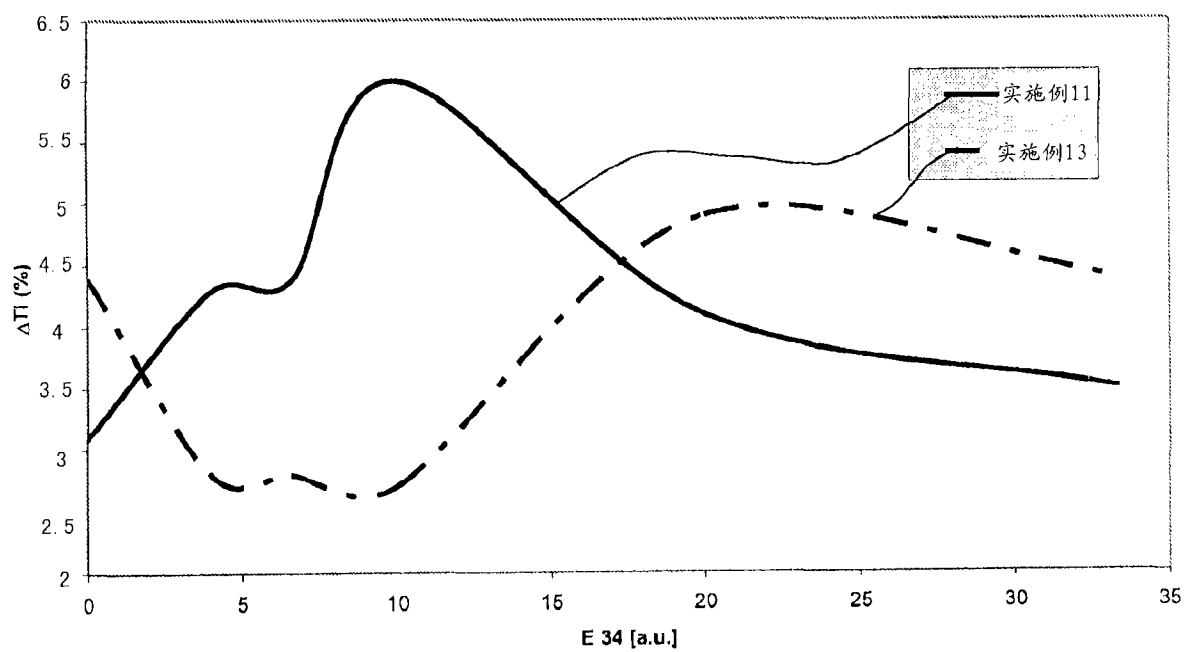


图 9

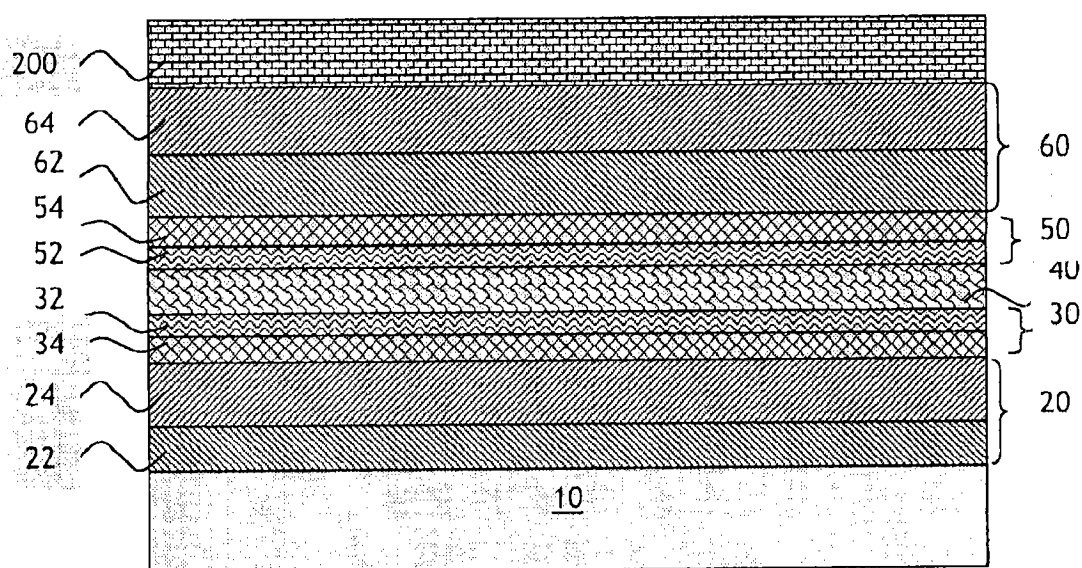


图 10

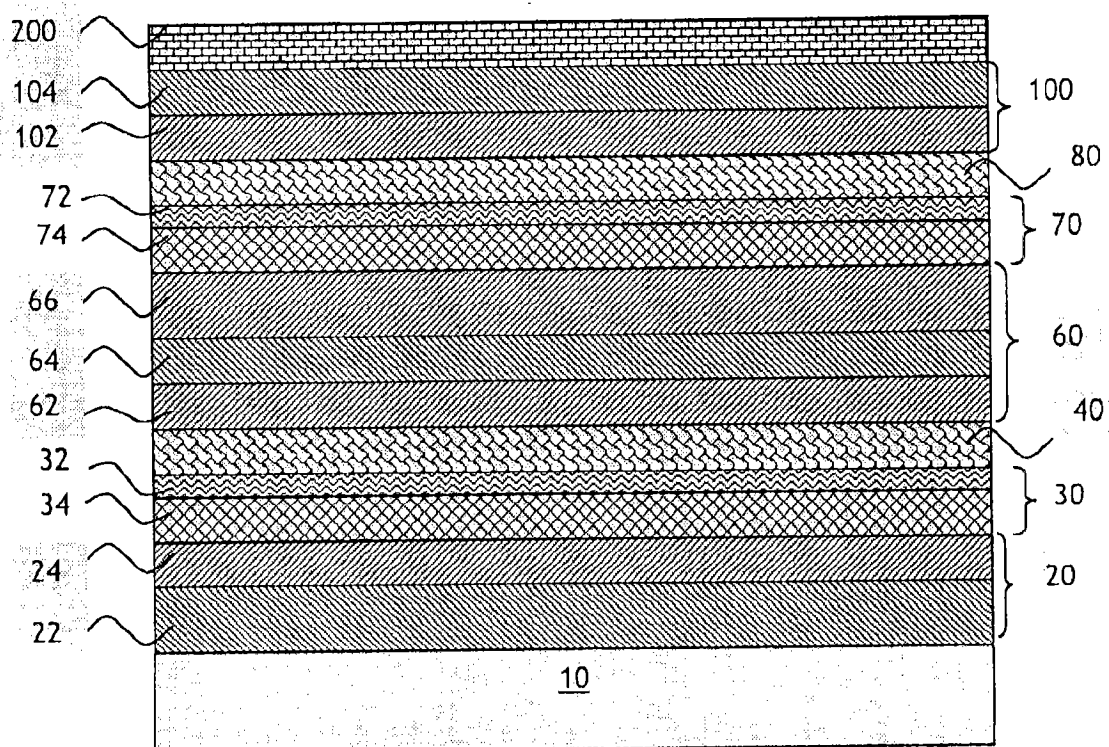


图 11

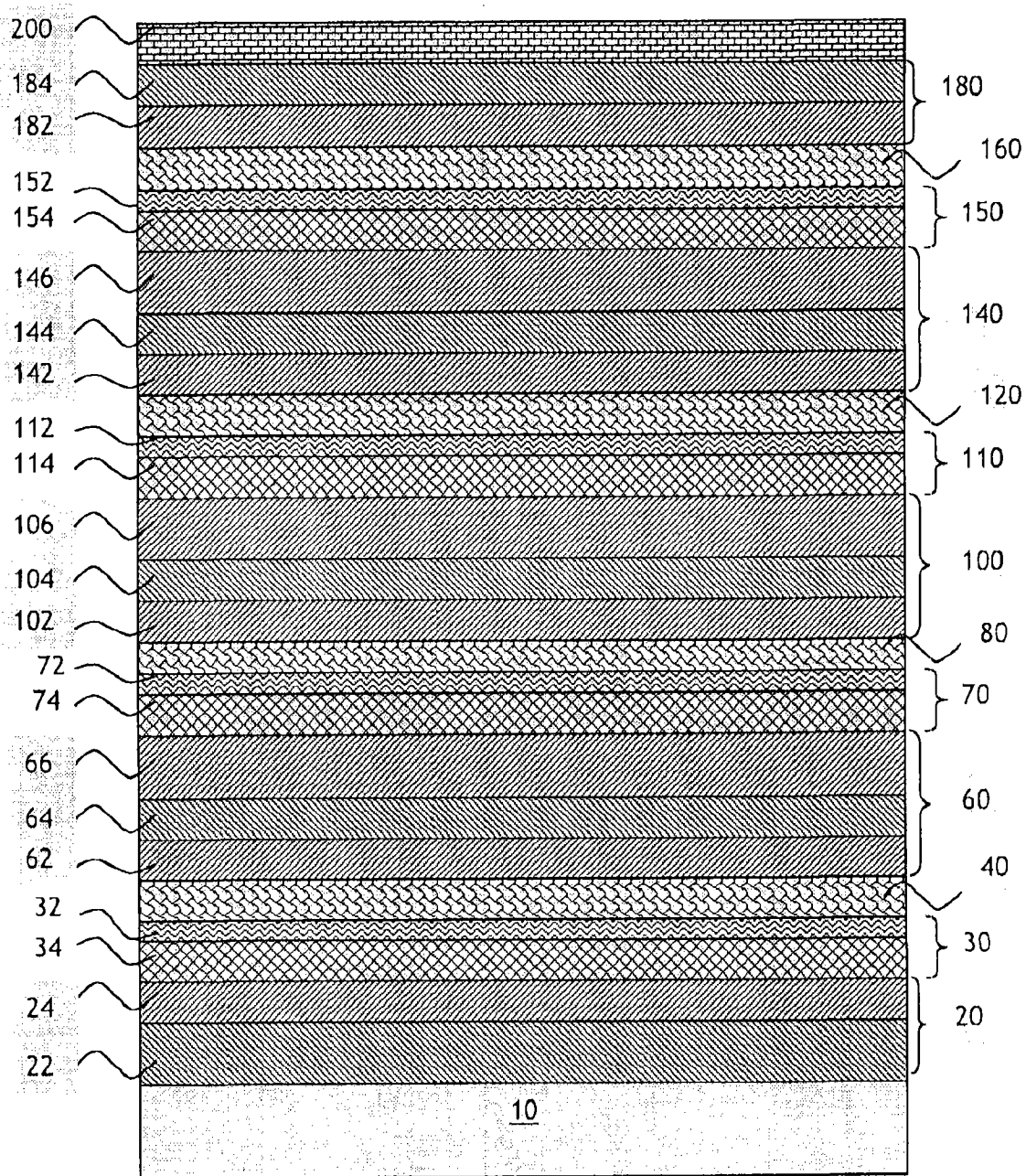


图 12