

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к стеклу с покрытием, которое применяется для окон жилых домов, в архитектуре, на транспорте и в разных случаях, когда требуется и противосолнечная защита, и свойство низкой излучательной способности. Покрытия для противосолнечной защиты, имеющие низкую излучательную способность, содержат оксид олова с различными легирующими примесями. Настоящее изобретение позволяет избежать использования подслоя, подавляющего иризацию. Изделия из стекла могут иметь любую форму, но в типичном случае они плоские или с криволинейной поверхностью. Состав стекла может широко варьироваться, но в типичном случае это силикатное стекло, получаемое термополировкой. Это может быть отожженное, термоупрочненное или закаленное стекло.

Предшествующий уровень техники

Солнцезащитные свойства - это термин, описывающий свойство регулирования количества солнечной тепловой энергии, которая может быть пропущена через стеклянное изделие внутри какого-либо замкнутого пространства, такого как здание или салон автомобиля. Низкая излучательная способность - это термин, описывающий свойство поверхности изделия, у которой поглощение и испускание инфракрасного излучения в средней части ИК диапазона подавлено, что делает эту поверхность отражателем инфракрасного излучения для средней части ИК диапазона и, таким образом, снижает тепловой поток через указанное изделие за счет ослабления излучательной составляющей процесса теплопередачи в сторону поверхности и от поверхности с низкой излучательной способностью (иногда называемой поверхностью с низким ϵ). За счет подавления передачи солнечного тепла внутренние помещения зданий и салоны автомобилей поддерживаются более холодными, что позволяет снизить требования к кондиционированию воздуха и уменьшить затраты. Эффективные покрытия с низкой излучательной способностью повышают комфортность и в летний, и в зимний сезоны за счет улучшения теплоизоляционных характеристик окон.

Для изделий из стекла с покрытием, которые одновременно обладают солнцезащитными свойствами и низкой излучательной способностью и которые пригодны для промышленного производства, важным, несомненно, является экономичность процессов получения этих изделий и их долговечность, а также обеспечение сопутствующих свойств, таких как светопропускание, видимость, цвет, чистота и светоотражение.

Как будет описано ниже, чтобы выполнить требования для стекол с солнцезащитными свойствами и низкой излучательной способностью, использовалось множество технологий,

однако, ни одна из систем не обеспечивала успешно все требуемые характеристики при выполнении условия экономичности.

Многие покрытия и системы покрытий вызвали появление на изделии иризирующих (радужных) цветов. Это может быть вызвано химическим составом покрытия, толщиной какого-либо индивидуального слоя или слоев или взаимодействием подложки и слоев в отношении падающего света. Такая иризация может быть в некоторых случаях сведена к минимуму или исключена путем нанесения противорадужного слоя между стеклянной подложкой и первым слоем покрытия. Использование интерференционного слоя между стеклом и последующим функциональным слоем или слоями для подавления радужности или цветового отражения было впервые продемонстрировано Гордоном (Roy G. Gordon) и явилось предметом патента США № 4187336, выданного 5 февраля 1980 г. Технология Гордона определяет уровень техники для солнцезащитных стекол с покрытием, что подтверждается недавно выданным патентом США № 5780149 (14.07.98 г.), согласно которому для получения солнцезащитных свойств наносят два слоя поверх интерференционного слоя гордоновского типа. Такой интерференционный слой часто содержит двуокись кремния. По сравнению с уровнем техники настоящее изобретение обеспечивает неожиданный и значительный прорыв, исключая необходимость нанесения подслоя гордоновского типа для контроля отраженного цвета.

Патент США № 3149989 раскрывает составы покрытий, полезных при производстве стекла, отражающего излучение (т.е. солнцезащитного стекла). В качестве первого слоя покрытия, который связывается со стеклянной подложкой, используются, по меньшей мере, два вида покрытия, состоящие из оксида олова, легированного сурьмой в относительно высокой концентрации. Второй слой покрытия также состоит из оксида олова, легированного сурьмой в относительно низкой концентрации. Эти две пленки могут быть наложены одна на другую или могут наноситься на противоположные стороны стеклянной подложки. В любом случае, эти солнцезащитные покрытия не дают стеклянному изделию значительного снижения излучательной способности.

Патент США № 4287009 описывает теплопоглощающее стекло, предназначенное для преобразования падающих солнечных лучей в тепловую энергию, которая передается рабочей жидкостью с целью дальнейшего теплопереноса.

Соответственным образом покрытое стекло поглощает не менее 85% лучей в диапазоне солнечного излучения и имеет относительно низкую излучательную способность, составляющую менее 2%. Покрытия наносятся на наружную сторону стекла (т.е. на сторону, обращенную к Солнцу), тогда как текучая среда,

используемая для переноса тепла, контактирует с внутренней стороной стекла. Покрытия включают в себя первое, нанесенное на гладкий слой стекла из оксидов металлов покрытие, выбираемых из олова, сурьмы, индия и железа, и второе покрытие из оксидов металлов той же группы, наносимое на первое покрытие. Полученные таким образом пленки будут иметь очень низкие пропускания в видимой области; при этом не дается никаких пояснений в отношении управления цветом отраженного излучения.

Патент США № 4601917 рекомендует составы жидкостей для получения высококачественных покрытий с высокими характеристиками из оксида олова, легированного фтором, методом химического осаждения из паровой фазы. Одним из применений таких покрытий является производство энергетически эффективных окон, известных в промышленности как окна с низким ϵ . Описаны также способы получения стекла с покрытием. В этом патенте не сообщается, как получить стеклянные изделия с покрытием, одновременно обладающие солнцезащитными свойствами и низкой излучательной способностью.

Патент США № 4504109, права на который переданы фирме Kabushiki Kaisha Toyota Chou, описывает стекло с многослойным экранирующим ИК покрытием, состоящее из прозрачной для видимого света подложки и покрывающих слоев, включающих "по меньшей мере один экранирующий ИК слой и по меньшей мере один интерференционный отражающий слой, с чередованием наложенные друг на друга..." В качестве примера экранирующего ИК слоя использовался оксид индия, легированный оловом, а в качестве интерференционного экранирующего слоя использовался TiO_2 . Чтобы уменьшить радужность, значение толщины экранирующего ИК слоя и интерференционного отражающего слоя должно составлять четверть длины волны ($\lambda/4$) с допустимым отклонением от 75 до 130% величины $\lambda/4$. Хотя в патенте раскрываются другие составы экранирующего ИК слоя и интерференционного отражающего слоя, такие как SnO_2 с легирующими примесями или без примесей (см. столбец 6, строки с 12 по 27), однако, конкретное сочетание слоев SnO_2 с легирующими примесями, соответствующее настоящему изобретению, которое выполняет солнцезащитные функции, обладает низкой излучательной способностью и противорадужностью и не имеет ограничения на толщину слоев $\lambda/4$, в упомянутом патенте не раскрывается и не приводится как пример для подавления радужности или цветовых отражений.

Патент США № 4583815, также принадлежащий фирме Kabushiki Kaisha Toyota Chou, описывает многослойный экран волн теплового излучения, состоящий из двух покрывающих слоев из оксида индия-олова, содержащих раз-

личное количество олова. Также описаны антиотражающие слои, расположенные сверху и снизу слоев из оксида индия-олова. Раскрываются другие составы для экранирующего ИК слоя и интерференционного отражающего слоя, такие как SnO_2 с легирующей примесью, которая становится положительным ионом с валентностью +5, такой как Sb, P, As, Nb, Ta, W или Mo, или элементом, таким как F, который легко становится отрицательным ионом с валентностью -1 (см. столбец 22, строки с 17 по 23). Однако, конкретное сочетание слоев SnO_2 с легирующими примесями, соответствующее настоящему изобретению, которое выполняет солнцезащитные функции, обладает низкой излучательной способностью и противорадужностью, не раскрывается и не приводится в качестве примера. В патентной формуле не предлагаются слои из оксида олова и в описании изобретения отсутствуют сообщения, описывающие состав таких слоев, например, концентрации легирующих примесей в оксиде олова. Также следует отметить, что содержание патента приводит к использованию той же самой легирующей примеси в обоих слоях (оксида индия-олова), в то время как согласно настоящему изобретению один слой должен содержать легирующую примесь, отличную от примеси другого слоя.

Патент США № 4828880, принадлежащий фирме Pilkington PLC, описывает барьерные слои, препятствующие миграции ионов щелочных металлов с поверхности стекла и/или действующие как подстилающие слои цветового подавления для наносимых сверху слоев, отражающих ИК излучение или электропроводящих слоев. Некоторые из этих слоев цветового подавления применяются в конструкциях солнцезащитных стекол или стекол с низкой излучательной способностью.

Патент США № 4900634, принадлежащий фирме Glaverbel, предлагает пиролитическое покрытие из оксида олова, включающее в себя смесь легирующих примесей фтора и сурьмы. Покрытие наносится на стекло и придает ему низкую излучательную способность и специфическое свойство снижения уровня дымчатости (мутности) примерно в полтора раза.

Патент США № 5168003, принадлежащий фирме Ford Motor Company, описывает изделие для остекления окон, имеющее существенно прозрачное покрытие, состоящее из оптически функционального слоя (который может быть слоем с низкой излучательной способностью или солнцезащитным) и более тонкого противорадужного слоя, который представляет собой многослойное, градиентное, ступенчатое покрытие. Оксид олова, легированный сурьмой, упоминается как возможная альтернатива или возможный компонент слоя с низкой излучательной способностью, который приведен в качестве примера.

Патент США № 5780149, принадлежащий фирме Libbey-Owens-Ford, описывает солнцезащитное стекло с покрытием, в котором присутствуют по меньшей мере три слоя, первый и второй - прозрачные покрытия - и противорадушный слой, лежащий между стеклянной подложкой и упомянутыми прозрачными верхними слоями. Изобретение основано на этих прозрачных слоях, у которых разница коэффициентов преломления для ближней ИК (БИК) области спектра больше, чем разница коэффициентов преломления для видимой области спектра. Эта разница заставляет солнечное тепловое излучение в БИК области не поглощаться, а отражаться. Легированные оксиды металлов, которые имеют низкую излучательную способность, такие как оксид олова, легированный фтором, используются в качестве первого прозрачного слоя. Оксиды металлов, такие как нелегированный оксид олова, используются в качестве второго слоя. В патенте не описаны никакие сочетания, поглощающие в БИК области.

Европейский патент № 0546302В1 выдан 16 июля 1997 г. и принадлежит фирме Asahi Glass Co. В этом патенте описана система покрытий для солнцезащитного, термообработанного (закаленного или гнутого) стекла, включающая защитный слой на основе нитрида металла. Защитный слой или слои наносятся поверх солнцезащитного слоя (чтобы предотвратить его окисление при термообработке). Приведено много примеров солнцезащитных слоев, включая оксид олова, легированный сурьмой или фтором. Однако конкретное сочетание слоев SnO_2 с легирующими примесями, соответствующее настоящему изобретению, которое выполняет солнцезащитные функции, обладает низкой излучательной способностью и противорадужностью и не следует идеям Гордона, в патенте не раскрывается и не приводится в качестве примера.

Заявка на европейский патент № 0735009А1, которая была опубликована в феврале 1996 г. и принадлежит фирме Central Glass Co. В этой заявке описано теплоотражающее оконное стекло, имеющее многослойное покрытие и содержащее лист из стекла и два слоя. Первый слой представляет собой оксид металла, Cr, Mn, Fe, Co, Ni или Cu, с высоким коэффициентом преломления, а второй слой - пленку с низким коэффициентом преломления на основе оксида металла, такого как оксид олова. В заявке на патент не раскрывается наличие легированных слоев и сочетаний слоев с низкой излучательной способностью или слоев, поглощающих в БИК области спектра.

В международной заявке 98/11031, опубликованной в марте 1998 г. и принадлежащей фирме Pilkington PLC, описано солнцезащитное стекло с высокими характеристиками, состоящее из стеклянной подложки с покрытием, состоящим из теплопоглощающего слоя и слоя с

низкой излучательной способностью из оксида металла. Теплопоглощающий слой может являться слоем оксида металла. Этот слой может представлять собой легированный оксид вольфрама, кобальта, хрома, железа, молибдена, ниобия или ванадия или их смесь. Слой с низкой излучательной способностью может быть легированным оксидом олова. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения, противорадушный слой или слои встраиваются под покрытие, содержащее теплопоглощающий слой и слой с низкой излучательной способностью. В этой заявке не раскрывается и не предлагается конкретное сочетание слоев SnO_2 с легирующими примесями, соответствующее настоящему изобретению, которое выполняет солнцезащитные функции, обладает низкой излучательной способностью и противорадужностью и не требует нанесения подслоя «гордоновского» типа для подавления радужности и цветового отражения.

Патент Канады № 2193158 раскрывает состав слоя из оксида олова, легированного сурьмой, нанесенного на стекло, с молярным отношением содержания олова к сурьме от 1:0,2 до 1:0,5, который уменьшает светопропускание стекла.

В статье *Dopant Effects in Sprayed Tin Oxide Films*, by E.Shanthi, A.Banerjee and K.L.Chopra, *Thin Solid Films*, vol. 88,1981, pp. 93-100, обсуждается влияние легирующих примесей сурьмы, фтора и сочетания сурьмы-фтора на электрические свойства пленок из оксида олова. В статье не раскрываются ни оптические свойства пленок, содержащих сурьму-фтор, ни их влияние на цвет в проходящем и отраженном свете.

Заявка на патент Великобритании № 2302101А, принадлежащая фирме Glaverbel, описывает стеклянное изделие, покрытое пленкой из сурьмы/оксида олова, толщиной по меньшей мере 400 нм, с молярным отношением содержания сурьмы к олову Sb/Sn от 0,05 до 0,5, с пропусканием в видимой области спектра менее чем 35%. Пленки наносятся методом химического осаждения из паровой фазы с водяным распылением и предназначены для применения в тонированных стеклах. Сообщается о покрытиях, снижающих дымчатость, а также о толстых слоях с низким отношением Sb/Sn , которые обладают низкой излучательной способностью при высоком поглощении солнечного излучения. В заявке также сообщается, что возможно нанести один или более дополнительных слоев покрытия, чтобы добиться определенных желаемых оптических свойств. Но ни одно из этих свойств, кроме дымчатости, не упоминается. В заявке ничего не сообщается о более тонких слоях, об использовании более чем одной легирующей примеси и об управлении цветом пленки.

Заявка на патент Великобритании № 2302102А, также принадлежащая фирме Glaverbel, описывает стеклянную подложку, покрытую слоем оксида Sn/Sb, содержащим олово и сурьму в молярном отношении от 0,01 до 0,5 и полученным методом химического осаждения из паровой фазы, при этом такая подложка с покрытием имеет коэффициент солнцезащиты (коэффициент передачи солнечного теплового потока) менее чем 0,7. Покрытия предназначены для использования в окнах и имеют коэффициенты пропускания от 40 до 65% и толщины в диапазоне от 100 до 500 нм. Заявляются также подстилающие покрытия, снижающие дымчатость, а свойство низкой излучательной способности считается возможным придавать покрытиям путем рационального выбора отношения Sb/Sn. Как и в предыдущей заявке, в данной заявке сообщается о возможности нанесения одного или более дополнительных слоев покрытия с целью получения определенных, желаемых оптических свойств. Кроме того, поверх слоев Sb/Sn можно осаждать слои с низкой излучательной способностью из оксида олова, легированного фтором, либо фторсодержащие компоненты могут добавляться к реагентам Sb/Sn, чтобы дать пленки с низкой излучательной способностью, которые содержат F, Sb и Sn. Два последних способа не были одобрены из-за дополнительного времени и затрат, связанных с нанесением третьего слоя и тем фактом, что было отмечено увеличение коэффициента излучения пленок Sb/F, а не его снижение. В заявке отсутствует упоминание об управлении цветом или нейтральностью цвета.

В патенте Великобритании № 2200139 фирмы Glaverbel сообщается о способе осаждения покрытия путем нанесения методом распыления растворов, включающих исходные вещества для олова, фторсодержащие соединения и по меньшей мере одну другую легирующую примесь из группы: сурьма, мышьяк, ванадий, кобальт, цинк, кадмий, вольфрам, теллур или марганец.

Ранее производители стекла контролировали теплопередачу через окна путем использования поглощающих и/или отражающих покрытий, путем окрашивания стекла и путем последующего нанесения пленок. Большинство этих покрытий и пленок рассчитаны на ослабление только в одном участке спектра теплового солнечного излучения, либо в БИК области спектра, т.е. области электромагнитного излучения с длинами волн в диапазоне 750-2500 нм, либо в средней ИК области спектра электромагнитного излучения с длинами волн в диапазоне 2,5-25 мкм. Было сконструировано покрытие для поглощения во всей области спектра теплового излучения, однако, многослойная структура из напыленных металлических/диэлектрических пленок, будучи эффективной, имеет ограниченную долговечность и должна быть защищена и

герметично закрыта в средней секции теплоизоляционного стеклопакета. Необходимо иметь пленку, обеспечивающую полную защиту от солнечного излучения, или сочетание пленок, которые могут легко наноситься методом пиролитического осаждения в процессе производства стекла, что позволит получать изделия, имеющие приемлемый коэффициент пропускания в видимой области спектра, отражающие или поглощающие в БИК области, отражающие в средней ИК области спектра и имеющие нейтральный или близкий к нейтральному цвет.

В вышеприведенных ссылочных материалах, взятых по отдельности или в сочетании, не сообщается и не предлагается конкретное сочетание слоев SnO₂ с легирующими примесями, соответствующего настоящему изобретению, которое выполняет солнцезащитные функции, обладает низкой излучательной способностью и противорадуужностью и не требует нанесения подслоя «гордоновского» типа.

Сущность изобретения

Согласно настоящему изобретению предлагается улучшенное солнцезащитное стекло, которое имеет приемлемый коэффициент пропускания в видимой области спектра, поглощает излучение в БИК области спектра и отражает излучение в средней ИК области спектра (имеет низкую излучательную способность, или низкий ϵ), обладая заданным цветом в видимой области спектра в отраженном свете, причем этим цветом можно управлять с целью получения конкретного цвета или получения, по существу, бесцветного стекла (в дальнейшем «нейтрального»). Предлагается также способ получения улучшенного, солнцезащитного стекла с покрытием.

Улучшенное покрытие стекла представляет собой покрытие из оксида олова с различными легирующими добавками и модификаторами дымчатости, содержащимися в соответствующих слоях покрытия. Одним из них является слой, поглощающий солнечное излучение (в БИК области), содержащий оксид олова с легирующей добавкой, такой как сурьма. Другой слой в этом покрытии на основе оксида олова представляет собой слой для придания низкой излучательной способности, способный отражать излучение в средней ИК области спектра, и состоящий из оксида олова с легирующей примесью в виде фтора и/или фосфора. Если требуется, чтобы стекло с покрытием имело в отраженном свете нейтральный (бесцветный) вид, отдельный слой для подавления иризирующего цвета, как это описывалось применительно к известным решениям, такой, например, как "слой Гордона", как правило, не нужен. Однако противорадуужный слой или другие слои могут наноситься в сочетании с многослойным покрытием на основе оксида олова, предлагаемым согласно настоящему изобретению. Если требуется, то могут быть использованы многослой-

ные солнцезащитные покрытия и/или многослойные покрытия с низкой излучательной способностью. Слой, поглощающий в БИК области спектра (БИК слой), и слой с низкой излучательной способностью могут являться различными частями одной пленки из оксида олова, так как оба слоя состоят из легированного оксида олова. В изобретении предлагается также способ получения солнцезащитного стекла с покрытием. Кроме того, в настоящем изобретении предлагается способ влияния на цвет или изменения цвета пропущенного света посредством введения цветообразующих добавок в БИК слой. Неожиданно обнаружено, что легирующий фтор, который дает бесцветную пленку оксида олова, действует, как цветообразующая добавка, если он добавляется в качестве дополнительного легирующего компонента в БИК слой, и модифицирует цвет света, проходящего через пленку, поглощающую в БИК области спектра (БИК пленку). Кроме того, в конкретных слоях покрытия на основе оксида олова предусматриваются легирующие добавки, снижающие дымчатость.

Задачей настоящего изобретения является получение прозрачного изделия с заданным отраженным цветом (включая нейтральный цвет, в соответствии с приведенным здесь определением), которое будет поглощать солнечное излучение в БИК области спектра и отражать тепловое излучение в средней ИК области спектра (иметь низкую излучательную способность). Изделие по изобретению содержит стекло с нанесенным на него покрытием на основе оксида олова, состоящим из двух слоев тонких пленок, содержащих легированный SnO_2 с легирующими добавками для снижения дымчатости по меньшей мере в одном из слоев. Другой задачей является нанесение слоев способом химического осаждения из паровой фазы при атмосферном давлении или иными методами, такими как распыление растворов или испарение/возгонка растворов/твердых веществ. Предпочтительным способом нанесения покрытий, в соответствии с настоящим изобретением, является химическое осаждение из паровой фазы при атмосферном давлении с испарением жидких исходных веществ. Другой задачей изобретения является получение многослойного покрытия с солнцезащитными свойствами и/или с низкой излучательной способностью, вместе с другими слоями в сочетании с солнцезащитным слоем или со слоем с низкой излучательной способностью. Следующей задачей является получение солнцезащитной пленки или комбинации пленок, которые могли бы легко наноситься способом пиролитического осаждения в процессе производства стекла, что давало бы возможность получать изделия, имеющие приемлемое пропускание в видимой области спектра, отражающие или поглощающие в БИК области спектра, отражающие в средней ИК области (низкое значе-

ние ϵ), имеющие нейтральный или близкий к нейтральному цвет, производство которых является задачей настоящего изобретения. Другой задачей настоящего изобретения является управление цветом в проходящем свете, независимо от цвета в отраженном свете, посредством введения цветообразующих добавок в БИК слой.

Перечень чертежей

Фиг. с 1 по 4 и с 8 по 14 изображают поперечное сечение стекла с покрытием, имеющего различное число слоев или пленок, нанесенных в различной последовательности на слой оксида олова, находящийся на стеклянной подложке;

фиг. 5 и 6 графически изображают степень защиты от солнечного излучения, достигнутую на пленках, легированных сурьмой, при различных концентрациях легирующей примеси и различных толщинах пленок на оконных стеклах, т.е. на одиночных листах стекла, и на теплоизоляционных стеклопакетах (ТСП), которые представляют собой сборку по меньшей мере из двух стекол;

фиг. 7 изображает спектр цветов в терминах, принятых Международной комиссией по освещению (МКО; Commission Internationale de L'Éclairage - C.I.E.), в виде координат x и y , и конкретный цвет, который можно получить за счет различной толщины пленки и концентрации легирующей примеси. Английский перевод C.I.E. - International Commission on Illumination;

на фиг. 15 приведены характеристики снижения дымчатости для покрытий на основе оксида олова по настоящему изобретению с добавками, снижающими дымчатость, в БИК слое, и без этих добавок;

на фиг. 16-19 в графической форме иллюстрируются данные, приводимые в примерах осуществления изобретения.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Солнцезащитное стекло с низкой излучательной способностью получается методом осаждения на нагретую прозрачную подложку по меньшей мере двух слоев: слоя с низкой излучательной способностью, состоящего из пленки SnO_2 , содержащей легирующую примесь в виде фтора и/или фосфора, и БИК слоя, состоящего из пленки SnO_2 , содержащей легирующую примесь в виде сурьмы, вольфрама, ванадия, железа, хрома, молибдена, ниобия, кобальта, никеля или их смеси. Было обнаружено, что такое сочетание позволяет эффективно влиять на области электромагнитного спектра солнечного и теплового излучения таким образом, что свойства окна, покрытого этими пленками, будут значительно улучшены.

Свойство изделия влиять на поток солнечного излучения обычно описывается коэффициентом передачи солнечного теплового потока (КПСТП) и величиной U . КПСТП является мерой полного солнечного теплового потока, про-

шедшего через систему окна, отнесенного к падающему потоку солнечного излучения, в то время как величина U представляет собой полный коэффициент теплопередачи окна. КПСТП стекла с покрытием в основном зависит от толщины пленки, поглощающей в БИК области, и от содержания сурьмы в этой пленке (см. фиг. 5 и 6), в то время как величина U в основном зависит от коэффициента излучения пленки и от конструкции окна. КПСТП, измеренный в центре стекла, может варьировать приблизительно от 0,40 до 0,80, в то время как величины U , измеренные в центре стекла, могут меняться приблизительно от 0,7 до 1,2 для одиночного стекла, покрытого пленками, соответствующими предпочтительному варианту осуществления изобретения. В теплоизоляционном стеклопакете значения КПСТП снижаются до примерно 0,30, при величине U , равной примерно 0,28.

Согласно настоящему изобретению цветом стекла с покрытием в отраженном и проходящем свете можно управлять. Кроме того, количеством света видимой области спектра, пропускаемым через стекло с покрытием, можно управлять в диапазоне 25-80% путем изменения толщины пленки, отвечающей за БИК область, и пленки с низкой излучательной способностью, а также путем изменения концентрации легирующей примеси в БИК пленке. Цветом в проходящем свете, т.е. цветом света, прошедшего через стекло с покрытием, можно управлять независимо от цвета в отраженном свете путем введения эффективного количества цветообразующей добавки в БИК слой покрытия. Отраженный цвет может изменяться от почти нейтрального до красного, желтого, синего или зеленого, и им можно управлять посредством изменения толщины пленок и содержания легирующих примесей в слоях. Кажется неожиданным, что можно добиться почти нейтрального отраженного цвета, и при этом не потребуются никакого противорадужного слоя. Хотя коэффициенты преломления слоя, отвечающего за БИК область, и слоя с низкой излучательной способностью различны, отраженный цвет не зависит от классического явления интерференции, что первоначально было обнаружено Гордоном (патент США № 41887336). Неожиданно оказалось, что наблюдаемым отраженным цветом можно управлять посредством сочетания коэффициентов поглощения и отражения, которые получены в БИК слое (поглощение), и посредством коэффициента отражения, который получен в слое или слоях с низкой излучательной способностью. Коэффициентом поглощения БИК слоя можно управлять путем изменения толщины его пленки SnO_2 и концентрации легирующей примеси этого слоя, обычно, сурьмы. Коэффициентом отражения слоя с низкой излучательной способностью можно управлять путем изменения толщины его пленки SnO_2 и концентрации легирующей примеси этого слоя,

обычно фтора. Слой с низкой излучательной способностью, состоящий из SnO_2 , легированного фтором или фосфором, иногда в данном описании обозначается аббревиатурой TOF или TOP, в то время как БИК слой из SnO_2 , когда он содержит легирующую примесь в виде сурьмы, иногда обозначается аббревиатурой TOSb.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения используется покрытие из оксида олова, в котором имеется слой оксида олова, легированного фтором (TOF), в качестве слоя с низкой излучательной способностью, слой из оксида олова, легированного сурьмой (TOSb) в качестве БИК слоя, а также добавка, снижающая дымчатость, содержащаяся по меньшей мере в одном из слоев, предпочтительно в слое, нанесенном непосредственно на стекло.

Пленки TOF и процессы их осаждения на стекло известны и отработаны, а сами пленки известны как пленки с низкой излучательной способностью. Пленка, поглощающая в БИК области спектра, также представляет собой пленку из SnO_2 , но содержит легирующую примесь, отличающуюся от слоя с низкой излучательной способностью. Предпочтительной легирующей примесью для БИК слоя является сурьма, хотя в качестве этой примеси может служить элемент, выбранный из группы, в которую входит сурьма, вольфрам, ванадий, железо, хром, молибден, ниобий, кобальт, никель и их смеси. Смесь из одной или большего числа легирующих примесей может быть использована в БИК слое, однако, слой с низкой излучательной способностью должен содержать примесь с низким коэффициентом излучения, которая придает слою значительную электропроводность, такую как фтор или фосфор, хотя в сочетании с примесью с низким коэффициентом излучения могут использоваться и другие легирующие примеси. Так как в настоящем изобретении и слой с низкой излучательной способностью, и БИК слой используют SnO_2 в качестве матрицы из оксида металла, содержащей легирующую примесь, оба указанных слоя предпочтительно являются частью одной пленки, имеющей градиент концентрации легирующей примеси, или слоями, имеющими различные легирующие примеси.

Одиночная пленка, в которой создан градиент концентрации примеси, обозначена, как 16 на фиг. 3. В пленке 16 имеется градиент концентрации примеси, при котором легирующая примесь, контролирующая ближнюю ИК область спектра (БИК примесь), имеет большую концентрацию, чем другая (-ие) примесь (-и) на одной поверхности пленки, на поверхности 18 или 22, а примесь, обеспечивающая низкую излучательную способность, имеет большую концентрацию, чем другие примеси, на другой поверхности пленки. Это приводит к изменению, или градиенту концентраций БИК примеси и

примеси с низким коэффициентом излучения от поверхности 18 к поверхности 22. В некоторой промежуточной точке 20, между поверхностью 18 и поверхностью 22, концентрация БИК примеси изменяется от максимального значения с одной стороны от точки 22 таким образом, что она уже не является максимальной с другой стороны от точки 22. На фиг. 8 показана пленка 10 с низким ϵ , нанесенная поверх БИК пленки 12. БИК пленка 12, показанная на фиг. 8, имеет градиент концентрации БИК примеси в пленке из оксида олова такой, что более низкая концентрация примеси находится ближе к пленке 10 с низким ϵ . Стекло с покрытием на фиг. 9 по структуре подобно показанному на фиг. 8, за исключением того, что концентрация БИК примеси, обычно сурьмы, выше вблизи пленки 10 с низким ϵ , и ниже вблизи подложки. Пленка 12 отличается от пленки 16, показанной на фиг. 3, тем, что пленка 12 является БИК пленкой, в то время как пленка 16 одновременно контролирует ближнюю ИК область и обладает низкой излучательной способностью и содержит и примесь с низкой ϵ , и БИК примесь, при этом создан градиент концентрации примеси с низкой ϵ и градиент концентрации БИК примеси. На фиг. 10, 11, 12 и 13 показан БИК слой в виде двух отдельных пленок 28 и 30. Пленка 28 показана более толстой, чем пленка 30, а общая толщина БИК слоя представляет собой сумму толщин пленок 28 и 30, и она должна находиться в диапазоне толщин, который был ранее определен для БИК слоя, и предпочтительно составлять от 80 до 300 нм. На фиг. 10 и 11 пленки 28 и 30 располагаются рядом друг с другом, в то время как на фиг. 12 и 13 пленки 28 и 30 располагаются на противоположных сторонах пленки 10 с низкой излучательной способностью. Предпочтительно, чтобы концентрация легирующей примеси в пленке 28 отличалась от концентрации примеси в пленке 30.

На фиг. 14 показана двухслойная пленка из оксида олова, нанесенная непосредственно на стеклянную подложку 14 с нижним слоем 32, состоящим из части 34, имеющим добавку для снижения дымчатости, и из второй части 36, не содержащей подобной добавки, тогда как верхний слой 10 представляет собой слой с низкой излучательной способностью, такой, например, как слой оксида олова, легированный фтором.

На фиг. 15 приведены характеристики снижения дымчатости для покрытий из оксида олова в соответствии с настоящим изобретением, содержащих и не содержащих добавок для снижения дымчатости в БИК слое 32. Показаны четыре стеклянных подложки, на каждую из которых нанесен БИК слой 32 из оксида олова, легированного сурьмой, с толщиной около 240 нм, расположенный под слоем 10 с низкой излучательной способностью (ϵ), легированным фтором и имеющим толщину около 300 нм. Для

первого стекла с покрытием (слева) дымчатость составляла 1,13% по сравнению с дымчатостью 0,72% для случая добавления к БИК слою трифторуксусной кислоты (ТФК) (второй образец слева). Для следующего образца (второго справа) дымчатость в двухслойном покрытии 32, 10 составляет 0,84%. В этом случае при нанесении первой части БИК слоя (толщиной примерно 55 нм) было исключено попадание воды. Для двухслойного покрытия на крайнем правом образце при нанесении первой части БИК слоя толщиной около 55 нм в состав исходных материалов была включена ТФК, но не вода. Уровень дымчатости для этого образца составил 0,70%.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в качестве БИК пленки используется пленка, легированная сурьмой. Осаждение такой пленки может быть произведено рядом способов, включая распыление с пиролизом, физическое осаждение из паровой фазы (ФОПФ) и химическое осаждение из паровой фазы (ХОПФ). Способ распыления с пиролизом известен и раскрыт в патентах, например, в патенте Канады № 2193158. Методы ХОПФ для осаждения пленок SnO_2 с легирующей примесью или без примеси и исходные химические вещества для образования пленок SnO_2 , содержащих легирующие примеси, хорошо известны и раскрыты в патентах США № 4601917 и № 4285974. Предпочтительным является ХОПФ-осаждение слоев SnO_2 , содержащих примеси, в соответствии с известными методами непосредственно на производственной линии получения термополированного листового стекла, снаружи или внутри камеры термополировки, с использованием стандартной технологии осаждения на потоке и исходных химических веществ, как это предложено в патенте США № 4853257. Однако пленки SnO_2 , содержащих легирующие примеси, можно наносить в виде слоев на стекло, используя другие процессы, такие как распыление растворов или испарение/возгонка растворов/твердых солей при атмосферном давлении.

В случае использования метода распыления растворов те же самые исходные вещества для SnO_2 и легирующих добавок растворяют в подходящем неактивном растворителе и наносят с использованием известной технологии распыления на ленту горячего стекла при атмосферном давлении. Подходящие растворители для распыления растворов включают, как это описано в канадской патентной заявке № 2193158, спирты, такие как этанол и изопропанол, кетоны, такие как ацетон и 2-бутанон, а также эфиры, такие как этилацетат и бутилацетат. Предпочтительным способом нанесения покрытий, согласно настоящему изобретению, является ХОПФ при атмосферном давлении, с испарением жидких исходных веществ. Этот процесс очень хорошо подходит к существующим промышленным системам поточного осаж-

дения. Исходные вещества, используемые в предпочтительном варианте осуществления, экономичны в применении, обеспечивают долгий срок службы покрытия, позволяют реже проводить очистку системы и, с небольшой модификацией или без нее, могут быть использованы в существующем оборудовании для нанесения покрытий на линиях изготовления термополированного стекла.

Работа покрытий основана на сочетании отражения и поглощения света. Пленка с низкой излучательной способностью отражает тепловой поток в средней ИК области спектра, в диапазоне 2,5-25 мкм, в то время как пленка, поглощающая в ближней ИК области, поглощает тепло, в основном, в диапазоне 750-2500 нм. Не будучи единственным обоснованием, теория, которой в данном описании объясняется этот эффект, состоит в том, что переходная длина волны (PL - длина волны, при которой пленка с низкой излучательной способностью из пропускающей световой поток превращается в отражающую) для пленки с низкой излучательной способностью приходится на ближнюю ИК область спектра. В области вокруг PL поглощение волн ближней ИК области спектра у пленки с низкой излучательной способностью максимально, и, когда она комбинируется с БИК пленкой, то имеет место усиление поглощения. БИК пленки в предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения также представляют собой легированные полупроводники и, следовательно, в средней ИК области спектра обладают отражающими свойствами. Эта их отражающая способность, в совокупности с характеристиками отражения пленки с низкой излучательной способностью, дает общее повышенное тепловое отражение в средней ИК области спектра.

Предпочтительно, чтобы SnO₂ пиролизически осаждался на стекло из исходного вещества для олова, в частности из органического оловосодержащего соединения, такого как монобутилтрихлорид олова, диметилдихлорид олова, дибутилдиацетат олова, метилтрихлорид олова или любого из известных исходных веществ для осаждения SnO₂ методом ХОПФ, таких, какие раскрыты в патенте США № 4601917, который включен в настоящее описание посредством ссылки на него. Часто такие оловосодержащие органические соединения, используемые для пиролитического осаждения SnO₂, содержат стабилизаторы, такие как этанол. Желательно, чтобы концентрация стабилизаторов была менее 1%, чтобы снизить риск возгорания при контакте горячего стекла с такими веществами в присутствии кислорода. Желательно, чтобы исходными веществами для легирующих примесей в БИК слое (сурьмы, вольфрама, ванадия, железа, хрома, молибдена, ниобия, кобальта и никеля) являлись галогениды, такие как трихлорид сурьмы, однако, также

могут использоваться алкоксиды, сложные эфиры, ацетилацетонаты и карбонилы. Специалистам известны и другие подходящие исходные вещества для легирующих примесей и для SnO₂. Подходящие исходные вещества и данные количественного содержания легирующей примеси фтора в слое SnO₂ с низкой излучательной способностью раскрыты в патенте США № 4601917 и включают в себя трифторуксусную кислоту, этилтрифторацетат, фторид аммония и фтористоводородную кислоту. Концентрация легирующей примеси, обеспечивающей низкую излучательную способность, обычно составляет менее 30%, при этом оптимальная концентрация такой примеси составляет от 1 до 15 вес.% исходного вещества легирующей примеси, если считать от суммы веса исходного вещества, содержащего примесь, и веса исходного вещества для олова. Это, в общем, соотносится с концентрацией легирующей примеси в пленке с низкой ε от 1 до 5 вес.% оксида олова в этой пленке. В предпочтительном варианте осуществления свойства зависят от толщины слоя с низкой излучательной способностью и поглощающего слоя, а также от содержания сурьмы в пленке поглощающего (БИК) слоя. Толщина пленки с низкой излучательной способностью может составлять 200-450 нм, при этом толщина от 280 до 320 нм является самой предпочтительной. Пленки, поглощающие в ближней ИК области, предпочтительно получать осаждением, подобно пленкам с низкой излучательной способностью, используя такие же способы, какие раскрыты в патенте США № 4601917. Исходные оловосодержащие органические вещества для SnO₂ можно испарять в воздухе или в среде других газов-носителей, содержащих источник O₂, при молярной концентрации исходного вещества 0,25-4,0% (концентрация 0,5-3,0% более предпочтительна). Концентрация исходного вещества для SnO₂ выражена здесь в процентах от суммы молей исходного вещества и молей несущего газа. Предпочтительная концентрация исходного вещества для легирующей примеси БИК слоя составляет от 1 до примерно 20% (значения от 2,5 до 7,5% более предпочтительны, а от 3 до 6% наиболее оптимальны) и вычисляется от суммы веса исходного вещества легирующей примеси и веса исходного вещества для SnO₂. В качестве легирующей примеси наиболее желательно использовать сурьму, при этом в качестве исходного вещества желательно использовать трихлорид сурьмы с весовой концентрацией приблизительно от 2 до 8%, причем весовая концентрация 4% наиболее предпочтительна. Это соотносится с аналогичным массовым процентным содержанием сурьмы в БИК пленке из оксида олова.

Стекло с покрытием, предлагаемое согласно настоящему изобретению, иллюстрируется на фигурах чертежа. На фиг. 1 показаны поперечные сечения пленок. Толщина пленок может

варьировать от 200 до 450 нм для пленки 10 с низкой излучательной способностью и от 80 до 300 нм для БИК пленки 12. Самая предпочтительная толщина составляет 280-320 нм для пленки с низким ϵ и 220-260 нм для БИК пленки. Если использовать пленки, соответствующие предпочтительным вариантам осуществления, то можно получить солнцезащитное стекло с покрытием синевато-серого цвета, которое в настоящем описании определяется, как стекло с покрытием, отражающее свет преимущественно в области координат цветности МКО x от 0,285 до 0,310, y - от 0,295 до 0,325. Это определение синевато-серого цвета показано на фиг. 7 в виде прямоугольной области с пометкой «Синевато-серый цвет». Как показывают данные примеров 15, 20 и 22 на фиг. 7, можно целенаправленно получить отраженный цвет, близкий к серому (нейтральному) со слегка красноватым оттенком (с величиной x до 0,325, и величиной y - до 0,33), но такие, по существу, нейтральные с красноватым оттенком отраженные цвета не привлекательны для потребителей. На фиг. 2 показаны две пленки или два слоя, нанесенные в обратной последовательности по сравнению с показанными на фиг. 1. На фиг. 2 пленка с низкой излучательной способностью расположена ближе к стеклу 14, чем БИК пленка 12. На фиг. 3 показан БИК слой и слой с низкой излучательной способностью, встроенные в одну пленку 16 из SnO_2 , с градиентом концентрации примесей. Пленка 16 имеет преобладание концентрации одной примеси (например, примеси, формирующей низкую излучательную способность - фтора) на верхней поверхности 18, удаленной от стекла 14, и преобладание концентрации другой примеси (например, БИК примеси, такой как сурьма) на поверхности 22 пленки, ближайшей к стеклу. Концентрация примеси меняется от поверхности 18 к поверхности 22 таким образом, что ее значение для одной примеси изменяется от более чем 50% на поверхности 18 до приблизительно 0% на поверхности 22. В промежуточной точке 20, лежащей ниже верхней поверхности 18, происходит смена доминирующей примеси от той, которая преобладает на поверхности 18, к той, которая преобладает на поверхности 22. На поверхности 18 может доминировать или БИК примесь, или примесь, обеспечивающая низкую излучательную способность (фтор), при этом на поверхности 22 будет преобладать другая примесь. На фиг. 4 изображено стекло с покрытием, имеющее, кроме слоя 10с низкой излучательной способностью и БИК слоя 12, дополнительные слои 24 и 26. Дополнительные слои 24 и 26 могут представлять собой слои с низкой излучательной способностью и/или БИК слои, или иные слои, стандартно используемые для покрытия стекла, такие как окрашивающий слой. Например, слой 12 может быть БИК слоем (т.е. оловом, легированным сурьмой), слой 10 - слоем с низкой из-

лучательной способностью (т.е. оловом, легированным фтором), а слой 24 - еще одним БИК слоем. Слой 26 может быть еще одним слоем с низкой излучательной способностью или каким-то иным стандартным слоем. Если используется более чем один слой с низкой излучательной способностью, то концентрация легирующей примеси может быть той же самой или отличающейся, и толщина каждого из слоев может также быть той же самой или отличаться.

Аналогично, когда используется более одного БИК слоя, концентрация легирующей примеси и тип легирующего элемента (сурьма, вольфрам, ванадий, железо, хром, молибден, ниобий, кобальт и никель) могут быть теми же самыми или другими, и толщина каждого БИК слоя может быть той же самой или отличаться. Хотя при обсуждении легирующей примеси БИК слоев здесь чаще всего упоминалась сурьма, следует понимать, что легирующие элементы для БИК слоя можно выбирать из группы, состоящей из сурьмы, вольфрама, ванадия, железа, хрома, молибдена, ниобия, кобальта, никеля и их смесей. Аналогично, в варианте осуществления настоящего изобретения с градиентным слоем, как показано на фиг. 3, преобладающая примесь на БИК поверхности (на поверхности 18 или 22) может быть выбрана из группы, состоящей из сурьмы, вольфрама, ванадия, железа, хрома, молибдена, ниобия, кобальта, никеля и их смесей, при этом существенным является только то, что примесь, обеспечивающая низкий ϵ , например, фтор, должна быть доминирующей примесью на противоположной поверхности. Градиентный слой может существовать в сочетании с одним или большим числом БИК слоев или слоев с низкой излучательной способностью, таких как слои 10 и 12 на фиг. 1-3 и/или с другими стандартными слоями.

Согласно патенту США № 4590096, для ускорения осаждения пленки SnO_2 на стекло предпочтительно использовать воду в молярной концентрации от примерно 0,75 до 12,0% H_2O от массы газовой смеси.

Еще один вариант осуществления настоящего изобретения относится к снижению дымчатости пленки. Дымчатость обусловлена рассеянием света при его падении на поверхность. Она может быть обусловлена шероховатостью поверхности, вызванной большими размерами кристаллитов, широким диапазоном варьирования размеров кристаллитов и/или частицами, внедренными в поверхность пленки. Она также может вызываться наличием пустот (отверстий) в пленке в связи с испарением промежуточных побочных продуктов, таких как NaCl . Пленки, наносимые в соответствии с настоящим изобретением, обладают дымчатостью, которая преимущественно обусловлена шероховатостью поверхности. Снижение дымчатости достигается продуманным включением в процесс нанесения покрытия или исключением из него опреде-

ленных добавок на границе стекло-пленка или на границе между слоями двухслойной пленки. За счет контроля описанным методом шероховатости в пределах слоев пленки достигается уменьшение шероховатости и, следовательно, дымчатости в верхнем слое двухслойного покрытия из оксида олова.

Тем самым достигается преимущество перед известными способами, в которых снижение дымчатости обеспечивается введением дополнительного слоя, наносимого поверх функционального слоя. Единственное назначение вспомогательного слоя в известных способах состоит в выравнивании шероховатой поверхности функционального слоя путем заполнения зон между пиками, образованными кристаллитами, и впадинами.

Одной из добавок для снижения дымчатости является фтор как в неорганической форме типа HF, так и в органической форме, например, в виде трифторуксусной кислоты (ТФК) или трифторацетата. Другими источниками фтора, пригодными для снижения дымчатости, являются дифторуксусная кислота, монофторуксусная кислота, три- и пентафторид сурьмы, а также этилтрифторацетат. Когда фтор присутствует во всей или в части нижней пленки TOSb (оксид олова, легированный сурьмой), размеры кристаллитов существенно снижаются, с соответствующим снижением общей дымчатости. Микрофотографии, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), показывают, что на размеры кристаллитов в верхнем слое влияет уменьшение размеров кристаллитов в нижнем слое. Другими добавками, которые оказались эффективными в отношении снижения дымчатости, являются кислоты, в том числе уксусная, муравьиная, пропионовая кислоты, метансульфокислота, масляная кислота и ее изомеры, а также азотная и азотистая кислоты. Снижение дымчатости может быть также достигнуто устранением определенных добавок, например, воды. В отсутствие воды при нанесении первых нескольких десятков нанометров нижнего слоя покрытия имеет место общее снижение размеров кристаллитов.

Дымчатость может быть уменьшена и комбинированием одного или более рассмотренных вариантов. Если ТФК используется в процессе нанесения покрытия с исключением из него воды, достигается снижение уровня дымчатости пленки в целом. Например, когда вода исключена из нанесения первых 50-60 нм слоя TOSb, структурность пленки в целом уменьшается и достигаются уровни дымчатости около 0,8%. В случае добавления ТФК и исключения воды при нанесении первых 50-60 нм слоя TOSb отмечаются аналогичный структурный эффект и значения дымчатости около 0,8%.

Фтор при добавлении его в пленку оксида олова в качестве легирующей примеси уменьшает излучательную способность и повышает

проводимость пленки. Однако в контексте настоящего изобретения он, в случае его введения в покрытие из оксида олова, легированного сурьмой, не функционирует как традиционная легирующая примесь. В слое, легированном сурьмой, он действует в качестве модификатора размеров кристаллитов оксида олова, легированного сурьмой, что подтверждается снижением уровня дымчатости в целом (по данным измерений на мутномере и электронным микрофотографиям). Рост сопротивления стеклянного листа, сопровождаемый ростом излучательной способности, отраженный в результатах, приведенных в табл. 3, подтверждает функцию добавленного фтора в отношении слоя TOSb (оксид олова, легированного сурьмой). Когда фтор присутствует в слое TOSb, результирующая излучательная способность комбинированного слоя возрастает, а не уменьшается, чего можно было бы ожидать, если бы фтор действовал в качестве легирующей добавки. Хотя приводимое объяснение не должно рассматриваться, как каким-либо образом ограничивающее объем изобретения, предполагается, что фтор может предпочтительно связывать узлы решетки, занимаемые сурьмой, и тем самым выводить оба вещества из числа легирующих добавок в пленке. Как следствие, общая излучательная способность пленки будет возрастать.

Другой вариант осуществления изобретения дает возможность изменять цвет стекла с покрытием в проходящем свете. Термин "цвет в проходящем свете" относится к цвету, который воспринимается наблюдателем со стороны стекла, противоположной источнику света, в то время, как "цвет в отраженном свете" - это цвет, воспринимаемый наблюдателем со стороны источника света. Оказывать влияние на проходящий свет можно путем добавления дополнительных легирующих примесей в БИК пленку. Как уже ранее объяснялось, БИК слой содержит примесь, выбранную из группы, состоящей из сурьмы, вольфрама, ванадия, железа, хрома, молибдена, ниобия, кобальта и никеля. Цвет света, проходящего через БИК слой, можно изменить, введя в БИК слой дополнительную примесь, отличающуюся от первоначальной примеси БИК слоя, и выбранную из группы, состоящей из вольфрама, ванадия, железа, хрома, молибдена, ниобия, кобальта, никеля и фтора, или состоящую из комбинации более, чем одной дополнительной примеси. Фтор, добавляемый для снижения дымчатости, также может влиять на цвет на пропускание. Как показано в примерах 40-43, добавление фторсодержащего исходного вещества, такого как трифторуксусная кислота, к исходному раствору для нанесения БИК пленки, такому как $SbCl_3$ /монобутилтрихлорид олова ($SbCl_3$ /МБТХ), дает пленку, цвет которой на пропускание является серым, а не синим, свойственным слою оксида олова, легированному сурьмой и не содержаще-

му добавки фтора. Дополнительная легирующая примесь оказывает слабое влияние или не оказывает никакого влияния на отраженный свет, и, в соответствии с этим, может быть получено стекло с покрытием, имеющее цвет в отраженном свете, отличающийся от цвета в проходящем свете.

Примеси, вводимые в БИК слой, такие как ванадий, никель, хром, и нестандартные цветообразующие добавки, такие как трифторуксусная кислота, могут быть добавлены к исходным веществам TOSb в весовой концентрации 1-5% (от суммарного веса исходных веществ и добавок) с целью изменения цвета пленки в проходящем свете на конечной стадии ее изготовления, при этом не влияя значительно на нейтральность цвета в отраженном свете.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения будут описаны на последующих примерах. Для специалистов в данной области будет понятно, что в форму и детали осуществления изобретения могут быть внесены изменения, не выходящие за границы идеи и объема изобретения.

Наиболее предпочтительные варианты осуществления изобретения с точки зрения получения стекла с покрытием из оксида олова со свойствами низкого ϵ и низкого поглощения в БИК области, с нейтральным отраженным цветом, при помощи только двух нанесенных на стекло пленок, вне зависимости от уровня дымчатости описаны в примерах 1-30. Один слой покрытия представляет собой пленку TOF (оксид олова, легируемый фтором) толщиной около 300 нм в сочетании с пленкой TOSb толщиной около 240 нм, нанесенную на стекло. Толщина пленки для слоя TOF может варьировать в диапазоне примерно 280-320 нм и, тем не менее, обеспечивать неожиданный результат: в отраженном свете давать нейтральный цвет. Концентрация атомов фтора может составлять 1-5%. Толщина пленки TOSb может варьировать в диапазоне около 220-260 нм при концентрации сурьмы примерно 3-8% и тем не менее в отраженном свете также давать стеклу с покрытием нейтральный цвет. В рамках диапазонов предпочтительных толщин и концентраций легирующей примеси, в соответствии с настоящим изобретением, может быть получено солнцезащитное стекло с покрытием, включающим БИК слой и слой с низким ϵ , имеющее в отраженном свете синевато-серый цвет, т.е. стекло с покрытием, имеющее в отраженном свете доминирующие значения координат цветности МКО x - от 0,285 до 0,310 и y - от 0,295 до 0,325, что показано на фиг. 7 в виде прямоугольной области с надписью "Синевато-серый цвет".

Все значения КПСТП и величин U в таблицах были определены с применением однополосного приближения NFRC программы Window 4.1. Использование более точного, много-

полосного приближения (при этом необходим файл спектральных данных) улучшает точность определения значений КПСТП примерно на 14%.

Значения цветовых компонент МКО для изделий с покрытием, в отраженном и проходящем свете могут быть вычислены в соответствии со стандартом E308 ASTM, с использованием источника типа C в качестве стандартного источника света. По стандарту E308 ASTM цвет объекта может быть определен по одной из нескольких различных шкал. Шкала, используемая для изделий с покрытиями в настоящем изобретении, - это система координат цветности x и y , МКО 1931 г. Значения x и y можно легко перевести в значения шкалы цветовых различий, L^* , a^* , b^* , МКО 1976 г., путем использования следующих уравнений:

$$\begin{aligned}x &= X/(X+Y+Z) \\y &= Y/(X+Y+Z) \\L^* &= 116(Y/Y_n)^{1/3}-16 \\a^* &= 500[(X/X_n)^{1/3}-(Y/Y_n)^{1/3}] \\b^* &= 200[(Y/Y_n)^{1/3}-(Z/Z_n)^{1/3}],\end{aligned}$$

где X , Y и Z - значения трех координат цвета МКО для изделия с покрытием, а X_n , Y_n и Z_n равны, соответственно, 98,074, 100,00 и 118,232 для стандартного источника света C. Исходя из значений L^* , a^* , b^* , можно вычислить коэффициент насыщенности c^* из уравнения $c^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$. Цвет с коэффициентом насыщенности 12 или менее считается бледным.

Определение синевато-серого цвета для отраженного света, т.е. для стекла с покрытием, дающим преобладающий отраженный свет со значениями координат цветности МКО по x от 0,285 до 0,310, и по y от 0,295 до 0,325, которые показаны на фиг. 7 прямоугольником с надписью "синевато-серый цвет", соотносится со значениями L^* , a^* , b^* , МКО 1976 г., составляющими 37,85, -1,25, -5,9 и 39,62, -2,25, 1,5. Ниже приведен пример преобразования значений:

Пример 40 (табл. 3)
5,5% SbCl₃
300/240 (F/Sb/Стекло)
 $x = 9,797$
 $Y = 9,404$
 $Z = 12,438$
 $X = 0,310$
 $y = 0,297$
 $L^* = 36,751$
 $a^* = 4,624$
 $b^* = -3,466$
 $c^* = 5,778$

Оценка солнцезащитных свойств окон из стекла и определение их категории производились Управлением по охране окружающей среды США по нормам оценок Energy Star. Нормативы Energy Star требуют, чтобы для центрального региона США номинальное значение величины U было не более 0,40, а КПСТП - не более 0,55. По нормативам Energy Star для южного региона США номинальное значение величины

U должно быть не более 0,75, а КПСТП - не более 0,40. Стекло с покрытием, имеющее БИК слои и слои с низкой излучательной способностью, соответствующие настоящему изобретению, будучи установленным в окна стандартной конструкции, отвечает нормативам Energy Star для центрального и/или южного регионов США. Например, вертикальное раздвижное окно шириной 3 фута и высотой 4 фута, рама которого обладает, по оценке Национального совета по устройству окон (NFRC), коэффициентом поглощения 0,5 и которое оснащено солнцезащитным стеклом, согласно настоящему изобретению, имеющим БИК пленку и пленку с низким ϵ с предпочтительными параметрами для получения синевато-серого цвета, достигает КПСТП менее 0,40 и U - менее 0,64 для конструкции с монолитным стеклом и величиной U для рамы не более 0,7, и достигает КПСТП менее 0,38 и U - менее 0,48 для конструкции с теплоизоляционным стеклопакетом, состоящим из 2,5 мм стекла без покрытия, воздушного промежутка в 12,7 мм и наружного стекла с БИК покрытием и покрытием с низким ϵ , нанесенными на его поверхности #2, при величине U для рамы не более 1,0.

Приводимые далее примеры доказывают, что при помощи минимум двух слоев SnO_2 с легирующей примесью можно получить превосходное солнцезащитное стекло с покрытием, имеющее заданный цвет в отраженном свете. В табл. 1, 2 и 3 представлены данные, а на фиг. 5 и 6 показано графически, как солнцезащитные свойства стекла с покрытием изменяются с изменением концентраций легирующих примесей и толщины пленок, в основном, БИК пленки. На фиг. 7 построены координаты цветности МКО представительной выборки стекла с покрытием для примеров с 1 по 39. Как видно из фиг. 7, определенные сочетания толщин пленок БИК слоя и слоя с низкой излучательной способностью и определенные концентрации примеси(ей) могут быть использованы для получения солнцезащитного стекла с покрытием, с любым желаемым цветом в отраженном от покрытия свете, таким как красный, зеленый, желтый, синий и их оттенки или синевато-серый. Особенно любопытно то, что синевато-серый цвет может быть получен при помощи БИК слоя и слоя с низкой излучательной способностью без использования противорадужного слоя, такого, какой рекомендован Гордоном.

Хотя отличительные особенности настоящего изобретения могут быть реализованы при использовании всего двух слоев, БИК слоя и слоя с низкой излучательной способностью, многослойные варианты осуществления также укладываются в границы идеи и объема изобретения. Многослойные покрытия могут содержать дополнительные БИК слои, и/или слои с низкой излучательной способностью, или иные

функциональные или декоративные слои. Многослойные варианты осуществления включают в себя системы TOSb/TOF/TOSb/Стекло или TO/TOF/TOSb/Стекло или TO/TOSb/TOF/Стекло, где TO является просто пленкой оксида олова. Когда используется несколько БИК слоев или слоев с низкой излучательной способностью, то концентрации и типы примесей в отдельных БИК пленках или пленках с низкой излучательной способностью не обязательно должны быть одинаковыми. Например, когда используются два БИК слоя в сочетании по меньшей мере с одним слоем с низкой излучательной способностью, один БИК слой может иметь низкий уровень легирования сурьмой (например, 2,5%), чтобы дать ощутимое отражение в средней ИК области спектра, а другой слой может иметь более высокий уровень легирования ($\geq 5\%$), чтобы обеспечить поглощение в ближней ИК области. Термины «слой» и «пленка», как правило, здесь используются взаимозаменяемо, кроме как при обсуждении градиентной пленки, изображенной на фиг. 3, в котором об участке пленки говорится, как о слое, имеющем концентрацию примеси, отличающуюся от концентрации примеси в другом слое пленки.

В способе изготовления стекла с покрытием, в соответствии с настоящим изобретением, который продемонстрирован в примерах, стекло последовательно вступает в контакт с газом-носителем, содержащим исходные вещества. В соответствии с этим, стекло уже может иметь на себе покрытие, когда оно во второй раз вступает в контакт с газом-носителем, содержащим исходные вещества. Поэтому, термин "вступая в контакт со стеклом" означает либо непосредственный контакт, либо контакт с одним или более покрытиями, ранее осажденными на стекло. Наилучшие варианты реализации аспектов настоящего изобретения, связанных со снижением дымчатости, описаны в примерах 40-43 и 48-61. Соответствующие результаты сгруппированы в табл. 3, 4 и 5.

Примеры с 1 по 30.

Стекланную (силикатное стекло) подложку толщиной 2,2 мм в виде квадрата со стороной 5 см разогрели на нагревательном блоке до 605-625°C. Подложку установили под центром вертикальной коаксиальной покрывающей форсунки, на расстоянии 25 мм. Газ-носитель в виде сухого воздуха, который поступал с расходом 15 л/мин, нагревали до 160°C и пропускали через вертикальный испаритель с горячей стенкой. Жидкий раствор для покрытия, содержащий около 95 вес.% монобутилтрихлорида олова и около 5 вес.% трихлорида сурьмы, подавали в испаритель посредством шприцевого насоса с таким объемным расходом, чтобы создать молярную концентрацию органического оловосодержащего соединения в газовой смеси 0,5%. В испаритель также подавали некоторое количество воды с таким расходом, чтобы создать мо-

лярную концентрацию водяного пара в газовой смеси около 1,5%. Газовой смеси дали возможность соударяться со стеклянной подложкой в течение примерно 6,1 с со скоростью у поверхности 0,9 м/с, что привело к осаждению пленки оксида олова, легированного сурьмой толщиной около 240 нм. Сразу же после этого использовали вторую газовую смесь, состоящую из исходных компонентов: 95 вес.% монобутилтрихлорида олова и 5 вес.% трифторуксусной кислоты вместе с водой в той же самой концентрации и газом-носителем, какие прежде использовали при осаждении слоя SnO₂, легированного сурьмой. Этой второй газовой смеси дали возможность соударяться со стеклянной подложкой с покрытием в течение около 6,7 с. При этом произошло осаждение пленки оксида олова, легированного фтором, толщиной около 280 нм. Полученная двухслойная пленка имела бледно-голубой цвет в проходящем и отраженном свете. Оптические свойства измеряли спектрофотометром для УВИ и ближней ИК области спектра, а поверхностное сопротивление слоя - на стандартной четырехзондовой измерительной установке. Коэффициент передачи солнечного теплового потока, величину U и пропускание в видимой области спектра для центра стекла рассчитывали при помощи программы Window 4.1, разработанной в Lawrence Berkley National Laboratory, Windows and Daylight Group, Building Technologies Program, Energy and Environmental Division. Координаты цветности МКО, x и y, рассчитывали, используя ASTM E308-96, на основе данных отражения в видимой области спектра 380-770 нм и значений цветовых компонент источника света типа C. Результаты анализа для такой пленки приведены в табл. 1 под номером 19. Процедуру, описанную в данном примере, провели дополнительно еще 29 раз, при этом варьировались концентрации исходных химических веществ и времена осаждения, чтобы получить образцы стекла с покрытием, имеющие различную толщину БИК слоя и слоя с низкой излучательной способностью и различные концентрации легирующих примесей. Результаты представлены в табл. 1.

Примеры с 31 по 38.

Повторили операции, описанные в примере 1, за исключением того, что очередность подачи пара изменили на обратную. Сначала в течение примерно 8 с осаждали пленку из оксида олова, легированного фтором, после чего в течение примерно 6 с - пленку из оксида олова, легированного сурьмой. Окончательно пленка имела толщину около 540 нм и состояла из слоя с низкой излучательной способностью (TOF) толщиной около 300 нм и БИК слоя (TOSb) толщиной около 240 нм и имела похожий вид и цвет в отраженном свете (синевато-серый), как и пленка в примере 19. Результаты анализа приведены в табл. 2, под номером 31. Процедуру,

описанную в этом примере, повторили еще 7 раз, при этом варьировались концентрации исходных химических веществ и времена осаждения, чтобы получить образцы стекла с покрытием, имеющие различную толщину БИК слоя и слоя с низкой излучательной способностью и различные концентрации легирующих примесей. Результаты представлены в табл. 2.

Пример 39.

Повторили операции, описанные в примере 1, но с использованием трех смесей исходных веществ. Состав третьей смеси был: 90 вес.% монобутилтрихлорида олова, 5 вес.% трифторуксусной кислоты и 5 вес.% трихлорида сурьмы. Выполнили осаждение градиентной пленки, сначала осаждая только исходное вещество для получения оксида олова, легированного сурьмой, как в примере 1, в течение 70% времени, необходимого для осаждения 240 нм. Затем начали подачу смеси исходных веществ с примесями сурьмы/фтора. Осаждение обеих смесей вели в течение 20% суммарного времени осаждения, а затем отключили подачу смеси с сурьмой. Осаждение смеси с примесями сурьмы/фтора продолжали в течение оставшихся 10% суммарного времени, необходимого для осаждения пленки с примесью сурьмы толщиной 240 нм. В этот момент включили подачу исходного вещества для получения пленки оксида олова, легированного фтором. Продолжали подавать обе смеси в течение 20% суммарного времени, необходимого для осаждения 300 нм оксида олова, легированного фтором. Отключили подачу смеси исходных веществ с примесями сурьмы/фтора, а подачу исходного вещества для получения пленки оксида олова, легированного фтором, продолжали в течение оставшегося времени осаждения пленки, легированной фтором. Полученный слой градиентного покрытия имел бледно-голубой цвет в проходящем и отраженном свете ($x = 0,292$, $y = 0,316$), КПСТП = 0,50, величину U = 0,6, а пропускание в видимой области спектра около 45%. Как показано на фиг. 3, на поверхности 22 градиентной пленки 16 концентрация примеси сурьмы составила по существу 100%, в то время как на поверхности 18 концентрация примеси фтора по существу составила 100%, при этом между поверхностями 18 и 22, во всей толщине пленки SnO₂, имел место градиент концентрации легирующих примесей.

Примеры с 40 по 43.

Операции, описанные в примере 1, использовали в примерах с 40 по 43. Покрывающий состав для БИК слоя в примерах 41 и 43 составили из исходного вещества, содержащего фтор, сурьму и олово, которое было получено путем добавления SbCl₃ и трифторуксусной кислоты к монобутилтрихлориду олова. Указанное исходное вещество содержало 0-5 вес.% трифторуксусной кислоты, 5,2-5,5 вес.% SbCl₃, остальное - монобутилтрихлорид олова, и его подавали вме-

сте с водой во второй испаритель. В качестве газа-носителя для второго испарителя использовали сухой воздух с расходом 15 л/мин. Исходное вещество, содержащее фтор/сурьму/олово, подавали в молярной концентрации 0,5% от суммарного расхода газа-носителя, воду - в молярной концентрации 1,5% от суммарного расхода газа-носителя, а температуру испарителя поддерживали равной 160°C. Квадратную подложку из силикатного стекла со стороной 5 см и толщиной 2,2 мм предварительно разогрели на нагревательном блоке до 605-625°C. Затем нагревательный блок и подложку передвинули прямо под вертикальную покрывающую форсунку так, что подложка оказалась в 25 мм снизу от форсунки. Затем на эту стеклянную подложку направили пары F/Sb/Sn/H₂O от второго испарителя, осаждая подстилающий слой оксида олова, легированного сурьмой и фтором, в соответствии с примерами 41 и 43. Скорость газа-носителя была 0,9 м/с, а толщина пленки оксида олова, легированного сурьмой и фтором, составила около 240 нм. Побочные продукты реакции и пары исходных веществ, не вступивших в реакцию, отводили от подложки с расходом 18 л/мин. По окончании осаждения подстилающего покрытия оксида олова, легированного сурьмой и фтором, кран покрывающей форсунки переключили с подачи от второго испарителя на подачу от первого испарителя. Затем на подложку направили пары монобутилтрихлорида олова/трифторуксусной кислоты/H₂O от второго испарителя, осаждая слой оксида олова, легированного фтором, непосредственно поверх подстилающего покрытия из оксида олова, легированного сурьмой/фтором. Скорость газа-носителя была 0,9 м/с, а толщина пленки оксида олова, легированного фтором, составила около 300 нм. Двухслойные пленки в примерах 41 и 43 (содержащие в подстилающем БИК покрытии и фтор, и сурьму) имели в проходящем свете светло-серый цвет, а в отраженном - нейтральный. Примеры 40 и 42, по существу, воспроизводят, соответственно, примеры 41 и 43, но без примеси фтора в подстилающем БИК слое. Свойства покрытий были измерены, а результаты представлены в табл. 3. Результаты показывают, как фтор, будучи дополнительной примесью в БИК слое, работает как модификатор цвета в отраженном и проходящем свете. Передаваемые цвета, T_{vis} , x и y , пленок, изготовленных при помощи трифторуксусной кислоты с примесями Sb в БИК слое в примерах 41 и 43 являются более нейтральными в отраженном свете и более серыми в проходящем свете, чем у пленок, которые в примерах 40 и 42 в БИК слое оксида олова, легированного сурьмой, в качестве примеси содержали только сурьму. Более того, БИК слой, легированный сурьмой, содержащий примесь фтора в количестве, влияющем на цвет, имеет большее пропускание в видимой области спектра (возрастание T_{vis} от 54,5 до 58,5

в примере 41 по сравнению с примером 42, с некоторым содержанием примеси сурьмы).

Примеры с 44 по 47 демонстрируют осаждение пленок следующего состава: TOF/TOSb (с низкой концентр. Sb)/TOSb (с высокой концентр. Sb)/Стекло, TOF/TOSb (с высокой концентр. Sb)/TOSb (с низкой концентр. Sb)/Стекло, TOSb (с низкой концентр. Sb)/ TOF/ TOSb (с высокой концентр. Sb)/Стекло, TOSb (с высокой концентр. Sb)/ TOF/ TOSb (с низкой концентр. Sb)/Стекло.

Пример 44.

Повторили операции, описанные в примере 1, за исключением того, что температура стекла была около 610°C, а молярная концентрация реагентов составила около 0,63% в воздухе, подававшемся с расходом 20 л/мин. Сначала осадили около 40 нм оксида олова, легированного сурьмой из раствора жидкости, состоявшего из приблизительно 10 вес.% трихлорида сурьмы и около 90 вес.% монобутилтрихлорида олова. Сразу же после этого из раствора жидкости, содержавшего 3,25% трихлорида сурьмы и 96,75% монобутилтрихлорида олова, осадили второй слой оксида олова, легированного сурьмой, толщиной около 200 нм. Третий слой оксида олова, легированного фтором, толщиной около 300 нм, осадили из раствора, содержавшего 5 вес.% трифторуксусной кислоты и 95 вес.% монобутилтрихлорида олова. Полученная пленка имела бледный зеленовато-синий цвет в отраженном свете и бледно-голубой цвет в проходящем свете. Свойства пленки измеряли, как описано в примере 1. Пропускание в видимой области спектра составило 64%, а вычисленное значение КПСТП составило 0,56. Координаты цветности, x и y , в отраженном свете были равны, соответственно, 0,304 и 0,299, что в цветовом пространстве МКО соответствует области синевато-серых цветов, как это было определено ранее.

Пример 45.

Повторили операции, описанные в примере 44, но в этот раз слои TOSb осаждали в обратном порядке (этот вариант иногда обозначается как "обратная схема"). Полученная пленка в отраженном свете имела синевато-красный цвет с цветовыми координатами (x) 0,330 и (y) 0,293 соответственно. Было получено пропускание в видимой области спектра 59% и КПСТП 0,54. Для специалистов в данной области будет понятно, что слои TOSb могут иметь толщины и концентрации, отличающиеся от здесь приведенных и при этом не выходящие за границы идеи и объема изобретения.

Пример 46.

Повторили операции, описанные в примере 44, но в этом примере очередность осаждения слоя оксида олова, легированного фтором, и слоя, полученного из 3,25% раствора трихлорида сурьмы, изменили на обратную. Полученная пленка имела пропускание в видимой области

спектра около 62%, КПСТП - 0,55 и, в отраженном свете, неопределенный коричневатый цвет, характеризуемый цветовыми координатами (x) 0,311 и (y) 0,311.

Пример 47.

Повторили операции, описанные в примере 45, но в этом примере очередность осаждения слоя оксида олова, легированного фтором и слоя, полученного из 10,0% раствора трихлорида сурьмы, изменили на обратную. Полученная пленка имела пропускание в видимой области спектра около 57%, КПСТП - 0,53, и, в отраженном свете, бледно-зеленый цвет, характеризуемый цветовыми координатами (x) 0,308 и (y) 0,341. Для специалистов в данной области будет понятно, что слои TOSb могут иметь толщины и концентрации, отличающиеся от здесь приведенных и при этом не выходящие за границы идеи и объема изобретения.

Пример 48.

Повторили операции, описанные в примере 41, со следующими изменениями. Исходная композиция для нанесения БИК слоя состояла из 5 вес.% ТФК, 4,35 вес.% $SbCl_3$ и МБТХ (остальное). В качестве газа-носителя при испарении использовали сухой воздух с расходом 20 л/мин. Исходное вещество, содержащее фтор/сурьму/олово, подавали в молярной концентрации 1,5% от суммарного расхода газа-носителя, воду - в молярной концентрации 7,5% от суммарного расхода газа-носителя, а температуру испарителя поддерживали равной 160°C. Квадратную подложку из силикатного стекла со стороной 5 см и толщиной 2,2 мм предварительно разогрели на нагревательном блоке до 640°C. Пары исходного вещества направляли на стеклянную подложку со скоростью около 1,2 м/с, причем осаждение пленки оксида олова с добавками фтора и сурьмы толщиной около 240 нм производили со скоростью около 120 нм/с. Сразу же по окончании этого осаждения произвели с той же скоростью осаждение слоя оксида олова, легированного фтором, толщиной около 300 нм из композиции паров, содержащей 1,5 мол.% ТФК/МБТХ (5 вес.% ТФК и 95 вес.% МБТХ), 7,5 мол.% водяного пара и воздух (остальное). Двухслойная пленка была синезеленой в отраженном свете и имела значение дымчатости, составляющее 1,20% по данным измерений на приборе Гарднера.

Пример 49.

Повторили процедуру, описанную в примере 40, но с удалением воды из водяного пара при нанесении первых 30-60 нм первого слоя оксида олова с добавками сурьмы и фтора. Полученная пленка, по данным измерения, имела дымчатость 0,97%, что соответствовало снижению уровня по сравнению с предыдущим примером на 20%.

Сравнительный пример 50.

Процедуру, описанную в примере 40, повторили со следующими изменениями. Исход-

ная композиция для нанесения БИК слоя состояла из 6,75 вес.% $SbCl_3$ и МБТХ (остальное). В качестве газа-носителя при испарении использовали сухой воздух с расходом 20 л/мин. Исходное вещество, содержащее сурьму/олово, подавали в молярной концентрации 1,5% от суммарного расхода газа-носителя, воду добавляли в молярной концентрации 7,5% от суммарного расхода газа-носителя, а температуру испарителя поддерживали равной 160°C. Квадратную подложку из силикатного стекла со стороной 5 см и толщиной 2,2 мм предварительно разогрели на нагревательном блоке до 648°C. Пары исходного вещества направляли на стеклянную подложку со скоростью около 1,2 м/с, причем осаждение пленки оксида олова с добавкой сурьмы толщиной около 240 нм производили со скоростью около 120 нм/с. Сразу же по окончании этого осаждения произвели с той же скоростью осаждение слоя оксида олова, легированного фтором, толщиной около 300 нм из композиции паров, содержащей 1,5 мол.% ТФК/МБТХ (5 вес.% ТФК и 95 вес.% МБТХ), 7,5 мол.% водяного пара и воздух (остальное). Двухслойная пленка была синезеленой в отраженном свете и имела значение дымчатости, составляющее 1,34% по данным измерений на приборе Гарднера.

Пример 51.

Повторили процедуру, описанную в примере 50, но с удалением воды из потока пара при нанесении первых 30-60 нм первого слоя оксида олова с добавкой сурьмы.

Полученная пленка, по данным измерения, имела дымчатость 0,90%, что соответствовало снижению уровня на 33% по сравнению с предыдущим примером.

Пример 52.

Повторили процедуру, описанную в примере 51, но с удалением воды из потока пара при нанесении первых 30-60 нм первого слоя оксида олова с добавкой сурьмы. Полученная пленка, по данным измерения, имела дымчатость 0,83%, что соответствовало снижению уровня дымчатости на 38% по сравнению с примером 50.

Пример 53.

Повторили процедуру, описанную в примере 50, но при нанесении первых 30-60 нм первого слоя оксида олова с добавкой сурьмы к исходному веществу добавили 5 вес.% ТФК. Полученная двухслойная пленка, по данным измерения, имела дымчатость 1,17%.

Пример 54.

Повторили операции, описанные в примере 40, со следующими изменениями. Исходная композиция для нанесения БИК слоя состояла из 6,75 вес.% $SbCl_3$ и МБТХ (остальное). В качестве газа-носителя при испарении использовали сухой воздух с расходом 20 л/мин. Исходное вещество, содержащее сурьму/олово, подавали в молярной концентрации 1,5% от суммар-

ного расхода газа-носителя, воду - в молярной концентрации 1,5% от суммарного расхода газа-носителя, а температуру испарителя поддерживали равной 160°C. Квадратную подложку из силикатного стекла со стороной 5 см и толщиной 2,2 мм предварительно разогрели на нагревательном блоке до 663°C. Пары исходного вещества направляли на стеклянную подложку со скоростью около 1,2 м/с, причем осаждение пленки оксида олова с добавкой сурьмы толщиной около 240 нм производили со скоростью около 105 нм/с. Сразу же по окончании этого осаждения произвели с той же скоростью осаждение слоя оксида олова, легированного фтором, толщиной около 300 нм из композиции паров, содержащей 1,5 мол.% ТФК/МБТХ (5 вес.% ТФК и 95 вес.% МБТХ), 1,5 мол.% водяного пара и воздух (остальное). Двухслойная пленка была сине-зеленой в отраженном свете и имела значение дымчатости, составляющее 1,13% по данным измерений на приборе Гарднера.

Пример 55.

Повторили процедуру, описанную в примере 54, но с удалением воды из потока пара при нанесении первых 30-60 нм первого слоя оксида олова с добавкой сурьмы.

Полученная пленка, по данным измерения, имела дымчатость 0,90%, что соответствовало снижению уровня по сравнению с предыдущим примером на 20%.

Пример 56.

Повторили процедуру, описанную в примере 55, но при нанесении первых 30-60 нм первого слоя оксида олова с добавкой сурьмы к исходному веществу добавили 5 вес.% ТФК. Полученная пленка, по данным измерения, имела дымчатость 0,70%, что соответствовало снижению уровня по сравнению с предыдущим примером на 23%.

Пример 57.

Повторили процедуру, описанную в примере 54, но к исходному раствору, используемому при нанесении первого слоя оксида олова с добавкой сурьмы, добавили 5 вес.% ТФК. Полученная двухслойная пленка, по данным измерения, имела дымчатость 0,72%, что соответствовало снижению уровня дымчатости на 36% по сравнению с примером 54.

Нижеследующие примеры характеризуют дымчатость, полученную, когда двухслойная пленка наносится по обратной схеме.

Пример 58.

Повторили операции, описанные в примере 31, со следующими изменениями. Исходная композиция для нанесения нижнего слоя состояла из 5 вес.% ТФК и 95 вес.% МБТХ. В качестве газа-носителя при испарении использовали сухой воздух с расходом 20 л/мин. Исходный раствор подавали в молярной концентрации 1,5% от суммарного расхода газа-носителя, воду - в молярной концентрации 1,5% от суммарного

расхода газа-носителя, а температуру испарителя поддерживали равной 160°C. Квадратную подложку из силикатного стекла со стороной 5 см и толщиной 2,2 мм предварительно разогрели на нагревательном блоке до 663°C. Пары исходного вещества направляли на стеклянную подложку со скоростью около 1,2 м/с, причем осаждение пленки оксида олова с добавкой сурьмы толщиной около 300 нм производили со скоростью около 105 нм/с. Сразу же по окончании этого осаждения произвели с той же скоростью осаждение слоя оксида олова, легированного сурьмой, толщиной около 240 нм из композиции паров, содержащей 1,5 мол.% $SbCl_3$ /МБТХ (6,75 вес.% $SbCl_3$ и 93,25 вес.% МБТХ), 1,5 мол.% водяного пара и воздух (остальное). Полученная двухслойная пленка была нейтрального синего цвета в отраженном свете и имела значение дымчатости, составляющее 0,68% по данным измерений на приборе Гарднера.

Пример 59.

Повторили процедуру, описанную в примере 58, но при нанесении первого слоя оксида олова с добавкой сурьмы к исходному веществу добавили 5 вес.% ТФК. Полученная двухслойная пленка нейтрального синего цвета в отраженном свете имела значение дымчатости, составляющее 0,67%.

Пример 60.

Повторили процедуру, описанную в примере 54, но при нанесении первого слоя оксида олова с добавкой сурьмы к исходному раствору, содержащему 5,75 вес.% $SbCl_3$ /МБТХ добавили 2,9 вес.% уксусной кислоты. Полученная двухслойная пленка была нейтрального синего цвета в отраженном свете и имела значение дымчатости, составляющее 0,95%.

Сравнительный пример 61.

Повторили процедуру, описанную в примере 60, но без добавления уксусной кислоты к исходному раствору. Полученная двухслойная пленка была нейтрального синего цвета в отраженном свете и имела значение дымчатости 1,37%.

Результаты, полученные в примерах 48-61, сведены в табл. 4 и 5.

В качестве добавки для снижения дымчатости, вводимой в БИК слой из оксида олова, прилежащий к стеклу, может быть использован также и диоксид кремния, особенно для введения в верхнюю часть БИК слоя перед нанесением на него слоя с низкой излучательной способностью. Предпочтительным исходным веществом применительно к диоксиду кремния является тетраметилциклотетрасилоксан (ТМЦТС). В случае использования ТМЦТС при нанесении верхней части нижнего слоя (примерно 60 нм) было достигнуто снижение дымчатости на 33%. Примеры 62 и 63, а также их результаты, приводимые в табл. 6, иллюстрируют влияние диок-

#	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Состав	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
Толщ.нм	370/240	338/240	300/240	280/240	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	41,8	25,9 ^А	62,5	55,4	24,8	59,9	47,8	29,9
%Tsol	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
%Rsol,1	9,6	9,1	9,1	10,2	9,4	9,9	8,5	10,4	11,7	7,8	8,7	11,6	8,2	9,3	12,6
%Rsol,2	8,0	8,4	8,5	8,4	8,5	8,4	7,8	9,1	11,2	7,5	7,5	10,7	7,7	8,6	11,2
%Tvis	51,0	56,5	56,5	51,6	57,0	51,2	36,4	48,6	64,0	28,5	34,8	68,3	28,3	41,3	58,1
%Rvis,1	8,8	8,8	8,9	10,0	9,0	9,9	8,5	10,0	13,3	7,7	7,6	10,1	8,9	7,8	14,7
%Rvis,2	8,3	8,7	8,3	7,9	8,0	8,5	7,2	7,8	9,6	6,9	7,6	10,0	7,1	7,2	9,9
%Tuv	39,8	43,0	42,8	41,6	44,8	40,7	35,1	41,0	48,8	30,4	33,2	48,9	27,5	34,9	44,4
S.R.	11,5	11,3	13,6	13,7	15	12,9	15,4	17,7	18,8	15	12,8	15,4	15,1	15,7	18,6
Emis-cal	0,11	0,11	0,13	0,13	6,14	0,12	0,15	0,16	0,17	0,14	0,12	0,14	0,14	0,15	0,17
КПСТПц	0,53	0,57	0,57	0,54	0,58	0,54	0,47	0,55	0,67	0,41	0,45	0,68	0,42	0,51	0,63
"СтПак	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
Уц	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
"СтПак	0,27	0,27	0,28	0,28	0,28	0,28	0,29	0,29	0,29	0,28	0,27	0,28	0,28	0,28	0,29
Tvis-ц	0,51	0,56	0,56	0,52	0,57	0,51	0,36	0,49	0,64	0,28	0,35	0,68	0,28	0,41	0,58
"СтПак	0,46	0,51	0,51	0,47	0,52	0,46	0,33	0,44	0,58	0,26	0,32	0,62	0,26	0,37	0,53
x	0,306	0,296	0,298	0,303	0,318	0,297	0,320	0,353	0,324	0,343	0,299	0,299	0,331	0,344	0,335
y	0,320	0,308	0,312	0,321	0,324	0,305	0,327	0,294	0,378	0,306	0,322	0,312	0,329	0,305	0,393
%Rvis	9,0	8,8	8,9	10,0	9,0	9,9	8,5	9,9	13,2	7,7	7,6	10,1	8,8	7,8	14,6
Цвет, отраж.	Синевато-зелен.	Синий	Синий	Синевато-зелен.	Желтовато-зелен.	Синий	Желтовато-серый	Красный	Желтовато-зелен.	Нейтр.	Синевато-зелен.	Синий	Желтовато-зелен.	Нейтр.	Желтовато-зелен.

Таблица 2

#	Сводные данные свойств двухслойных пленок TOSb/TOF								
	31	32	33	34	35	36	37	38	
Состав	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/F/G
%Sb	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
Толщ.нм	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	28,5	26,8	
%Tsol	45,9	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	9,5	9,2	9,2	9,2	9,6	
%Tvis	53,2	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-cal	0,14	0,15	0,15	0,16	0,17	0,16	0,14	0,19	
КПСТПц	0,54	0,61	0,66	0,68	0,69	0,7	0,67	0,68	
"СтПак	0,45	0,53	0,58	0,6	0,61	0,62	0,59	0,6	
Уц	0,73	0,74	0,74	0,74	0,75	0,74	0,73	0,76	
"СтПак	0,28	0,28	0,29	0,29	0,29	0,29	0,28	0,3	
Tvis-ц	0,53	0,63	0,67	0,69	0,69	0,72	0,69	0,68	
"СтПак	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	0,283	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	
Цвет, отраж.	Синий	Синевато-серый	Синевато-зелен.	Синевато-зелен.	Нейтр.	Зеленый	Синевато-серый	Зеленый	

Пояснения к табл. 1 и 2:

Состав - F/Sb/G=Оксид олова, легированный фтором/Оксид олова, легированный сурьмой/Стекло

Sb/F/G=Оксид олова, легированный сурьмой/Оксид олова, легированный фтором/Стекло

%Sb - %SbCl₃ (трихлорида сурьмы) по весу в монобутилтрихлориде олова

Толщ., нм - Результат измерения профилометром отдельно пленки TO:F (оксид

- олова, легированный фтором) и пленки TO:Sb (оксид олова, легированный сурьмой)
- %Asol - % коэффициент поглощения солнечного излучения (нормировано к функции спектральной плотности излучения солнца (ASTM E891-87), с использованием данных спектральных измерений, полученных на спектрофотометре P-E Lambda 9 с интегрирующей сферой 150 мм) при освещении со стороны пленки ($=100 - (\%T_{sol} + \%R_{sol,1})$) - 300-2500 нм
- %Tsol - % коэффициент пропускания солнечного излучения (нормировано к функции спектральной плотности излучения солнца (ASTM E891-87), с использованием данных спектральных измерений, полученных на спектрофотометре P-E Lambda 9 с интегрирующей сферой 150 мм) при освещении со стороны пленки - 300-2500 нм
- %Rsol,1 - % коэффициент отражения солнечного излучения (нормировано к функции спектральной плотности излучения солнца (ASTM E891-87), с использованием данных спектральных измерений, полученных на спектрофотометре P-E Lambda 9 с интегрирующей сферой 150 мм) при освещении со стороны пленки - 300-2500 нм
- %Rsol,2 - % коэффициент отражения солнечного излучения (нормировано к функции спектральной плотности излучения солнца (ASTM E891-87), с использованием данных спектральных измерений, полученных на спектрофотометре P-E Lambda 9 с интегрирующей сферой 150 мм) при освещении со стороны подложки - 300-2500 нм
- %Tvis - % коэффициент пропускания (нормировано к функции спектральной плотности излучения солнца (ASTM E891-87), с использованием данных спектральных измерений, полученных на спектрофотометре P-E Lambda 9 с интегрирующей сферой 150 мм) в видимой области спектра при освещении со стороны пленки - 380-780 нм
- S.R. - Поверхностное сопротивление при измерении на 4-зондовой установке Alessi
- Emis.cal. - Коэффициент излучения, вычисленный на основе поверхностного сопротивления $[=1 - (1 + 0,0053 \cdot S.R.)]$ (вычислено с использованием программы Window 4.1, Windows and

Daylighting Group, Lawrence Berkley National Laboratory)]

- КПСТПц - Коэффициент передачи солнечного теплового потока (вычислено с использованием программы Window 4.1, Windows and Daylighting Group, Lawrence Berkley National Laboratory) в центре стекла/для монолитного стекла
- "СтПак - Коэффициент передачи солнечного теплового потока (вычислено с использованием программы Window 4.1, Windows and Daylighting Group, Lawrence Berkley National Laboratory) в центре стекла в теплоизоляционном стеклопакете
- Уц - Полный коэффициент теплопередачи (вычислено с использованием программы Window 4.1, Windows and Daylighting Group, Lawrence Berkley National Laboratory) в центре стекла/для монолитного стекла
- "СтПак - Полный коэффициент теплопередачи (вычислено с использованием программы Window 4.1, Windows and Daylighting Group, Lawrence Berkley National Laboratory) в центре стекла в теплоизоляционном стеклопакете (в теплоизоляционном стеклопакете используется стекло 2,2 мм с покрытием (на поверхности #2) и 2,5 мм стекло без покрытия с промежутком в 12,7 мм между ними, который заполнен аргоном)
- Tvis-ц - Коэффициент пропускания (нормировано к функции спектральной плотности излучения солнца (ASTM E891-87), с использованием данных спектральных измерений, полученных на спектрофотометре P-E Lambda 9 с интегрирующей сферой 150 мм) в видимой области спектра в центре стекла/для монолитного стекла - 380-780 нм
- "СтПак - Коэффициент пропускания (нормировано к функции спектральной плотности излучения солнца (ASTM E891-87), с использованием данных спектральных измерений, полученных на спектрофотометре P-E Lambda 9 с интегрирующей сферой 150 мм) в видимой области спектра в центре стекла в теплоизоляционном стеклопакете (в теплоизоляционном стеклопакете используется стекло 2,2 мм с покрытием (на поверхности #2) и 2,5 мм стекло без покрытия с промежутком в 12,7 мм между ними, который заполнен аргоном) - 380-780 нм
- x, y - Координаты цветности, вычисленные из %Rvis в соответствии с ASTM E308-

96, для источника С, наблюдатель МКО1931г, интервал 10 нм (таблица 5.5) - 380-770 нм
 %Rvis - % коэффициент отражения (нормировано к функции спектральной плотности излучения солнца (ASTM E891-87), с использованием данных спек-

тральных измерений, полученных на спектрофотометре Р-Е Lambda 9 с интегрирующей сферой 150 мм) в видимой области спектра при освещении со стороны пленки - 380-770 нм

Таблица 3

Сводные данные свойств двухслойных пленок TOSb/TOF

Пример №	40	41	42	43
Состав	F/Sb/G	F/Sb-F/G	F/Sb/G	F/Sb-F/G
%SbCl ₃	5,5	5,2	5,2	5,36
% примеси	0 ТФК	5 ТФК	0 ТФК	2,5 ТФК
Толщина, нм	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
КПСТПц	0,53	0,60	0,55	0,57
"СтПак	0,45	0,52	0,47	0,49
Уц	0,72	0,73	0,72	0,72
"СтПак	0,27	0,28	0,27	0,27
Tvis-ц	0,51	0,59	0,55	0,56
"СтПак	0,46	0,53	0,50	0,51
R1 x	0,310	0,297	0,302	0,303
R1 y	0,297	0,313	0,299	0,307
%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
Дымчатость, %	2,22±0,18	1,60±0,29	2,34±0,19	1,72±0,26

Таблица 4

Влияние ТФК и/или H₂O на дымчатость двухслойных пленок

#	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
Состав*	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
% ТФК	5	5	0	0	5	5	0	0	5	5	0	5
Перв. 30-60 нм	Да	Да	Нет	Нет	Да	Да	Нет	Нет	Да	Да	Нет	Да
Остальн.	Да	Да	Нет	Нет	Нет	Да	Нет	Нет	Нет	Да	Нет	Да
H ₂ O/Sn	5	5	5	5	5	5	1	1	1	1	1	1
Перв. 30-60 нм	Да	Нет	Да	Нет	Нет	Да	Да	Нет	Нет	Да	Да	Да
Остальн.	Да											
Скорость, нм/с	120	120	120	120	120	120	105	105	105	105	105	105
Температура, °С	640	640	648	648	648	648	663	663	663	663	663	663
Дымчатость, %	1,20	0,97	1,34	0,90	0,83	1,17	1,13	0,90	0,70	0,72	0,68	0,67

Состав: 1 = 300 нм TOF/240 нм TOSb/G, 2 = 300 нм TOF/240 нм TOSb F/G, 3 = 240 нм TOSb F/300 нм TOF/G, 4 = 240 нм TOSb /300 нм TOF/G

Таблица 5
Влияние уксусной кислоты на дымчатость двух-
слойных пленок

Пример №	60	61
Состав*	2	2
SbCl ₃ , %	5,75	5,75
Уксусная кислота, %	2,9	0
первые 30-60 нм	Да	Нет
остальн.	Да	Нет
H ₂ O/Sn	1	1
первые 30-60 нм	Да	Нет
остальн.	Да	Да
Скорость, нм/с	около 105	около 105
Температура, °С	663	663
Дымчатость, %	1,37	0,95

*Структура: 1 = 300 нм TOF/240 нм TOSb/G
2 = 300 нм TOF/240 нм TOSb F/G
3 = 240 нм TOSb F/300 нм TOF/G
4 = 240 нм TOSb /300 нм TOF/G

Таблица 6
Влияние ТМЦТС на дымчатость двухслойных
пленок

Пример №	62	63
Структура*	TOF/TOSb-Si/TOSb/G	TOF/TOSb/G
SbCl ₃ , %	5,75	5,75
мол. % ТМЦТС/мол.%Sn	0,1	0
TOSb-Si, нм	61	0
TOF, нм	298	291
Скорость, нм/с	около 55	около 55
Температура, °С	663	663
Дымчатость, %	0,81	1,20

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Солнцезащитное стекло с покрытием из оксида олова, имеющим уровень дымчатости, не превышающий примерно 2,0%, и включающим

слой, поглощающий солнечное излучение в ближней ИК области спектра, и слой с низкой излучательной способностью, содержащее стеклянную подложку и покрытие из легированного оксида олова, которое состоит по меньшей мере из двух слоев, один из которых является слоем, поглощающим солнечное излучение и содержащим SnO₂ с легирующей примесью, выбранной из группы, состоящей из сурьмы, вольфрама, ванадия, железа, хрома, молибдена, ниобия, кобальта, никеля и их смесей, а другой слой является слоем с низкой излучательной способностью, содержащим SnO₂ с легирующей примесью, выбранной из группы, состоящей из фтора и фосфора, причем часть указанного слоя, поглощающего излучение, имеет шероховатость, обеспечивающую достижение низкого уровня дымчатости в указанном покрытии из оксида олова.

2. Стекло с покрытием по п.1, отличающееся тем, что толщина слоя, поглощающего солнечное излучение, составляет от 200 до 320 нм, толщина слоя с низкой излучательной способностью составляет от 200 до 450 нм, а указанная часть указанного поглощающего слоя, придающая пониженную шероховатость, содержит добавку для снижения дымчатости в эффективном количестве, причем указанная добавка выбрана из группы, состоящей из фтора, продукта пиролитического разложения тетраметилциклотетрасилоксана, HF, дифторуксусной кислоты, монофторуксусной кислоты, трифторида сурьмы, пентафторида сурьмы, этилтрифторацетата, муравьиной кислоты, пропионовой кислоты, метансульфо кислоты, масляной кислоты и ее изомеров, азотной или азотистой кислоты.

3. Стекло с покрытием по п.1, отличающееся тем, что толщина слоя, поглощающего солнечное излучение в ближней ИК области спектра, составляет от 200 до 320 нм, толщина слоя с низкой излучательной способностью составляет от 200 до 450 нм, а часть указанного поглощающего слоя, имеющая пониженную шероховатость, содержит продукт пиролитического разложения безводной (сухой) смеси, содержащей соединение олова, способное при пиролитическом разложении в присутствии источника кислорода образовывать оксид олова, и соединение сурьмы, способное при пиролитическом разложении образовывать легирующую примесь сурьмы.

4. Стекло с покрытием по п.1, отличающееся тем, что толщина слоя, поглощающего солнечное излучение в ближней ИК области спектра, составляет от 200 до 320 нм, толщина слоя с низкой излучательной способностью составляет от 200 до 450 нм, а часть указанного поглощающего слоя, придающая пониженную шероховатость, включает в себя часть, имеющую толщину от 30 до 60 нм и расположенную смежно с границей между слоем, поглощающим солнечное излучение, и слоем с низкой излучательной способностью, или ту часть, которая примыкает к стеклянной подложке.

5. Стекло с покрытием по п.2, отличающееся тем, что толщина слоя, поглощающего солнечное излучение в ближней ИК области спектра, составляет от 200 до 320 нм, толщина слоя с низкой излучательной способностью составляет от 200 до 450 нм, а часть указанного поглощающего слоя, имеющая пониженную шероховатость, включает в себя часть указанного поглощающего слоя, имеющую толщину от 30 до 60 нм.

6. Стекло с покрытием по п.1, отличающееся тем, что указанный слой, поглощающий солнечное излучение, расположен ближе к стеклянной подложке, чем слой с низкой излучательной способностью.

7. Стекло с покрытием по п.1, отличающееся тем, что слой, поглощающий солнечное излучение, имеет толщину от 220 до 260 нм, а весовая концентрация легирующей примеси сурьмы в указанном слое, поглощающем солнечное излучение, составляет от 2,5 до 7% от веса SnO_2 указанного слоя, поглощающего солнечное излучение, слой с низкой излучательной способностью имеет толщину от 280 до 320 нм, а весовая концентрация легирующего фтора в указанном слое с низкой излучательной способностью составляет от 1 до 5% от веса SnO_2 указанного слоя с низкой излучательной способностью.

8. Стекло с покрытием по п.1, отличающееся тем, что слой, поглощающий солнечное излучение, нанесен непосредственно на стекло, а слой с низкой излучательной способностью

нанесен поверх слоя, поглощающего солнечное излучение.

9. Стекло с покрытием по п.1, отличающееся тем, что слой, поглощающий солнечное излучение, выполнен из SnO_2 с легирующей примесью сурьмы с весовой концентрацией от 3 до 6% от веса SnO_2 слоя, поглощающего солнечное излучение, слой с низкой излучательной способностью выполнен из SnO_2 с легирующей примесью фтора с весовой концентрацией от 1 до 3% от веса SnO_2 слоя с низкой излучательной способностью, а указанная часть слоя, поглощающего солнечное излучение, придающая пониженную шероховатость, содержит фтор в количестве, достаточном для того, чтобы повысить проводимость указанной части слоя, поглощающего солнечное излучение.

10. Солнцезащитное стекло с покрытием из оксида олова, имеющим низкий уровень дымчатости и имеющим слой, поглощающий солнечное излучение в ближней ИК области спектра, и слой с низкой излучательной способностью, содержащее стеклянную подложку и покрытие из легированного оксида олова, которое состоит по меньшей мере из двух слоев, один из которых является слоем, поглощающим солнечное излучение и содержащим SnO_2 с легирующей примесью сурьмы, а другой слой является слоем с низкой излучательной способностью, содержащим SnO_2 с легирующей примесью, выбранной из группы, состоящей из фтора и фосфора, тогда как часть указанного слоя, поглощающего излучение, является продуктом пиролитического разложения соединения олова, способного при пиролитическом разложении в присутствии источника кислорода образовывать оксид олова, соединения сурьмы, способного при пиролитическом разложении образовывать легирующую примесь сурьмы, и добавки для снижения дымчатости в эффективном количестве, причем указанная добавка выбрана из группы, состоящей из фтора и продукта пиролитического разложения тетраметилциклотетрасилоксана, HF , дифторуксусной кислоты, монофторуксусной кислоты, трифторида сурьмы, пентафторида сурьмы, этилтрифторацетата, муравьиной кислоты, пропионовой кислоты, метансульфокислоты, масляной кислоты и ее изомеров, азотной или азотистой кислоты.

11. Стекло с покрытием по п.3, отличающееся тем, что слой, поглощающий солнечное излучение, имеет толщину от 220 до 260 нм, а весовая концентрация легирующей примеси в указанном слое, поглощающем солнечное излучение, составляет от 2,5 до 7% от веса SnO_2 указанного слоя, поглощающего солнечное излучение, слой с низкой излучательной способностью имеет толщину от 200 до 450 нм, а весовая концентрация легирующего фтора в указанном слое с низкой излучательной способностью составляет от 1 до 5% от веса SnO_2 указанного слоя с низкой излучательной способностью.

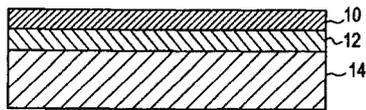
12. Стекло с покрытием по п.1, отличающееся тем, что слой, поглощающий солнечное излучение, нанесен непосредственно на стекло, а слой с низкой излучательной способностью нанесен поверх слоя, поглощающего солнечное излучение.

13. Стекло с покрытием по п.1, отличающееся тем, что содержит дополнительную пленку, покрывающую стекло и расположенную между стеклянной подложкой и покрытием из оксида олова или над покрытием из оксида олова.

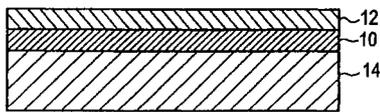
14. Пленка из оксида олова, легированного сурьмой, содержащая добавку для снижения дымчатости, в эффективном количестве, причем указанная добавка выбрана из группы, состоящей из фтора и продукта пиролитического разложения тетраметилциклотетрасилоксана, HF, дифторуксусной кислоты, монофторуксусной кислоты, трифторида сурьмы, пентафторида сурьмы, этилтрифторацетата, муравьиной кислоты, пропионовой кислоты, метансульфо-кислоты, масляной кислоты и ее изомеров, азотной или азотистой кислоты.

15. Пленка с низким уровнем дымчатости из оксида олова, легированного сурьмой, содержащая продукт пиролитического разложения безводной (сухой) смеси, включающей в себя соединение олова, способное при пиролитическом разложении в присутствии источника кислорода образовывать оксид олова, соединение сурьмы, способное при пиролитическом разложении образовывать легирующую примесь сурьмы, и источник кислорода.

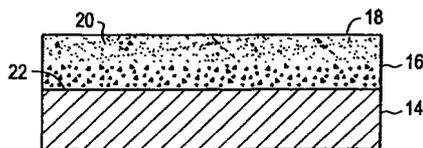
16. Многослойная пленка с низким уровнем дымчатости из оксида олова, легированного сурьмой, первый слой которой содержит про-



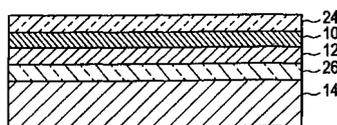
Фиг. 1



Фиг. 2



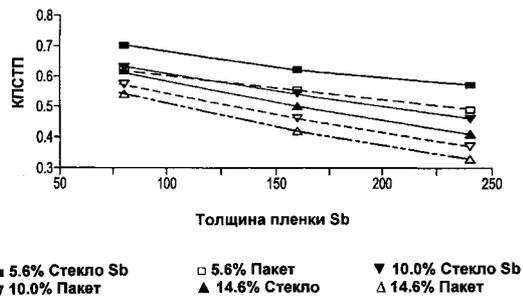
Фиг. 3



Фиг. 4

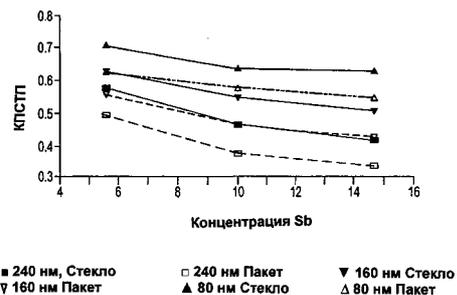
дукт пиролитического разложения безводной (сухой) смеси, включающей в себя соединение олова, способное при пиролитическом разложении в присутствии источника кислорода образовывать оксид олова, соединение сурьмы, способное при пиролитическом разложении образовывать легирующую примесь сурьмы, и источник кислорода, а второй слой представляет собой продукт пиролитического разложения смеси, включающей в себя соединение олова, способное при пиролитическом разложении в присутствии источника кислорода образовывать оксид олова, воду и источник кислорода.

17. Пленка с низким уровнем дымчатости из оксида олова, легированного сурьмой, полученная в результате пиролитического разложения смеси, включающей в себя соединение олова, способное при пиролитическом разложении в присутствии источника кислорода образовывать оксид олова, соединение сурьмы, способное при пиролитическом разложении образовывать легирующую примесь сурьмы, источник кислорода и добавку для снижения дымчатости, в эффективном количестве, причем указанная добавка выбрана из группы, состоящей из фтора, соединения фосфора, способного при пиролитическом разложении образовывать примесь фосфора, и продукта пиролитического разложения тетраметилциклотетрасилоксана, HF, дифторуксусной кислоты, монофторуксусной кислоты, трифторида сурьмы, пентафторида сурьмы, этилтрифторацетата, уксусной кислоты, муравьиной кислоты, пропионовой кислоты, метансульфо-кислоты, масляной кислоты и ее изомеров, азотной или азотистой кислоты.



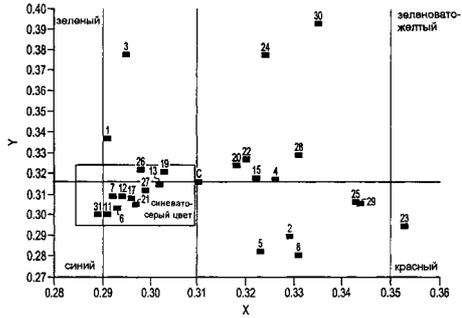
Фиг. 5

Влияние толщины БИК пленки на КПСТП при постоянном значении % Sb



Фиг. 6

Влияние концентрации Sb на КПСТП при постоянной толщине БИК пленки



Фиг. 7

Координаты цветности для отраженного света
Цветовой график МКО-пленки $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$



Фиг. 8



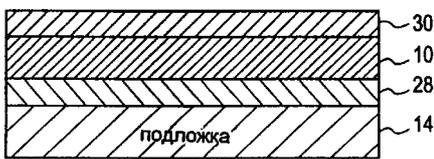
Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11



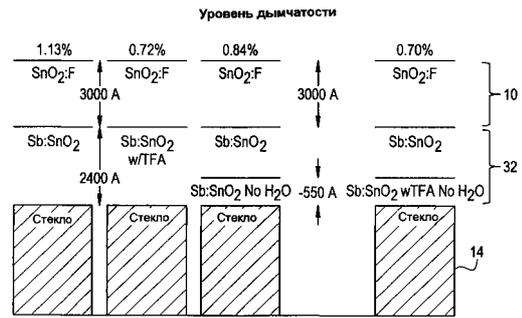
Фиг. 12



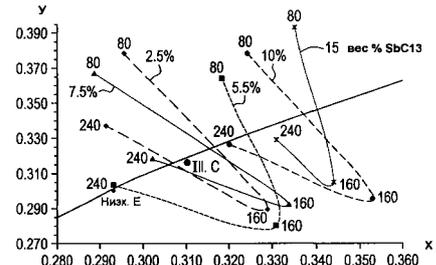
Фиг. 13



Фиг. 14

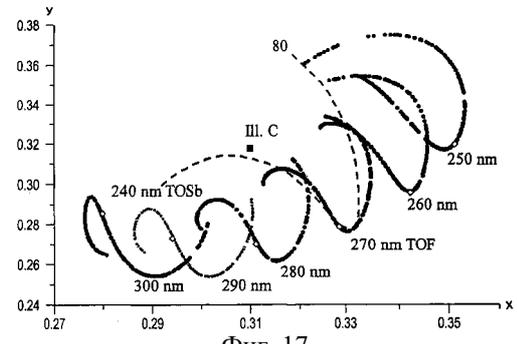


Фиг. 15

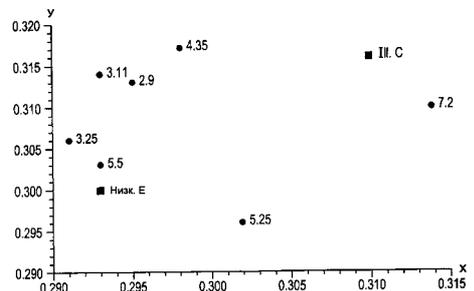


Фиг. 16

Цвет на отражение двухслойных пленок TOF/TOSb, как функция содержания исходного вещества для SbCl_3 и толщины пленки TOSb
Толщина пленки TOF выдерживалась постоянной (300 нм)

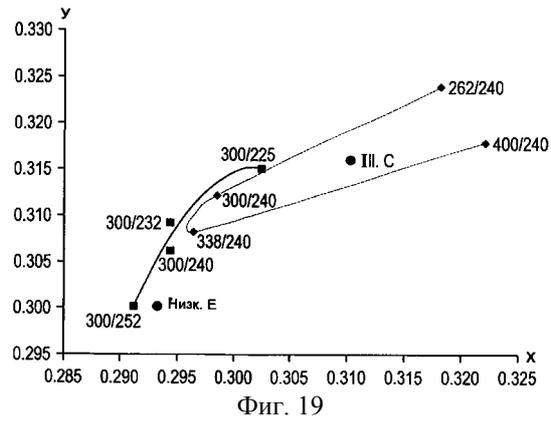


Фиг. 17



Фиг. 18

Изменение цветовой координаты для отраженного излучения, как функция содержания исходного вещества для SbCl_3
Толщины слоев TOF и TOSb выдерживались равными соответственно 300 и 240 нм



Фиг. 19

Изменение цветовой координаты для отраженного излучения, как функция толщины пленки TOF/TOSb
В каждом эксперименте изменялась толщина одного слоя
Содержание исходного вещества для $SbCl_3$ выдерживалось равным 5,5%

