

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 032833

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

2019.07.31

(51) Int. Cl. C03C 17/36 (2006.01)

(21) Номер заявки

201692353

(22) Дата подачи заявки

2015.05.27

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ ОСНОВЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СЛОЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫЙ ИЗ СЕРЕБРА, И УСТОЙЧИВОЙ К
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКЕ

(31) 1454870

(56) WO-A2-2012038718

(32) 2014.05.28

WO-A1-2009001143

(33) FR

WO-A2-03048060

(43) 2017.04.28

US-A1-2009214889

(86) PCT/FR2015/051404

US-A1-2003175529

(87) WO 2015/181501 2015.12.03

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СЭН-ГОБЭН ГЛАСС ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:

Брассар Софи (US)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

032833
B1

(57) Данное изобретение относится к способу получения материала, содержащего прозрачную основу, покрытую пакетом тонких слоев, содержащим по меньшей мере один функциональный металлический слой на основе серебра, расположенный выше по меньшей мере одного противоотражающего покрытия, где прозрачная основа, покрытая пакетом, предназначена для проведения термообработки при температуре T_{max} выше чем 400°C, противоотражающее покрытие содержит по меньшей мере один диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, при этом способ содержит последовательность следующих стадий: осаждают на прозрачной основе противоотражающее покрытие, содержащее по меньшей мере один диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, после чего диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, подвергают предварительной термообработке, после чего осаждают указанный по меньшей мере один функциональный металлический слой на основе серебра.

B1

032833

Данное изобретение относится к способу получения материала, такого как оконное стекло, содержащего прозрачную основу, покрытую пакетом тонких слоев, содержащим по меньшей мере один функциональный металлический слой на основе серебра. Материал предназначен для подвергания высокотемпературной термообработке.

Функциональные металлические слои на основе серебра (или слои серебра) имеют выгодные свойства в отношении электропроводности и отражения инфракрасного (ИК) излучения, поэтому их применяют в "солнцезащитных" оконных стеклах, предназначенных для уменьшения количества проникающей солнечной энергии, и/или в "энергосберегающих" оконных стеклах, предназначенных для уменьшения количества энергии, рассеиваемой наружу из здания или транспортного средства.

Эти слои серебра осаждаются между противоотражающими покрытиями, которые обычно содержат несколько диэлектрических слоев, делая возможным регулирование оптических свойств пакета. Кроме того, эти диэлектрические слои делают возможной защиту серебряного слоя от химических или механических воздействий.

Оптические и электрические свойства материала зависят непосредственно от характеристик слоев серебра, таких как их кристаллическое состояние, их однородность, и от их окружения, например от природы слоев, расположенных выше и ниже серебряного слоя.

Данное изобретение относится особенно к материалу, подвергаемому высокотемпературной термообработке, такой как отжиг, изгибание и/или закалка с последующим отпуском. Высокотемпературные термообработки могут вызывать модификации внутри серебряного слоя и, в частности, создают дефекты. Некоторые из этих дефектов существуют в форме отверстий.

Дефекты типа "отверстия" соответствуют появлению областей, лишенных серебра, проявляющих окружную или дендритную форму, то есть областей, частично не смоченных серебряным слоем.

Присутствие дефектов, создающих феномены рассеяния света, которые отображаются визуально посредством проявления светящегося ореола, известного как "помутнение", обычно видимого при интенсивном свете. Помутнение соответствует количеству проходящего света, который рассеивается при углах более чем $2,5^\circ$.

Присутствие этих дефектов также проявляется в вызывании уменьшения проводимости и механической прочности и более высокой чувствительности к проявлению точек коррозии. Эти точки коррозии часто видны даже при обычном освещении.

Причины и механизмы образования этих дефектов до сих пор недостаточно поняты. Возникновение дефектов типа отверстия представляется сильно зависящим от природы диэлектрических слоев, составляющих противоотражающие покрытия, расположенные выше и ниже серебряного слоя. Присутствие определенных диэлектрических материалов в пакете, в особенности определенных оксидов, увеличивает формирование определенных дефектов.

Целью данного изобретения является разработка способа получения материала, содержащего основу, покрытую пакетом, который может подвергаться высокотемпературным термообработкам типа изгиба, закалки с последующим отпуском и/или отжига наряду с поддержанием хороших оптических и механических свойств и коррозионной стойкости.

Заявителем обнаружено, что присутствие слоя на основе оксида титана (TiO_2), оксида ниобия (Nb_2O_5) или оксида олова (SnO_2) в противоотражающих покрытиях, в особенности расположенных ниже серебряного слоя, способствует образованию дефектов типа отверстия в серебряном слое во время высокотемпературной термообработки. В то же время, эти материалы являются оптически выгодными материалами вследствие их высокого показателя преломления.

Заявителем обнаружено, что выполнение предварительной термообработки на слоях, подверженных образованию дефектов типа отверстия, перед осаждением серебряного слоя делает возможным предотвращение образования этих отверстий во время термообработки пакета в целом.

Данное изобретение относится к способу получения материала, содержащего прозрачную основу, покрытую пакетом тонких слоев, содержащим по меньшей мере один функциональный металлический слой на основе серебра, расположенный выше по меньшей мере одного противоотражающего покрытия, где прозрачная основа, покрытая пакетом, предназначена для проведения термообработки при температуре T_{max} выше чем $400^\circ C$, противоотражающее покрытие содержит по меньшей мере один диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, причем способ содержит последовательность следующих стадий:

осаждают на прозрачной основе противоотражающее покрытие, содержащее по меньшей мере один диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, после чего диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, подвергают предварительной термообработке, после чего

осаждают указанный по меньшей мере один функциональный металлический слой на основе серебра.

Способ по данному изобретению делает возможным получение выгодных свойств, несмотря на присутствие в пакете тонких слоев, подверженных образованию дефектов типа отверстия.

Максимальная температура T_{max} соответствует наиболее высокой температуре, достигаемой во время термообработки, которой подвергают прозрачную основу, покрытую пакетом.

Предварительная обработка слоя, подверженного образованию дефектов типа отверстия, делает возможным предотвращение значительным образом эффекта несмачиваемости и проявления дефектов типа дендритных отверстий в серебряном слое, когда основу, покрытую пакетом, подвергают термообработке.

Пакет осаждают катодным напылением, в особенности с применением магнитного поля (магнетронным процессом). Каждый слой пакета может быть осажден катодным напылением.

Если не указано иное, толщины, указанные в данном документе, являются физическими толщинами. Тонкий слой понимается как означающий слой, имеющий толщину между 0,1 нм и 100 мкм.

На протяжении всего описания основа в соответствии с данным изобретением рассматривается как расположенная горизонтально. Пакет тонких слоев осаждают поверх основы. Значение выражений "выше" и "ниже" и "нижний" и "верхний" следует рассматривать по отношению к этой ориентации. Если это специально не оговорено, выражения "выше" и "ниже" не обязательно означают, что два слоя и/или покрытия расположены в контакте друг с другом. Когда указано, что слой осаждают "в контакте" с другим слоем или с покрытием, это означает, что не может иметься один или несколько слоев, включенных между этими двумя слоями.

Диэлектрические слои, подверженные образованию дефектов типа отверстия, выбирают из слоев на основе оксида титана (TiO_2), на основе оксида ниobia (Nb_2O_5) и на основе оксида олова (SnO_2).

Диэлектрические слои, подверженные образованию дефектов типа отверстия, осаждают катодным напылением.

Диэлектрические слои, подверженные образованию дефектов типа отверстия, имеют толщину более чем 5 нм, предпочтительно между 8 и 20 нм.

Решение, предоставленное в соответствии с данным изобретением, является применимым, когда тонкий слой, подвергнутый образованию дефектов типа отверстия, расположен достаточно близко к функциональному слою на основе серебра, чтобы индуцировать дефекты. Это обусловлено тем, что в случае составного пакета, содержащего противоотражающие покрытия с определенным числом диэлектрических слоев, когда слой, подвергнутый образованию дефектов типа отверстия, отделен от функционального слоя на основе серебра посредством одного или нескольких слоев большой толщины, не подверженных образованию дефектов или подверженных образованию дефектов куполообразного типа, способность к образованию дефектов типа отверстия уменьшена, даже сведена к нулю.

Тонкий слой противоотражающего покрытия, подвергнутый образованию дефектов типа отверстия, отделен от функционального слоя посредством одного или нескольких слоев, толщина всех слоев, введенных между слоем, подвергнутым образованию дефектов типа отверстия, и функциональным слоем, составляет самое большое 20 нм, предпочтительно самое большое 15 нм.

Предварительная термообработка тонкого слоя, подверженного образованию дефектов типа отверстия, перед осаждением функционального металлического слоя на основе серебра может быть выполнена посредством любого способа нагревания. Предварительная обработка может быть выполнена посредством размещения основы в печи для обжига или сушильной печи или посредством подвергания основы облучению.

Предварительную термообработку преимущественно выполняют посредством подвергания основы, покрытой слоем, подлежащим обработке, облучению, предпочтительно лазерным излучением, сфокусированным на указанном слое, в форме по меньшей мере одной линии лазерного излучения.

Предварительная термообработка может быть выполнена посредством предоставления энергии, способной к доведению каждой точки тонкого слоя, подверженного образованию дефектов типа отверстия, до температуры предпочтительно по меньшей мере 300°C, в особенности 350, даже равной 400 и даже 500 или 600°C. Каждую точку покрытия подвергают предварительной термообработке в течение периода времени менее чем или равного 1 с, даже равного 0,5 с, и предпочтительно в интервале от 0,05 до 10 мс, в особенности от 0,1 до 5 или от 0,1 до 2 мс.

Длина волны излучения находится предпочтительно в интервале от 500 до 2000 нм, в особенности от 700 до 1100, даже от 800 до 1000 нм. Лазерные диоды высокой мощности, которые эмитируют излучение при одной или нескольких длинах волн, выбранных из 808, 880, 915, 940 или 980 нм, оказались особенно хорошо подходящими.

Предварительная термообработка может также быть выполнена посредством подвергания основы воздействию инфракрасного излучения, создаваемого обычными нагревательными приборами, такими как инфракрасные лампы.

Тонкие слои, подверженные образованию дефектов типа отверстия, могут быть осаждены из металлических или керамических мишеней, содержащих элементы, предназначенные для формирования указанных слоев. Эти слои могут быть осаждены в окислительной атмосфере или в неокислительной атмосфере (а именно, без преднамеренного введения кислорода), предпочтительно в окислительной атмосфере, предпочтительно состоящей из благородного(ых) газа(ов) (He, Ne, Xe, Ar или Kr).

Когда тонкий слой, подвергнутый образованию дефектов типа отверстия, является слоем на основе оксида титана, этот слой может быть полностью окисленным в форме TiO_2 или частично окисленным. Этот слой может также необязательно быть легированным, например цирконием. Когда он является час-

тично окисленным, он соответственно не осажден в стехиометрической форме, а осажден в субстехиометрической форме, типа TiO_x , где x представляет собой число, отличающееся от величины для стехиометрического состава оксида титана TiO_2 , а именно отличается от 2 и предпочтительно менее чем 2, в особенности между 0,75 и 0,99 от нормальной величины для стехиометрического состава оксида. TiO_x может, в частности, быть таким, что $1,5 < x < 1,98$ или $1,5 < x < 1,7$, даже $1,7 < x < 1,95$.

Слой оксида титана может быть осажден из керамической мишени или из металлической мишени из титана.

Слой оксида ниобия может быть осажден из керамической мишени из Nb_2O_5 или из металлической мишени из ниobia.

Слой оксида олова может быть осажден из керамической мишени из SnO_2 или из металлической мишени из олова.

Толщина функциональных слоев на основе серебра составляет в порядке увеличения предпочтительности от 5 до 20 нм, от 8 до 15 нм.

Функциональные металлические слои на основе серебра могут находиться в контакте с блокирующим слоем. Блокирующий нижележащий слой соответствует блокирующему слою, расположенному под функциональным слоем, позиция которого определена по отношению к основе. Блокирующий слой, расположенный выше функционального слоя на противоположной стороне от основы, известен как блокирующий вышележащий слой.

Блокирующие слои выбраны из слоев на основе $NiCr$, $NiCrN$, $NiCrO_x$, NiO или NbN . Толщина каждого блокирующего слоя составляет по меньшей мере 0,5 нм и самое большее 4,0 нм.

Пакет содержит по меньшей мере два противоотражающих покрытия, каждое противоотражающее покрытие содержит по меньшей мере один диэлектрический слой таким образом, что каждый функциональный металлический слой расположен между двумя противоотражающими покрытиями. Способ дополнительно содержит стадию, в соответствии с которой противоотражающее покрытие осаждают выше функционального металлического слоя на основе серебра.

Противоотражающие покрытия могут содержать диэлектрические слои, обладающие защитной функцией, и/или диэлектрические слои, обладающие стабилизирующей функцией.

Диэлектрические слои противоотражающих покрытий могут быть выбраны из оксидов или нитридов одного или нескольких элементов, выбранных из титана, кремния, алюминия, олова и цинка.

Диэлектрические слои противоотражающего покрытия или покрытия предпочтительно осаждают катодным напылением с применением магнитного поля.

Под диэлектрическими слоями, обладающими стабилизирующей функцией, понимается слой, изготовленный из материала, способного к стабилизации поверхности раздела между функциональным слоем и этим слоем. Диэлектрические слои, обладающие стабилизирующей функцией, являются предпочтительно слоями на основе кристаллического оксида, в особенности на основе оксида цинка, необязательно легированного при применении по меньшей мере одного другого элемента, такого как алюминий. Диэлектрический слой или слои, обладающие стабилизирующей функцией, являются предпочтительно слоями оксида цинка. Это обусловлено тем, что целесообразно иметь слой, обладающий стабилизирующей функцией, например на основе оксида цинка, ниже функционального слоя, поскольку он содействует адгезии и кристаллизации функционального слоя на основе серебра и улучшает его качество и его стабильность при высоких температурах. Также выгодно иметь слой, обладающий стабилизирующей функцией, например на основе оксида цинка, выше функционального слоя.

Диэлектрический слой или слои, обладающие стабилизирующей функцией, могут соответственно находиться выше и/или ниже по меньшей мере одного функционального металлического слоя на основе серебра или каждого функционального металлического слоя на основе серебра, непосредственно в контакте с ним или отделенные блокирующим слоем. Предпочтительно каждый функциональный металлический слой на основе серебра расположен выше противоотражающего покрытия, верхний слой которого является диэлектрическим слоем, обладающим стабилизирующей функцией, предпочтительно на основе оксида цинка, и/или ниже противоотражающего покрытия, нижний слой которого является диэлектрическим слоем, обладающим стабилизирующей функцией, предпочтительно на основе оксида цинка.

Этот диэлектрический слой, обладающий стабилизирующей функцией, может иметь толщину по меньшей мере 5 нм, предпочтительно толщину между 5 и 25 нм и еще более предпочтительно от 8 до 15 нм.

Тонкий слой противоотражающего покрытия, подверженный образованию дефектов типа отверстия, соответственно в целом отделен от функционального слоя посредством стабилизирующего слоя противоотражающего покрытия и необязательно посредством блокирующего слоя.

Тонкий слой противоотражающего покрытия, подверженный образованию дефектов типа отверстия, отделен от функционального слоя посредством одного или нескольких слоев; толщина всех слоев, введенных между слоем, подверженным образованию дефектов типа отверстия, и функциональным слоем, составляет по меньшей мере 6 нм, предпочтительно по меньшей мере 7,5 нм.

Под диэлектрическими слоями, обладающими защитной функцией, понимается слой, изготовленный из материала, способного к формированию барьера для диффузии кислорода, щелочных соединений и/или воды при высокой температуре, поступающих из окружающей атмосферы или из прозрачной ос-

новы к функциональному слою. Диэлектрические слои, обладающие защитной функцией, могут быть на основе соединений кремния, выбранных из оксидов, таких как SiO_2 , нитридов кремния Si_3N_4 и оксинитридов SiO_xN_y , необязательно легированных по меньшей мере одним другим элементом, таким как алюминий, на основе нитридов алюминия AlN или на основе оксида цинка-олова.

Прозрачная основа, покрытая пакетом, предназначенная для подвергания термообработке, может содержать

противоотражающее покрытие, содержащее по меньшей мере один тонкий слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия,

необязательно блокирующий слой,

функциональный металлический слой на основе серебра,

противоотражающее покрытие.

В соответствии с выгодным вариантом осуществления пакет может содержать

противоотражающее покрытие, расположенное ниже функционального металлического слоя на основе серебра, содержащее по меньшей мере один тонкий слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, и диэлектрический слой, обладающий стабилизирующей функцией, на основе оксида цинка, отделяющий слой, проявляющий скачок напряжения, от функционального металлического слоя на основе серебра,

необязательно блокирующий слой, расположенный непосредственно в контакте с диэлектрическим слоем, обладающим стабилизирующей функцией, на основе оксида цинка,

функциональный металлический слой на основе серебра, расположенный непосредственно в контакте с блокирующим слоем,

необязательно блокирующий вышележащий слой,

противоотражающее покрытие, расположенное выше функционального металлического слоя на основе серебра,

необязательно верхний защитный слой.

В соответствии с другим выгодным вариантом осуществления пакет может содержать, начиная от основы,

противоотражающее покрытие, содержащее по меньшей мере один диэлектрический слой, обладающий защитной функцией, и по меньшей мере один диэлектрический слой, обладающий стабилизирующей функцией,

необязательно блокирующий слой,

функциональный слой,

противоотражающее покрытие, содержащее по меньшей мере один диэлектрический слой, обладающий стабилизирующей функцией, и диэлектрический слой, обладающий защитной функцией.

Пакет может содержать верхний защитный слой, осажденный в качестве конечного слоя пакета, в частности, для того, чтобы предоставить устойчивость к царапанию. Эти верхние защитные слои предпочтительно имеют толщину между 2 и 5 нм.

Основа может быть изготовлена из любого материала, способного выдерживать высокие температуры термообработки. Прозрачные основы в соответствии с данным изобретением предпочтительно изготовлены из жесткого неорганического материала, например изготовлены из стекла, в частности из натриево-кальциево-силикатного стекла. Толщина основы обычно варьируется между 0,5 и 19 мм. Толщина основы составляет предпочтительно менее чем или равна 6 мм, даже равна 4 мм.

Заявителем обнаружено, что среди слоев на основе оксида, которые подвержены образованию отверстий во время термообработки, некоторые оксиды, осажденные в качестве тонкого слоя на основу, проявляют скачок напряжения. Скачок напряжения соответствует значительному изменению в наклоне кривой, связывающей изменение в механическом напряжении в зависимости от температуры.

Способы измерения механического напряжения в зависимости от температуры известны. Статья, озаглавленная "Effect of postdeposition annealing on the structure, composition, and the mechanical and optical characteristics of niobium and tantalum oxide films (Влияние отжига после осаждения на структуру, состав и механические и оптические свойства пленок оксида ниобия и тантала)", Applied Optics, Vol. 51, Issue 27, pp. 6498-6507, авторов Eda Çetinörgü-Goldenberg, Jolanta-Ewa Klemburg-Sapieha и Ludvik Martinu, описывает, в частности, кривые изменения в механическом напряжении в зависимости от температуры для оксида ниобия. Результаты, аналогичные тем, что получены для оксида ниобия, были получены для оксида титана. Более конкретно, слой на основе оксида титана или слой на основе оксида ниобия может проявлять изменение более чем 0,1 ГПа для изменения в температуре менее чем 75°C.

Скачок напряжения может быть связан с кристаллизацией материала, составляющего слой, во время термообработки. Это обусловлено тем, что после охлаждения величины механического напряжения материала выше, чем его величины перед термообработкой. Как только скачок напряжения был осуществлен, тонкий слой может быть нагрет и охлажден без последующего создания скачка напряжения.

Скачок напряжения обычно создается в пределах температурного интервала ниже, чем температура T_{\max} термообработки.

Выполнение предварительной термообработки слоев, проявляющих скачок напряжения, перед оса-

ждением серебряного слоя делает возможным предотвращение того, что этот скачок напряжения происходит во время термообработки пакета в целом. В этом случае серебряный слой не подвергается деформации вследствие его соседства со слоем, проявляющим скачок напряжения.

Диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, выбирают из диэлектрического слоя, проявляющего скачок напряжения, имеющий место в температурном интервале ниже, чем температура T_{max} термообработки, и соответствующий вариации в величинах механического напряжения более чем 0,1 ГПа для вариации при температуре менее чем 50°C. Предварительную термообработку 5 выполняют посредством предоставления энергии, способной к доведению каждой точки указанного слоя до температуры выше или равной температуре, находящейся в температурном интервале, в котором происходит скачок напряжения.

Предварительную термообработку предпочтительно выполняют таким образом, что каждую точку слоя доводят до температуры по меньшей мере 300°C, наряду с поддержанием в каждой точке поверхности основы, противоположной той, которая содержит пакет, температуры менее чем или равной 150°C.

Под "точкой слоя" понимается область слоя, подвергаемая обработке в данный момент времени. В соответствии с данным изобретением весь слой (соответственно каждую точку) доводят до температуры по меньшей мере 300°C, однако каждую точку слоя не обязательно обрабатывают одновременно. Слой может быть обработан в одно и то же время полностью, и каждая точка слоя одновременно доводится до температуры по меньшей мере 300°C. Слой может быть в качестве альтернативы обработан таким образом, что разные точки слоя или совокупности точек последовательно доводят до температуры по меньшей мере 300°C, этот второй способ используют наиболее часто в случае непрерывной обработки в промышленном масштабе.

Эти предварительные термообработки проявляют преимущество, заключающееся в нагревании только слоя, без значительного нагревания основы в целом, в умеренном и регулируемом нагревании ограниченной области основы и соответственно в предотвращении проблем с разломами. Соответственно является предпочтительным для осуществления данного изобретения, чтобы температура поверхности основы, противоположной поверхности, поддерживающей обработанный слой, который проявляет скачок напряжения, составляла не более чем 150°C. Эту характерную особенность получают посредством выбора способа нагревания, особенно подходящего для нагревания слоя, а не основы, и посредством регулирования времени или интенсивности нагревания и/или других параметров в зависимости от применяемого способа нагревания. Предпочтительно каждую точку тонкого слоя подвергают обработке в соответствии с данным изобретением (а именно, доводят до температуры выше или равной 300°C) в течение периода времени, как правило, менее чем или равного 1 с или даже равного 0,5 с.

Для того, чтобы ограничивать максимальным образом число разломов для основ наиболее крупного размера (например, 6 м в длину на 3 м в ширину), температуру менее чем или равную 100°C, в особенности 50°C, предпочтительно поддерживают на протяжении обработки в каждой точке поверхности основы, противоположной поверхности, на которой осаждают слой, имеющий скачок напряжений.

Параметры нагревания, такие как мощность нагревательного устройства или время нагревания, могут быть отрегулированы индивидуальным образом в каждом конкретном случае специалистом в данной области техники в зависимости от различных параметров, таких как природа процесса нагревания, толщина слоя, размер и толщина основ, подлежащих обработке, и т.п.

Стадия предварительной термообработки предпочтительно заключается в подвергании основы, покрытой слоем, подлежащим обработке, облучению, предпочтительно лазерному облучению, сфокусированному на указанном слое в форме по меньшей мере одной линии лазерного излучения. Когда лазеры могут облучать лишь небольшую площадь поверхности (обычно порядка участка от одного до нескольких сотен мм^2), для того, чтобы обработать поверхность в целом, необходимо предоставлять систему для перемещения лазерного луча в плоскости основы или системы, формирующую линейный лазерный луч, одновременно облучающий всю ширину основы, и под которым основа будет перемещаться поступательным образом в переднем направлении.

Подвергание максимальной температуре обычно происходит в момент времени, когда рассматриваемая точка покрытия проходит под линией лазерного излучения. В данный момент времени лишь точки поверхности покрытия, расположенные под линией лазерного излучения и вблизи нее (например, на расстоянии менее 1 мм) находятся, как правило, при температуре по меньшей мере 300°C. Для расстояний до линии лазерного излучения (измеренных вдоль направления перемещения поступательным образом в переднем направлении) более чем 2 мм, в особенности 5 мм, включая расстояние от задней стороны линии лазерного излучения, температура покрытия составляет обычно самое большое 50°C и даже 40 или 30°C.

Лазерное излучение предпочтительно генерируется модулями, содержащими один или несколько лазерных источников и также формирующую и перенаправляющую оптику.

Лазерные источники являются типично лазерными диодами или волоконными или дисковыми лазерами. Лазерные диоды делают возможным экономичным образом достижение высоких плотностей мощности по отношению к электрической мощности питания при потребности в небольшом пространстве.

Излучение, происходящее от лазерных источников, является предпочтительно непрерывным.

Формирующая и перенаправляющая оптика предпочтительно содержит линзы и зеркала, которые применяют в качестве средств для юстировки, гомогенизации и фокусирования излучения.

Целью средств для юстировки является, в случае необходимости, расположение вдоль линии излучения, эмитируемого лазерными источниками. Они предпочтительно содержат зеркала. Целью средств для гомогенизации является наложение пространственных профилей лазерных источников для того, чтобы получить линейную плотность мощности, которая является гомогенной на всем протяжении линии. Средства для гомогенизации предпочтительно содержат линзы, которые делают возможным разделение падающих лучей на вторичные лучи и рекомбинацию указанных вторичных лучей в гомогенную линию. Средства для фокусирования излучения делают возможным фокусирование излучения на обрабатываемом покрытии в форме линии желательной длины и желательной ширины. Средства для фокусирования предпочтительно содержат собирающую линзу.

Когда применяют только лишь одну линию лазерного излучения, длина линии предпочтительно равна ширине основы.

Линейная плотность мощности линии лазерного излучения составляет предпочтительно по меньшей мере 300 Вт/см, предпочтительно 350 или 400 Вт/см, в особенности 450 Вт/см, даже равна 500 Вт/см и равна 550 Вт/см. Она составляет даже более предпочтительно по меньшей мере 600 Вт/см, в особенности 800 Вт/см, даже равна 1000 Вт/см. Линейную плотность мощности измеряют в месте, где данная или каждая линия лазерного излучения сфокусирована на покрытии. Она может быть измерена посредством юстировки детектора уровня мощности вдоль линии, например калориметрического измерителя мощности, такого как, в частности, измеритель мощности BeamFinder S/N 2000716 от компании Coherent Inc. Плотность мощности предпочтительно распределяют гомогенным образом вдоль всей длины данной или каждой линии. Предпочтительно разница между наиболее высокой плотностью мощности и наиболее низкой плотностью мощности имеет величину, которая составляет менее 10% от средней плотности мощности.

Плотность энергии, предоставленная покрытию, предпочтительно составляет по меньшей мере 20 Дж/см², даже равна 30 Дж/см².

Высокие плотности мощности и плотности энергии делают возможным нагревание покрытия очень быстро, без значительного нагревания основы.

Предпочтительно данная или каждая линия лазерного излучения является неподвижной, а основа перемещается, в результате чего скорости относительного перемещения будут соответствовать скорости перемещения основы поступательным образом в переднем направлении.

Предварительная термообработка слоя, подверженного образованию дефектов типа отверстия, может быть выполнена во время осаждения в камере для осаждения или по окончании осаждения вне камеры для осаждения. Предварительная термообработка может быть выполнена в вакууме, на воздухе и/или при атмосферном давлении. Предварительная термообработка вне камеры для осаждения не является предпочтительной, поскольку она может создавать проблемы с загрязнениями.

Устройство для термообработки может соответственно быть включено в линию для осаждения слоев, например линию для осаждения катодным напылением с применением магнитного поля (магнетронным процессом). Линия обычно содержит устройства для транспортировки основ, узел для осаждения, устройства оптического управления и устройства для пакетирования. Основы перемещаются в переднем направлении, например на передаточных валиках, последовательно через каждое устройство или каждый узел.

Устройство для термообработки может быть включено в узел для осаждения. Например, лазер может быть установлен в одной из камер узла для осаждения катодным напылением, в особенности в камере, где атмосфера является разреженной, в частности при давлении между 10⁻⁶ и 10⁻² мбар. Устройство для термообработки может также быть расположено с внешней стороны узла для осаждения, однако таким образом, чтобы обрабатывать основу, расположенную внутри указанного узла. Достаточно предоставить для этой цели отверстие, прозрачное для применяемой длины волны излучения, через которое лазерное излучение могло бы проходить, чтобы обрабатывать слой. Таким образом возможно обрабатывать слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, перед последующим осаждением другого слоя в том же самом узле. Предварительная термообработка предпочтительно является лазерной обработкой излучением в системе, где лазер включен в магнетронное устройство.

Предпочтительно предварительную термообработку выполняют в вакууме, фактически внутри камеры для осаждения магнетронного устройства.

Предварительная термообработка может также быть выполнена посредством нагревания при применении инфракрасного излучения, плазменной горелки или факела пламени, как описано в заявке WO 2008/096089.

Могут быть также использованы системы инфракрасных ламп в комбинации с фокусирующими устройством (например, цилиндрической линзой), делая возможным достижение высоких величин мощности на единицу площади поверхности.

Покрытая прозрачная основа предназначена для подвергания термообработке при температуре T_{max} выше чем 400°C. Термообработки выбирают из отжига, например из отжига с быстрым нагревом, такого

как лазерный отжиг или отжиг посредством газовых горелок, закалки с последующим отпуском и/или изгибаия. Температура термообработки составляет выше чем 400°C, предпочтительно выше чем 450°C и еще более предпочтительно выше чем 500°C.

Основа, покрытая пакетом, может быть изогнутым и/или закаленным стеклом.

Материал может быть в виде монолитного оконного стекла, ламинированного оконного стекла, несимметричного оконного стекла или многослойного оконного стекла, в частности двойного оконного стекла или тройного оконного стекла.

Примеры

Пакеты тонких слоев, приведенные ниже, осаждали на основах, изготовленных из прозрачного натриево-кальциево-силикатного стекла толщиной 2 или 4 мм.

Для этих примеров условия осаждения слоев, осажденных напылением (магнетронным катодным напылением), обобщены в таблице ниже.

Слои оксида титана TiO₂ осаждены из керамической мишени в окислительной атмосфере.

Таблица 1	Примененные мишени	Давление осаждения (мбар)	Газ	Показатель преломления* 550 нм
Si ₃ N ₄	Si:Al (92:8% по массе)	1,5×10 ⁻³	Ar 47% - N ₂ 53%	2,00
ZnO	Zn:Al (98:2% по массе)	1,5 ×10 ⁻³	Ar 91% - O ₂ 9%	2,04
NiCr	NiCr (80:20 ат. %):	8×10 ⁻³	Ar при 100%	-
Ag	Ag	8×10 ⁻³	Ar при 100%	-
TiO ₂	TiO _x	1,5×10 ⁻³	Ar 88% - O ₂ 12%	2,32

ат.=атомные

Материалы и физические толщины в нанометрах (если не указано иное) каждого из слоев или покрытий, которые составляют пакеты сравнительных примеров и примеров в соответствии с данным изобретением, представлены в таблицах ниже в зависимости от их расположения по отношению к несущей основе пакета.

Оконное стекло	Слои	D Comp. (сравнительный)	D Inv. (по данному изобретению)
Задний слой	TiO ₂	2	2
Противоотражающее покрытие AR2	Si ₃ N ₄ ZnO	40 5	40 5
Блокирующий слой BO	NiCr	0,5	0,5
Функциональный слой	Ag	10	10
Блокирующий слой BU	NiCr	-	-
Противоотражающее покрытие AR1	ZnO TiO ₂	5 30	5 30
Основа (мм)	Стекло	2	2
Предварительная термообработка	-	Нет	Да
Фигуры	-	3	4

Способ получения этих оконных стекол, содержащих прозрачную основу, покрытую пакетом тонких слоев, является следующим:

осаждают слой TiO₂ (30 нм), после чего слой необязательно подвергают предварительной термообработке, после чего

осаждают остальные слои пакета, после чего

основу, покрытую пакетом в целом, подвергают термообработке при температуре T_{max} выше чем 400°C.

Сравнительное оконное стекло содержит пакет D Comp. (сравнительный), а именно пакет, содержащий слой оксида титана ниже серебряного слоя, который не был подвергнут предварительной термообработке перед осаждением серебряного слоя и термообработкой. Оконное стекло по данному изобретению содержит пакет D Inv. (по данному изобретению), а именно пакет, содержащий слой оксида титана ниже серебряного слоя, подвергнутый предварительной термообработке посредством лазерного отжига при 980 нм перед осаждением серебряного слоя. Термообработка соответствует отжигу при 620°C в течение 10 мин.

I. Микроскопический анализ

Диэлектрические слои, подверженные образованию дефектов типа отверстия, могут быть идентифицированы посредством микроскопического анализа. Для этого пакет, содержащий диэлектрический слой, подвергнутый образованию дефектов типа отверстия, в контакте с серебряным слоем или близкий к нему, осаждают на основу. Сборку подвергают термообработке. Обследование изображений делает возможным идентифицирование того, образуются ли дефекты, и в случае необходимости являются ли эти дефекты дефектами типа отверстия.

Фиг. 1, 2.а и 2.б представляют собой изображения оконного стекла, содержащего пакет, содержащий слой, подвергнутый образованию дефектов типа отверстия, подвергнутый термообработке в печи Naber с моделированием закалки с последующим отпуском вместе с отжигом при 620°C в течение 10 мин. Основа представляет собой основу в соответствии с известным уровнем техники, а именно полученную в соответствии со способом, не содержащим стадию предварительной термообработки перед осаждением серебряного слоя.

Фиг. 1 показывает черные дефекты дендритной формы, соответствующие областям, не содержащим серебра, а именно дефекты типа отверстия, полученные после закалки с последующим отпуском.

Фиг. 2.а представляет собой изображение в поперечном сечении дефекта типа отверстия, полученное с помощью просвечивающего микроскопа. Фиг. 2.б представляет собой изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, которое определяет посредством белой линии местонахождение поперечного сечения фиг. 2.а. В этом изображении различимы стеклянная основа 1, противоотражающее покрытие 2, содержащее некоторое число диэлектрических слоев, которое расположено ниже серебряного слоя, серебряный слой 3, противоотражающее покрытие 4, расположенное выше серебряного слоя, и защитный слой 5.

Фиг. 3 и 4 представляют собой следующие изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа:

оконное стекло, содержащее пакет D Comp. (сравнительный), соответствующий пакету, содержащему серебряный слой, расположенный выше противоотражающего покрытия, содержащего не обработанный предварительно слой оксида титана; пакет в целом был подвергнут термообработке при 620°C в течение 10 мин (фиг. 3),

оконное стекло, содержащее пакет D Inv. (по данному изобретению), соответствующий пакету, содержащему серебряный слой, расположенный выше противоотражающего покрытия, содержащего слой оксида титана, предварительно обработанный перед осаждением серебряного слоя; пакет в целом был подвергнут термообработке при 620°C в течение 10 мин (фиг. 4).

Многочисленные дендритные отверстия наблюдаются на фиг. 3.

На фиг. 4 отсутствие черных дефектов показывает отсутствие дефектов типа отверстия. Немногочисленные белые дефекты соответствуют дефектам куполообразного типа. Эти дефекты не соотносятся с несмачиваемостью серебряного слоя. Следует заметить, что количество дефектов и соответственно степень помутнения уменьшается посредством предварительной термообработки в соответствии со способом по данному изобретению.

Присутствие дефектов после термообработки может быть количественно определено посредством измерения доли площади поверхности, содержащей дефекты, на термообработанных оконных стеклах. Данное измерение заключается в определении процентной доли площади поверхности, занятой отверстиями.

Изображения, полученные с помощью оптического микроскопа, для разных оконных стекол и также площадь, занятая указанными дефектами, обобщены в таблице ниже.

Фигура	Оконное стекло	Площадь дефектов
Фигура 3	D Comp. (сравнительный)	8% дефектов типа отверстия 0% дефектов куполообразного типа
Фигура 4	D Inv. (по данному изобретению)	1,3% дефектов типа отверстия 0,1% дефектов куполообразного типа

Решение согласно данному изобретению, таким образом, делает возможным значительное уменьшение помутнения.

Заметное уменьшение числа дефектов типа отверстия и соответственно помутнения наблюдается после высокотемпературной термообработки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения пригодной в качестве оконного стекла прозрачной основы, покрытой пакетом тонких слоев, содержащим по меньшей мере один функциональный металлический слой на основе серебра, расположенный выше по меньшей мере одного противоотражающего покрытия, где прозрачная основа, покрытая пакетом, предназначена для проведения термообработки при температуре T_{max} выше чем 400°C, противоотражающее покрытие содержит по меньшей мере один диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, причем данный диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, выбирают из слоев на основе оксида титана, оксида ниобия и оксида олова, причем способ содержит последовательность следующих стадий:

осаждают на прозрачной основе противоотражающее покрытие, содержащее по меньшей мере один диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, при этом данный диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, осаждают катодным напылением, после чего

диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, подвергают предварительной термообработке, после чего осаждают указанный по меньшей мере один функциональный металлический слой на основе серебра.

2. Способ по п.1, где основа изготовлена из стекла, в частности из натриево-кальциево-силикатного стекла.

3. Способ по любому одному из предшествующих пунктов, где пакет содержит по меньшей мере два противоотражающих покрытия, причем каждое противоотражающее покрытие содержит по меньшей мере один диэлектрический слой таким образом, что каждый функциональный металлический слой расположен между двумя противоотражающими покрытиями; где указанный способ содержит стадию, в соответствии с которой противоотражающее покрытие осаждают выше функционального металлического слоя на основе серебра.

4. Способ по любому одному из предшествующих пунктов, где основу, покрытую пакетом, подвергают термообработке при температуре T_{max} выше чем 450°C, предпочтительно 500°C.

5. Способ по п.4, где термообработка является отжигом, изгибанием и/или закалкой с последующим отпуском.

6. Способ по одному из предшествующих пунктов, где предварительную термообработку выполняют посредством подвода энергии, способной к доведению каждой точки слоя до температуры выше чем или равной 300°C, предпочтительно выше чем 400°C.

7. Способ по п.6, где предварительную термообработку выполняют посредством подвода энергии, способной к доведению каждой точки слоя до температуры выше чем или равной 300°C, в течение периода времени, менее чем или равном 1 с, или даже равном 0,5 с.

8. Способ по одному из предшествующих пунктов, где предварительную термообработку выполняют при применении излучения, длина волны которого находится в интервале от 500 до 2000 нм, в частности от 700 до 1100 или даже от 800 до 1000 нм.

9. Способ по одному из предшествующих пунктов, где диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, имеет толщину более чем 5 нм, предпочтительно между 8 и 20 нм.

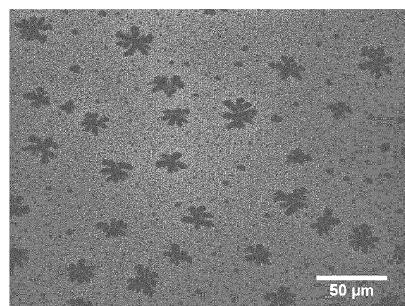
10. Способ по одному из предшествующих пунктов, где диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, отделен от функционального слоя посредством одного или нескольких слоев; и толщина всех слоев, введенных между слоем, подверженным образованию дефектов типа отверстия, и функциональным слоем составляет самое большое 20 нм, предпочтительно самое большое 15 нм.

11. Способ по одному из предшествующих пунктов, где подверженный образованию дефектов типа отверстия диэлектрический слой противоотражающего покрытия отделен от функционального слоя посредством одного или нескольких слоев; и толщина всех слоев, введенных между слоем, подверженным

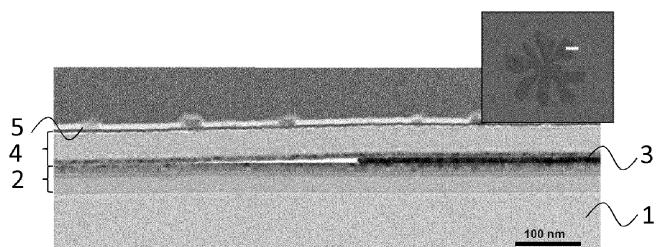
образованию дефектов типа отверстия, и функциональным слоем, составляет по меньшей мере 6 нм, предпочтительно по меньшей мере 7,5 нм.

12. Способ по одному из предшествующих пунктов, где диэлектрический слой, подверженный образованию дефектов типа отверстия, выбирают из диэлектрического слоя, проявляющего скачок напряжений, имеющий место в температурном интервале ниже, чем температура T_{\max} термообработки, и соответствующий вариации в величинах механического напряжения более чем 0,1 ГПа для вариации при температуре менее чем 50°C.

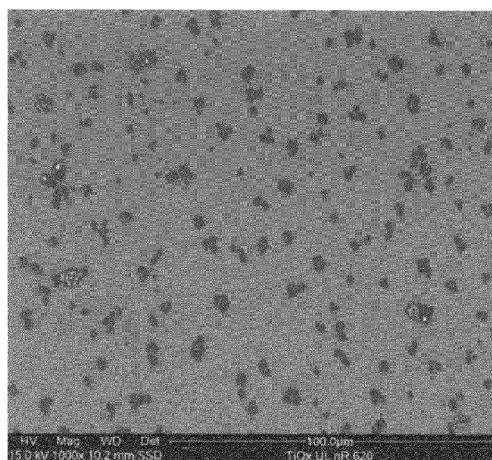
13. Способ по п.12, где предварительную термообработку выполняют посредством подвода энергии, способной к доведению каждой точки указанного слоя до температуры выше или равной температуре, находящейся в температурном интервале, в котором происходит скачок напряжений.



Фиг. 1

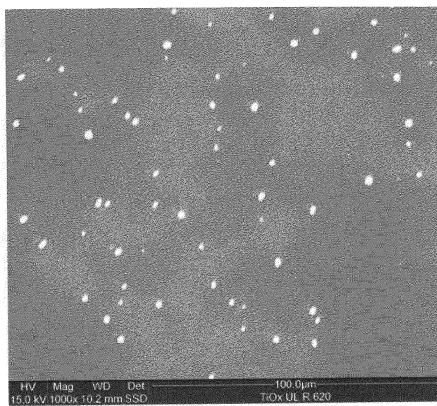


Фиг. 2а - Фиг. 2б



Фиг. 3

032833



Фиг. 4



Евразийская патентная организация, ЕАПО
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2