



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104936925 B

(45)授权公告日 2018.09.11

(21)申请号 201380070848.5

(22)申请日 2013.10.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104936925 A

(43)申请公布日 2015.09.23

(30)优先权数据

13/680,541 2012.11.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.07.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/067004 2013.10.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/078062 EN 2014.05.22

(73)专利权人 葛迪恩实业公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 穆罕默德·伊姆兰

布伦特·博伊斯 简·马克·奈莫

马库斯·弗兰克 徐勇立

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理

有限公司 44224

代理人 刘培培 黎艳

(51)Int.Cl.

C03C 17/36(2006.01)

(56)对比文件

CN 102757185 A, 2012.10.31,

CN 102745906 A, 2012.10.24,

审查员 钱帅

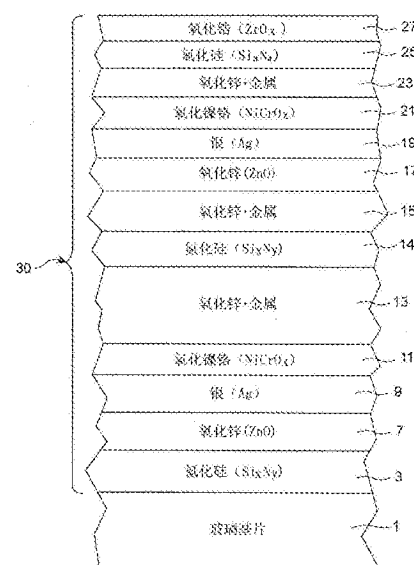
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

具附加金属的含氧化锌层的低辐射涂层的
涂层制品

(57)摘要

一种涂层制品包括涂层,类似低辐射(Low-E)涂层,由基片(例如,玻璃基片)支撑。该涂层包括至少一个介质层,其含有氧化锌,被掺杂有其他金属。该涂层还可包括一个或多个红外(IR)反射层,含有类似银等的材料,用来至少反射一些红外辐射。在示例性实施例中,涂层制品可被热处理(例如,热回火、热弯曲、和/或热强化)。根据本发明的示例性实施例的涂层制品可用在窗方面,包括用于建筑的单片窗、用于建筑的绝缘玻璃窗等。



1. 一种玻璃基片上含有低辐射涂层的涂层制品,包括:
介质层和位于所述玻璃基片上的红外反射层,且
其中,所述介质层包括ZnCuAl的氧化物,所述介质层的金属含量为60-97%的锌、0.1-15%的铜、和0.5-25%的铝。
2. 如权利要求1所述的涂层制品,其中,所述红外反射层含有银。
3. 如权利要求1所述的涂层制品,其中,所述介质层位于所述玻璃基片和所述红外反射层之间。
4. 如权利要求1所述的涂层制品,其中,所述涂层进一步包括:含有氧化锌的层,位于所述玻璃基片和所述红外反射层之间,且其中,所述介质层直接接触所述含有氧化锌的层。
5. 如权利要求1所述的涂层制品,其中,所述涂层进一步包括另一个红外反射层,其中,两个红外反射层包括银,且其中,所述介质层位于所述红外反射层之间。
6. 如权利要求5所述的涂层制品,其中,所述涂层进一步包括:含有氧化锌的层,其直接接触所述另一个红外反射层,且其中,所述介质层位于所述红外反射层之间并直接接触所述含有氧化锌的层。
7. 如权利要求1所述的涂层制品,其中,所述涂层具有仅一个含有银的红外反射层。
8. 如上述权利要求1所述的涂层制品,其中,所述涂层制品具有至少30%的可见光透射率。
9. 如上述权利要求1所述的涂层制品,其中,所述涂层制品具有至少50%的可见光透射率。
10. 如上述权利要求1所述的涂层制品,其中,所述介质层被氧化至完全氧化的至少80%。
11. 如上述权利要求1所述的涂层制品,其中,所述涂层具有不超过5欧姆/平方的片电阻。
12. 如上述权利要求1所述的涂层制品,其中,所述涂层制品被热处理。
13. 如上述权利要求1所述的涂层制品,其中,所述涂层制品被热处理,并由于所述热处理,具有不超过5.0的玻璃侧反射 ΔE^* 值。
14. 如权利要求1所述的涂层制品,其中,所述介质层的金属含量为80-93%的锌、0.1-5%的铜、和4-15%的铝。
15. 如上述权利要求中1所述的涂层制品,其中,所述介质层实质上由ZnCuAl的氧化物组成。
16. 一种玻璃基片上含有低辐射涂层的涂层制品,包括:
位于所述玻璃基片上的含有银的第一红外反射层和含有银的第二红外反射层;
位于所述第一红外反射层上方,并且与所述第一红外反射层直接接触的接触层;
设置在含有银的所述第一红外反射层和第二红外反射层之间,并且设置在所述接触层上方的介质叠层;
其中,位于含有银的所述第一红外反射层和第二红外反射层之间的所述介质叠层包括第一介质层和第二介质层,所述第一介质层和第二介质层均包括以下一个或多个的氧化物:ZnCuNi、ZnNi、ZnNiAl和ZnNiMg;
其中,在包括ZnCuNi、ZnNi、ZnNiAl和ZnNiMg中的一个或多个的氧化物的所述第一介质

层和第二介质层之间设置有含有氮化硅的层,并且所述含有氮化硅的层与所述第一介质层和第二介质层接触;以及

位于所述第二红外反射层的下方,并且与所述第二红外反射层直接接触的另一接触层。

具附加金属的含氧化锌层的低辐射涂层的涂层制品

[0001] 本发明的示例性实施例涉及一种含有涂层的涂层制品,类似低辐射(low-E)涂层,由基片(例如,玻璃基片)支撑。该涂层包括至少一个介质层,其含有氧化锌,被掺杂有其他金属。该涂层还可包括一个或多个红外(IR)反射层,含有类似银等的材料,用来至少反射一些红外辐射。在示例性实施例中,涂层制品可被热处理(例如,热回火、热弯曲、和/或热强化)。根据本发明的示例性实施例的涂层制品可用在窗方面,包括用于建筑的单片窗、用于建筑的绝缘玻璃窗、车窗、和/或任何其他合适的应用。

[0002] 发明背景

[0003] 本领域中已知的窗应用中所使用的涂层制品有类似绝缘玻璃(IG)窗单元、车窗、和/或其他等。众所周知,在一些情况下,为了钢化、弯曲或其他等,需要对该涂层制品进行热处理(例如,热回火、热弯曲、和/或热强化)。涂层制品的热处理通常需要使用至少580摄氏度的温度,更优选是至少约600摄氏度,且更优选是至少620摄氏度。该高温(例如,5-10分钟或更多)经常使涂层损坏和/或劣化,或是在无法预知的方式中改变。因此,需要一种可承受热处理(例如,热回火)的涂层,必要时在预知的方式中,从而不会明显地损坏涂层。

[0004] 在一些情况下,涂层制品的设计人试图结合所需的可见光透射率、所需的颜色、低辐射(或辐射率),和低片电阻(R_s)。低辐射(low-E)和/或低片电阻特征使该涂层制品可阻挡相当数量的红外辐射,从而减少车辆或建筑物内部不需要的热量。

[0005] 美国专利No.7,521,096被纳入此处作为参考,公开一种低辐射涂层,其在银基红外反射层下面使用氧化锌(ZnO)接触层,并在银(Ag)基IR反射层上方使用 $NiCrO_x$ 接触层,随后是中央氧化锡(SnO_2)介质层。'096专利的涂层中的 SnO_2 被发现经热处理产生微结晶和应力,造成 SnO_2 、 ZnO 、以及 Ag 之间的粗糙界面,其可导致耐久性退化和影响透射的颜色。含金属的粗糙界面将引发所谓的表面等离子体,其造成整个层堆栈中的选择吸收,特别是在低可见光谱范围(380-550nm)。其将引起一个或多个无法预知的光学特性、较少的中性色、较低的可见光透射率和/或较低的LSG。此外,发现氧化锡(例如, SnO_2)在经热处理产生结晶和应力中明显改变,其将降解 ZnO 的结构,从而 Ag 在其上生长。此外,可能会导致较差的 Ag 质量和/或较差的涂层热稳定性,例如不合需要的较高的 ΔE^* 值。

[0006] 发明的示例性实施例概述

[0007] 如上所述,本领域的技术人员应理解,需要一种具涂层(例如,低辐射涂层)的涂层制品,带有至少一个介质层,不会遭受如上所述的与纯 SnO_2 介质层相关的一个或多个问题。在示例性实施例中,发现在含有氧化锌(例如, ZnO_2)的介质层中包括其他金属可克服如上所述的一个或多个问题。例如,将介质层溅射沉积至涂层时以下金属中的一个或多个可被添加至氧化锌: Cu , Al , Ni 和 Mg 。三元和/或二元合金(包括其的氧化物)可被包括在含有氧化锌的介质层中,从而使介质层和整个涂层在选择性的热处理(HT)之前和/或之后更加热稳定,并在选择性的热处理过程期间减少和/或减慢应力的变化。该含有氧化锌的介质层其中添加有金属,被用来替换涂层中已使用的其他的一个或多个氧化锡介质层。该含有氧化锌的介质层结构,更加混乱并使层和涂层更稳定。在此发现,材料的结构越混乱,则越稳定(例如经热处理)。该含有氧化锌的介质层,被添加有其他金属时,可作为本发明的示例性实施

例中的任何合适的低辐射涂层中的介质层,例如至少第一和第二红外反射层之间,红外反射层之下,和/或红外反射层之上。但是,并不是涂层中的所有介质层需要上述材料。示例性实施例中,含有氧化锌的介质层,被添加有其他金属时,可用于包括其他材料的介质层的涂层中,例如氮化硅(例如, Si_3N_4)、 SnO_2 、 ZnO 、和/或类似等。

[0008] 在本发明的示例性实施例中,提供一种玻璃基片上含有低辐射涂层的涂层制品,所述涂层包括:介质层和位于所述玻璃基片上的红外反射层,且其中,所述介质层包括以下一个或多个的氧化物: ZnCuAl 、 ZnCu 、 ZnCuNi 、 ZnNi 、 ZnNiAl 、和 ZnNiMg 。

[0009] 附图简要说明

[0010] 图1是根据本发明的示例性实施例的涂层制品的横截面图。

[0011] 图2是根据本发明的另一个示例性实施例的涂层制品的横截面图。

[0012] 图3是根据本发明的另一个示例性实施例的涂层制品的横截面图。

[0013] 图4是根据本发明的另一个示例性实施例的涂层制品的横截面图。

[0014] 示例性实施例的具体说明

[0015] 在此,整个附图中相同的参照符号表示相同的部分。在本发明的示例性实施例中,图1-4实施例中的层优选是通过陶瓷或金属对象经飞溅沉积被形成。

[0016] 根据本发明的示例性实施例的涂层制品可以用于窗应用,包括用于建筑物的单片窗、用于建筑物的绝缘玻璃窗、车窗、和/或在任何其他合适的应用。

[0017] 在示例性实施例中,发现含有氧化锌(例如, ZnO_2)的介质层(附图中层13,15,23,和40中的一个或多个)中包括一些附加的金属可与纯 SnO_2 介质层一起克服上述的一个或多个问题。例如,在将介质层13,15,23,和40中的一个或多个溅射沉积至涂层时以下金属中的一个或多个可被添加至氧化锌: Cu 、 Al 、 Ni 、和/或 Mg ,与附加的金属(包括其的氧化物)一起,使介质层和整个涂层30,60,70在选择性的热处理(HT)之前和/或之后具有更好的热稳定性,在选择性的热处理过程中减少和/或减慢应力变化。例如,层13,15,23,和40中的一个或多个可以是 ZnCuAl 、 ZnCu 、 ZnCuNi 、 ZnNi 、 ZnNiAl 、和 ZnNiMg 中的一个或多个的氧化物,使介质层和整个涂层30,60,70具有更好的热稳定性。该附加金属的含有氧化锌的介质层,优选是完全或基本完全被氧化,并随着选择性的热处理可以是非晶质。当然,该三元或二元合金中的一个的氧化物可用于层13,15,23和/或40中的一个或两个,而三元或二元合金中的另一个的氧化物可用于层13,15,23,40中的其他层。相似地,该三元或二元合金中的一个的氧化物可用于介质层13,15,23和/或40中的一个或两个,且 SnO_2 可用于介质层13,15,23,40中的其他层。

[0018] 具附加金属的含氧化锌的介质层结构(例如,层13,15,23和/或40的一个或多个),比 SnO_2 更加混乱并导致层和涂层更稳定。在此发现,材料的结构越混乱,则可能越稳定(例如,经热处理)。该含有氧化锌的介质层,其中添加有其他金属,可作为本发明的示例性实施例中的任何合适的低辐射涂层中的介质层,例如至少第一和第二红外反射层9,19之间,红外反射层9,19之下,和/或红外反射层9,19之上。该层可用于本发明的多个实施例中的单银,双银,或三银低辐射涂层。但是,并不是涂层中的所有介质层需要上述材料。在示例性实施例中,添加其他金属的含氧化锌的介质层,还可在含有类似氮化硅(例如, Si_3N_4)、 SnO_2 、 ZnO 、 ZnAlO 和/或图1-4中所示材料的其他介质层的涂层中被使用。使用一个或多个上述添加其他金属的含氧化锌的介质层,可提高热稳定性,例如,实现较低的玻璃侧反射 ΔE^* 值。

在本发明的示例性实施例中,含有玻璃基板1和低辐射涂层的涂层制品,与仅在层中使用 SnO_2 相比,由于热处理其玻璃侧反射 ΔE^* 值至少低0.5或1.0(更优选是低1.5)。在本发明的示例性实施例中,含有玻璃基板1和低辐射涂层的涂层制品,其玻璃侧反射 ΔE^* 值不超过5.0,更优选是不超过4.5或4.0。

[0019] 在实施例中,其中具有附加金属的含氧化锌的介质层(13,15和/或40),位于含有氧化锌或氧化锌铝的种子层(7和/或17)之下并与其直接接触,支撑红外反射层(9和/或19)来提高红外反射层的质量,如图1-2中的层15,图3中的层40,以及图4中的层13。基于 ZnO 或 ZnAlO 的接触层(7和/或17)下面的层结构和热稳定性与 ZnO 的纹理生长(002)和其上的银生长(111)相关。纯 SnO_2 层受到包括高应力的结构变化,其通常会降低涂层的光稳定性和热稳定性,例如,经热处理。纯 SnO_2 层通常由于溅射沉积为非晶质,但经热处理成为晶体。在此所述的含有氧化锌的介质层配置有附加的金属,可减少该结构变化并改善热处理前后控制层的应力,且在示例性实施例中允许层保持非晶质或基本非晶质,甚至在热处理之后。由此将提高低辐射涂层的整体性能。

[0020] 在本发明的示例性实施例(例如,图1-2和4),涂层包括双银堆栈,但本发明并不是在所有的情况下受限于此。根据本发明的示例性实施例,具有低辐射涂层的涂层制品,其片电阻(R_s)小于或等于7.0(更优选是小于或等于5.0,甚至更优选是小于或等于4.0或3.0)(在选择性热处理之前和/或之后被测量)。根据本发明的示例性实施例的具有低辐射涂层的涂层制品,其法向辐射率(E_n)不超过0.09,更优选是不超过0.07,且最优选是不超过0.05或0.04(在选择性热处理之前和/或之后被测量)。在示例性实施例中,选择性的热处理(HT)之前和/或之后,以单片形式被测量,根据本发明的示例性实施例的涂层制品,其可见光透射率(I11.1,2degree)至少约30%,更优选是至少约40%,甚至更优选是至少约50%,并有可能至少约60%。

[0021] 在此使用的“热处理(heat treatment)”和“热处理(heat treating)”表示将制品加热至一定的温度来实现含有玻璃的涂层制品的热回火、热弯曲、和/或热强化。该定义包括,例如,在烤炉或熔炉中以至少580℃的温度来加热涂层制品,更优选是至少600℃,以足够的时间来执行钢化、弯曲、和/或热强化。在一些情况下,热处理至少进行4到5分钟或更久。在本发明的不同示例性实施例中,涂层制品可热处理也可不热处理。

[0022] 图1是例示出根据本发明的非限制性实施例的涂层制品的横截面图。该涂层制品包括:基片1(例如,纯色、绿色、铜色、或蓝绿色玻璃基片,厚度为1.0-10.0mm,更优选是1.0-3.5mm);低辐射涂层(或层体系)30,直接或间接地位于基片1上。涂层(或层体系)30包括:底部含有氮化硅的介质层3,可以是 Si_3N_4 ,高硅类型,用于去雾处理,或是本发明的不同实施例中的任何其他合适的化学计量;第一下部接触层7(与红外反射层9接触);第一导电和金属或基本金属的红外反射层9;第一上部接触层11(与层9接触);含有氧化锌的介质层13;其他包含氮化硅的层14;含有氧化锌的介质层15;第二下部接触层17(与红外反射层19接触)、第二导电和金属或基本金属的红外反射层19;第二上部接触层21(与层19接触);在一些示例性例子中可包括氧化锌的介质层23;含有氮化硅的介质层25,和选择性的介电保护层27,可以是或含有氧化锆。所述“接触”层7、11、17、和21分别与至少一个红外反射层(例如基于银的层)接触。上述溅射沉积的层3-27形成低辐射(即,低辐射率)涂层30,其被配置在玻璃或塑料基片1上。

[0023] 在为单片时,如图1所示(还有在图2-4中),涂层制品仅包括一个玻璃基片1。但是,该单片的涂层制品(例如参照图4)可能用于类似层压的车辆挡风玻璃、绝缘玻璃窗单元等。在用于绝缘玻璃窗单元时,绝缘玻璃窗单元可包括两个具间隔的玻璃基片。美国专利No.6,632,491中示出并说明了示例性绝缘玻璃窗单元,其公开的内容被纳入此处作为参考。示例性绝缘玻璃窗单元可包括,例如,图1-4的任何一个中所示出的涂层的玻璃基片1,通过垫片、密封剂40等被耦合至其他玻璃基片(未示出),并在其之间定义间隔。在一些情况下,绝缘玻璃窗单元实施例中的基片之间的间隔中可填入类似氩(Ar)的气体。

[0024] 除了图2实施例中的介质层23示出具有 SnO_2 ,来强调 SnO_2 可用来替换层13,15,23的一或两个中具有附加的金属材料的氧化锌。其他的则与图1实施例一样

[0025] 图3实施例示出涂层制品,其中低辐射涂层60是单银涂层,相对于双银涂层。图3实施例中的层的参照符号与图1中的相同时可被认为是同样的层。

[0026] 图4实施例示出根据本发明的另一实施例的含有低辐射涂层70的涂层制品。图4实施例在许多方面不同于图1的实施例。例如,图1中的层14,15,和27不需要存在于图4实施例中。此外,图4的实施例包括介质层4,含有氧化钛(例如, TiO_2),位于底部含氮化硅的层3和底部含氧化锌或氧化锌铝的层7。如上所述,整个附图中相同的参照符号表示相同的部分/层。

[0027] 在本发明的实施例中,介质层3、14、和25可以是或包括氮化硅。在其他方面,氮化硅层3和14可提高涂层制品的热处理性,例如类似热回火等。在本发明的其他实施例中,层3和/或14中的氮化硅可以是化学计量的类型(例如, Si_3N_4),或是富硅型。例如,富硅型氮化硅层3(和/或14)与银基红外反射层之下的氧化锌和/或氧化锡相结合,使银通过(例如溅射或类似)方法被沉积,从而与其他材料配置在银之下相比,其片电阻被减少。进一步,含有富硅型氮化硅的层3中所存在的自由硅可使类似钠(Na)的原子在热处理(HT)期间从玻璃基片1向外移动,在其到达银层及损坏其之前可更有效地经含有富硅型氮化硅的层被停止。因此,经热处理引起的氧化可使可见光透射率增加,且在本发明的示例性实施例中,层3中的富硅型 Si_xN_y 在热处理期间可减少对于银层所造成的损坏的数量,从而使片电阻减少或是以符合要求的方式保持相同。

[0028] 在示例性实施例中,当富硅型氮化硅在层3和/或14中被使用时,该富硅型氮化硅层由此沉积可具有 Si_xN_y 层的特性,其中 x/y 可以是0.76-1.5,更优选是0.8-1.4,甚至更优选是0.82-1.2。此外,在示例性实施例中,热处理之前和/或之后,富硅型 Si_xN_y 层的折射率“n”可以是至少为2.05,更优选是至少为2.07,且有时至少为2.10(例如,632nm)(注意:化学计量的 Si_3N_4 也可被使用具有2.02-2.04的折射率“n”)。在示例性实施例中,发现当沉积的富硅型 Si_xN_y 层的折射率“n”至少为2.10,更优选是至少为2.20,且最优选为2.2-2.4时,尤其可实现提高的热稳定性。此外,在示例性实施例中,富硅型 Si_xN_y 层的消光系数“k”可以是至少为0.001,更优选是至少为0.003(注意:化学计量的 Si_3N_4 具有实质上0的消光系数“k”)。此外,在示例性实施例中,发现当沉积(550nm)的富硅型 Si_xN_y 层的消光系数“k”为0.001-0.05时,尤其可实现提高的热稳定性。应注意,由于热处理n和k将下降。

[0029] 在本发明的示例性实施例中,在此所述的任何和/或所有氮化硅层可掺杂其他材料,例如不锈钢或铝。例如,在本发明的示例性实施例中,在此所述的任何和/或所有氮化硅层可选择性地包括约0-15%的铝,更优选是约1-10%的铝。在本发明的实施例中,氮化硅可

通过在具有至少氮气的大气中溅射对象Si或SiAl被沉积。

[0030] 红外反射层9和19优选是基本或完全金属的和/或导电的,并可包括或由银(Ag)、金、或其他合适的红外反射材料构成。红外反射层9和19可使涂层具有低辐射和/或更好的太阳能控制特性。在本发明的实施例中,红外反射层可被轻度氧化。

[0031] 在本发明的示例性实施例中,上部接触层11和21可以是或包括氧化镍(Ni),氧化铬/铬黄(Cr),或镍合金氧化物,例如氧化铬镍(NiCrO_x),或其他合适的材料(S)。例如,在层(11和/或21)中使用 NiCrO_x 或NiCr可提高耐久性。在本发明的特定实施例中,层11和/或21中的 NiCrO_x 可被完全氧化(即,完全化学计量),或者可以是部分氧化(即,低价氧化物),或者在NiCr实施例中可以是金属的。在一些情况下, NiCrO_x 层11和/或21可至少约50%被氧化。在本发明的不同实施例中,接触层11和/或21(例如,含Ni和/或Cr的氧化物)可以或也可以不被氧化分级。氧化分级表示层中的氧化程度变化于整个层厚度。例如,接触层11和/或21可分级,从而与在距离相邻的红外反射层较远/更远的接触层的部分中相比,在与相邻红外反射层的接触界面中则较少被氧化。有关氧化分级的接触层的各种类型的说明在美国专利No.6,576,349中被阐明,公开的内容被纳入此处作为参考。在本发明的不同实施例中,接触层11和/或21(例如,或含有Ni和/或Cr)可以是或也可以不是连续穿过整个下面的红外反射层。

[0032] 在本发明的示例性实施例中,介质种子层7和17可以是或包括氧化锌(例如 ZnO)和/或氧化锌铝(ZnAlO_x)。但是,由于其中具有其他层,在不同的情况下可使用其他材料。在优选的实施例中,下部接触层7和/或17可以是或包括 ZnO 。同样层7和17的氧化锌也可包含其他材料。例如,在本发明的示例性实施例中,氧化锌层7,17的一个或多个可掺杂有约1-10%的铝,更优选是约1-5%的铝,且最优选是约1-4%的铝。

[0033] 在本发明的示例性实施例中,外层介质层27可以是或包括氧化锆(例如, ZrO_2)。该层与在此所述的其他层一样,是可选择且不是必须被提供在本发明的示例性实施例中。

[0034] 参照图1-4,在本发明的示例性实施例中,介质层13,15,23,40中的一个或多个可以是或包含 ZnCuAl 的氧化物,其中层基本上是透明的,并完全或基本完全氧化。应注意,在此所述的“基本完全氧化”是指被氧化至约完全氧化的至少80%。例如,该 ZnCuAl 氧化物材料可仅用于图1-2实施例中的层15,且层13和23基本上使用 SnO_2 或其他合适的介质材料。另外,例如, ZnCuAl 氧化物材料可用于图1实施例的层13,15和23中的两个或所有三个。在另一个示例,该 ZnCuAl 氧化物材料可用于图3实施例的层40和/或13中的一个或两个,并可用于图4实施例的层13和/或23中的一个或两个。例如,当 ZnCuAl 氧化物用于图4实施例中的层13时, SnO_2 , SnZnO ,或其他合适的介质材料可用于层23。在示例性实施例中,当 ZnCuAl 氧化物用于层13,15,23,40中的一个或多个时,层优选是相比各Cu和Al含有更多的Zn,且Al比Cu多;结合实例,该层的金属含量为约50-98%的Zn(更优选是约60-97%,甚至更优选是约70-97%,甚至更优选是约80-93%的Zn)、约0.1-15%的Cu(更优选是约0.1-5%,甚至更优选是约0.1-30%,甚至更优选是约0.3-3%的Cu)、和约0.5-50%的Al(更优选是约0.5-25%,更优选是约1-20%,且最优选是约4-15%的Al)。一个示例是 ZnCuAl 氧化物,其中金属含量为约87%的Zn、约0.5%的Cu和12.5%的Al。当然,少量的其他材料也可以被包括在该层中。在本发明的其他实施例中,该附加金属Cu和Al的含氧化锌的材料可用于任何涂层中的任何基于氧化锡的介质层,所述任何涂层为美国专利Nos.7,521,096,7,879,448,8,142,622,7,

648,769,8,017,243,7,597,965,或7,858,191中的任何一个,其被纳入此处作为参照。

[0035] 参照图1-4,在本发明的示例性实施例中,介质层13,15,23,40中的一个或多个可以是或包含ZnCu的氧化物,其中层基本上是透明的,并完全或基本完全氧化。例如,该ZnCu氧化物材料可仅用于图1-2实施例中的层15,且层13和23基本上使用SnO₂或其他合适的介质材料。另外,例如,ZnCu氧化物材料可用于图1实施例的层13,15和23中的两个或所有三个。在另一个示例,该ZnCu氧化物材料可用于图3实施例的层40和/或13中的一个或两个,并可用于图4实施例的层13和/或23中的一个或两个。例如,当ZnCu氧化物用于图4实施例中的层13时,SnO₂,SnZnO,或其他合适的介质材料可用于层23。在示例性实施例中,当ZnCu氧化物用于层13,15,23,40中的一个或多个时,层优选是相比Cu含有更多的Zn;结合实例,该层的金属含量为约50-99%的Zn(更优选是约60-98%,甚至更优选是约70-98%,甚至更优选是约85-97%的Zn)和约0.2-50%的Cu(更优选是约0.2-20%,甚至更优选是约1-15%,甚至更优选是约2-7%的Cu)。一个示例是ZnCu氧化物,其中金属含量为约95%的Zn和约5%的Cu。当然,少量的其他材料也可以被包括在该层中。在本发明的其他实施例中,该附加金属Cu的含氧化锌的材料可用于任何涂层中的任何基于氧化锡的介质层,所述任何涂层为美国专利Nos.7,521,096,7,879,448,8,142,622,7,648,769,8,017,243,7,597,965,或7,858,191中的任何一个。

[0036] 参照图1-4,在本发明的示例性实施例中,介质层13,15,23,40中的一个或多个可以是或包含ZnCuNi的氧化物,其中层基本上是透明的,并完全或基本完全氧化。例如,该ZnCuNi氧化物材料可仅用于图1-2实施例中的层15,且层13和23基本上使用SnO₂或其他合适的介质材料。另外,例如,ZnCuNi氧化物材料可用于图1实施例的层13,15和23中的两个或所有三个。在另一个示例,该ZnCuNi氧化物材料可用于图3实施例的层40和/或13中的一个或两个,并可用于图4实施例的层13和/或23中的一个或两个。例如,当ZnCuNi氧化物用于图4实施例中的层13时,SnO₂,SnZnO,或其他合适的介质材料可用于层23。在示例性实施例中,当ZnCuNi氧化物用于层13,15,23,40中的一个或多个时,层优选是相比各Cu和Ni含有更多的Zn;结合实例,该层的金属含量为约50-98%的Zn(更优选是约60-97%,甚至更优选是约70-97%,甚至更优选是约80-93%的Zn)、约0.1-15%的Cu(更优选是约0.1-5%,甚至更优选是约0.1-30%,甚至更优选是约0.3-3%的Cu)、和约0.5-50%的Ni(更优选是约0.5-25%,更优选是约1-20%,且最优选是约4-15%的Ni)。一个示例是ZnCuNi氧化物,其中金属含量为约87%的Zn、约0.5%的Cu和约12.5%的Ni。当然,少量的其他材料也可以被包括在该层中。在本发明的其他实施例中,该附加金属Cu和Ni的含氧化锌的材料可用于任何涂层中的任何基于氧化锡的介质层,所述任何涂层为美国专利Nos.7,521,096,7,879,448,8,142,622,7,648,769,8,017,243,7,597,965,或7,858,191中的任何一个。

[0037] 参照图1-4,在本发明的示例性实施例中,介质层13,15,23,40中的一个或多个可以是或包含ZnNi的氧化物,其中层基本上是透明的,并完全或基本完全氧化。例如,该ZnNi氧化物材料可仅用于图1-2实施例中的层15,且层13和23基本上使用SnO₂或其他合适的介质材料。另外,例如,ZnNi氧化物材料可用于图1实施例的层13,15和23中的两个或所有三个。在另一个示例,该ZnNi氧化物材料可用于图3实施例的层40和/或13中的一个或两个,并可用于图4实施例的层13和/或23中的一个或两个。例如,当ZnNi氧化物用于图4实施例中的层13时,SnO₂,SnZnO,或其他合适的介质材料可用于层23。在示例性实施例中,当ZnNi氧化

物用于层13,15,23,40中的一个或多个时,层优选是相比Ni含有更多的Zn;结合实例,该层的金属含量为约50-99%的Zn(更优选是约60-98%,甚至更优选是约70-98%,甚至更优选是约85-97%的Zn)和约0.2-50%的Ni(更优选是约0.2-20%,更优选是约1-15%,且最优选是约3-12%的Ni)。一个示例是ZnNi氧化物,其中金属含量为约90%的Zn和约10%的Ni。当然,少量的其他材料也可以被包括在该层中。在本发明的其他实施例中,该附加金属Ni的含氧化锌的材料可用于任何涂层中的任何基于氧化锡的介质层,所述任何涂层为美国专利Nos.7,521,096,7,879,448,8,142,622,7,648,769,8,017,243,7,597,965,或7,858,191中的任何一个。

[0038] 参照图1-4,在本发明的示例性实施例中,介质层13,15,23,40中的一个或多个可以是或包含ZnNiAl的氧化物,其中层基本上是透明的,并完全或基本完全氧化。例如,该ZnNiAl氧化物材料可仅用于图1-2实施例中的层15,且层13和23基本上使用SnO₂或其他合适的介质材料。另外,例如,ZnNiAl氧化物材料可用于图1实施例的层13,15和23中的两个或所有三个。在另一个示例,该ZnNiAl氧化物材料可用于图3实施例的层40和/或13中的一个或两个,并可用于图4实施例的层13和/或23中的一个或两个。例如,当ZnNiAl氧化物用于图4实施例中的层13时,SnO₂,SnZnO,或其他合适的介质材料可用于层23。在示例性实施例中,当ZnNiAl氧化物用于层13,15,23,40中的一个或多个时,层优选是相比各Ni和Al含有更多的Zn;结合实例,该层的金属含量为约50-98%的Zn(更优选是约60-97%,甚至更优选是约70-97%,甚至更优选是约80-93%的Zn)、约0.1-15%的Ni(更优选是约0.1-5%,甚至更优选是约0.1-30%,甚至更优选是约0.3-3%的Ni)、和约0.5-50%的Al(更优选是约0.5-25%,更优选是约1-20%,且最优选是约4-15%的Al)。一个示例是ZnNiAl氧化物,其中金属含量为约87%的Zn、约0.5%的Ni和约12.5%的Al。当然,少量的其他材料也可以被包括在该层中。在本发明的其他实施例中,该附加金属Al和Ni的含氧化锌的材料可用于任何涂层中的任何基于氧化锡的介质层,所述任何涂层为美国专利Nos.7,521,096,7,879,448,8,142,622,7,648,769,8,017,243,7,597,965,或7,858,191中的任何一个。

[0039] 参照图1-4,在本发明的示例性实施例中,介质层13,15,23,40中的一个或多个可以是或包含ZnNiMg的氧化物,其中层基本上是透明的,并完全或基本完全氧化。例如,该ZnNiMg氧化物材料可仅用于图1-2实施例中的层15,且层13和23基本上使用SnO₂或其他合适的介质材料。另外,例如,ZnNiMg氧化物材料可用于图1实施例的层13,15和23中的两个或所有三个。在另一个示例,该ZnNiMg氧化物材料可用于图3实施例的层40和/或13中的一个或两个,并可用于图4实施例的层13和/或23中的一个或两个。例如,当ZnNiMg氧化物用于图4实施例中的层13时,SnO₂,SnZnO,或其他合适的介质材料可用于层23。在示例性实施例中,当ZnNiMg氧化物用于层13,15,23,40中的一个或多个时,层优选是相比各Ni和Mg含有更多的Zn;结合实例,该层的金属含量为约50-98%的Zn(更优选是约60-97%,甚至更优选是约70-97%,甚至更优选是约80-93%的Zn)、约0.1-15%的Ni(更优选是约0.1-5%,甚至更优选是约0.1-30%,甚至更优选是约0.3-3%的Ni)、和约0.5-50%的Mg(更优选是约0.5-25%,更优选是约1-20%,且最优选是约4-15%的Mg)。一个示例是ZnNiMg氧化物,其中金属含量为约87%的Zn、约0.5%的Ni和12.5%的Mg。当然,少量的其他材料也可以被包括在该层中。在本发明的其他实施例中,该附加金属Mg和Ni的含氧化锌的材料可用于任何涂层中的任何基于氧化锡的介质层,所述任何涂层为美国专利Nos.7,521,096,7,879,448,8,142,

622,7,648,769,8,017,243,7,597,965,或7,858,191中的任何一个

[0040] 附图中示出的层的下面或上面还可提供其他层。因此,当层系统或涂层位于基片1"之上"或"由其支撑"(直接或间接地)时,其他层可配置在其之间。因此,例如,即使其他层被配置在层3和基片1之间,图1-4的涂层也可被认为是位于基片1"之上"并"由其支撑"。此外,在不脱离本发明的实施例的精神范围的情况下,一些实施例中,附图中示出的涂层中的一些层可被去除,且其他的可添加在各个层之间,或是在本发明的其他实施例中各个层可与添加在分开部分之间的其他层断开。

[0041] 虽然在本发明的不同实施例中,可针对层使用各种厚度和材料,以下示出用于图1-2实施例中玻璃基片1上的各层的示例性厚度和材料,从玻璃基片开始向外(注意:一个或多个的氧化锌+M层之下可以是上述材料中的任何一个,其中介质层是含有附加金属的氧化锌,或是可仅具有氧化锡):

[0042]

示例性材料/厚度

层	优选的范围(Å)	更优选的范围 (Å)	示例(Å)
玻璃 (1-10 mm 厚)			
Si _x N _y (层 3)	40-450 Å	70-300 Å	186 Å
ZnO _x (层 7)	10-300 Å	40-150 Å	107 Å
Ag (层 9)	50-250 Å	80-120 Å	107 Å
NiCrO _x (层 11)	10-100 Å	12-40 Å	30 Å
ZnO + M (层 13)	0-1,000 Å	200-700 Å	412 Å
Si _x N _y (层 14)	50-450 Å	80-200 Å	131 Å
ZnO + M (层 15)	30-250 Å	50-200 Å	108 Å
ZnO _x (层 17)	10-300 Å	40-150 Å	119 Å
Ag (层 19)	50-250 Å	80-220 Å	103 Å
NiCrO _x (层 21)	10-100 Å	20-45 Å	33 Å
ZnO + M (层 23)	0-750 Å	40-400 Å	337 Å
Si ₃ N ₄ (层 25)	10-750 Å	20-100 Å	53 Å
ZrO _x (层 27)	0-200 Å	10-50 Å	22 Å

[0043] 在本发明的示例性实施例中,提供一种玻璃基片上含有低辐射涂层的涂层制品,包括:介质层和位于所述玻璃基片上的红外反射层,且其中,所述介质层包括以下一个或多个的氧化物:ZnCuAl,ZnCu,ZnCuNi,ZnNi,ZnNiAl,和ZnNiMg。所述介质层可被完全或基本完全氧化。所述涂层可具有一个、两个、或三个红外反射层(例如,包含银)。

[0044] 如前段落中的涂层制品,所述红外反射层可包括银。

[0045] 如前两个段落中任何一个的涂层制品,所述介质层位于所述玻璃基片和所述红外

反射层之间。

[0046] 如前三个段落中任何一个的涂层制品,所述涂层进一步包括:含有氧化锌的层,位于所述玻璃基片和所述红外反射层之间,且其中,所述介质层包括以下一个或多个的氧化物:ZnCuAl,ZnCu,ZnCuNi,ZnNi,ZnNiAl,或ZnNiMg,可直接接触所述含有氧化锌的层。

[0047] 如前四个段落中任何一个的涂层制品,所述涂层进一步包括另一个红外反射层,其中,两个红外反射层包括银,且其中,所述介质层位于所述红外反射层之间。所述涂层进一步包括:含有氧化锌的层,其直接接触所述另一个红外反射层,且其中,所述介质层位于所述红外反射层之间并直接接触所述含有氧化锌的层。

[0048] 如前五个段落中任何一个的涂层制品,所述涂层制品可具有至少30%的可见光透射率,更优选是至少约30%,甚至更优选是至少约50%或60%。

[0049] 如前六个段落中任何一个的涂层制品,所述涂层可具有不超过5欧姆/平方的片电阻。

[0050] 如前七个段落中任何一个的涂层制品,可被热处理(例如热回火)。由于所述热处理,所述涂层制品可具有不超过5.0的玻璃侧反射 ΔE^* 值(更优选是不超过4.5或4.0)。

[0051] 如前八个段落中任何一个的涂层制品,所述介质层可包括或实质上由ZnCuAl的氧化物组成。所述介质层的金属含量约为60-97%的Zn、约0.1-15%的Cu、和约0.5-25%的Al,更优选是约为80-93%的Zn、约0.1-5%的Cu、和约4-15%的Al。如前八个段落中任何一个的涂层制品,所述介质层可包括或实质上由ZnCu的氧化物组成。所述介质层的金属含量约为60-98%的Zn和0.2-20%的Cu,更优选是约为85-97%的Zn和2-7%的Cu。如前八个段落中任何一个的涂层制品,所述介质层可包括或实质上由ZnNi的氧化物组成。所述介质层的金属含量约为60-98%的Zn和0.2-20%的Ni,更优选是约为85-97%的Zn和1-15%的Ni。如前八个段落中任何一个的涂层制品,所述介质层可包括或实质上由ZnCuNi的氧化物组成。如前八个段落中任何一个的涂层制品,所述介质层可包括或实质上由ZnNiAl的氧化物组成。如前八个段落中任何一个的涂层制品,所述介质层可包括或实质上由ZnNiMg的氧化物组成。在本发明的示例性实施例中,所述涂层的不同介质层可以是上述多种材料中的一个。

[0052] 如上所述,虽然参照最实用及优选的示例性实施例对本发明进行了说明,但是应理解,本发明并不局限于所述实施例,相反可进行各种修改和变形,修改将由后附的权利要求范围定义。

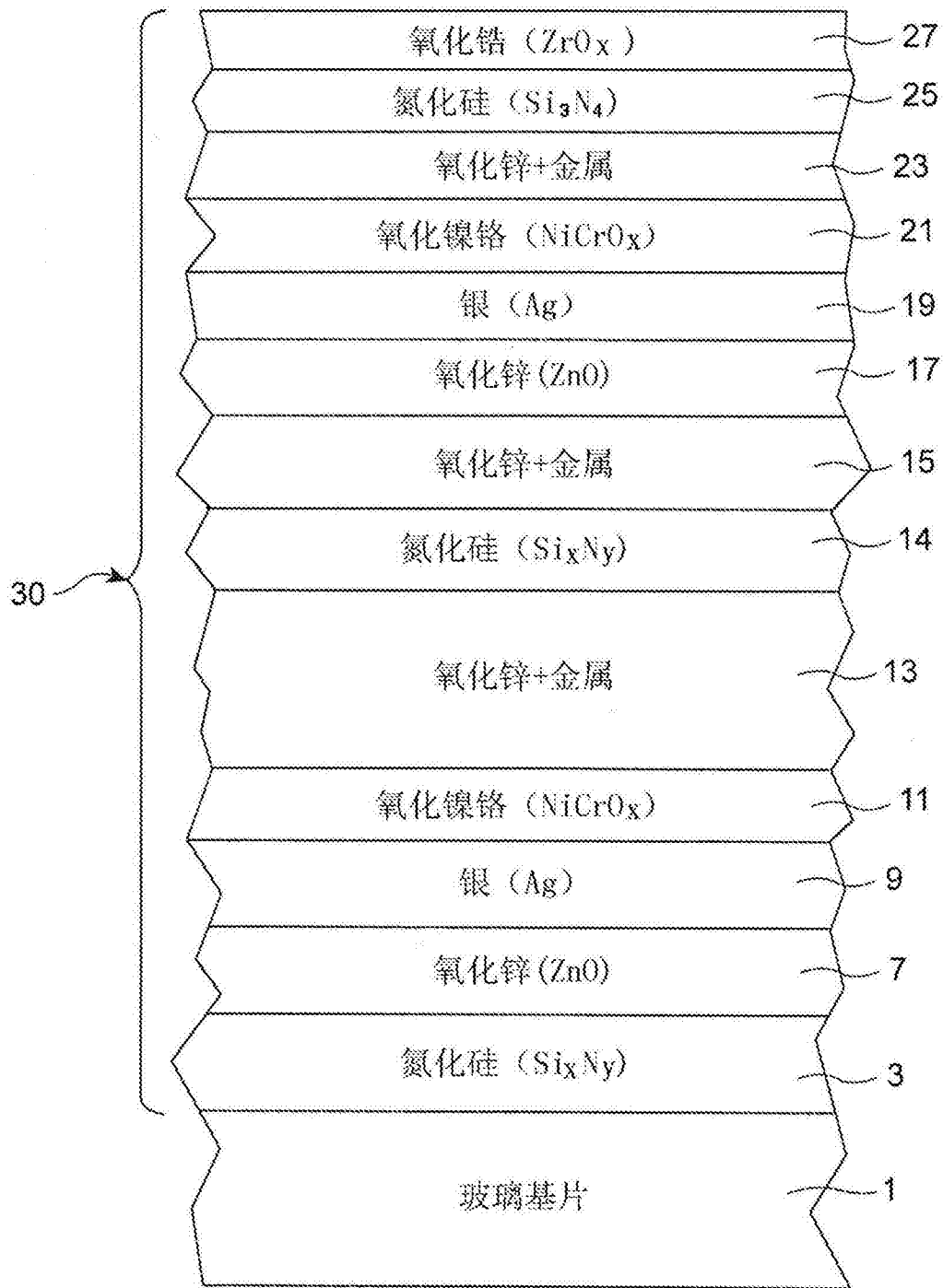


图1

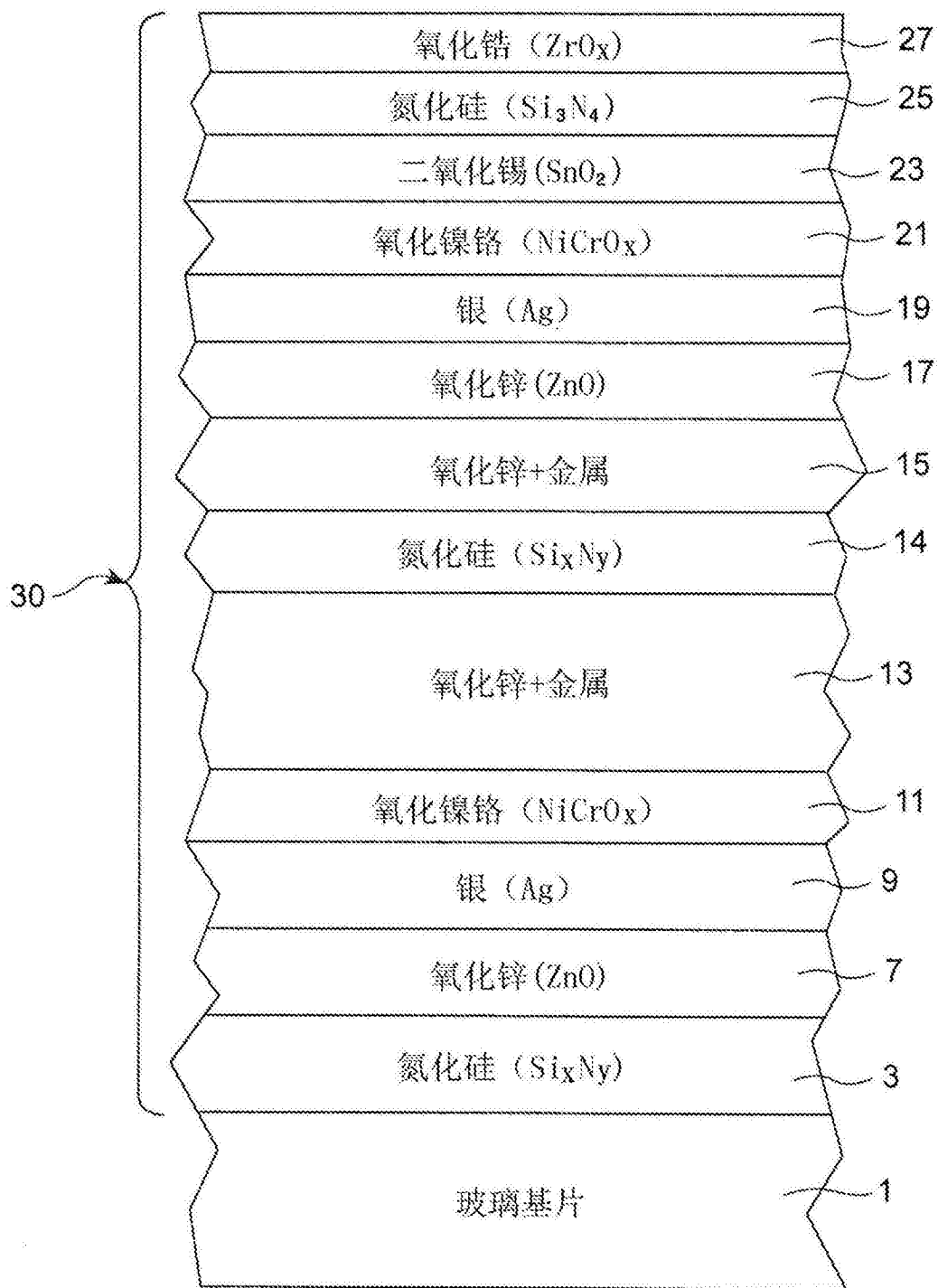


图2

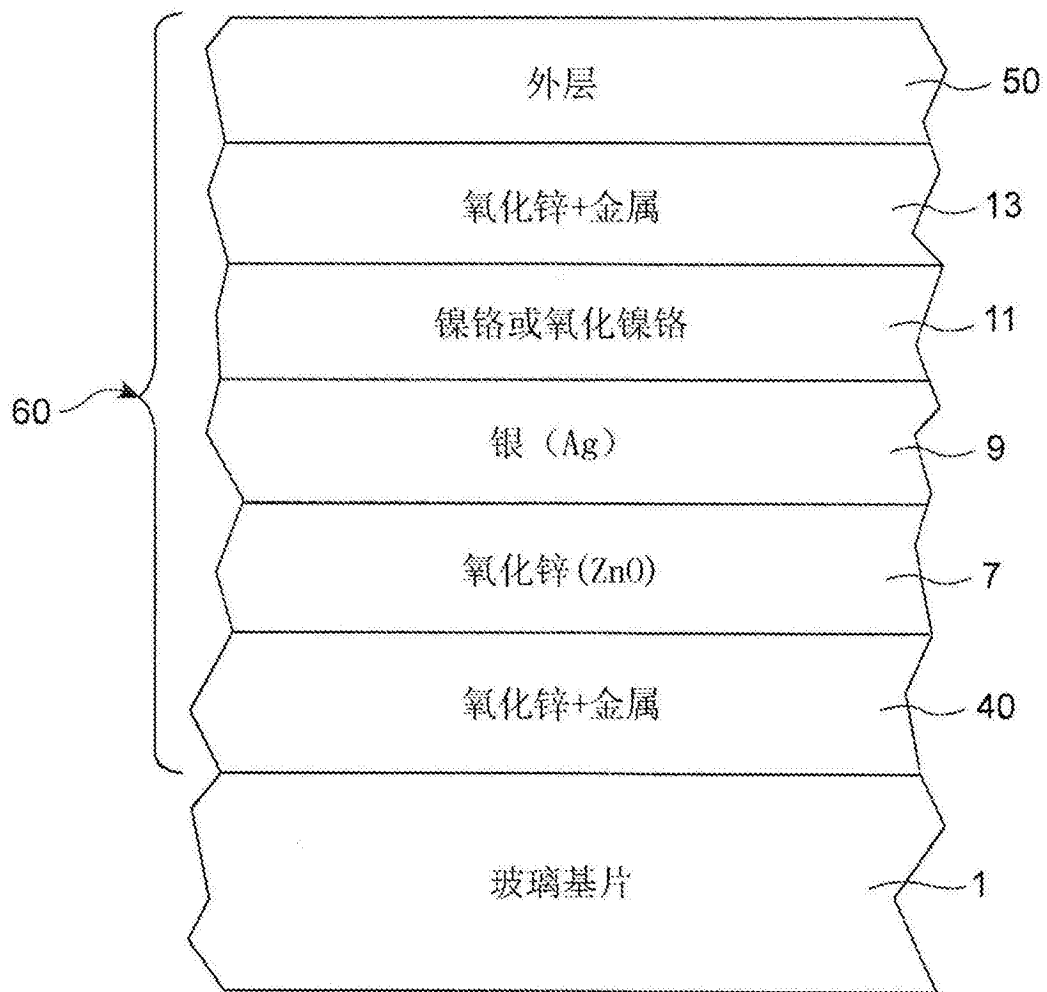


图3

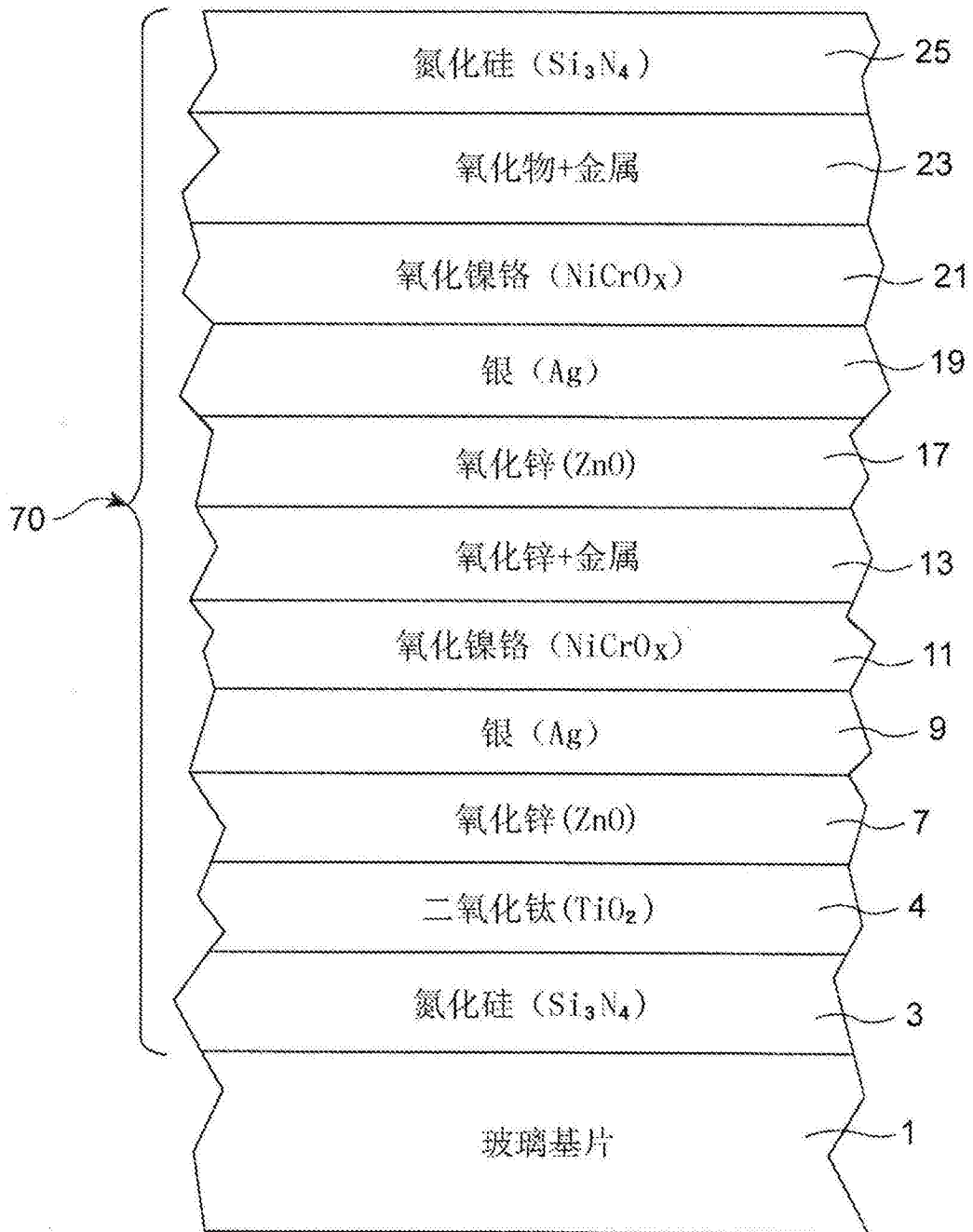


图4