



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101675011 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 03

(21) 申请号 200880014802. 0

(22) 申请日 2008. 03. 17

(30) 优先权数据

07104429. 1 2007. 03. 19 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 11. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/053166 2008. 03. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/113786 FR 2008. 09. 25

(73) 专利权人 旭硝子欧洲玻璃公司

地址 比利时布鲁塞尔

(72) 发明人 J-M·德珀奥 G·迪斯提法诺

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

C03C 17/36(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2006/097513 A1, 2006. 09. 21, 说明书第1页第2-4段, 第7页第5段, 第8页第3段至第9页第1-2、4段, 第10页第3、4段, 第14页第1段, 第15页第4、6段, 附图1-2, 实施例.

EP 1538131 A1, 2005. 06. 08, 说明书第附图1、2、9、31、33、41段, 附图1.

审查员 付花荣

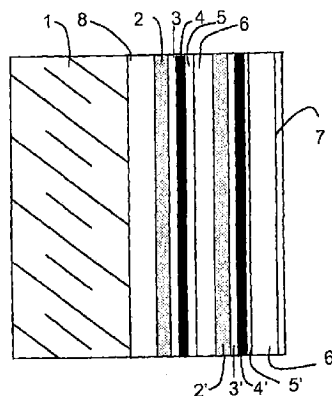
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

低发射率窗玻璃

(57) 摘要

本发明涉及通过真空沉积涂布一组薄层的窗玻璃, 所述窗玻璃具备红外线反射性能同时保持可见光范围的高透射率, 并且经受弯曲 / 淬火类型的热处理时仍保持其性能。所述的窗玻璃由一层或多层基于银的层和电介质层组成, 其中在至少一层基于银的层下面的至少一层电介质层是 TiMO_x 或 TiMO_xNy 类型的氧化钛或氮氧化钛层, 其中 M 是一种或多种金属或硅, 该金属或硅的原子比例足以防止在热处理作用下之前沉积的基于氧化钛的层的显著的晶体结构转变。



1. 通过真空沉积技术涂布一组薄层的窗玻璃,该真空沉积技术为溅射,该组薄层赋予其红外线反射性能,同时保持可见光范围的高透射率,其中层的性能在该窗玻璃经过弯曲/淬火类型的热处理时没有明显改变,并且该组薄层包含一层或多层基于银的层和电介质层,其中至少一层基于银的层下面的至少一层电介质层是基于 TiM_xO_y 或 $\text{TiM}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 类型的氧化钛或氮氧化钛的层,其中 M 是一种或多种金属或硅,该金属或硅的原子比例足以防止在热处理作用下之前沉积的基于氧化钛的层的晶体结构的显著转变,

其中基于氧化钛或氮氧化钛的层的组分中包含的金属属于由 Zr、Nb、Hf、Ta、Nd、V、Ce、W、Mo、La、Y、Al 组成的组,其中基于氧化钛或氮氧化钛的层中金属或硅与钛的原子比例 M/Ti 不小于 10%,

所述窗玻璃包含如下的一组层:玻璃/ TiM_xO_y 或 $\text{TiM}_x\text{O}_y\text{N}_z$ /ZnO 或 ZnAlO_z 或 ZnSnO_z 或 ZnMgO_z /Ag/阻挡层/电介质 II。

2. 根据权利要求 1 的窗玻璃,其中在基于氮氧化钛的层中的 N_2/O_2 比不大于 30%。

3. 根据权利要求 1 和 2 之一的窗玻璃,其中基于氧化钛或氮氧化钛的层具有不小于 6nm 的厚度。

4. 根据权利要求 1 和 2 之一的窗玻璃,其中基于氧化钛或氮氧化钛的层的组分包含的金属或硅的选择及其比例使得所述层具有大于 2.2 的折射率。

5. 根据权利要求 1 和 2 之一的窗玻璃,其中在至少一层基于银的层之下并与其相接触,具有厚度最多等于 10nm 的基于 ZnO、 ZnAlO_z 、 ZnSnO_z 或 ZnMgO_z 类型的氧化锌的层。

6. 根据权利要求 5 的窗玻璃,其中基于氧化锌的层是 ZnO、 ZnAlO_z 、 ZnSnO_z 或 ZnMgO_z 类型的层,其中 Al/Zn、Sn/Zn 或 Mg/Zn 的原子比例不高于 15%。

7. 根据权利要求 1 和 2 之一的窗玻璃,其中阻挡层选自 TiO_w 的阻挡层或 NiCrO_v 层或上述二者,其中 $w \leq 2$ 。

8. 根据权利要求 7 的窗玻璃,其中 TiO_w 和 / 或 NiCrO_v 层总共具有不大于 10nm 的厚度且各自具有不大于 6nm 的厚度。

9. 根据权利要求 1 和 2 之一的窗玻璃,含量为 80 到 $160\text{mg}/\text{m}^2$ 的单一的基于银的层。

10. 根据权利要求 9 的窗玻璃,其中经受高于 650°C 且至少持续 3 分钟的热处理之后,基于银的一个或多个层的质量使得

$$Q \times \varepsilon < 5.0,$$

其中 Q 以 mg/m^2 为单位, ε 是标准发射率。

11. 根据权利要求 1 和 2 之一的窗玻璃,包含至少两层基于银的层,在这些层的每个之下具有至少一组如下的层:

TiM_xO_y 或 $\text{TiM}_x\text{O}_y\text{N}_z$ /ZnO 或 ZnAlO_z 或 ZnSnO_z 或 ZnMgO_z 。

低发射率窗玻璃

技术领域

[0001] 本发明涉及低发射率 (émissivité) 窗玻璃 (vitrage); 换句话说, 涉及反射很大部分红外线而让可见光透过的窗玻璃。更准确地讲, 本发明涉及在经受剧烈的热处理, 如热淬火和 / 或弯曲 (bombage) 作业时, 保持或改善其光能量特性的低发射率窗玻璃。

背景技术

[0002] 具有高透光性的低发射率窗玻璃通常是通过将薄金属层, 特别是基于银的层施加在玻璃板上获得的, 所述层由电介质型保护层所保护以防止各种可能的改变。

[0003] 所述层通过所谓“溅射”类型的真空沉积技术进行施加, 其中所述层的材料由电离的粒子轰击的靶材得到, 这些粒子从该靶材上释放成分, 然后这些成分在可能的与气氛组分的反应之后沉积在构成基材的玻璃板上。

[0004] 当组件具有单一的银层时, 常规的基本结构为如下类型:

[0005] 玻璃 / 电介质 I / 银 / 阻挡层 / 电介质 II。

[0006] 在这种结构中, 阻挡层基本上为避免在电介质 II 层的施加过程中金属银层可能的降解而设置。当电介质 II 层采用所谓的“反应性”技术进行沉积时尤其如此, 在该技术中使用金属靶材在与被沉积金属反应的气氛中, 特别是在氧化或氮化气氛中进行沉积。

[0007] 电介质 I 和 II 具有多种功能。它们需要构成能使可见光波长的反射减少的干涉滤波器, 从而使得可以提高透光性。它们的使用还使得可见光的反射部分导致尽可能强的颜色中性, 特别是反射不导致紫色色调, 以便满足顾客在这方面的喜好。此外, 电介质层或电介质层体系的选择使得在最宽的相对于窗玻璃的入射角范围内获得反射中性。

[0008] 除了这些纯粹的光学功能, 电介质层必须尽可能导致形成性能得到优化的金属层。对于同样量的沉积金属, 所述层事实上能够导致比较高的发射率, 这取决于它与电介质特别是电介质 I 相接触地形成的方式。美国专利 US 5 110 662 因而教导道, 在金属层下紧接地使用薄氧化锌层使得可以显著改善组件的性能, 特别是就发射率而言。这种改善可能来自于与沉积的金属层具有很规则的界面的锌层的结构, 这有利于该金属层以良好控制的结构生长。

[0009] 对于很多应用, 具有层体系的窗玻璃必须能够经受弯曲 / 淬火类型的热处理。在这些使窗玻璃在可达到甚至超过 600°C 的温度下停留数分钟的处理中, 层体系可能发生改变。根据条件, 这些改变能够大概通过基于银的层的晶体结构的转变来改善某些性能, 特别是发射率。但是这需要对各层的组合进行非常特定的选择。否则, 通常观察到对窗玻璃所要求的一个或多个基本性能的退化, 这涉及例如发射率、反射着色或者雾状物 (“Haze”) 的出现。

[0010] 所使用的体系是在层的材料及其在组件中的布置方面费力地选择后的结果, 因为调整某种特性以改善某种性能可能会对其它性能带来负面影响。

[0011] 此外, 在阻隔性能方面的要求一向很高。尽管具有小于 0.04 的发射率的窗玻璃 (无论可淬火与否) 直到最近都是符合规定的, 但是最严格的规定目前要求窗玻璃的发射

率不超过 0.038,或者,根据这些规定,其中对于由两块 4mm 厚的玻璃板组成的阻隔窗玻璃(该层体系位于 3 处并且两板之间的空间为 90%的氩气和 10%的干燥空气),系数 u 如下:

[0012] $u \leq 1.1\text{W/m}^2$ 。

[0013] 为了达到这样的热性能,一种已知的方法在于增加银层的厚度。通过进行这样的改变,同时体系的其它方面保持不变,已知反射颜色的中性丧失了。改变后的窗玻璃呈紫色反射。

[0014] 为了在层体系构成的干涉体系中恢复一定的中性,已知需要同时增加位于银下方的层相应的光路。这一步骤并非不影响其他性能,特别是透光性或雾状物的形成。

[0015] 为了在良好的透光性和良好的中性之间获得最佳的折中方案,同样已知的是,在银下面使用高折射率的层以限制这些电介质层厚度的增加和由此产生的缺点。

[0016] 在符合这些条件的层中,氧化钛除了具有较低的成本外,还具有良好的透光性和高的化学稳定性的优点。为此,氧化钛层的使用可具有优势。这一点对于在形成层之后不经过热处理的窗玻璃确实如此。因此,对于这些窗玻璃,体系中经常具有或厚或薄的氧化钛层。

[0017] 从测试中发明者发现,在位于银层之下的层中引入钛层导致在窗玻璃经受弯曲/淬火类型的热处理之后该层性能的退化。即使在银层不与钛层接触的情况下也会观察到这种退化。

[0018] 尽管发明者对机理的研究还没有完成,但是看来这种变化与最初沉积的层体系的结构紊乱有关。热处理将会在银层及与之接触的层的界面处产生扰动。

[0019] 可产生于相邻层的这种改变,也能够间接地由那些不直接与银接触的层产生。例如,第一种情况是其上沉积银的层具有不规则界面,就像由非常明显的柱状结构所产生的那样。这种类型的结构可以例如在过度厚的氧化锌层中找到,然而相反地,如上所述,薄层对具有良好性能的银层的生长非常有利。

[0020] 由于某种还没有充分分析的原因,似乎在干涉体系中必须具有一定的厚度以便起到抗反射层作用的氧化钛层的存在,导致在经受弯曲/淬火类型的热处理时该系统的结构的重新排列。

[0021] 已知氧化钛根据形成层的条件而具有各种结构。在影响该层的结构的条件中,已经确认了各种因素。实施溅射的气氛的类型,特别是该气氛的氧浓度起作用。沉积速度是另一个以前公认的因素。在所有的情况下,对层的性质的研究表明,氧化钛或者是无定型的,或者是金红石形态,或者是锐钛矿形态,乃至大多数情况是上述不同形态的混合态。

[0022] 同样已知的是,层所放置的条件能够导致其结构的逐步改变。发明者发现经过热处理的氧化钛层的结构发生改变,这种改变似乎是直接或间接位于其上的层的性能改变的原因。

发明内容

[0023] 因此,本发明的一个目的在于在包含至少一层基于氧化钛的层的体系中,提出可以使该层的结构在经受弯曲/淬火类型的热处理时基本保持不变的手段。

[0024] 本发明的另一目的在于提出包含至少一层基于银的层的层体系,在该基于银的层之下存在基于氧化钛或氮氧化钛的层,所述基于氧化钛或氮氧化钛的层具有即使在经受上

述处理后也基本保持其结构不变的性能。

[0025] 本发明的再一目的在于提出包含一组层的窗玻璃,其中包括至少一层选择性地反射红外线的银层和位于银层上方和下方的防反射电介质层,其中位于银下方的至少一层为具有即使在经受上述热处理后也基本保持其结构不变的性能的基于氧化钛的层。

[0026] 本发明的目的也在于提出含有上述层体系的经过淬火和 / 或弯曲的窗玻璃。

[0027] 发明者已表明,这些目的能够至少部分地通过形成基于 TiMO_x 或 TiMO_xNy 型的氧化钛或氮氧化钛的层而实现,其中 M 是一种或多种金属或硅,这些金属或硅的加入量使得它们改变该层的结构,以便使其对弯曲 / 淬火类型的热处理基本无反应。

[0028] 从热处理引起的晶体结构的变化引起这些改变这一发现出发,发明者把这些改变和位于基于氧化钛的层之上的银层的性能变化联系在一起。

[0029] 有利地,发明者还提出根据其对所述层的期望性能的各自贡献来对包含在基于氧化钛或氮氧化钛的层的成分中的金属或硅进行选择。特别地,依据本发明,使用这样的金属是有利的:该金属的氧化物或氮氧化物同时具有良好的可见光透明度和相对高的折射率。

[0030] 除了硅,对于在基于氧化钛的层中与钛结合的金属,根据本发明有利地使用选自 Zr、Ta、Nb、V、Nd、Ce、Hf、W、Mo、La、Al、Y 的一种或多种金属。

[0031] 由于优选的金属是那些氧化物具有最高折射率的金属,因此最有利地使用单独或混合的 Zr、Ta、Nb,特别是 Zr。附加的金属的选择优选使 TiMO_x 氧化物或 TiMO_xNy 氮氧化物具有高于 2.2,有利地高于 2.3 的折射率。

[0032] 基于氧化钛或氮氧化钛的层中的金属或硅有利地由对应于期望组成的陶瓷靶或硅靶或金属靶引入,以便获得的沉积物实际上对应于金属氧化物或硅的密切混合物,该混合物阻止大尺寸的规则晶体结构的形成。

[0033] 沉积,特别是对氧化物而言,优选在氧化性气氛中进行。对陶瓷靶而言,气氛可以是中性的,特别是氩气气氛,或轻微氧化性的。对金属或硅靶而言,气氛是氧化性的。

[0034] 氮氧化物在含有氮气的气氛中沉积。众所周知,相比于氮气,钛更容易与氧气发生反应。为形成这些氮氧化物,沉积气氛中的氮气的比例比较高。作为例子,如果沉积是在同时包含氧气和氮气的气氛中用金属阴极进行,则 N_2/O_2 的比率将有利地高于 2 以便使氮氧化物中含有可观数量的氮。上述比例可达到 3 或 4 以便在氮氧化物中获得大于 10% 的含氮量。

[0035] 氮氧化钛中的氮的存在,就像附加的金属或硅一样,往往使热处理过程中氧化钛的结构转变更困难。然而,氮氧化钛中的氮能导致该层的消光系数增加,也就是说能导致透光性稍稍减小并促进雾状物的出现。由于上述原因,氮的存在应该被恰当地控制以优化性能。

[0036] 通常,在改性的氮氧化钛中存在的氮以 N_2/O_2 比率表示通常不超过 30%,优选小于 25%,特别优选小于 20%。

[0037] 附加的金属或硅的含量越高,氧化钛结构中的“无序”也越确定,因此氧化钛越不会形成可在弯曲 / 淬火类型的热处理的作用下变化的网络。相反,高比例的附加的金属或硅的使用往往降低组件的折射率,因为氧化钛具有最高的折射率。

[0038] 为了获得显著的稳定效果,附加的金属或硅的含量至少为混合物中 Ti 的 10 原子%。优选高于 15%,特别优选高于 20%。

[0039] 为了尽可能地保持层的氧化钛基材的性能,附加的金属或硅的原子比例优选最多 60%,优选不超过 50%。

[0040] 为了这些光路上的显著的改变, TiMO_x 或 TiMO_xNy 层的厚度有利地至少等于 6nm, 优选至少等于 8nm, 特别优选至少等于 10nm。

[0041] 除了依据本发明使用的 TiMO_x 或 TiMO_xNy 层以外,为了利于能够导致更好的性能、特别是导电性或低发射率的银层的形成,根据本发明,在基于银的层之下并与银层接触地沉积有限厚度的基于氧化锌的层是有利的。基于氧化锌的层有利于基于银的层的生长,因为其厚度保持使其不发育成柱状形态。

[0042] 基于氧化锌的层可以包含少量“掺杂”元素。这些元素尤其为 Al、Sn 或 Mg。它们的原子百分比有利地少于 15%,优选少于 10%。

[0043] 特别优选的层由包含 3%到 6%的 Sn 的氧化锌构成。

[0044] 基于氧化锌的层的厚度有利地小于 10nm,优选小于 8nm。

[0045] 通常,基于银的层被阻挡层或牺牲层有利地保护着。该层的作用主要是防止基于银的层在重叠于这些基于银的层之上的电介质层的形成过程中发生退化。为此,阻挡层由能在可使银退化的气氛中发生反应的金属形成。

[0046] 最常用的阻挡层通常是可以起到这种保护作用且不明显降低组件的光学性能的那些。使用非常薄的金属层以免降低透光性。此外,这些层优选在这样的条件下使用:该条件使得在形成的组件中它们尽可能转变为透明电介质,该转变特别发生在位于这些阻挡层以上的层的反应性沉积过程中。

[0047] 形成这些阻挡层的优选金属和合金尤其为:Ti、Zn、Sn、Zr、Cr 和 NiCr。优选的组分为 Ti 和合金 NiCr。对后者而言,合金以大约 80/20 的比例形成。优选基于钛的阻挡层因为一旦被氧化,它们呈现非常低的光吸收。基于 NiCr 的阻挡层具有氧化程度能被相对精确地控制的优点。这些至少部分氧化的阻挡层为 TiO_w (其中, $w \leq 2$) 型或 NiCrO_v 型。

[0048] 由于其各自的优点, Ti 阻挡层和 NiCr 合金阻挡层的组合也特别有利。优选的选择因此是与基于银的层相接触地沉积 NiCr 阻挡层,并在其上叠加 Ti 阻挡层。

[0049] 在所有的情况中,阻挡层都优选非常薄。它们一共有利地小于 10nm,优选小于 8nm。分别地,各阻挡层的厚度都不超过 6nm。

[0050] 形成干涉滤波器以便尤其控制透光性和颜色中性(特别是反射的颜色中性)的层的组件的组成,任选地包括位于 TiMO_x 或 TiMO_xNy 层下方或上方或者上方和下方的附加电介质层。

[0051] 在优选的附加电介质层中,尤其包括至少一层氧化锌层或 Zn/Sn、Zn/Al、Zn/Mg 的原子比在 30%至 70%之间的锌和锡、铝或镁的氧化物的混合物层。

[0052] 这些附加层的厚度特别通过 TiMO_x 或 TiMO_xNy 层的厚度进行控制,以建立具有满意值的光路,以便构成与所选银层的厚度相应的干涉滤波器。

[0053] 依据本发明的层的组件由于其经受热处理后能够得到的银层质量而值得注意。对于一个给定的发射率,该质量通过达到这一发射率所需的银的量来表示。该量越小,银层越好。

[0054] 单独就基于银的层而言,依据本发明的窗玻璃的含量有利地在 80 到 $160\text{mg}/\text{m}^2$ 之间,优选在 100 到 $140\text{mg}/\text{m}^2$ 之间。

[0055] 依据本发明的窗玻璃有利为在不低于 650℃ 的温度下热处理至少 3 分钟之后,银层质量使得以 mg/m^2 表示的单位面积的银质量与标准发射率的乘积 ($Q \times \varepsilon$) 小于 5, 优选小于 4.8, 特别优选小于 4.6。

附图说明

[0056] 下面通过引用附图对本发明进行详细说明, 其中:

[0057] 图 1 表示依据本发明的包括一组层的窗玻璃, 其中一层反射红外线;

[0058] 图 2 表示依据本发明的包括另一组层的窗玻璃, 其中一层反射红外线;

[0059] 图 3 表示依据本发明的包括一组层的窗玻璃, 其中两层反射红外线。

具体实施方式

[0060] 图 1 表示具有一个层体系的玻璃板 1 的剖面示意图, 其中包括反射红外线的基于银的层 4。该基于银的层在必要时可以用有利于其晶体结构或其耐用性的金属进行“掺杂”。已知这样的金属为例如钯、铂、镍和硅。

[0061] 在银的两侧, 电介质层构成干涉滤波器并在组件形成过程及随后窗玻璃的使用寿命中对银进行保护。

[0062] 依据本发明, 至少一层电介质层 2 由钛和另一种金属或硅形成的 TiO_x 或 TiO_xNy 型混合氧化物或混合氮氧化物构成。

[0063] 在组件经受剧烈的热处理之时, 与基于 TiO_2 的常规类似层的表现相反, 位于银下方的层 4 应该基本保持其结构。

[0064] 把必要时包含掺杂金属如 Zn、Al 或 Mg 的相对薄的基于氧化锌的层 3 有利地与基于银的层直接接触地进行沉积。该层有利于基于银的层的结构的生长。由于层 3 相对于与基于银的层一起产生基本滤波特性的电介质层 2 或 6 更薄, 在发生变化时, 特别在热处理过程中, 与基于银的层相对的层 3 并不掩蔽 (masquer) 下面层的结构调整。为了使基于银的层不被改变, 根据本发明的教导, 必须使层 2 自身结构不发生显著改变。

[0065] 在银以上通常具有薄的阻挡层 5, 它防止在随后沉积的层的沉积过程中银的氧化。在图示的情况中, 最外面的电介质层为完成干涉滤波器的厚层 6。

[0066] 图 2 显示的结构与上面的类似。类似的层给出了与图 1 一致的编号。除了之前描述的层, 该结构还包括表面层 7 和与玻璃板 1 接触的第二电介质层 8。

[0067] 由于电介质 6 的主要特征是参与干涉滤波器的构成, 因此这些电介质的选择依赖于其光学性能: 折射率、透明度等。这些电介质不全具有确保在窗玻璃应用中的层组件具有良好抗性的机械性能。特别地, 这些层并不总能充分抵抗在存储或运输过程中可能发生的划损。

[0068] 因为上述原因, 已知通过在表面沉积具有高抗性且对光学性能贡献极小的层来保护层组件。优选的层为例如氧化钛层。这些层的厚度限于用于提供期望的机械抗性。

[0069] 电介质层 8 参与组件的光学性能的形成。它一般较厚。该层也参与保护组件以对抗来自玻璃板 1 的离子迁移, 该迁移受到热处理的促进。

[0070] 用于该用途的常规层特别为锌和锡的混合氧化物层。该混合氧化物具有相对易于生产的优点, 并且除了具有良好的光学性能以外, 还具有不形成柱状结构 (该结构是例如

厚层氧化锌的特征)的均匀结构。

[0071] 层的顺序并非必须如所示那样,即厚层 8 的折射率比基于 TiO_mx 或 TiO_mxNy 的层 2 的低。层的顺序可以反过来,例如让层 2 与玻璃接触并由层 8 覆盖。

[0072] 附加层也可以包括在组件中。例如,基于图 2 所示的结构,可以在层 2 和层 3 之间加入一层。该层例如与层 8 种类相同,但也可以不同。

[0073] 同样地,层 6 的上方或下方也可以结合另外的电介质层。

[0074] 阻挡层 5 可以是单一层或本身由多层组成。特别地,如上所述,它可以是一个首先包含 NiCr 氧化物层并包含氧化钛层的组件。

[0075] 图 3 示意性地表示出具有两层基于银的层 4 和 4' 的结构。双银层的使用在现有技术中是众所周知的。尽管因为需要沉积多层而导致的复杂性造成高成本,但是两层银层的存在使得能够改善窗玻璃的发射率,同时也能够更好地控制反射的颜色中性。

[0076] 同样原因,也可以使用三层银层。在此以上,考虑到相应体系的复杂性,附加银层的优点一般较低。

[0077] 对于如上的附加层(2', 3', 4', 5', 6'),图 3 给出一个组件,该组件具有对具有适当的结构从而特别是在传导和发射率方面达到最佳品质的银层的形成有利的层(2' 和 3'),保护基于银的层(4')以避免其可能在将要叠加于其上的层的沉积过程中退化的一层或多层阻挡层(5'),和完成该滤波器的一层或多层电介质层(6')。

[0078] 如以上关于图 2 的说明,具有基本光学功能的层的顺序可以改变,所用层的数量也一样可以。

[0079] 作为本发明的实施例,对有或没有 TiO_mx 或 TiO_mxNy 氧化物或氮氧化物层的层体系的发射率和反射中性都进行了比较。

[0080] 对比实施例:

[0081] 下列体系用作对比的基准,从玻璃开始:

[0082] $\text{ZnSnO}(50/50)/\text{ZnSnO}(90/10)/\text{Ag}/\text{TiO}_w/\text{ZnSnO}(90/10)/\text{ZnSnO}(50/50)/\text{TiO}_2$

[0083] 280 80 120 50 80 235 60

[0084] 层的厚度单位对电介质用埃,对银用 mg/m^2 表示。

[0085] 对于电解质,在氧化性气氛中由金属靶进行沉积,对于银层和 TiO_w 阻挡层,在中性气氛(氩气)中进行。

[0086] 通过将第一层 $\text{ZnSnO}(50/50)$ 减少至 180 埃,并且在该层上用由氧化钛制成的陶瓷靶在轻微氧化气氛中沉积 100 埃的一层,来进行类似的一组层的沉积。最终,该体系的结构为:

[0087] $\text{ZnSnO}(50/50)/\text{TiO}_2/\text{ZnSnO}(90/10)/\text{Ag}/\text{TiO}_w/\dots$

[0088] 180 100 80 120 50

[0089] 将上述体系在预热炉中在空气气氛中在 650°C 下热处理 3 分钟。用 CIE-LAB 系统测量的反射着色、雾状物(haze)和标准发射率表示在下表中:

[0090]

	发射率	雾状物	L*	a*	b*
参照	0.040	4	42.62	-0.65	-8.08

有 TiO ₂	0.073	4	42.94	-1.23	-6.32
--------------------	-------	---	-------	-------	-------

[0091] 上述结果表明,在银下面引入 TiO₂层导致该层的发射率(并因此也导致其导电性)的显著变化。这一变化是由 TiO₂层在经受热处理时的晶体性质的改变引起的。

[0092] 实施例 1:

[0093] 通过将 100 埃的 TiO₂层替换为相同厚度的由钛和锆的混合氧化物组成的层,根据本发明进行类似的试验。该层的沉积由 50 重量%的 TiO₂、46 重量%的 ZrO₂和 4 重量%的 Y₂O₃组成的陶瓷靶在轻微氧化性气氛中进行。因而体系的结构为:

[0094] ZnSnO(50/50)/TiZrYO_x/ZnSnO(90/10)/Ag/TiO₂/ZnSnO(90/10)/...

[0095] 180 100 80 120 50 80

[0096] 测试的结果在下表中给出:

[0097]

	发射率	雾状物	L*	a*	b*
TiZrYO(50% Zr)	0.038	1.5	40.18	2.6	-4.3

[0098] 与上一实施例相反,在这种条件下的银的质量($Q \times \epsilon = 4.56$)没有因高折射率的 TiZrYO 层的引入而改变,并且发射率仍然非常低,尽管只有较少量的银。

[0099] 实施例 2:

[0100] 通过替换用于钛和锆的混合氧化物的沉积的靶,进行类似的试验。锆的比例降到 25 重量%,由钛的比例补偿减少的部分。相同测试条件下的结果列于下表中:

[0101]

	发射率	雾状物	L*	a*	b*
TiZrYO(25% Zr)	0.041		40.83	0.97	-5.31

[0102] 通过较上一实施例更低比例的改进层,还发现该高折射率层并不大显著改变经过热处理的窗玻璃的发射率。

[0103] 实施例 3:

[0104] 进行与实施例 1 类似的试验,这次在氮气气氛中沉积基于钛和锆(50%)的层。通过使用陶瓷靶,在该条件下获得的沉积物是氮氧化物,靶中的氧大部分进入层的组分中。

[0105] 这一测试的结果如下:

[0106]

	发射率	雾状物	L*	a*	b*
TiZrYO(50% Zr)	0.041	2	42.45	1.8	-7.3

[0107] 同上,发现 Ti 和 Zr 的混合氮氧化物层的引入很好地抵抗热测试。银层的质量没有明显变化。

[0108] 实施例 4：

[0109] 在这个测试中,同样在氮气气氛中沉积基于混合氧化物的层。陶瓷靶由钛和硅(8重量%)的混合物构成。

[0110] 结果在下表中说明：

[0111]

	发射率	雾状物	L*	a*	b*
TiSiO(8% Si)	0.041	3.5	42.54	1.38	-8.3

[0112] 实施例 5：

[0113] 按以上实施例进行试验,但这次使用 100 埃的钛和铌的混合氧化物层,其他层如上所示。混合氧化物层由包含 30 重量% Nb₂O₅的氧化钛和 Nb₂O₅氧化物的陶瓷靶在轻微氧化性介质中进行沉积。

[0114] 结果在下表中给出：

[0115]

	发射率	雾状物	L*	a*	b*
TiNbO	0.043	2.0	40.74	-0.45	-3.41

[0116] 和钛和锆的情形一样,钛和铌的混合氧化物层在热测试下非常稳定。银层保持良好的性能并且反射着色呈非常中性。

[0117] 实施例 6：

[0118] 在同样的钛和铌的混合氧化物但在银之下没有基于氧化锌的层的情况下进行了两个补充测试。第一个体系从玻璃开始由下列方式组成：

[0119] ZnSnO(50/50)/TiNbO_x/Ag/TiO_w/ZnSnO(90/10)/ZnSnO(50/50)/TiO₂

[0120] 250 100 120 50 80 235 60

[0121] 第二个体系具有相同的组成,但钛和铌的混合氧化物层的厚度只有 80 埃而非 100 埃。

[0122] 结果在下表中说明：

[0123]

TiNbO	发射率	雾状物	L*	a*	b*
(a)	0.042	2.0	40.74	-0.5	-4.72
(b)	0.041	2.0	41.22	-0.49	-6.16

[0124] 如上述结果所显示,在所考虑的实施例中,银下面的基于氧化锌的层可以省略,在这种情况下热处理不会明显影响银层的性能或反射颜色特征。

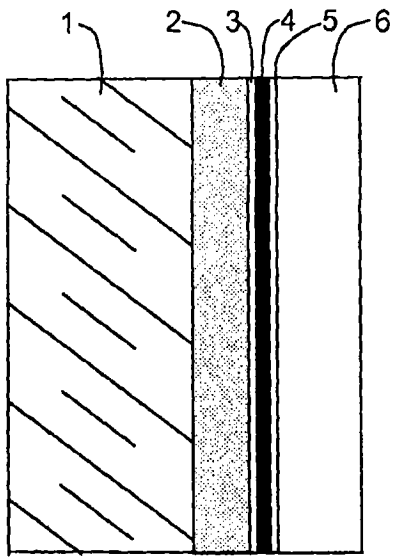


图 1

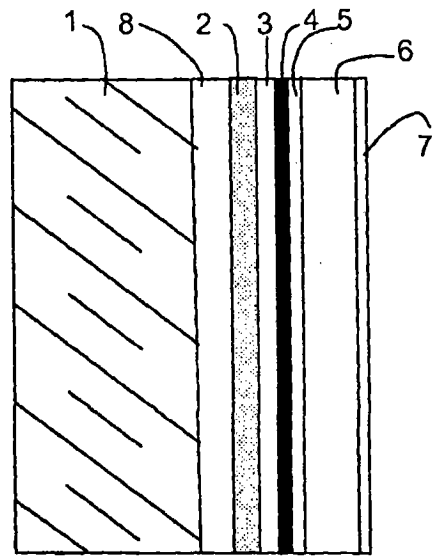


图 2

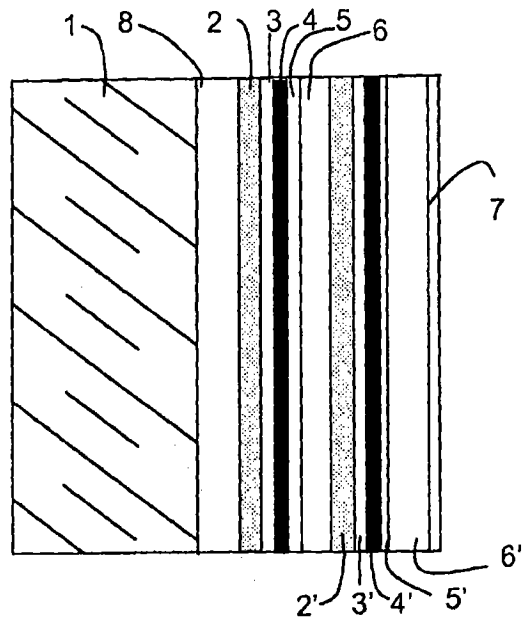


图 3