

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 17/23

[12] 发明专利申请公开说明书

C03C 17/34 B32B 17/06

B32B 7/00 E06B 5/00

E06B 9/24

[21] 申请号 01137718.6

[43] 公开日 2002 年 5 月 29 日

[11] 公开号 CN 1350990A

[22] 申请日 2001.10.30 [21] 申请号 01137718.6

[30] 优先权

[32] 2000.10.30 [33] US [31] 09/699,681

[71] 申请人 阿托费纳化学股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 D·A·鲁索 C·S·麦科恩

C·罗杰 J·L·斯特里科

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 朱黎明

权利要求书 4 页 说明书 28 页 附图页数 11 页

[54] 发明名称 阳光控制的带涂层玻璃

[57] 摘要

一种可见光透射率可接受的阳光控制玻璃,它吸收近红外光(NIR)、反射中 红外光并且具有预定的反射光颜色。一种改进的阳光控制、带涂层玻璃的制造方法。该改进的玻璃包括含掺杂剂(如铟)的氧化锡太阳能吸收层和含氟和/或磷掺杂剂的并能反射中外红光的氧化锡低热辐射率控制层。带涂层玻璃通常无需单独的防虹彩层就可获得无色的外观。但可将防虹彩层或其它层与本发明两层组合在一起。如有必要,可使用多层阳光控制层和/或低热辐射率层。由于 NIR 层和低 热辐射率层均含掺杂的氧化锡,因此它们可以是单一的氧化锡薄膜的两个单独的部分。还提供一种阳光控制带涂层玻璃的制造方法。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种阳光控制、带氧化锡涂层玻璃，它具有低于约 2.0% 的低雾度并且在所述氧化锡涂层中具有 NIR 阳光吸收层和低热辐射率层，它包括玻璃基片和至少
5 两层掺杂的氧化锡涂层，一层涂层是含掺杂剂的 SnO_2 阳光吸收层，所述掺杂剂选自铟、钨、钒、铁、铬、钼、铌、钴、镍及它们的混合物，另一层涂层是含掺杂剂的 SnO_2 低热辐射率层，所述掺杂剂选自氟或磷，并且部分所述阳光吸收层具有低的粗糙度，从而使所述氧化锡涂层具有低粗糙度和低雾度。

2. 如权利要求 1 所述的带涂层玻璃，其特征在于所述阳光吸收层的厚度为
10 200-320nm，所述低热辐射率层的厚度为 200-450nm，所述具有低粗糙度的阳光吸收层部分含有降低雾度量的雾度降低添加剂，它选自氟和四甲基环四硅氧烷、HF、二氟乙酸、单氟乙酸、三氟化铟、五氟化铟、三氟乙酰乙酸乙酯、乙酸、甲酸、丙酸、甲磺酸、丁酸及其异构体、硝酸或亚硝酸的热解产物。

3. 如权利要求 1 所述的带涂层玻璃，其特征在于所述 NIR 阳光吸收层的厚
15 度为 200-320nm，所述低热辐射率层的厚度为 200-450nm，具有低粗糙度的所述阳光吸收层部分包括含有锡前体和铟前体的无水，即干混合物的热解产物。

4. 如权利要求 1 所述的带涂层玻璃，其特征在于所述 NIR 阳光吸收层的厚度
20 为 200-320nm，所述低热辐射率层的厚度为 200-450nm，具有低粗糙度的所述阳光吸收层部分占阳光吸收层厚度的 300-600 埃，其位置与阳光吸收层和低热辐射率层的界面相邻，或者是最靠近玻璃基片的阳光吸收层的一部分。

5. 如权利要求 2 所述的带涂层玻璃，其特征在于所述 NIR 阳光吸收层的厚度
为 200-320nm，所述低热辐射率层的厚度为 200-450nm，具有低粗糙度的所述阳光吸收层部分占阳光吸收层厚度的 300-600 埃。

6. 如权利要求 1 所述的带涂层玻璃，其特征在于所述阳光吸收层的位置比低
25 热辐射率层更靠近玻璃基片。

7. 如权利要求 1 所述的带涂层玻璃，其特征在于所述阳光吸收层的厚度为
220-260nm，按所述阳光吸收层中 SnO_2 的重量计在所述阳光吸收层中所述铟掺杂剂的浓度为 2.5-7 重量%，所述低热辐射率层的厚度为 280-320nm，按所述低热辐射率层中 SnO_2 的重量计，所述低热辐射率层中氟掺杂剂的浓度为 1-5 重量%。

8. 如权利要求 1 所述的带涂层玻璃，其特征在于所述阳光吸收层直接涂覆在
30 玻璃上，所述低热辐射率层涂覆在该阳光吸收层的顶面上。

9. 如权利要求 1 所述的带涂层玻璃，其特征在于所述阳光吸收层是带铟掺杂

剂的 SnO_2 ，按该阳光吸收层中氧化锡的重量计，铟掺杂剂的含量为 3-6 重量%；所述低热辐射控制层是带氟掺杂剂的 SnO_2 ，按该低热辐射率层中 SnO_2 的重量计，氟掺杂剂的含量为 1-3 重量%；所述具有低粗糙度的阳光吸收层部分含有足量的氟以提高阳光吸收层的所述部分的传导性。

- 5 10. 一种具有低雾度的阳光控制、带氧化锡涂层的玻璃，在所述氧化锡涂层中包括 NIR 阳光吸收层和低热辐射率层，所述带涂层的玻璃包括玻璃基片和至少两层的掺杂的氧化锡氧化锡涂层，一层是含掺铟的 SnO_2 的阳光吸收层，另一层是含选自氟或磷掺杂剂的 SnO_2 低热辐射率层，并且部分所述阳光吸收层是锡前体、铟前体和雾度降低量的雾度降低添加剂的热解产物，所述添加剂选自氟、四甲基
- 10 环四硅氧烷、HF、二氟乙酸、单氟乙酸、三氟化铟、五氟化铟、三氟乙酰乙酸乙酯、乙酸、甲酸、丙酸、甲磺酸、丁酸及其异构体、硝酸和亚硝酸。

11. 如权利要求 3 所述的阳光控制、带涂层玻璃，其特征在于所述阳光吸收层的厚度为 200-320nm，按所述阳光吸收层中 SnO_2 的重量计，在所述阳光吸收层中所述铟掺杂剂的浓度为 2.5-7 重量%，所述低热辐射率层的厚度为 200-450nm，
- 15 按所述低热辐射率层中 SnO_2 的重量计，所述低热辐射率层中氟掺杂剂的浓度为 1-5 重量%。

12. 如权利要求 1 所述的带涂层玻璃，其特征在于所述阳光吸收层直接涂覆在玻璃上，所述低热辐射率层涂覆在该阳光吸收层的顶面上。

13. 如权利要求 1 所述的带涂层玻璃，在玻璃基片和氧化锡涂层之间或者在
- 20 氧化锡涂层上它还包括涂覆玻璃的附加膜。

14. 一种掺铟的氧化锡膜，它含有降低雾度量的雾度降低添加剂，该添加剂选自氟、和四甲基环四硅氧烷、HF、二氟乙酸、单氟乙酸、三氟化铟、五氟化铟、三氟乙酰乙酸乙酯、乙酸、甲酸、丙酸、甲磺酸、丁酸及其异构体、硝酸或亚硝酸的热解产物。

- 25 15. 一种具有低雾度的掺铟氧化锡膜，它包括含锡前体和铟前体的无水即干混合物和氧源的热解产物。

16. 一种具有低雾度的掺铟多层氧化锡膜，其中第一层包括含锡前体、铟前体和氧源的无水即干混合物的热解产物，第二层是含锡前体、铟前体、水和氧源的混合物的热解产物。

- 30 17. 一种具有低雾度的掺铟氧化锡膜，它是由含锡前体、铟前体、氧源和雾度降低量的雾度降低添加剂的混合物的热解产物制成的，所述添加剂选自氟前体、磷前体、四甲基环四硅氧烷、HF、二氟乙酸、单氟乙酸、三氟化铟、五氟化

铈、三氟乙酰乙酸乙酯、乙酸、甲酸、丙酸、甲磺酸、丁酸及其异构体、硝酸或亚硝酸。

18. 如权利要求 17 所述的掺铈氧化锡膜，其特征在于铈前体选自三氯化铈、五氯化铈、三乙酸铈、三乙氧基铈、三氟化铈、五氟化铈和乙酰丙酮化铈。

5 19. 如权利要求 1 所述的带涂层玻璃，其特征在于各个 SnO_2 层是锡前体的热解产物。

20. 如权利要求 19 所述的带涂层玻璃，其特征在于所述锡前体选自三氯化单丁基锡、三氯化甲基锡、二氯化二甲基锡、二乙酸二丁基锡和四氯化锡。

10 21. 如权利要求 1 所述的带涂层玻璃，其特征在于所述阳光吸收层至少包括两层阳光吸收膜，该阳光吸收膜的总厚度为 80-320nm。

22. 如权利要求 21 所述的带涂层玻璃，其特征在于在一层所述阳光吸收膜中掺杂剂的浓度不同于另一层所述阳光吸收膜中掺杂剂的浓度。

23. 如权利要求 1 所述的带涂层玻璃，其特征在于所述低热辐射率层至少是由两层低热辐射率膜组成的，该低热辐射率膜的总厚度为 200-450nm。

15 24. 如权利要求 23 所述的带涂层玻璃，其特征在于在一层所述低热辐射率膜中掺杂剂的浓度不同于另一层所述低热辐射率膜中掺杂剂的浓度。

25. 如权利要求 1 所述的带涂层玻璃，在所述阳光吸收层中还包括透射色改进量的掺杂剂。

20 26. 如权利要求 25 所述的带涂层玻璃，其特征在于所述色彩改进掺杂剂是氟。

27. 如权利要求 1 所述的带涂层玻璃，在所述阳光吸收层中还包括作为改进粗糙度的添加剂而非掺杂剂的氟。

28. 一种权利要求 1 所述带涂层玻璃的制备方法，它包括在高于 400℃ 的玻璃温度下依次用下列物质处理该玻璃：

25 第一载气，它含有氧源、水、锡前体和选自三氯化铈、五氯化铈、三乙酸铈、三乙氧基铈、三氟化铈、五氟化铈和乙酰丙酮化铈的掺杂剂前体，通过热解形成包括含铈掺杂剂的 SnO_2 的 NIR 层；

30 无水第二载气，它包括氧、锡前体和选自三氯化铈、五氯化铈、三乙酸铈、三乙氧基铈、三氟化铈、五氟化铈和乙酰丙酮化铈的掺杂剂前体，通过热解形成包括含铈掺杂剂的 SnO_2 并具有低粗糙度以降低雾度的 NIR 层；

第三载气层，它包括含氧源、 H_2O 、锡前体和选自三氟乙酸、三氟乙酸乙酯、二氟乙酸、单氟乙酸、氟化铵、氟化氢铵和氢氟酸的掺杂剂前体的气体，形成包

括含氟掺杂剂的 SnO_2 的低热辐射率层。

29. 一种权利要求 1 所述带涂层玻璃的制备方法，它包括在高于 400°C 的玻璃温度下依次用下列物质处理该玻璃：

第一载气，它含有氧源、水、锡前体和选自三氯化锑、五氯化锑、三乙酸锑、三乙氧化锑、三氟化锑、五氟化锑和乙酰丙酮化锑的掺杂剂前体，通过热解形成包括含锑掺杂剂的 SnO_2 的 NIR 层；

第二载气，它包括氧、锡前体、选自三氯化锑、五氯化锑、三乙酸锑、三乙氧化锑、三氟化锑、五氟化锑和乙酰丙酮化锑的掺杂剂前体和雾度降低量的选自氟前体、四甲基环四硅氧烷、HF、二氟乙酸、单氟乙酸、三氟化锑、五氟化锑、三氟乙酰乙酸乙酯、乙酸、甲酸、丙酸、甲磺酸、丁酸及其异构体、硝酸或亚硝酸的雾度降低添加剂，通过热解形成包括含锑掺杂剂的 SnO_2 并具有低粗糙度以降低雾度的 NIR 层；

第三载气层，它包括含氧源、 H_2O 、锡前体和选自三氟乙酸、三氟乙酸乙酯、二氟乙酸、单氟乙酸、氟化铵、氟化氢铵和氢氟酸的掺杂剂前体的气体，形成包括含氟掺杂剂的 SnO_2 的低热辐射率层。

30. 如权利要求 28 所述的方法，其特征在于所述玻璃基材在与第一载气接触前先与第二载气接触。

31. 如权利要求 28 所述的方法，其特征在于所述玻璃基材在与第一载气接触前先与第二载气接触。

32. 如权利要求 29 所述的方法，其特征在于所述玻璃基材在与第一载气接触前先与第二载气接触，并且雾度降低添加剂选自四甲基环四硅氧烷以外的添加剂。

33. 如权利要求 29 所述的方法，其特征在于所述玻璃基材在与第二载气接触前先与第一载气接触，并且雾度降低添加剂是四甲基环四硅氧烷。

34. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于所述第二载气是无水的。

35. 用权利要求 28 所述方法制得的产品。

36. 用权利要求 29 所述方法制得的产品。

说明书

阳光控制的带涂层玻璃

- 5 本申请是 1999 年 2 月 16 日提交的美国专利申请 No. 09/249, 761 (在此引为参考) 的部分继续申请。

发明的背景

- 10 本发明涉及用于住宅、建筑物和汽车窗户和需要阳光控制和低热辐射率性能用途的带涂层玻璃。所述阳光控制的低热辐射率涂层含带各种掺杂剂的氧化锡。本发明无需防虹彩(antiiridescence)的底层。所述玻璃制品可具有任何形状, 但通常是平面的或曲面的。所述玻璃可具有各种组成, 但是通常是浮法生产的钠钙玻璃。它可以经过退火、热增强或回火(tempered)。

15 现有技术的描述

- 阳光控制是一种术语, 指调节透过玻璃制品进入封闭空间(如建筑物或汽车内部)的阳光热能的量的性能。低热辐射率是一种描述制品表面性能的术语, 通过减少热传递到低热辐射率表面(有时称之为低热辐射表面)或由该表面发出的热辐射部分, 抑制该制品表面对中红外区辐射的吸收和发射, 使该表面成为中红
20 外区光线的反射镜, 从而减少了透过制品的热通量。通过减少获得的太阳能获得量, 可使建筑物和汽车内部保持较冷状态; 减少对空调的需求并降低成本。有效的低热辐射率涂层通过提高窗户的隔热性能在夏季和冬季均能改进舒适度。

- 对于具有阳光控制性能和低热辐射率性能并且工业上可接受的带涂层玻璃制品, 重要的当然是制造该制品的经济的方法, 其使用寿命以及保持相关性能(如
25 透光率、可见度、颜色、透明度和反射性)的能力。

 正如下面将描述的那样, 已采用各种技术来满足对阳光控制和低热辐射率玻璃的要求, 但是, 没有一种方法能以经济的方式成功地满足所有这些性能要求。

- 许多涂层和涂层体系会在带涂层制品中产生虹彩。这可能是由于涂层的化学组成、一层或多层涂层的厚度或者是基片与涂层的相互作用对入射光的影响造成
30 的。在某些情况下, 通过在玻璃基片和第一涂层之间放置防虹彩层可减少或消除这种虹彩。在玻璃和其上的一层或多层功能层之间使用干涉层以抑制虹彩或颜色反射首先是由 Roy G. Gordon 提出的, 并且这是 1980 年 2 月 5 日授权的美国专

利 4, 187, 336 的主题。近来授权的美国专利 5, 780, 149 (McCurdy 等, 1998 年 7 月 14 日) 表明 Gordon 的方法是阳光控制带涂层玻璃迄今所采用的技术, 该专利在 Goedon 型干涉层的顶面上涂覆两层涂层以获得阳光控制性能。该干涉层通常含有二氧化硅。令人惊奇的是本发明取得了显著的突破, 无需 Gordon 型底层来控制反射光颜色。

美国专利 3, 149, 989 公开了一种用于制造辐射反射(阳光控制)玻璃的涂料组合物。它至少使用两层涂层, 粘合在玻璃基片上的第一涂层由掺有较大量铟的氧化锡组成。第二涂层也由氧化锡组成, 并掺有较少量的铟。两层薄膜可相互重叠在一起, 或者施涂在玻璃基片的两侧面上。在这两种情况下, 所述阳光控制涂层均不能使玻璃制品明显具有低热辐射率的性能。

美国专利 4, 287, 009 报道了一种吸热玻璃, 它设计成将入射的阳光转化成热能, 该热能传递至传热的工作流体。因此, 该涂覆玻璃吸收阳光波长范围内的至少 85% 的光线, 具有低于 0.2 的相对低的热辐射率特性。涂层置于玻璃的外部(即朝太阳一侧), 用于传热的流体与玻璃的内表面接触。所述涂层包括沉积在光滑玻璃层上的第一金属氧化物(该氧化物选自锡、铟、钨)涂层和沉积在该第一氧化物涂层上选自上述这些金属的第二金属氧化物涂层。设计得到的膜具有很低的可见光透射率, 该文献未提到控制反射颜色。

美国专利 4, 601, 917 公开了一种通过化学气相沉积制造高质量、高性能、掺氟的氧化锡涂层的液态涂料组合物。这种涂层的一种用途是制造节能窗(在工业上也称为低热辐射或低热辐射窗)。该专利还描述了带涂层玻璃的制造方法。但它未提到如何制造兼有阳光控制和低热辐射率性能的带涂层玻璃制品。

转让给 Kabushiki Kaisha Toyota Chou 的美国专利 4, 504, 109 描述了涂覆有防红外光多层的玻璃。所述多层包括对可见光透明的基片和涂覆于其上的叠合物, 该叠合物由“至少一层防红外光层和至少一层干涉反射层相互交替叠合而成...”, 在实施例中使用掺锡的氧化铟作为防红外光层, 并使用 TiO_2 作为干涉防护层。为了减少虹彩, 防红外光层和干涉反射层的厚度必须为四分之一波长($\lambda/4$), 其允许的偏差为 $\lambda/4$ 的 75% 至 130%。尽管它还公开了制备防红外光层和干涉反射层的其它配方(如含有或不含有掺杂剂的 SnO_2 , 见第六栏, 第 12-27 行), 但是该专利既未提到也未例举阳光控制、低热辐射率和无需 $\lambda/4$ 厚度限制就可防虹彩的本发明掺杂 SnO_2 层的具体组合来抑制虹彩或颜色反射。

同样转让给 Kabushiki Kaisha Toyota Chou 的美国专利 4, 583, 815 描述了一种防热波的叠合物, 它由两层含不同量锡的氧化铟锡叠层组成。还描述了在所

述氧化铟锡层上面或下面的防反射层。还公开了用作防红外层和干涉反射层的其它配方,如含会变成五价正离子(如 Sb、P、As、Nb、Ta、W 或 Mo)或容易变成-1 价离子元素(如 F)的掺杂剂的 SnO_2 (参见第 22 栏第 17-13 行)。但是,该专利既未提到也未例举阳光控制、低热辐射率和防虹彩的本发明掺杂 SnO_2 层的具体组合。

- 5 该专利既未要求保护氧化锡层,也未在说明书中公开这种层的组成(如掺杂剂与氧化锡的比例)。还应提到根据该专利的描述,在两涂层(氧化铟锡)中均使用同样的掺杂剂,而本专利申请中一层涂层所含的掺杂剂必须与另一层涂层的掺杂剂不相同。

- 10 转让给 Pilkington PLC 的美国专利 4,828,880 公开了用于抑制碱金属离子从玻璃表面上迁移和/或作为上面叠合红外反射层或导电层的色彩抑制底层的阻挡层。部分这些色彩抑制层被用于阳光控制或用于低热辐射率的玻璃结构中。

转让给 Glaverbel 的美国专利 4,900,634 公开了一种氧化锡的热解涂层,它含有氟和铟掺杂剂的混合物,该涂层涂覆在玻璃上,形成低的热辐射率和最多为 1.5 的比雾度降低因子。

- 15 转让给 Ford Motor Company 的美国专利 5,168,003 描述了一种带基本透明涂层的车窗制品。该涂层包括一层光学功能层(可以是低热辐射率层或阳光控制层)和一层较薄的防虹彩层(它是多梯度层次区(multiple gradient step zone)层)。它提到使用掺杂铟的氧化锡作为例举的低热辐射率层的可能的替代或任选的组分。

- 20 转让给 Libbey-Owens-Ford 的美国专利 5,780,149 描述了一种阳光控制带涂层玻璃,它至少带三层涂层,即第一和第二透明涂层和位于玻璃基片和透明上层之间的虹彩抑制层。该发明基于两层透明层在近红外区的折射率差大于在可见光区的折射率差。这种差异导致近红外区的阳光热量被反射而非被吸收。具有低热辐射率性能的掺杂金属氧化物(如掺氟的氧化锡)被用作第一透明层。金属氧化物
25 (如未掺杂的氧化锡)被用作第二层。它未提到吸收 NIR 的组合。

- EP 0-546-302-B1 于 1997 年 7 月 16 日授权并转让给 Asahi Glass Co.。该专利描述了一种用于制备阳光控制、经热处理(回火或弯曲)玻璃的涂层体系,所述玻璃包括基于金属氮化物的保护层。所述一层或多层保护层用于覆盖阳光控制层(防止其在热处理过程中发生氧化)。作为阳光控制层,它例举了许多例子,包
30 括掺铟或氟的氧化锡。但是,该专利既未提到也未例举阳光控制、低热辐射率并且无需按照 Gordon 所述就能防虹彩的本发明掺杂 SnO_2 层的具体组合。

EP 0-735-009-A1 是 1996 年 2 月公开并转让给 Central Glass Co. 的专利申

请。该专利描述了一种具有多层涂层的热反射玻璃窗，它包括一片玻璃板和两层涂层。第一涂层是基于 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 或 Cu 的高折射率金属氧化物层，第二涂层是基于金属氧化物(如氧化锡)的低折射率薄膜。未公开掺杂层和低热辐射率或吸收 NIR 的组合。

- 5 W098/11031 该专利申请于 1998 年 3 月公开并转让给 Pilkington PLC。它描述了一种含带涂层的玻璃基片的高性能阳光控制玻璃，所述涂层包括吸热涂层和金属氧化物低辐射率层。所述吸热涂层可以是金属氧化物层。该涂层可以是掺杂的钨、钴、铬、铁、钼、铌或钒的氧化物或它们的混合物。低热辐射率层可以是掺杂的氧化锡。在该发明的一个较好的实施方式中，在包括吸热层和低热辐射率层的涂层下面涂覆有一层或多层虹彩抑制层。该申请未公开或提出阳光控制、低辐射率并且无需 Gordon 型底层来抑制虹彩或颜色反射就可具有防虹彩性能的本发明掺杂的 SnO_2 层的具体组合。

加拿大专利 2,193,158 公开了在玻璃上掺铟的氧化锡涂层，其锡与铟的摩尔比为 1:0.2-1:0.5，用于减少玻璃的透光率。

- 15 E. Shanthi、A. Banerjee 和 K.L. Chopra 在“喷涂的氧化锡薄膜中掺杂剂的作用”(Thin Solid Films, Vol 88, 1981 pp93-100)中讨论了铟、氟和铟-氟掺杂剂对氧化锡薄膜的电学性能的影响。该文章既未公开铟-氟薄膜的光学性能，也未提到对颜色透射或反射的影响。

- 20 转让给 Glaverbel 的英国专利申请 GB 2,302,101A 描述了一种涂覆至少 400nm 厚的铟/锡氧化物薄膜的玻璃制品，该涂层的 Sb/Sn 摩尔比为 0.05-0.5，可见光透射率小于 35%。该薄膜是用水性喷雾 CVD 法施涂的，用于私密性玻璃用途。它还公开了减少雾度(haze)的底涂层和具有低 Sb/Sn 比例的厚(thick)涂层，该厚涂层具有低的热辐射率性能和高太阳能吸收性。它还提到可以使用一层或多层附加的涂层以获得某些所需的光学性能。除了雾度以外未提到这些性能。该
- 25 申请未提到薄层、使用一种以上掺杂剂或控制薄膜的颜色。

- 同样转让给 Glaverbel 的英国专利申请 GB 2,302,102A 描述了一种涂覆 Sn/Sb 氧化物层的玻璃基片，该涂层含有摩尔比为 0.01-0.5 的锡和铟，并通过 CVD 法沉积，因此该涂覆基片的太阳能因子(太阳能获得系数)小于 0.7。该涂层用于窗户用途，光线透过率为 40-65%，厚度为 100-500nm。该申请要求保护减少雾度的底涂层，并通过适当地选择 Sb/Sn 比例可使涂层具有低的热辐射率。与前面的申请一样，提到使用一层或多层附加的涂层以获得某些所需的光学性能。
- 30 同样，可在 Sb/Sn 层上沉积掺氟的氧化锡低辐射率层，或者可向 Sb/Sn 试剂中加

入氟组分，形成含 F、Sb 和 Sn 的低热辐射率薄膜。由于添加第三层增加了工时和成本以及 Sb/F 薄膜的热辐射率上升而非下降的事实，使得后两种方法不好。该申请未提到控制颜色或使之无色(neutrality)。

转让给 Glaverbel 的 GB 2, 200139 公开了一种涂层的沉积方法，它包括喷涂含有锡前体、含氟化合物和至少一种选自锑、砷、钒、钴、锌、镉、钨、碲或锰的其它掺杂剂的溶液的步骤。

目前，玻璃制造厂使用吸收和/或反射涂层、玻璃着色以及后施涂薄膜的方法来处理热量透过玻璃的问题。大多数这些涂层和薄膜仅能控制部分阳光光谱的热量，即 NIR(波长为 750-2500nm 的电磁光谱的近红外部分)或波长为 2.5-25 微米
10 米的电磁光谱的中红外部分。业已设计出能控制全光谱热量的产品，但是，阴极溅镀的金属/介电薄膜叠合物尽管有效，可其寿命有限并且必须保护并密封在多层窗玻璃隔离的玻璃单元(IGU)的中央部分。因此需要一种能控制全谱阳光的薄膜或薄膜复合物，它能在玻璃的制造过程中容易地用热解沉积法施涂，用该玻璃制得的制品具有可接受的可见光透射率，它反射或吸收 NIR，反射中红外光线并且呈无色(neutral)或接近无色。
15

上述参考文献单独或组合在一起均未公开或提出阳光控制、低热辐射率并且无需 Gordon 型底涂层就可获得防虹彩性能的本发明掺杂的 SnO_2 层的具体组合。

发明的概述

20 本发明提供一种改进的阳光控制玻璃，它具有可接受的可见光透射率，吸收近红外波长的光线(NIR)并反射中红外光线(低热辐射率或低热辐射)，其反射光具有可见光谱范围内预定的颜色，可控制反射光使之具有特定的颜色或使之基本无色(“无色”的定义见下)。本发明还提供一种改进的带涂层的阳光控制玻璃的制造方法。所述改进的玻璃涂层是在特定的涂层中含有各种掺杂剂和雾度改进剂的氧化锡涂层。一层是太阳能(NIR)吸收层，它包括带有掺杂剂(如锑)的氧化锡，
25 氧化锡涂层中的另一层是能反射中红外光线的低热辐射率控制层，它包括带有氟和/或磷掺杂剂的氧化锡。一般来说不需要现有技术所述的单独的虹彩抑制层(如 Gordon 层)来使带涂层玻璃的反射光具有无色(无色彩)的外观，但是本发明多层氧化锡涂层能与虹彩抑制层或其它涂层组合在一起。如有必要，可采用多层阳光控制层和/或多层低热辐射率层。由于所述两层涂层均是由掺杂的氧化锡组成的，因此所述 NIR 层和低热辐射率层可以是单一氧化锡薄膜的单独的两部分。本
30 发明还提供一种带涂层的阳光控制玻璃的制造方法。另外，本发明通过向 NIR 层

中加入着色添加剂来控制或改变透射光的颜色。令人惊奇的是，当将形成无色氧化锡薄膜的掺杂剂氟作为附加掺杂剂加入 NIR 层中时，它起着着色添加剂的作用，并改变透过 NIR 薄膜光线的颜色。本发明还提供在氧化锡涂层的特定层中的雾度降低的掺杂剂。

5

附图简述

图 1-4 和图 8-15 是带涂层玻璃的剖面图，这些玻璃具有不同数量的涂层或薄膜，这些涂层以不同的次序层叠在玻璃基片上作为氧化锡层；

图 5 和图 6 表示在窗玻璃(即单层窗玻璃)或隔离的玻璃单元(IGU)(至少两层窗玻璃的复合物)上不同掺杂剂浓度和不同薄膜厚度的掺锡薄膜的阳光控制性；

图 7 表示以国际照明委员会 (Commission Internationale de L'Exclairage) (C. I. E) x 和 y 坐标表示的颜色色谱以及不同的薄膜厚度和掺杂剂浓度可得到的具体颜色；

图 15 显示 NIR 层 28 中带有或不带有雾度降低添加剂的本发明氧化锡涂层的雾度降低值；

图 16、17、18 和 19 图示实施例得到的数据。

图 16 表示 TOF/TOSb 双层膜的反射色与前体 SbCl_3 含量和 TOSb 膜厚度的关系。其中 TOF 膜的厚度恒定(300nm)。

图 18 表示色坐标随 Sb 前体浓度的变化。TOSb 和 TOF 层的膜厚度分别恒定在 240nm 和 300nm。

图 19 表示反射色坐标随 TOSb/TOF 膜厚的变化。每次变化一层。 SbCl_3 前体浓度固定在 5.5%。

发明的目的

本发明的一个目的是制备一种具有受控的反射光颜色(甚至如本文所述的无色)、能吸收阳光的近红外(NIR)波长的辐射并反射中红外的热量(低热辐射率)的透明制品，它包括具有氧化锡涂层的玻璃，所述涂层由两层含掺杂的 SnO_2 薄膜层组成，至少一层薄膜层含有雾度降低添加剂或掺杂剂。本发明的另一个目的是用常压化学气相沉积法(CVD)或用其它方法(如溶液喷涂或使用蒸发/升华的液体/固体)施涂所述涂层。本发明较好的施涂方法是使用蒸发的液态前体的常压 CVD 法。本发明的另一个目的是将多层阳光控制涂层和/或低辐射率涂层以及其它涂层与所述阳光控制层或低辐射率层组合在一起使用。本发明另一个目的是提供一

种能在玻璃的制造过程中容易地通过热解沉积施涂的阳光控制薄膜或多层薄膜的复合物，用这种玻璃制得的制品具有可接受的可见光透射率，它反射或吸收 NIR，反射中红外光线（低热辐射），并且颜色是无色的或接近无色，该膜或复合膜的制造方法也是本发明的目的之一。本发明再一个目的是通过向 NIR 层加入着色添加剂来控制透射光的颜色，该透射光的颜色与反射光颜色无关。

较好实例的详细描述

阳光控制和低热辐射率带涂层玻璃是在热的透明基片上沉积至少两层制得的，其中一层是含氟和/或磷掺杂剂的 SnO_2 薄膜的低热辐射率层，另一层是含掺杂剂铟、钨、钒、铁、铬、钼、铌、钴、镍或它们的混合物的 SnO_2 薄膜 NIR 吸收层。发现这种复合物能有效地控制阳光和电磁波谱的辐射热部分，使涂覆这些薄膜的窗玻璃具有显著增强的性能。

阳光控制性能以太阳能获得系数 (SHGC) 和 U 值表示。SHGC 是相对于入射的阳光辐射，透过窗户体系总的太阳能获得量的量度，而 U 值 (U) 是窗户总的传热系数。带涂层玻璃的 SHGC 主要取决于 NIR 吸收层的厚度和铟含量（参见图 5 和图 6），而 U 值主要取决于薄膜的热辐射率和窗户的结构。对于涂覆本发明较好实例的薄膜的单层窗玻璃，在玻璃中央测得的 SHGC 约为 0.40-0.80，而在玻璃中央测得的 U 值约为 0.7-1.2，对于隔离的玻璃单元 (IGU)，SHGC 降至约 0.30，U 值降至约 0.28。

可控制本发明带涂层玻璃的反射光和透射光的颜色。另外，通过控制 NIR 薄膜和低热辐射率薄膜的厚度以及在 NIR 薄膜中掺杂剂的浓度，可将透过带涂层玻璃的可见光量控制在约 25-80% 之间。通过向涂层的 NIR 层加入着色有效量的着色添加剂，可与反射光颜色无关地控制透射光颜色（即透过带涂层玻璃的光线的颜色）。反射光的颜色可以在接近无色至红色、黄色、蓝色或绿色之间变化，并可通过改变薄膜的厚度和层中的掺杂剂含量进行控制。令人惊奇的是，无需防虹彩层就可获得本文所述的无色的反射光颜色。尽管 NIR 薄膜和低热辐射率薄膜的折射率不同，但是反射光的颜色与 Gordon 最初发现的经典的干涉现象（参见美国专利 4,188,336）无关。观察到的反射光颜色意想不到地由（吸收性）NIR 层的吸收和反射以及一层或多层低热辐射率层的反射性的综合因素控制。可通过改变 NIR 层中 SnO_2 层的厚度及掺杂剂（通常为铟）的浓度来控制 NIR 层的吸收性。可通过改变低热辐射率层中 SnO_2 层的厚度和掺杂剂（通常为氟）的浓度来控制低热辐射率层的反射性。在本文中有时将由含氟或磷掺杂剂的 SnO_2 组成的低辐射率层简

称为 TOF 或 TOP，而有时将含铟掺杂剂的 SnO_2 NIR 层简称为 TOSb。

本发明较好的实例使用氧化锡涂层，它带有掺氟的氧化锡 (TOF) 层作为低热辐射率层，掺铟的氧化锡 (TOSb) 层作为 NIR 层，并且在该两层的至少一层中 (较好是直接沉积在玻璃上的层) 含有雾度降低添加剂。TOF 薄膜及其在玻璃上的沉积方法是本领域已知的并被称为低热辐射率薄膜。NIR 吸收薄膜也是 SnO_2 薄膜，但是含与低热辐射率层不同的掺杂剂。NIR 层中的掺杂剂较好是铟，尽管掺杂剂也可以选自铟、钨、钒、铁、铬、钼、铌、钴、镍的元素及其混合物。在 NIR 层中可使用一种或多种掺杂剂的混合物，但是，低热辐射率层必须含赋予该层显著导热性的低热辐射率掺杂剂，如氟或磷，尽管其它掺杂剂可与低热辐射率掺杂剂一起组合使用。由于本发明低热辐射率层和 NIR 层均采用 SnO_2 作为含掺杂剂的金属氧化物基质，因此 NIR 层和低热辐射率层较好是具有掺杂剂浓度梯度的单张薄膜或者是具有不同掺杂剂的各层的一部分。具有掺杂剂浓度梯度的单张薄膜如图 3 的薄膜 16 所示。在薄膜 16 中存在掺杂剂浓度梯度，在薄膜的一个表面 (表面 18 或 22) 上 NIR 掺杂剂浓度高于该表面上其它掺杂剂浓度，而另一个表面上低热辐射率掺杂剂浓度高于该表面上其它掺杂剂浓度。这导致表面 18 和表面 22 之间形成 NIR 掺杂剂和低热辐射率掺杂剂的浓度变化或浓度梯度。在表面 18 和表面 22 之间的一些中间点 20 上，NIR 掺杂剂的浓度由点 20 一侧的最高浓度变成点 20 另一侧的非最高浓度。图 8 显示在 NIR 薄膜 12 上的低热辐射薄膜 10，图 8 中 NIR 薄膜 12 的氧化锡膜中的 NIR 掺杂剂具有浓度梯度，在靠近低热辐射薄膜 10 处掺杂剂浓度较低。图 9 的带涂层玻璃的结构与图 8 所示的结构类似，但是 NIR 掺杂剂 (通常为铟) 的浓度在靠近低热辐射薄膜 10 处较高，在靠近基片处较低。薄膜 12 与图 3 所示的薄膜 16 的不同之处在于薄膜 12 是 NIR 薄膜，而薄膜 16 同时兼有 NIR 和低热辐射性能，它同时含有低热辐射掺杂剂和 NIR 掺杂剂，具有低热辐射掺杂剂的浓度梯度和 NIR 掺杂剂的浓度梯度。图 10、11、12 和 13 的 NIR 层含有不同的薄膜 28 和 30。薄膜 28 的厚度大于薄膜 30 的厚度，NIR 层的总厚度是薄膜 28 和薄膜 30 的厚度之和，该总厚度应在上面描述 NIR 层时所述的厚度范围内，较好为 80-300nm。在图 10 和图 11 中，薄膜 28 和 30 相邻放置，而在图 12 和 13 中，薄膜 28 和 30 放置在低热辐射薄膜 10 的两侧。薄膜 28 中的掺杂剂浓度较好与薄膜 30 中的掺杂剂浓度不同。

图 14 显示一片直接沉积在玻璃基片 14 上的双层氧化锡膜，下层 32 这一部分 34 带有雾度降低添加剂，另一部分 36 不带有雾度降低添加剂，而上层 10 是低热辐射率层，例如掺氟的氧化锡。

图 15 显示 NIR 层 32 中带有和不带有雾度降低添加剂的本发明氧化锡涂层的雾度降低值。给出的是四种玻璃基材，各片基材带有约 2400 埃厚的掺铟氧化锡 NIR 层 32，该 NIR 层上面是约 3000 埃厚的掺氟低热辐射层 10。在左边的涂覆玻璃中，雾度为 1.13%，如左边第二个所示当在 NIR 层中加入 TFA 时雾度为 0.72 %。在图 15 中继续向右，双层涂层 32 和 10 的雾度为 0.84(在沉积第一层约 550 埃的 NIR 层时不含水)，在最右边的双层涂覆玻璃的雾度为 0.70，此时在沉积第一层 550 埃 NIR 层 32 时前体中存在 TFA 而无水。

本发明较好的实例使用掺铟的薄膜作为 NIR 薄膜。可使用多种方法沉积这种薄膜，包括喷雾热解、PVD 和 CVD 法。喷雾热解是已知的并公开在专利文献(如加拿大专利 2,193,158)中。用于沉积带有或不带有掺杂剂的 SnO_2 薄膜和用于形成含掺杂剂 SnO_2 薄膜的化学前体的 CVD 法是已知的，并公开在美国专利 4,601,917 和 4,265,974 中。较好是如美国专利 4,853,257(Henery)所述，采用常规的在线沉积技术和化学前体，直接在浮法玻璃生产线上在浮法玻璃生产室外或生产室内，根据已知的 CVD 方法沉积含掺杂剂的 SnO_2 层。但是，可采用其它方法，如溶液喷涂或常压下蒸发/升华液体/固体将含掺杂剂的 SnO_2 薄膜在玻璃上施涂成涂层。当施涂是溶液喷涂时，可将相同的 SnO_2 前体和掺杂剂溶解在合适的非活性溶剂中，在大气压力下用已知的喷涂技术施涂至热玻璃带上。用于溶液喷涂的合适的溶剂可参见加拿大专利申请 2,193,158，它包括醇，如乙醇和异丙醇；酮，如丙酮和 2-丁酮；和酯，如乙酸乙酯和乙酸丁酯。本发明较好的施涂方法是使用蒸发的液态前体的常压 CVD。该方法很适合于已有的工业在线沉积系统。本发明较好实例的前体可经济地进行施涂，能得到长的涂覆时间，降低清洗系统的次数，对已有的浮法玻璃生产线涂覆设备稍作改变或不作改变就能使用。

涂层兼有反射和吸收作用。低热辐射率薄膜反射 2.5-5 微米光谱区的中红外热量，而 NIR 吸收薄膜主要吸收 750-2500nm 区的热量。尽管不愿受此束缚，但是我们解释这种效果的理论依据是，在近红外区，低热辐射率薄膜的等离子体波长(PL-低热辐射率薄膜由光能的透射体转变成反射体的波长)落在近红外区。在 PL 附近的光谱区，低热辐射率薄膜的 NIR 吸收最高，当将其与 NIR 吸收薄膜复合在一起时，增加了吸收能力。本发明较好实例的 NIR 吸收薄膜也是掺杂的半导体，因此在中红外区具有反射性能。这种反射与低热辐射率薄膜的反射结合在一起造成在中红外区总体上较强的热反射。

SnO_2 最好用锡前体，尤其是有机锡前体化合物或者用于 SnO_2 CVD 沉积的任何已知前体(例如美国专利 4,601,917(在此引为参考)公开的前体)热解沉积在玻璃

上, 所述有机锡前体的例子有三氯化一丁基锡 (MBTC)、二氯化二甲基锡、二乙酸二丁基锡和三氯化甲基锡。这种用作 SnO_2 热解沉积前体的有机锡化合物通常含有稳定剂如乙醇。稳定剂的浓度较好小于 1%, 以便在氧的存在下使热玻璃与这种化学物接触时减小着火的风险。在 NIR 层中掺杂剂 (铟、钨、钒、铁、铬、铝、5 铌、钴和镍) 的前体较好是卤化物, 如三氯化铟, 但是也可使用醇盐、酯、乙酰丙酮化物和羰基化物。其它合适的掺杂剂和 SnO_2 前体是本领域普通技术人员众所周知的。在低热辐射率 SnO_2 层中的合适的氟掺杂剂前体及其用量公开在美国专利 4,601,917 中, 并包括三氟乙酸、三氟乙酸乙酯、氟化铵和氢氟酸。按掺杂剂前体和锡前体的总重量计, 低热辐射率掺杂剂的浓度通常小于 30%, 低热辐射率掺杂剂较好的浓度为 1-15%。这一般相当于按低热辐射薄膜中氧化锡的重量计, 在低热辐射薄膜中掺杂剂的浓度为 1-5%。。

在本发明较好的实例中, 所述性能取决于低热辐射率层和吸收层的厚度以及吸收 (NIR) 薄膜的铟含量。低热辐射率薄膜的厚度可为 200-450nm, 最好为 280-320nm。较好的 NIR 吸收薄膜可使用例如美国专利 4,601,917 所述的方法以与低热辐射率薄膜相同的方式沉积。 SnO_2 的有机锡前体可蒸发在空气中, 或者蒸发在其它合适的含氧源的载气中, 前体的浓度为 0.25-4.0 摩尔%, 较好为 0.5-3.0 摩尔%。在此将 SnO_2 前体的浓度表示为按前体摩尔数和载气摩尔数计算的百分数。按掺杂剂前体的重量和 SnO_2 前体的重量计, 较好的 NIR 掺杂剂前体的浓度约为 1-20%, 更好为 2.5-7.5%, 最好为 3.0-6.0%。较好的是浓度约为 2-8 重量%, 15 最好浓度约为 4.0 重量%的铟掺杂剂, 它使用三氯化铟作为前体。这相应于在氧化锡 NIR 薄膜中铟具有相似的质量百分数。

本发明带涂层玻璃图示于附图中。图 1 是薄膜的剖面图。低热辐射率薄膜 (标号 10) 的膜厚可为 200-450nm, NIR 薄膜 (标号 12) 的膜厚可为 80-300nm。低热辐射率薄膜的较好厚度为 250-350nm, NIR 薄膜的较好厚度为 200-280nm。低热辐射率薄膜的最好厚度为 280-320nm, NIR 薄膜的最好厚度为 220-260nm。使用较好实例的薄膜可制得无色至蓝色的阳光控制带涂层玻璃, 在本文中将该玻璃定义为反射光主要在 C. I. E 色度坐标 x 为 0.285-0.310, y 为 0.295-0.325 区域内的带涂层玻璃。无色至蓝色的定义是位于图 7 中注明为无色-蓝色的方框内。如图 7 和 25 实施例 15、20 和 22 所示, 可产生接近无色但无色偏黄 (x 值最大为 0.325, y 值最大为 0.33) 的受控或预定的反射光颜色, 但是这种基本无色至稍偏黄的反射光颜色不能使消费者感兴趣。图 2 所示的两层薄膜或涂层的次序与图 1 的次序相反。在图 2 中, 低热辐射率薄膜比 NIR 薄膜 12 更靠近玻璃 14。图 3 表示 NIR 层

和低热辐射率层一体化，形成单一的 SnO_2 薄膜 16，在该薄膜 16 中具有掺杂剂浓度梯度。薄膜 16 在远离玻璃 14 的上表面 18 上具有一种占优势的掺杂剂(如低热辐射率掺杂剂氟)，在靠近该玻璃的薄膜表面 22 上具有另一种占优势的掺杂剂(如 NIR 掺杂剂，例如铟)。由表面 18 至表面 22 掺杂剂的浓度发生变化，使在表面 18 上占掺杂剂总量 50% 以上的一种掺杂剂在表面 22 上变成约 0%。在低于上表面 18 的中间点 20，在薄膜该点的主要掺杂剂由表面 18 上的主要掺杂剂向表面 22 上的主要掺杂剂变化。表面 18 上的主要掺杂剂可以是 NIR 掺杂剂或低热辐射率掺杂剂(氟)，在表面 22 上则是另一种掺杂剂成为主要掺杂剂。图 4 显示的带涂层玻璃除了低热辐射率层 10 和 NIR 层 12 以外，还具有附加的层 24 和 26。该附加层 24 和 26 可以是附加的低热辐射率层和/或 NIR 层，或者是用于带涂层玻璃的常规涂层，如着色层。例如，层 12 可以是 NIR 层(如掺铟的锡层)，层 10 可以是低热辐射率层(掺氟的锡层)，层 24 可以是另一层 NIR 层，层 26 可以是另一层低热辐射率层或其它常规的涂层。当使用多于一层低热辐射率层时，其掺杂剂的浓度可相同或不同，并且各层低热辐射率层的厚度可相同或不同。同样，当使用多于一层 NIR 层时，掺杂剂的浓度和所选的掺杂剂(铟、钨、钒、铁、铬、钼、铌、钴和镍)可相同或不同，并且各 NIR 层的厚度可相同或不同。本文描述的 NIR 层掺杂剂基本上用铟表示，但是必须理解 NIR 层的掺杂剂可选自铟、钨、钒、铁、铬、钼、铌、钴、镍和它们的混合物。同样，在本发明图 3 所示的浓度梯度层中，在 NIR 表面(表面 18 或 22)上的主要掺杂剂可选自铟、钨、钒、铁、铬、钼、铌、钴和镍和它们的混合物，只是在相反表面上的主要掺杂剂必须是低热辐射掺杂剂，如氟。与浓度梯度层复合在一起的可以是一层或多层 NIR 层或低热辐射率层，如图 1-3 中的层 10 和层 12 和/或其它常规的涂层。

如美国专利 4,590,096(Lindner)所述最好使用水以加快 SnO_2 薄膜在玻璃上的沉积，按气相组成计水所使用的浓度约为 0.75-12.0 摩尔%。

本发明的另一个实例是降低膜的雾度。雾度归因于入射光照射表面时产生的散射。这种雾度可由较大晶体尺寸造成的表面粗糙度、宽的晶体尺寸范围和/或镶嵌在膜表面上的颗粒而导致。它还可由于中间副产品(如氯化钠)的挥发在膜中产生空穴而造成。本发明沉积的膜的雾度主要由表面粗糙度引起的。在涂覆加工中在玻璃-膜界面或双层膜界面中适当地加入或除去某些添加剂可降低雾度。用这种方式控制膜层中的粗糙度，可降低双层氧化锡涂层中顶层的粗糙度，从而降低雾度。在功能层顶部添加辅助层可相对现有技术而言得到降低雾度的改进。现有技术的辅助层的唯一目的是通过填充晶体峰谷间区域来弄平功能层的粗糙表

面。

这些降低粗糙度的添加剂之一是例如无机形式(如 HF)或有机形式(如三氟乙酸(TFA)或三氟乙酸乙酯)的氟。其它适合降低雾度的氟化合物是二氟乙酸、单氟乙酸、三氟化锑和五氟化锑,和三氟乙酰乙酸乙酯。当氟存在于全部 TOSb 底涂
5 层或部分 TOSb 底涂层中时,晶体尺寸明显下降同时膜的总雾度下降。SEM 显微照片显示顶涂层的晶体尺寸受底涂层晶体尺寸下降的影响。业已发现能有效降低雾度的其它添加剂有酸,如乙酸、甲酸、丙酸、甲磺酸、丁酸及其异构体、硝酸和亚硝酸。通过去除某些添加剂(如水)也可降低雾度。在沉积第一个数百埃底涂层的过程中不存在水时,则总的晶体尺寸下降。也可通过综合上述一个或多个方法
10 来降低雾度。在不存在水时在沉积过程中加入 TFA,则膜的总雾度下降。例如,当从第一层 50-60nm 的 TOSb 层的沉积中除去水时,膜总的粗糙度下降,获得约 0.8% 的雾度值。当从第一层 50-60nm 的 TOSb 层的沉积过程中加入 TFA 并除去水则可得到类似的粗糙度结果和雾度值。

当氟作为掺杂剂加入氧化锡膜中时,它降低膜的热辐射率并提高膜的传导
15 性。但是,当将其加入掺杂锑的氧化锡涂层中时,在本发明中它不是起这种传统的掺杂剂的作用。在掺杂锑的层中它作为掺锑氧化锡的晶体尺寸改进剂,这可由膜的总雾度下降(用雾度计测定并由 SEM 显微照片确认)得到证实。片材电阻上升并且相应地热辐射率上升(参见表 3 结果)证实了将氟加至掺锑氧化锡层(TOSb)的作用。当在 TOSb 层中存在氟,复合层的最终热辐射率上升,而非如掺杂剂那
20 样使之下降。尽管不愿作出说明,但是认为氟优先键合在锑的点位上,从而有效地除去膜中作为掺杂剂的这两种元素,从而提高膜的总热辐射率。

本发明另一个实例是改变带涂层玻璃透射光的颜色。透射光的颜色指观察者在带涂层玻璃上与光源相反的一侧观察到的颜色,而反射光颜色指观察者在带涂层玻璃上与光源同一侧观察到的颜色。向 NIR 薄膜中加入附加的掺杂剂可影响透
25 射光。如前面所述,NIR 层含有选自锑、钨、钒、铁、铬、钼、铌、钴和镍的掺杂剂。通过向 NIR 层中加入与 NIR 层中的第一掺杂剂不同的附加掺杂剂,可改变透过 NIR 层的透射光的颜色,所述附加掺杂剂选自钨、钒、铁、铬、钼、铌、钴、镍或多于一种附加掺杂剂的混合物。雾度添加剂(氟)也会影响透射的色彩。如实施例 40-43 所示,向 NIR 前体溶液(如 $\text{SbCl}_3/\text{MBTC}$)中加入氟前体(如三氟乙酸
30 (TFA)),制得的薄膜的透射光的颜色是灰色的,而不含氟掺杂剂的掺锑的氧化锡层的透射光颜色是蓝色的。该添加剂对反射光很少或没有影响,因此可制得反射光与透射光不同的带涂层玻璃。

按前体和添加剂的总重量计,可向 TO:Sb 前体中加入 1-5 重量%用于 NIR 层的掺杂剂(如钒、镍、铬和非常规着色添加剂,如三氟乙酸(TFA)),以便在最终薄膜结构中改变透射光的颜色,同时不明显影响总的反射光颜色。

5 本发明较好的实施方式将在下列实施例中例举。本领域的普通技术人员可以理解对所述实施方式进行微小的变化不会超出本发明的精神和范围。

实施例 1-30 描述最好的实例,不考虑雾度,它由仅两层组成的氧化锡涂层制得具有低热辐射率和 NIR 性能、具有无色的反射光颜色的带涂层玻璃。在玻璃上一层是约 3000 埃厚的 TO:F 薄膜(掺氟的氧化锡)并复合一层约 2400 埃厚的 TO:Sb 薄膜(掺锑的氧化锡)。TO:F 层薄膜的厚度可约为 2800-3200 埃,并仍能获得令人惊奇的无色反射光的效果。氟的浓度可约为 1-5 原子%。TO:Sb 薄膜的厚度约为 2200-2600 埃,锑的浓度约为 3-8%,并仍能使带涂层玻璃获得令人惊奇的无色反射光的结果。在本发明较好的厚度和掺杂剂浓度范围内,制得具有一层 NIR 层和一层低热辐射层的阳光控制带涂层玻璃,并且反射光具有无色-蓝色的颜色,即带涂层玻璃的反射光主要在 x 为 0.285-0.310, y 为 0.295-0.325 的 C. I. E 色度坐标值范围内(如图 7 标明无色-蓝色的方框所示)。

在表中所有的 SHGC 和 U 值均是用 NFRC Window 4.1 程序的单波段法测得的。使用更精确的多波段法(需要光谱数据库)将使 SHGC 的精度改进约 14%。

可根据 ASTM 标准 E308 将光源 C 用作标准光源来计算带涂层制品的反射光和透射光颜色的 C. I. E 三原色值。从该 ASTM 标准 E308,可用数个不同标度中的一种来确定物体的颜色。用于本发明涂覆制品的标度是 C. I. E 1931 色度坐标 x 和 y。使用下列等式可容易地将其转化成 C. I. E. 1976 L*、a*、b*对立色标度:

$$x = X/(X+Y+Z)$$

$$y = Y/(X+Y+Z)$$

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16$$

$$25 \quad a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}]$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}]$$

其中 X、Y 和 Z 是带涂层制品的 C. I. E 三原色值,对标准光源 C, X_n 、 Y_n 和 Z_n 分别为 98.074、100.000 和 118.232。通过等式 $c^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$, 可从 L*、a*、b*值算得颜色饱和指数 c^* 。颜色饱和指数为 12 或更小被看作是无色的。

30 无色-蓝色的反射光的定义(即带涂层玻璃的反射光主要在 C. I. E. 色度坐标值 $x=0.285-0.310$, $y=0.295-0.325$, 如图 7 标明为无色-蓝色的方框区内)对应于 C. I. E. 1976 的 L*, a*, b*为 37.85、-1.25、-5.9 和 39.62、-2.25、1.5。

一个试样转换如下：

实施例 40(表 3)

5.5% SbCl₃

300/240(F/Sb/玻璃)

5 X = 9.797

Y = 9.404

Z = 12.438

x = 0.310

y = 0.297

10 L* = 36.751

a* = 4.624

b* = -3.466

c* = 5.778

美国环境保护署使用 Energy Star 分级体系评价并分级玻璃窗的阳光控制性能。美国中部地区的 Energy Star 级别要求 U 因子级别为 0.40 或更小，SHGC 级别为 0.55 或更低。美国南部地区的 Energy Star 级别要求 U 因子级别为 0.75 或更小，SHGC 级别为 0.40 或更低。具有 NIR 涂层和低热辐射涂层的本发明带涂层玻璃在用于常规设计的窗户中时，能达到美国中部和/或南部地区的 Energy Star 级别。例如，一扇 3 英尺宽×4 英尺高垂直滑动的窗户，用 National Fenestration Rating Council(NFRC)分级的窗框吸收值为 0.5。当装上具有 NIR 薄膜和低热辐射薄膜并在较好的无色-蓝色范围内的本发明带涂层的阳光控制玻璃后，对于窗框的 U 值为 0.7 或更小的单块玻璃结构，它获得的 SHGC 值小于 0.40，U 值小于 0.64。对于用 2.5mm 透明玻璃(lite)，0.5 英寸空气间隙并且 NIR 和低热辐射涂层涂覆在外层玻璃的#2 表面上和窗框的 U 值为 1.0 或更小的隔绝玻璃单元(IGU)结构，SHGC 小于 0.38，U 值小于 0.48。

这些实施例证实最少使用两层掺杂的 SnO₂层，可制得具有预定反射光颜色的优良的阳光控制带涂层玻璃。表 1、表 2 和表 3 的数据及图 5 和图 6 的曲线表示带涂层玻璃的阳光性能主要随 NIR 薄膜的掺杂剂浓度和薄膜厚度变化的情况。图 7 表示实施例 1-30 带涂层玻璃的代表性试样的 C. I. E 色度坐标的 x 和 y 值。由图 7 可见，可使用特殊的 NIR 薄膜和低热辐射薄膜的膜厚组合和特殊的掺杂剂浓度来制造带涂层的阳光控制玻璃，使玻璃的带涂层表面反射的光线具有任何所需的颜色(如红色、绿色、黄色、蓝色)和其色调或者具有无色-蓝色。最令人惊奇的

是使用 NIR 层和低热辐射率层无需防虹彩层(如 Gordon 所述的防虹彩层)就可获得无色-蓝色。

尽管只使用两层(一层 NIR 层和一层低热辐射率层)就可获得本发明的特征,但是多层的实施方式也在本发明范围内。所述多层可以是附加的 NIR 层和/或附加的低热辐射率层或者其它功能层或装饰层。多层的实例包括 TOSb/TOF/TOSb/玻璃或 TO/TOF/TOSb/玻璃,或者 TO/TOSb/TOF/玻璃,其中 TO 是纯的氧化锡薄膜。当使用多层 NIR 层或低热辐射率层时,在各个 NIR 层或低热辐射率薄膜中的掺杂剂的浓度或所选用的掺杂剂无需相同。例如,当两层 NIR 层与至少一层低热辐射率层组合在一起使用时,一层 NIR 层可含少量铟掺杂剂(如 2.5%),以反射部分中红外光线,另一层可含较大量($\geq 5\%$)的铟掺杂剂以吸收近红外光线。除了在描述图 3 所示的浓度梯度薄膜以外,在本文中术语“层”和“薄膜”可互换使用,在图 3 中薄膜的一部分被称为层,它的掺杂剂浓度与薄膜的另一层的掺杂剂浓度不同。在如实施例所述的本发明带涂层玻璃的制备方法中,玻璃依次与含前体的载气接触。因此,当玻璃第二次与含前体的载气接触时,玻璃上可能已经有一层涂层。所以术语“与玻璃接触”指与玻璃直接接触,或者与先前沉积在玻璃上的一层或多层涂层相接触。本发明降低雾度的最好实施方法描述在实施例 40-43 和 48-61。结果总结在表 3、4 和 5。

实施例 1-30

将一片 2 英寸见方, 2.2mm 厚的玻璃基片(钠钙玻璃)在一块热块上加热至 605-625℃。将该基片放置在一个直立同轴管涂覆喷嘴的中心部分下 25mm 处。将流量为 15 升/分钟(1/min)的干空气载气加热至 160℃并通入一个热壁直立蒸发器中。用注射泵将约含 95 重量%三氯化一丁基锡和约 5 重量%三氯化铟的液态涂料液加入该蒸发器,并设定体积流量使气相组成中有机锡的浓度为 0.5 摩尔%。还向蒸发器中加入一定流量的水,使气体混合物中水蒸气的含量为 1.5 摩尔%。将该气体混合物以 0.9m/sec 的面速率在玻璃基片上喷雾约 6.1 秒,结果沉积约 240nm 厚的掺铟的氧化锡薄膜。随后立即使用第二气体混合物以沉积掺氟的 SnO_2 层,所述第二气体混合物包括 95 重量%三氯化一丁基锡和 5 重量%三氟乙酸的前体组合物以及与前面相同浓度的水和载气。这种第二气体混合物在涂覆的基片上喷雾约 6.7 秒。沉积约 280nm 厚的掺氟的氧化锡薄膜。该双层薄膜的透射光和反射光呈很淡的蓝色。在 UV/VIS/NIR 分光光度计上测定其光学性能,在标准四点探针上测定其片材电阻。使用 Lawrence Berkeley National Laboratory,

Windows and Daylight Group, Building Technologies Program, Energy and Environmental Division 开发的 Windows 4.1 程序计算玻璃中央的太阳能获得系数、U 值和可见光透射率。用 380-770nm 之间的可见光反射率数据和光源 C 的三原色值根据 ASTM E308-96 计算 C. I. E 色度坐标的 x、y 值。该薄膜的分析结果列于表 1, 编号 19。将本实施例的步骤再重复 29 次, 并改变化学前体的浓度和沉积时间, 以便使制得的带涂层玻璃试样具有不同的 NIR 层和低热辐射率层厚度, 以及不同的掺杂剂浓度。结果列于表 1。

实施例 31-38

重复实施例 1 的步骤, 但是将加入蒸气的次序颠倒。先将掺氟的氧化锡薄膜沉积约 8 秒钟, 随后将掺铟的氧化锡薄膜沉积约 6 秒钟。形成的薄膜约厚 540nm, 包括约 300nm 厚的低热辐射率层(TOF)和约 240nm 厚的 NIR 层(TOSb), 该薄膜与实施例 19 薄膜的外观和反射光颜色(无色-蓝色)相似。分析结果列于表 2, 编号 31。再将该实施例的步骤重复 7 次, 改变化学前体的浓度和沉积时间, 以便使制得的带涂层玻璃试样具有不同的 NIR 层和低热辐射率层厚度, 以及不同的掺杂剂浓度。结果列于表 2。

实施例 39

重复实施例 1 的步骤, 但是使用三种前体进料混合物。第三种混合物的组成为 90 重量%三氯化一丁基锡、5 重量%三氟乙酸和 5 重量%三氯化铟。如下沉积浓度梯度的薄膜: 先沉积实施例 1 仅掺铟的氧化锡前体, 沉积时间为沉积 240nm 厚薄膜所需时间的 70%; 接着开始输入掺铟/氟混合物的前体, 使这两种前体混合物一起沉积, 一起沉积的时间为形成 240nm 厚薄膜所需时间的 20%, 随后停止输入掺铟的前体混合物, 使掺铟/氟混合物的前体继续沉积, 其时间为形成 240nm 厚薄膜所需时间的 10%; 此时通入掺氟的氧化锡薄膜前体的进料, 使两种进料继续沉积, 其时间为形成 300nm 厚掺氟的氧化锡薄膜所需时间的 20%; 接着停止掺铟/氟混合物的前体进料, 使掺氟的氧化锡前体继续沉积, 沉积的时间为形成掺氟的薄膜所剩余的时间。形成的浓度梯度涂层的透射光和反射光呈淡蓝色($x=0.292$, $y=0.316$), $SHGC=0.50$, U 值=0.6, 可见光透射率为 45%。如图 3 所示, 浓度梯度薄膜 16 的表面 22 含几乎 100%铟掺杂剂, 而表面 18 含几乎 100%氟掺杂剂, 在表面 18 和表面 22 之间具有掺杂剂浓度梯度, 并且所有掺杂剂均在薄膜基质 SnO_2 中。

实施例 40-43

在实施例 40-43 中使用实施例 1 的步骤。在实施例 41 和 43 中，用于 NIR 层的涂料组合物包括将 SbCl_3 和 TFA 加入 MBTC 中制得的氟、锑和锡前体。该前体包
5 含 0-5 重量% TFA，5.2-5.5 重量% SbCl_3 和剩余量的 MBTC，与水一起加入第二蒸发器中。用于第二蒸发器的载气是流量为 15 l/min 的干空气。按载气总流量 0.5 摩尔%的比例加入氟/锑/锡前体，按载气总流量 1.5 摩尔%的比例加入水，并将蒸发器的温度保持在 160℃。在加热块上将 2 英寸见方 2.2mm 厚的钠-钙玻璃预加热至 605-625℃。将加热块和基片移至直立涂覆器喷嘴的正下方，使基片处于喷
10 嘴正下方 25mm 处。接着将第二蒸发器中的 F/Sb/Sn/ H_2O 蒸气喷在玻璃基片上，在实施例 41 和 43 中沉积掺含氟的锑的氧化锡底层。载气的速度为 0.9m/s，掺杂的氧化锡薄膜厚度约为 240nm。以 18 l/min 的速率从基片上除去反应副产物和未反应的前体蒸气。沉积掺锑和氟的氧化锡底层以后将涂覆器喷嘴的阀门由第二蒸发器进料切换到第一蒸发器进料。将来自第一蒸发器的 MBTC/TFA/ H_2O 蒸气喷在基片
15 上，直接在掺锑/氟的氧化锡底涂层上沉积一层掺氟的氧化锡层。载气的速度为 0.9m/s，掺氟的氧化锡薄膜的厚度约为 300nm。实施例 41 和 43 的双层薄膜(在 NIR 底涂层中含 F 和 Sb)的透射光为浅灰色，反射光没有颜色。实施例 40 和 42 基本上分别重复实施例 41 和 43 的步骤，但是在 NIR 底涂层中没有氟。测定其性能并将结果列于表 3。结果表明在 NIR 层中氟添加剂起颜色调节剂和雾度降低剂的作用，同时调节反射光和透射光的颜色。与实施例 40 和 42 中仅含锑作为掺杂
20 剂的掺锑的氧化锡 NIR 层相比，实施例 41 和 43 中在 NIR 层中用 TFA 和 Sb 掺杂剂制得的薄膜的反射光颜色更接近无色，透射光颜色更灰。另外，含着色有效量的氟掺杂剂的掺锑的 NIR 层具有更大的可见光透射率(与锑掺杂剂含量相同的实施例 42 相比， $T_{\text{可见}}$ 由 54.5 增加至 58.5)。

表 3

双层薄膜 TOSb/TOF 的性能览表

实施例	40	41	42	43
复合物	F/Sb/G	F/Sb-F/G	F/Sb/G	F/Sb-F/G
%SbCl ₃	5.5	5.2	5.2	5.36
%添加剂	OTFA	5TFA	OTFA	2.5TFA
厚 nm	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
Glass L*	6235	6236	6237	6238
SHGCc	0.53	0.60	0.55	0.57
“IG	0.45	0.52	0.47	0.49
Uc	0.72	0.73	0.72	0.72
“IG	0.27	0.28	0.27	0.27
Tvis-c	0.51	0.59	0.55	0.56
“IG	0.46	0.53	0.50	0.51
R1 x	0.310	0.296	0.302	0.303
R1 y	0.297	0.313	0.299	0.306
%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
%雾度	2.22±0.18	1.60±0.29	2.34±0.19	1.72±0.26

实施例 44-47 说明具有下列组成的薄膜沉积: TOF/TOSb(低 Sb 浓度)/TOSb(高 Sb 浓度)/玻璃; TOF/TOSb(高 Sb 浓度)/TOSb(低 Sb 浓度)/玻璃; TOSb(低 Sb 浓度)/TOF/TOSb(高 Sb 浓度)/玻璃和 TOSb(高 Sb 浓度)/TOF/TOSb(低 Sb 浓度)/玻璃。

实施例 44

重复实施例 1 的步骤，但是玻璃温度约为 610℃，在 20 l/min 流量的空气流中试剂的浓度约为 0.63 摩尔%。先用由约 10 重量%三氯化锑和约 90%三氯化一丁基锡组成的涂料液沉积约 400 埃掺锑的氧化锡。随后立即用由 3.25%三氯化锑、
 5 96.75%三氯化一丁基锡组成的涂料液沉积约 2000 埃厚的第二层掺锑的氧化锡层。接着用含 5 重量%三氟乙酸和 95 重量%三氯化一丁基锡的涂料液沉积约 3000 埃厚的第三层掺氟的氧化锡层。形成的薄膜产生的反射光为浅绿-蓝色，透射光为浅蓝色。如实施例 1 所述测定该薄膜的性能。可见光透射率为 64%，算得的 SHGC 为 0.56，反射光颜色的 x、y 坐标分别为 0.304 和 0.299，使薄膜处于前面
 10 所述的 C. I. E 色度坐标的无色-蓝色四边形中。

实施例 45

重复实施例 44 的步骤，但是用相反的次序沉积 TOSb 层(有时称之为反向结构)。形成的薄膜其反射光颜色为蓝-红色，色度坐标分别为 $x=0.330$ ， $y=0.293$ 。
 15 可见光透射率为 59%，SHGC 为 0.54。本领域的普通技术人员可以理解，TOSb 层的厚度和浓度可以与本文所述的薄膜不同，这种薄膜也在本发明范围内。

实施例 46

重复实施例 44 的步骤，但是在本实施例中，将掺氟的氧化锡层和 3.25%三氯化锑溶液层的沉积次序颠倒。形成的薄膜的可见光透射率约为 62%，SHGC 为 0.55，
 20 中蓝色(neutral blue)-红色反射光颜色可用色度坐标 $x=0.311$ ， $y=0.311$ 表征。

实施例 47

重复实施例 45 的步骤，但是在本实施例中，将掺氟的氧化锡层和 10.0%三氯化锑溶液层的沉积次序颠倒。形成的薄膜的可见光透射率约为 57%，SHGC 为 0.53，浅绿色反射光颜色可用色度坐标 $x=0.308$ ， $y=0.341$ 表征。本领域的普通技术人员可以理解，TOSb 层的厚度和浓度可以与本文所述的薄膜不同，这种薄膜也在本发明范围内。

30 实施例 48

重复实施例 41 的步骤，但是作如下变化。用于 NIR 层的前体涂料组合物包括 5 重量%TFA、4.35 重量%SbCl₃、其余的为 MBTC。用于蒸发的载气是流量为 20

1/min 的干空气。氟/锑/锡前体以占载气总流量 1.5 摩尔%的比例加入, 水以占载气总流量 7.5 摩尔%的比例加入, 并且蒸发器温度保持在 160℃。在加热块将 2 英寸见方、2.2mm 厚的钠-钙玻璃基片预热至 640℃。将前体蒸气以约 1.2m/s 的速率直接喷在该玻璃基片上, 以约 1200 埃/秒的速率沉积约 240nm 厚的含氟和锑的氧化锡膜。沉积后, 立即以相同的速率沉积约 300nm 的掺氟氧化锡层, 沉积用蒸气组成为 1.5 摩尔%TFA/MBTC(5 重量%TFA 和 95 重量%MBTC)、7.5 摩尔%水蒸汽, 其余为空气。该双层膜的反射色为蓝绿色, 用 Gardner 雾度计测得的雾度值为 1.20%。

10 实施例 49

重复实施例 48 的步骤, 但是在蒸气流中不使用水以沉积第一层约 300-600 埃的含锑和氟的氧化锡第一层。形成的膜测得的雾度值为 0.97%, 比上一个实施例下降 20%。

15 比较例 50

重复实施例 40 的步骤, 但是作如下变化。用于 NIR 层的前体涂料组合物包括 6.75 重量%SbCl₃、其余的为 MBTC。用于蒸发的载气是流量为 20 l/min 的干空气。锑/锡前体以占载气总流量 1.5 摩尔%的比例加入, 水以占载气总流量 7.5 摩尔%的比例加入, 并且蒸发器温度保持在 160℃。在加热块将 2 英寸见方、2.2mm 厚的钠-钙玻璃基片预热至 648℃。将前体蒸气以约 1.2m/s 的速率直接喷在该玻璃基片上, 以约 1200 埃/秒的速率沉积约 240nm 厚的掺锑的氧化锡膜。沉积后, 立即以相同的速率沉积约 300nm 的掺氟氧化锡层, 沉积用蒸气组成为 1.5 摩尔%TFA/MBTC(5 重量%TFA 和 95 重量%MBTC)、7.5 摩尔%水蒸汽, 其余为空气。该双层膜的反射色为蓝绿色, 用 Gardner 雾度计测得的雾度值为 1.34%。

25

实施例 51

重复比较例 50 的步骤, 但是在蒸气流中不使用水以沉积第一层约 300-600 埃的掺锑氧化锡第一层。形成的膜测得的雾度值为 0.90%, 比前一比较例下降 33%。

30

实施例 52

重复实施例 51 的步骤, 但是将 5 重量%TFA 加至前体溶液中以沉积第一层约

300-600 埃的掺铈氧化锡第一层。形成的膜测得的雾度值为 0.83%，比比较例 50 的雾度值下降 38%。

实施例 53

- 5 重复比较例 50 的步骤，但是将 5 重量%TFA 加至前体溶液中以沉积掺铈氧化锡第一层。形成的双层膜测得的雾度值为 1.17%。

实施例 54

- 10 重复实施例 40 的步骤，但是作如下变化。用于 NIR 层的前体涂料组合物包括 6.75 重量% SbCl_3 、其余的为 MBTC。用于蒸发的载气是流量为 20 l/min 的干空气。铈/锡前体以占载气总流量 1.5 摩尔%的比例加入，水以占载气总流量 1.5 摩尔%的比例加入，并且蒸发器温度保持在 160℃。在加热块将 2 英寸见方、2.2mm 厚的钠-钙玻璃基片预热至 663℃。将前体蒸气以约 1.2m/s 的速率直接喷在该玻璃基片上，并且以约 1050 埃/秒的速率沉积约 240nm 厚的掺铈氧化锡膜。沉积后，
15 立即以相同的速率沉积约 300nm 的掺氟氧化锡层，沉积用蒸气组成为 1.5 摩尔% TFA/MBTC (5 重量%TFA 和 95 重量%MBTC)、7.5 摩尔%水蒸汽，其余为空气。该双层膜的反射色为蓝绿色，用 Gardner 雾度计测得的雾度值为 1.13%。

实施例 55

- 20 重复比较例 54 的步骤，但是在蒸气中不使用水以沉积第一层约 300-600 埃的掺铈氧化锡第一层。形成的膜测得的雾度值为 0.90%，比实施例 54 下降 20%。

实施例 56

- 25 重复实施例 55 的步骤，但是将 5 重量%TFA 加至前体溶液中以沉积第一层约 300-600 埃的掺铈氧化锡第一层。形成的膜测得的雾度值为 0.70%，比实施例 55 的雾度值下降 23%。

实施例 57

- 30 重复实施例 54 的步骤，但是将 5 重量%TFA 加至前体溶液中以沉积掺铈氧化锡第一层。形成的双层膜测得的雾度值为 0.72%，比实施例 54 测得的雾度值低 36%。

下列实施例说明以相反的沉积次序制得的双层膜的雾度。

实施例 58

重复实施例 31 的步骤，但是作如下变化。用于底涂层的前体涂料组合物包
5 括 5.0 重量%TFA 和 95 重量%MBTC。用于蒸发的载气是流量为 20 l/min 的干空
气。该前体溶液以占载气总流量 1.5 摩尔%的比例加入，水以占载气总流量 1.5
摩尔%的比例加入，并且蒸发器温度保持在 160℃。在加热块将 2 英寸见方、2.2mm
厚的钠-钙玻璃基片预热至 663℃。将前体蒸气以约 1.2m/s 的速率直接喷在该玻
璃基片上，以约 1050 埃/秒的速率沉积约 300nm 厚的掺氟的氧化锡膜。沉积后，
10 立即以相同的速率沉积约 240nm 的掺铟的氧化锡层，沉积用蒸气组成为 1.5 摩尔
%SbCl₃/MBTC(6.75 重量%SbCl₃和 93.25 重量%MBTC)、1.5 摩尔%水蒸汽，其余
为空气。该形成的双层膜的反射色为中蓝色，用 Gardner 雾度计测得的雾度值为
0.68%。

15 实施例 59

重复实施例 58 的步骤，但是将 5 重量%TFA 加至前体溶液中以沉积掺铟氧化
锡第一层。形成的双层膜的反射色为中蓝色，雾度值为 0.67%。

实施例 60

20 重复实施例 54 的步骤，但是将 2.9 重量%乙酸加至 5.75 重量%的 SbCl₃/MBTC
前体溶液中以沉积掺铟氧化锡第一层。形成的双层膜的反射色为中蓝色，雾度值
为 0.95%。

比较例 61

25 重复实施例 60 的步骤，但是在前体溶液中不加入乙酸。形成的双层膜的反
射色为中蓝色，雾度值为 1.37%。

实施例 48-61 的结果列于表 4 和表 5。

表 4
TFA 和/或水对双层薄膜雾度的影响

实施例	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
组成*	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	3	4
%SbCl ₂	4.35	4.35	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	5.76	6.75	6.75	6.75	6.75
%TFA	5	5	0	0	5	5	0	0	5	5	0	5
1" 30-60nm	Y	Y	N	N	Y	Y	N	N	Y	Y	N	Y
其余	Y	Y	N	N	N	Y	N	N	N	Y	N	Y
H ₂ O/Sn	5	5	5	5	5	5	1	1	1	1	1	1
1" 30-60nm	Y	N	Y	N	N	Y	Y	N	N	Y	Y	Y
其余	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
速度(埃/秒)	~1200	~1200	~1200	~1200	~1200	~1200	~1050	~1050	~1050	~1050	~1050	~1050
温度℃	640	640	648	648	648	648	663	663	663	663	663	663
%雾度	1.20	0.97	1.34	0.90	0.83	1.17	1.13	0.90	0.70	0.72	0.68	0.67

*组成: 1=300nmTOF/240nm TOSb/G; 2=300nm TOF/240nm TOSb • F/G; 3=240nm TOSb/300nm TOF/G;

4=240nm TOSb • F/300nm TOF/G

表 5

乙酸对双层薄膜雾度的影响

实施例	60	61
组成*	2	2
%SbCl ₃	5.75	5.75
%HAc	2.9	0
1" 30-60nm	Y	N
其余	Y	N
H ₂ O/Sn	1	1
1" 30-60nm	Y	Y
其余	Y	Y
速度(埃/秒)	~1050	~1050
温度℃	663	663
%雾度	1.37	0.95

*组成: 1=300nm TOF/240nm TOSb/G

2=300nm TOF/240nm TOSb · F/G

5 3=240nm TOSb/300nm TOF/G

4=240nm TOSb · F/300nm TOF/G

10 二氧化硅也可在与玻璃相邻的氧化锡 NIR 层中作为降低雾度的添加剂, 尤其当在 NIR 层顶面沉积低热辐射率层以前将其加至 NIR 层的顶部。较好的二氧化硅前体是四甲基环四硅氧烷(TMCTS)。当在最后约 600 埃底涂层中使用 TMCTS 时, 可使雾度降低 33%。实施例 62 和 63 以及表 6 的结果说明二氧化硅作为雾度降低的添加剂对掺锡氧化锡层的影响。

实施例 62

15 重复实施例 1 的步骤, 但是作如下变化。用于 NIR 层的前体涂料组合物包括两种溶液, 将 5.75 重量 %SbCl₃ 和余量为 MBTC 的溶液加至两个蒸发器中并且仅向第二蒸发器加入四甲基环四硅氧烷(TMCTS)的纯溶液。用于蒸发的载气是流量为 15 l/min 的干空气。锑/锡前体以占载气总流量 0.5 摩尔%的比例加入, 水以占载气总流量 1.5 摩尔%的比例加入涂覆机上游混合段, 并且蒸发器温度保持在 160

20 ℃。当使用 TMCTS 时, 其加料比例为 0.05 摩尔%。在加热块将 2 英寸见方、2.2mm 厚的钠-钙玻璃基片预热至 663℃。将 NIR 层前体蒸气以约 0.88m/s 的速率直接喷在该玻璃基片上, 以约 55nm/秒的速率沉积约 185nm 厚的掺锡的氧化锡膜。沉积

后，立即以相同的速率由第二蒸发器沉积约 61nm 厚的含二氧化硅的掺锑的氧化锡层。接着以相同的速率由第一个蒸发器沉积约 298nm 的掺氟氧化锡层，沉积用蒸气组成为 0.5 摩尔 %TFA/MBTC(5 重量 %TFA 和 95 重量 %MBTC)、1.5 摩尔 %水蒸汽，其余为空气。该形成膜的反射色为中蓝色，用 Gardner 雾度计测得的雾度值为 0.81%。

比较例 63

重复实施例 62 的步骤，但是掺锑氧化锡层厚 223nm，未沉积含二氧化硅的层，TOF 层为 291nm。形成的膜用 Garnder 雾度计测得的雾度值为 1.20%。

10

表 6
TMCTS 对阳光控制膜雾度的影响

实施例	62	63
组成	TOF/TOSb-Si/TOSb/G	TOF/TOSb/G
%SbCl ₃	5.75	5.75
TOSb nm	185	223
TMCTS/Sn 摩尔比	0.1	0
TOSb-Si nm	61	0
TOF nm	298	291
速度(埃/秒)	约 550	约 550
温度℃	663	663
%雾度	0.81	1.20

表 1
双层膜TOF/TOSb性能概述

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
组成	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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
厚 mm	300/240	300/160	300/80	400/240	400/80	300/240	300/180	300/180	300/80	300/240	300/252	300/232	300/225	300/240	400/240
%Asol	16.1	12.7	9.7	17.0	11.0	40.8	39.2	31.1	20.7	39.2	41.5	36.0	37.1	40.1	40.3
%Tsol	72.0	74.0	70.4	72.0	70.9	50.0	51.1	56.2	67.6	51.8	48.2	62.2	53.9	51.0	50.6
%Rsol.1	11.8	12.7	13.9	11.6	12.1	8.2	9.6	10.7	11.8	9.2	9.3	6.9	9.1	8.9	9.1
%Rsol.2	10.9	11.7	12.8	10.3	11.5	8.2	9.2	9.4	10.8	8.5	8.5	8.4	8.6	8.4	8.2
%Tvis	78.0	80.5	80.0	77.7	82.0	57.4	59.5	65.6	72.7	57.6	54.8	58.0	59.8	56.8	56.6
%Rvis.1	12.8	12.1	14.6	11.2	11.8	9.2	9.8	10.1	14.0	8.9	9.0	8.4	8.4	8.6	8.8
%Rvis.2	10.9	11.3	13.4	10.6	11.8	8.3	9.3	8.8	11.3	8.6	8.5	8.3	8.2	8.2	8.3
%Tuv	62.3	62.9	55.2	51.1	53.8	41.2	41.5	45.3	60.8	43.1	42.8	44.3	44.8	42.4	42.1
S. R.	12.4	13.2	16.0	10.4	13.3	11.2	11.6	13.3	15.6	12.2	12.5	13.4	13.8	13.1	9.7
Emit-cal	0.12	0.13	0.16	0.10	0.13	0.11	0.11	0.13	0.15	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.10
SHGCC	0.74	0.77	0.76	0.76	0.76	0.57	0.56	0.63	0.71	0.56	0.56	0.59	0.6	0.58	0.57
-IG	0.67	0.70	0.71	0.67	0.71	0.49	0.5	0.56	0.63	0.51	0.46	0.51	0.52	0.5	0.49
Uc	0.72	0.72	0.74	0.71	0.73	0.71	0.72	0.72	0.74	0.72	0.72	0.73	0.73	0.73	0.71
-IG	0.27	0.28	0.28	0.27	0.26	0.27	0.27	0.26	0.26	0.27	0.27	0.26	0.26	0.26	0.27
Tvis-c	0.76	0.81	0.80	0.78	0.82	0.57	0.58	0.66	0.73	0.58	0.56	0.58	0.6	0.57	0.56
-IG	0.71	0.73	0.73	0.71	0.74	0.52	0.53	0.59	0.66	0.52	0.5	0.53	0.54	0.52	0.51
x	0.291	0.328	0.285	0.326	0.323	0.293	0.282	0.331	0.318	0.288	0.261	0.294	0.302	0.294	0.322
y	0.338	0.289	0.377	0.317	0.282	0.303	0.309	0.260	0.364	0.300	0.300	0.309	0.315	0.306	0.316
%Rvis	12.0	12.1	14.7	11.2	11.9	9.2	9.8	10.1	13.9	9.0	9.0	8.4	8.4	8.6	8.6
R颜色	蓝-绿	无色	绿	绿蓝	无色	蓝	蓝	无色	绿-黄	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	红

表 1 (续)
双层膜TOF/TOSb性能概述

#	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
组成	F/SbWG	F/SbWG	F/SbWG	F/SbWG	F/SbWG	F/SbWG	F/SbWG	F/SbWG	F/SbWG	F/SbWG	F/SbWG	F/SbWG	F/SbWG	F/SbWG	F/SbWG
%Sb	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	14.6	14.6	14.6
厚 mm	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	38.4	29.6	54.5	41.6	25.9	62.5	55.4	24.8	59.9	47.8	29.9
%Tsol	45.4	50.7	50.6	48.6	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	7.9	9.1	11.2	7.5	7.5	10.7	7.7	8.8	11.2
%Tvis	51.0	50.5	58.5	51.8	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	7.8	10.1	8.9	7.8	14.7
%Rvis.2	8.3	8.7	8.3	7.8	8.0	8.5	7.2	7.8	9.6	6.9	7.6	10.0	7.1	7.2	9.9
%Tuv	38.8	43.0	42.8	41.8	44.8	40.7	35.1	41.0	48.8	30.4	33.2	46.8	27.5	34.9	44.4
S.R.	11.5	11.3	13.6	13.7	15	12.9	16.4	17.7	18.8	15	12.6	16.4	15.1	15.7	18.8
Emis-cal	0.11	0.11	0.13	0.13	0.14	0.12	0.15	0.16	0.17	0.14	0.12	0.14	0.14	0.15	0.17
SHGCc -IG	0.53 0.45	0.57 0.49	0.57 0.49	0.54 0.46	0.58 0.5	0.54 0.46	0.47 0.38	0.55 0.47	0.67 0.59	0.41 0.32	0.45 0.39	0.68 0.60	0.42 0.34	0.51 0.43	0.63 0.55
Uc -IG	0.72 0.27	0.71 0.27	0.73 0.28	0.73 0.28	0.73 0.28	0.72 0.28	0.74 0.29	0.74 0.29	0.75 0.29	0.73 0.28	0.72 0.27	0.73 0.28	0.73 0.28	0.74 0.28	0.75 0.28
Tvis-c -IG	0.51 0.46	0.58 0.51	0.56 0.51	0.52 0.47	0.57 0.52	0.51 0.46	0.38 0.33	0.48 0.44	0.64 0.59	0.28 0.26	0.35 0.32	0.68 0.62	0.28 0.26	0.41 0.37	0.68 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	0.298	0.331	0.344	0.335
y	0.320	0.308	0.312	0.321	0.324	0.306	0.327	0.284	0.378	0.306	0.322	0.312	0.328	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	7.5	10.1	8.8	7.8	14.6
R颜色	蓝-绿	蓝	蓝	蓝-绿	黄-绿	蓝	黄-无色	红	黄-绿	无色	蓝-绿	蓝	黄-绿	无色	黄-绿

表 2

双层膜 TOF/TOSb 的性能概述

#	31	32	33	34	35	36	37	38
组成	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
厚 nm	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	6.3	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
SHGCC	0.54	0.61	0.66	0.68	0.69	0.7	0.67	0.66
"IG	0.45	0.53	0.58	0.6	0.61	0.62	0.59	0.6
Uc	0.73	0.74	0.74	0.74	0.75	0.74	0.73	0.76
"IG	0.28	0.28	0.29	0.29	0.29	0.29	0.28	0.3
Tvis-c	0.53	0.63	0.67	0.69	0.69	0.72	0.69	0.68
"IG	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
R颜色	蓝	蓝-无色	蓝-绿	蓝-绿	无色	绿	蓝-无色	绿

说明书附图

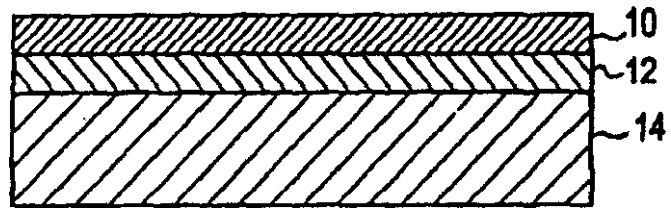


图 1

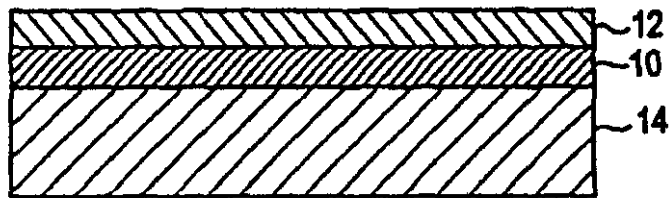


图 2

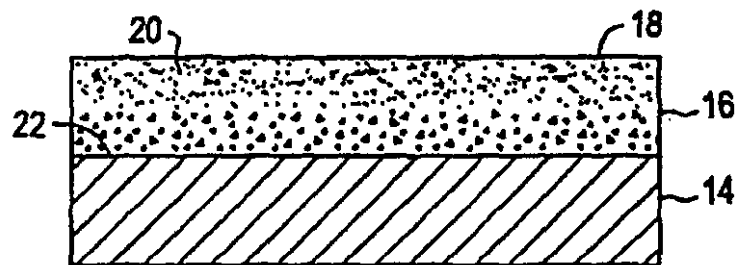


图 3

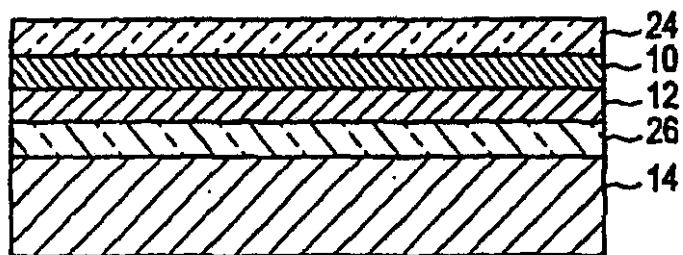


图 4

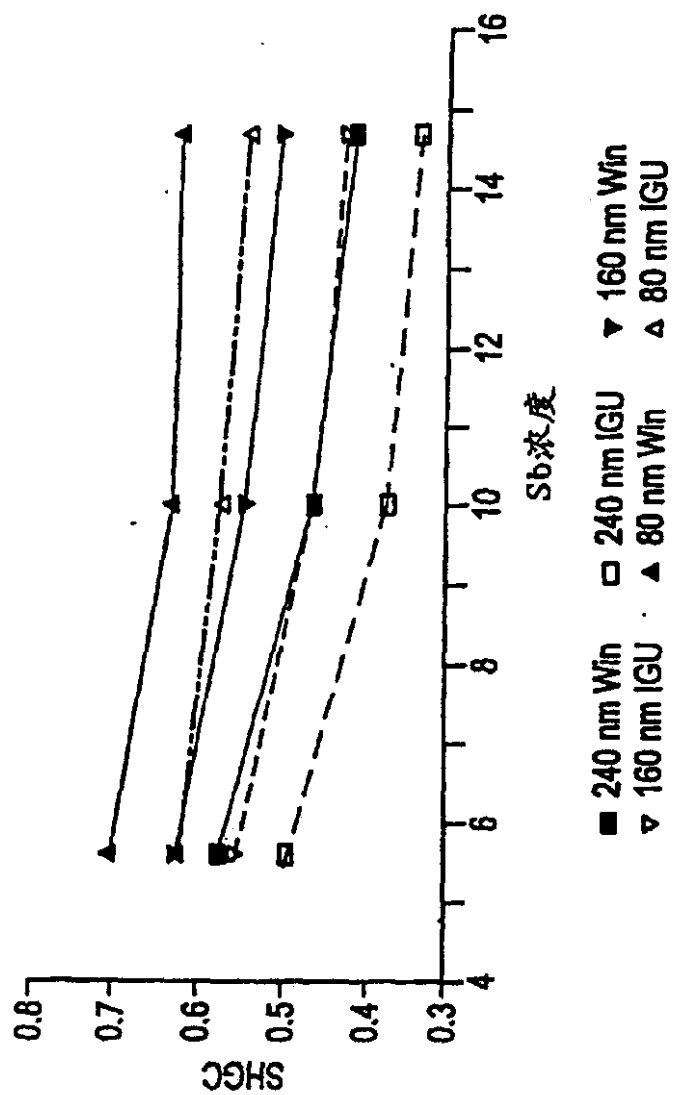


图 6

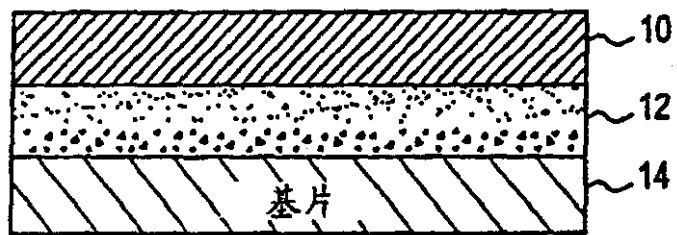


图 8

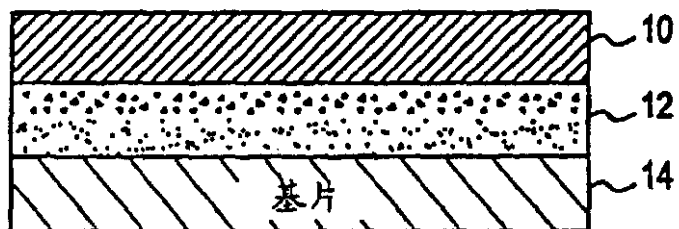


图 9

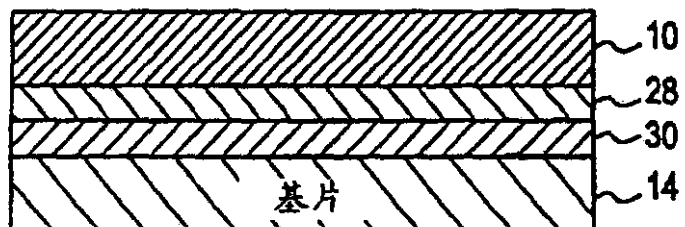


图 10

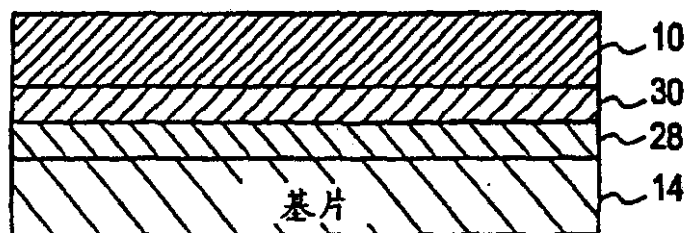


图 11

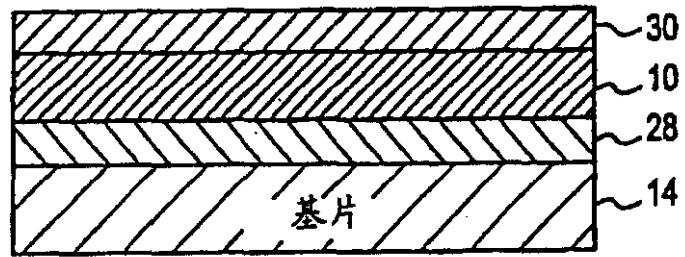


图 12

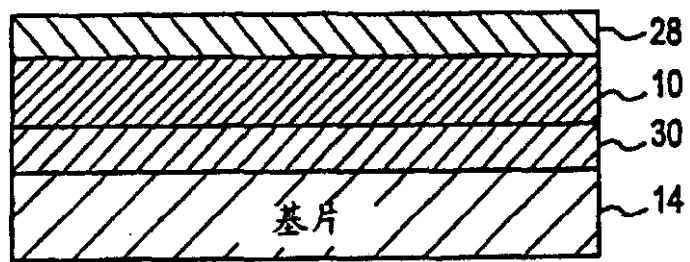


图 13

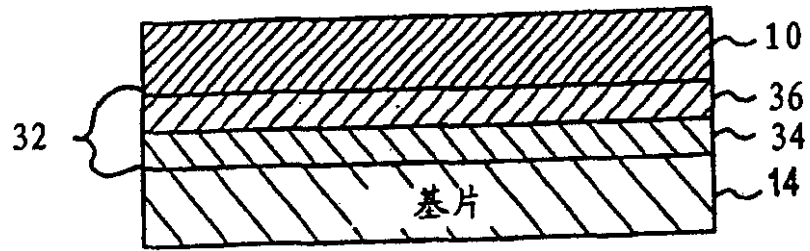


图 14

雾度值

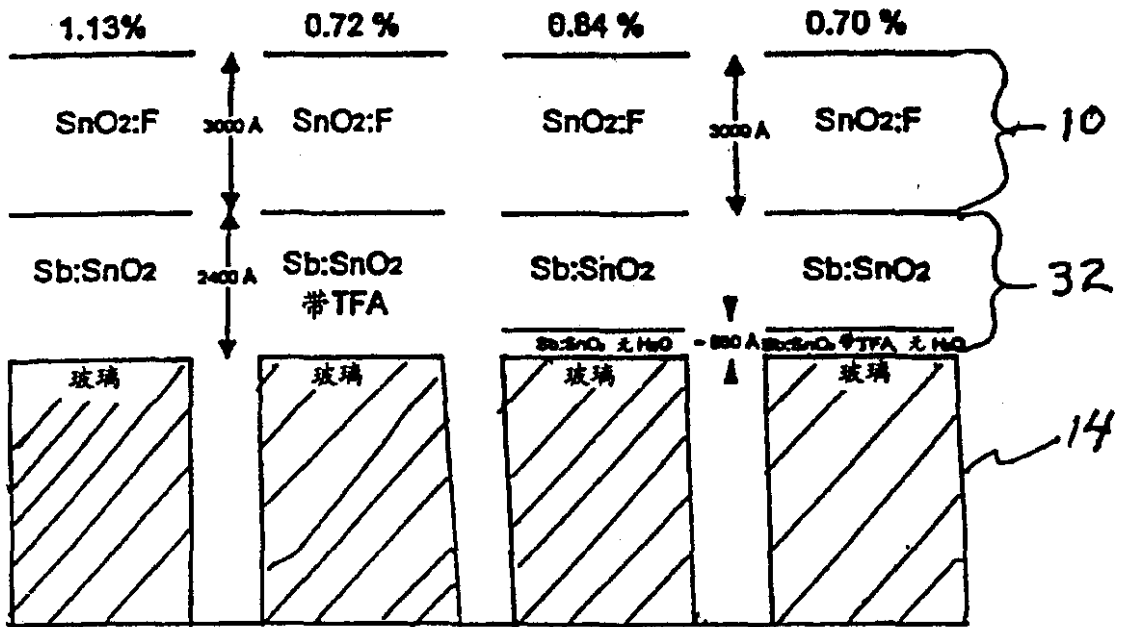


图 15

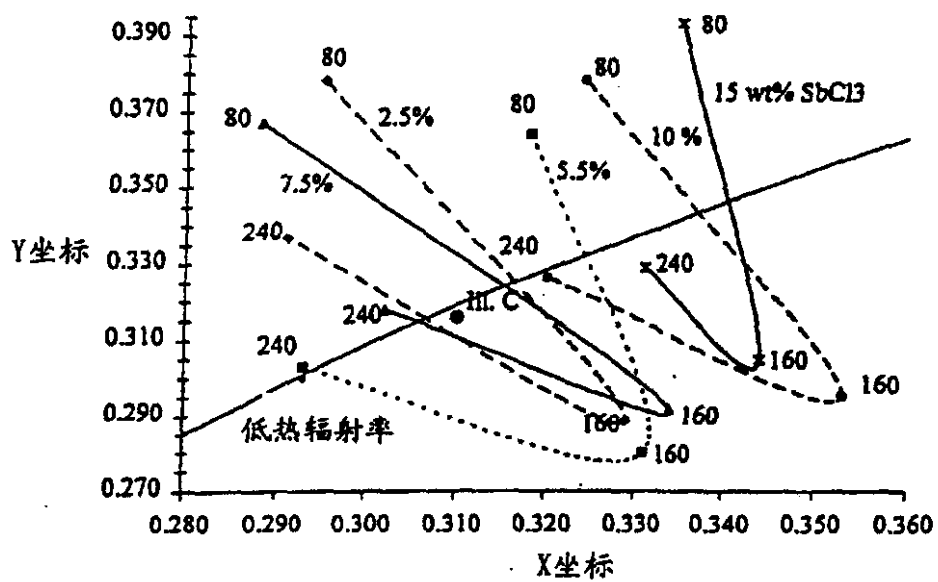


图 16

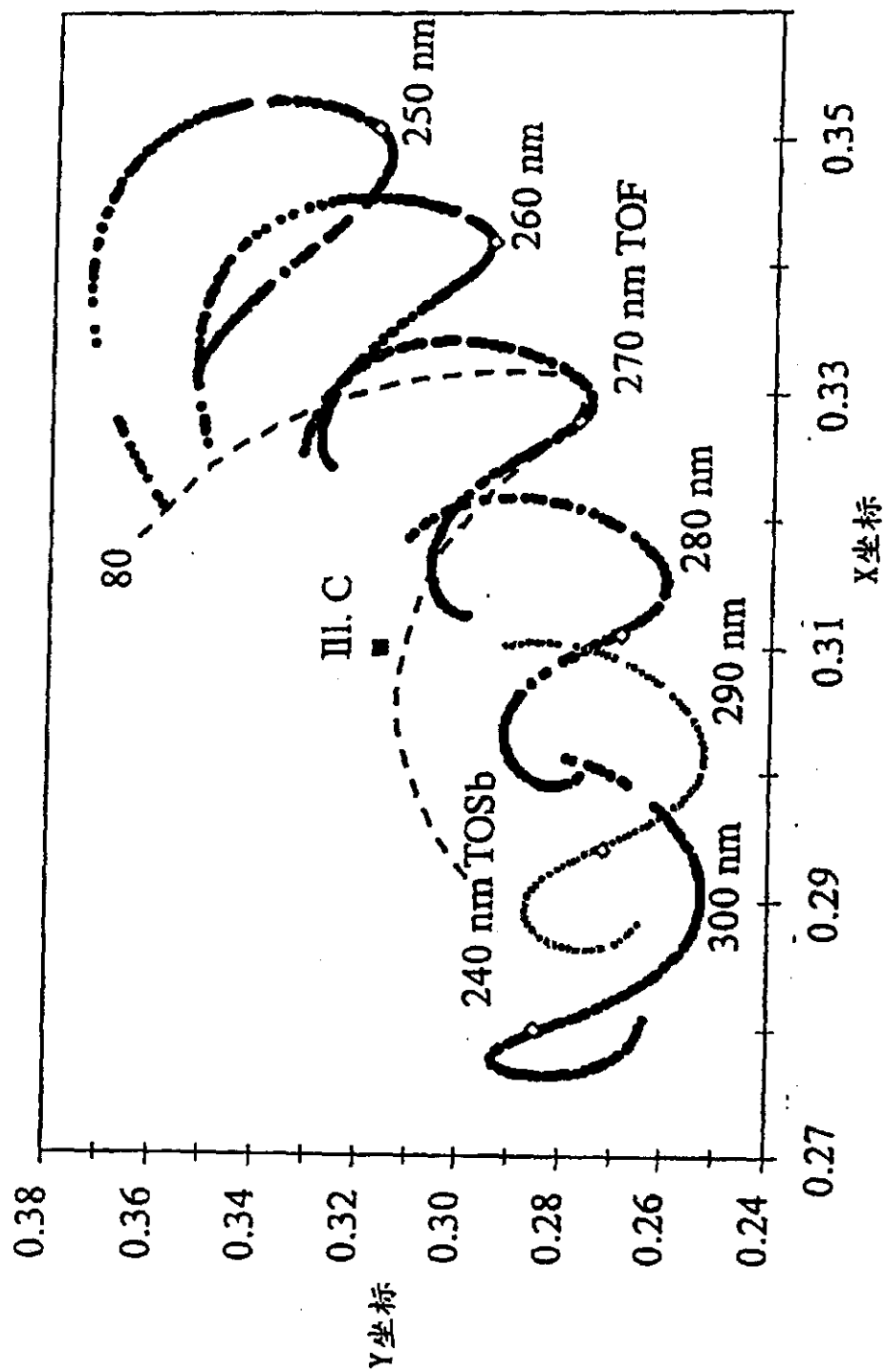


图 17

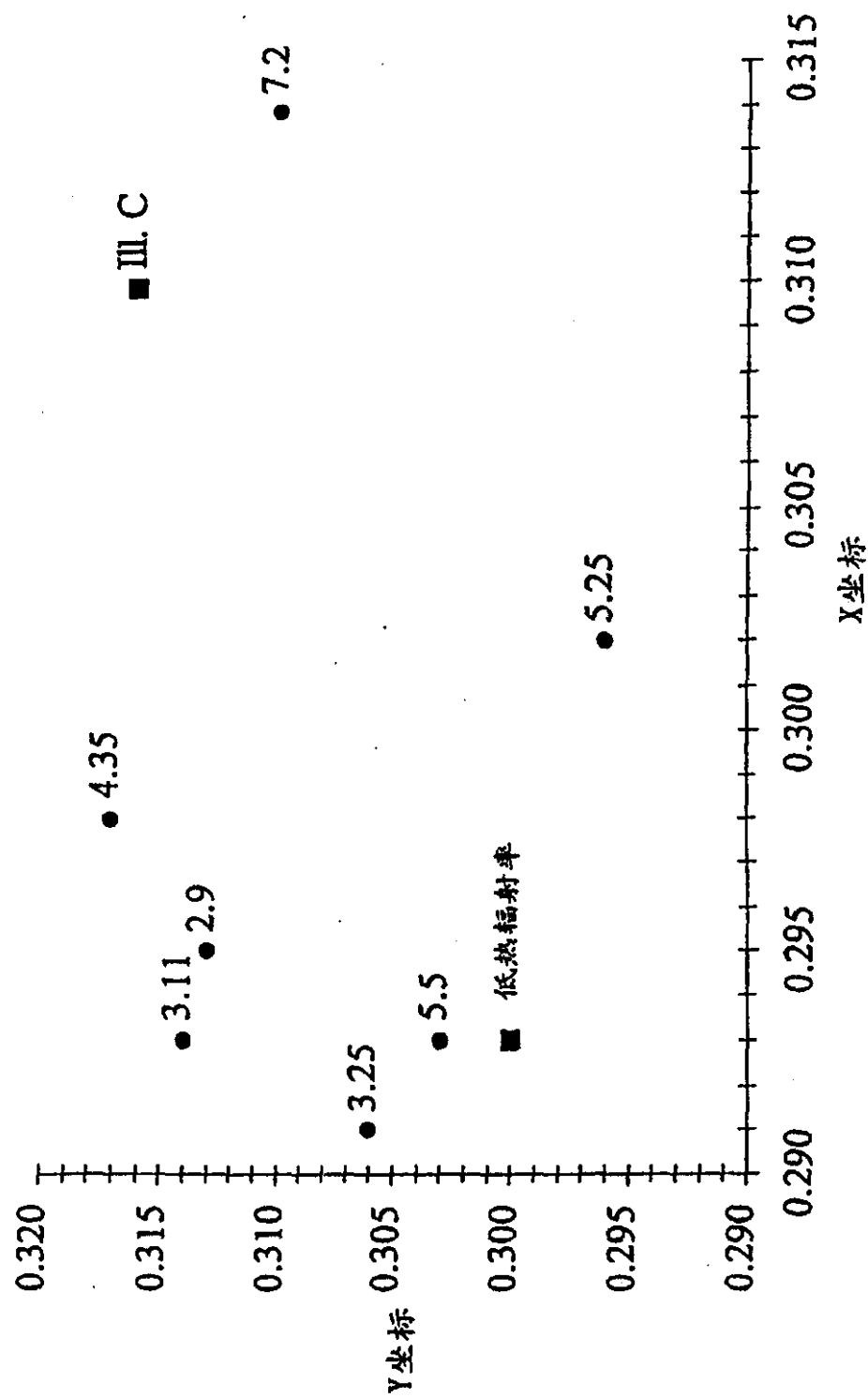


图 18

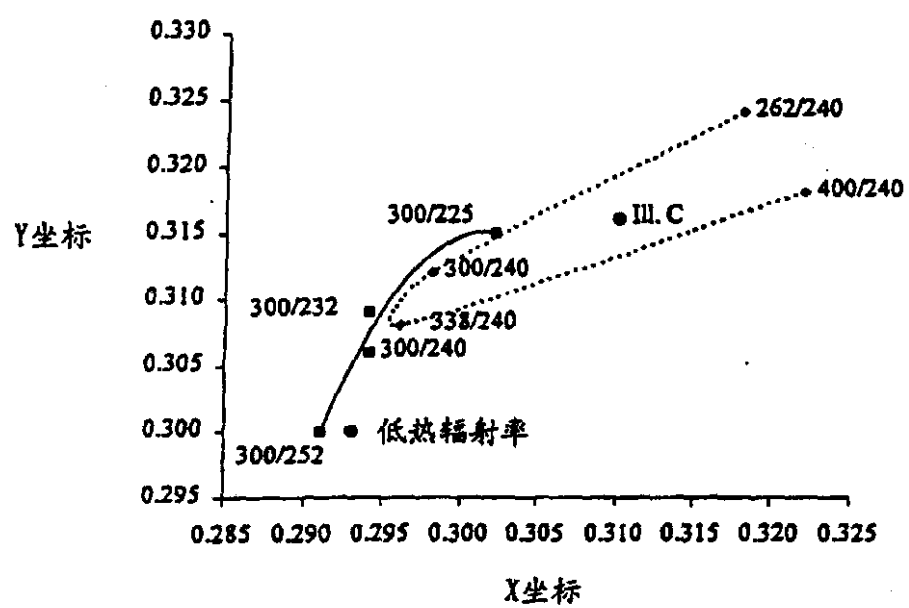


图 19

中国专利申请号: 01137718.6

英文摘要

SOLAR CONTROL COATED GLASS

Abstract

A solar-control glass that has acceptable visible light transmission, absorbs near infrared wavelength light (NIR) and reflects midrange infrared light along with a preselected color within the visible light spectrum for reflected light is provided. Also provided is method of producing the improved, coated, solar-controlled glass. The improved glass has a solar energy absorbing layer comprising tin oxide having a dopant (such as antimony) and a low emissivity control layer capable of reflecting midrange infrared light and comprising tin oxide having fluorine and/or phosphorus dopant. A separate iridescence color suppressing layer is generally not needed to achieve a colorless appearance for the coated glass, however an iridescence suppressing layer or other layers may be combined with the two layer assemblage provided by the present invention. If desired, multiple solar control and/or multiple low emissivity layers can be utilized. The NIR layer and the low emissivity layer can be separate portions of a single tin oxide film since both layers are composed of doped tin oxide. A method of producing the coated solar control glass is also provided.