(19) **RU** (11) **2 159 158** (13) **C2**

(51) МПК[7] **B 05 D 5/06, B 32 B 15/06, C 03 C 17/245**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: **94016385/04, 13.05.1994**

(24) Дата начала действия патента: **13.05.1994**

(30) Приоритет: **04.06.1993 US 08/072, 792**

(46) Дата публикации: **20.11.2000**

(56) Ссылки: **US 4206252 A, 03.06.1980. US 4419386 A, 08.07.1983. SU 326141 A, 29.11.1970.**

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Томской Е.В.

(71) Заявитель:
ППГ ИНДАСТРИЗ ОГАЙО ИНК. (US)

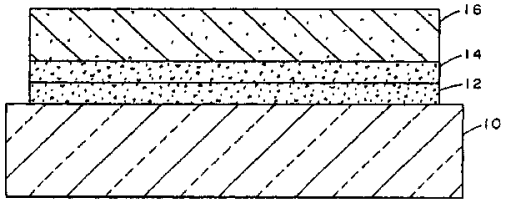
(72) Изобретатель: **Джордж Эндрю НЬЮМЭН (US), Ройэнн Линн СТЮАРТ-ДЭВИС (US)**

(73) Патентообладатель:
ППГ ИНДАСТРИЗ ОГАЙО ИНК. (US)

(54) НЕЙТРАЛЬНОЕ ПОКРЫТОЕ ИЗДЕЛИЕ С НИЗКОЙ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57)

Описывается новое нейтральное покрытое изделие с низкой излучательной способностью, включающее прозрачный субстрат, имеющий показать преломления в интервале от 1,5 до 1,6, первый промежуточный слой, нанесенный на субстрат, второй промежуточный слой, нанесенный на первый промежуточный слой, и верхний металлический окисный покрывающий слой, имеющий показатель преломления по меньшей мере 1,86, причем указанные первый и второй промежуточные слои имеют различные показатели преломления. Оно отличается тем, что: а) первый промежуточный слой является прозрачным покрывающим слоем, содержащим смесь оксида металла и оксида кремния, образованную осаждением из смеси пара, содержащей кремнийсодержащее предшествующее соединение в концентрации 0,05 - 2,0 мол.%, металлсодержащее предшествующее соединение в концентрации 0,1 - 2,0 мол.% включает кислородсодержащий газ на основе смеси пара, причем отношение металлсодержащего предшествующего соединения, кремнийсодержащего предшествующего соединения и кислородсодержащего газа выбирают так, чтобы обеспечить первый промежуточный слой с показателем преломления в интервале от примерно 1,66 до 1,73 и с толщиной от примерно 4000 до 600 Å; б) второй промежуточный слой является прозрачным покрывающим слоем, содержащим смесь оксида металла и оксида кремния, образованную осаждением из смеси пара, содержащей кремнийсодержащее предшествующее соединение в концентрации от 0,05 до 2,0 мол.%, металлсодержащее предшествующее соединение в концентрации от 0,1 до 2,0 мол. % и остальное, включает кислородсодержащий газ на основе смеси пара, причем отношения металлсодержащего предшествующего соединения, кремнийсодержащего предшествующего соединения и кислородсодержащего газа выбирают так, чтобы обеспечить второй промежуточный слой с показателем преломления от примерно 1,76 до 1,83 и с толщиной от примерно 350 до 550 Å; в) верхний металлический окисный покрывающий слой имеет толщину по крайней мере 1600 Å, которая также достаточна для снижения излучательной способности ниже излучательной способности непокрытого субстрата. Описывается также способ его получения. Технический результат - получение пленочной структуры с пониженной придесценцией, которая восстанавливает чистоту отраженного цвета и таким образом формирует "нейтральную" структуру покрытия. 2 с. и 12 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 ил.



RU 2159158 C2

RU 2159158 C2

(19) **RU** (11) **2 159 158** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **B 05 D 5/06, B 32 B 15/06, C 03 C 17/245**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 94016385/04, 13.05.1994

(24) Effective date for property rights: 13.05.1994

(30) Priority: 04.06.1993 US 08/072, 792

(46) Date of publication: 20.11.2000

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery", Tomskoj E.V.

(71) Applicant:
PPG INDASTRIZ OGAJO INK. (US)

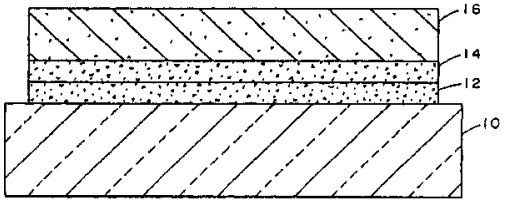
(72) Inventor: Dzhordzh Ehndrju N'JuMEhN (US),
Rojehnn Linn STJuART-DEhVIS (US)

(73) Proprietor:
PPG INDASTRIZ OGAJO INK. (US)

(54) NEUTRAL COATED ARTICLE WITH LOW RADIATING POWER AND METHOD OF ITS MANUFACTURE

(57) Abstract:

FIELD: neutral coated articles with low radiating power. SUBSTANCE: new neutral coated article includes transparent substrate with refraction index ranging from 1.5 to 1.6; the first intermediate layer applied to substrate; the second intermediate layer applied to the first intermediate layer; and upper metal oxide covering layer with refraction index equalling, at least, 1.86. Said first and second intermediate layers have different refraction indices. Neutral coated article is distinguished by the fact that: (a) the first intermediate layer is transparent covering layer containing mixture of metal oxide and silicon oxide formed by precipitation from vapor mixture containing silicon-containing precedent compound in concentration from 0.05 to 2.0 mole %; metal-containing precedent compound in concentration from 0.1 to 2.0 mole % includes oxygen-containing gas based on vapor mixture. In so doing, ratio of metal-containing precedent compound, silicon-containing precedent compound and oxygen-containing gas-is selected so as to ensure that the first intermediate layer has refraction index ranging about between 1.66 and 1.73 and its thickness, from about 4000 to 600 Angstrom; (b) the second intermediate layer is transparent covering layer containing mixture of metal oxide and silicon oxide formed by precipitation from vapor mixture containing silicon-containing precedent compound in concentration of 0.05-2.0 mole %, metal-containing precedent compound in concentration of 0.1-2.0 mole %, and the rest includes oxygen-containing gas based on vapor mixture. Ratio of metal-containing precedent compound, silicon-containing precedent compound and oxygen-containing gas is selected so as to ensure that the second intermediate layer has refraction index within interval of about 1.76-1.83 and thickness within about 350-550 Angstrom; (c) upper metal oxide covering layer has thickness, at least, 1600 Angstrom which is also sufficient for reduction of radiating power below radiating power of uncoated substrate. Method of neutral coated article is also described. EFFECT: provided film structure with low predescession recovering purity of reflected color and forming in this manner coating neutral structure. 14 cl, 1 dwg, 1 tbl, 5 ex



RU 2159158 C2

RU 2159158 C2

Изобретение относится к нейтральному покрытому изделию с низкой излучательной способностью, а также к способу его получения.

В соответствующей области знаний известно, что когда пленка прозрачного металлического окисла, такого, как окись олова, осаждается на стеклянный субстрат, покрытый стеклянный субстрат характеризуется неоднородным световым отражением в видимой оптической области спектра из-за разницы в показателях преломления металлического окисла и стеклянного субстрата. Кроме того, когда толщина металлического окисного покрытия является неоднородной, покрытие имеет тенденцию проявлять множество интерференционных цветовых эффектов, обычно называемых иридесценцией. Такие эффекты иридесценции делают невозможным многообразное использование покрытого стекла в архитектуре. Так, было предложено множество методов маскирования таких эффектов иридесценции и/или снижения отражательной способности.

Одна из методик минимизации или устранения эффектов разницы между показателями преломления металлического окисла и стеклянного субстрата публикуется в Патенте США N 3378396 Zaromb - а, в котором стеклянный субстрат покрывается одновременно направляемыми отдельными напыляемыми материалами, состоящими из раствора хлорида олова и раствора хлорида кремния, наносимых на стационарный нагретый стеклянный образец в окислительной атмосфере, например, в воздухе. Теплота стеклянного образца термически превращает хлориды металлов в их металлические окислы. Отношение двух напыляемых веществ постепенно меняется с целью изменения отношения весового процента металлических окислов в покрытии. Образующееся покрытие имеет по толщине непрерывно изменяющийся состав, например, около поверхности раздела стекло-покрытие покрытие преимущественно представляет собой окись кремния, поверхность покрытия, наиболее удаленная от поверхности раздела стекло-покрытие, представляет собой преимущественно окись олова, а между поверхностями покрытие состоит из изменяющегося весового процентного количества окиси кремния и окиси олова. Патенты США N 4206252 и 4440882, кроме того, указывают на осаждение фторсодержащей окиси олова на градиент покрытия, типа предложенного Zaromb - ом.

Патенты США N 4187336 и 4308316 раскрывают снижение иридесценции покрытия на основе окиси олова на стеклянном субстрате применением промежуточного покрытия между покрытием на основе окиси олова и стеклянным субстратом, имеющего толщину и показатель преломления, удовлетворяющий оптическому уравнению; показатель преломления промежуточного покрытия равен корню квадратному из показателя преломления стеклянного субстрата, умноженного на показатель преломления покрытия на основе окиси олова.

Патенты США N 4377613 и 4419386 публикуют снижение иридесценции, возникающей в результате образования пленки окиси олова на стеклянном субстрате, созданием двух промежуточных покрывающих слоев между стеклянным субстратом и окисью олова. Промежуточный слой, примыкающий к поверхности стеклянного субстрата, имеет высокий показатель преломления, в то время, как промежуточный слой, удаленный от поверхности стеклянного субстрата и примыкающий к пленке окиси азота, имеет более низкий показатель преломления.

Патент США n 4853257 описывает метод и прибор для осаждения на стеклянной полоске пленки с низкой излучательной способностью направлением металлосодержащего покрывающего реагента, находящегося в виде пара, на верхнюю поверхность стеклянной полоски при выдерживании стеклянной полоски в расправленной металлической ванне, помещенной в атмосферу, не содержащую кислород. Газ-носитель, не входящий в состав покрытия, и любые другие побочные продукты разложения удаляются из зоны покрытия посредством откачивания через отверстие на каждой стороне и на равное расстояние от места, где покрывающие реагенты в виде пара направляются на стеклянную полоску.

Патент США N 4386117 описывает процесс осаждения смешанного покрытия на основе окисла металла на стеклянный субстрат направлением газообразной смеси на движущуюся стеклянную полоску и затем удалением газов из зоны покрытия в двух местах, одинаково удаленных от входа газообразной смеси в зону покрытия.

Данное изобретение представляет собой многослойную тонкую пленочную структуру для покрытия на основе окисла олова или покрытия на основе окислов других металлов, которая восстанавливает чистоту отраженного цвета и таким образом формирует "нейтральную" структуру покрытия". К субстрату применяется два слоя перед нанесением покрытия из окиси олова или покрытия другого металлического окисла. Первый слой имеет толщину приблизительно от 400 до 600 $\overset{\circ}{A}$, предпочтительно от 450 до 550 $\overset{\circ}{A}$, и имеет показатель преломления приблизительно между 1.66 и 1.73, предпочтительно между 1.68 и 1.72. Второй слой имеет толщину около 350 - 550 $\overset{\circ}{A}$, предпочтительно между 400 - 500 $\overset{\circ}{A}$ и имеет показатель преломления между 1.76 и 1.83, предпочтительно между 1.78 и 1.82. При использовании этих двух слоев под фторсодержащим покрытием из окиси олова под другим покрытием с аналогичным показателем преломления значительно восстанавливается чистота отраженного цвета и, таким образом, создается покрытое стекло, более похожее на непокрытое стекло. Два слоя могут иметь дискретные показатели преломления или показатели преломления могут отличаться по глубине покрытия, пока средний эффективный показатель преломления находится в желаемом интервале. Удельные показатели преломления, необходимые для достижения такого "нейтрального" эффекта, определяются показателем преломления окиси олова или другого покрытия и

RU 2159158 C2

RU 2159158 C2

показателем преломления субстрата, например, стекла, и могут нуждаться в оптимизации для других покрытий или субстратов с другими показателями преломления.

На чертеже дана иллюстрация покрытого изделия в соответствии с представленным изобретением, содержащего прозрачный субстрат 10, первый, расположенный под покрытием слой 12, второй, расположенный под покрытием слой 14 и металлическое окисное покрытие 16.

Обращаясь к чертежу, иллюстрируется покрытое изделие в соответствии с представленными изобретением. Обычно изделие включает субстрат 10, например (но этим изобретением не ограничивается) изделие из пластмассы и/или прозрачное или окрашенное стекло, содержащее покрытие из металлического окисла 16, которое предпочтительно имеет более низкую излучательную способность, чем непокрытый субстрат, и проявляет минимум отраженного цвета в результате двух, расположенных под покрытием слоев 12 и 14. В следующем далее обсуждении субстрат представляет собой стеклянную подложку. Покрытие 16 обычно состоит из металлического окисла, такого, как окись титана, ванадия или циркония, предпочтительно окиси олова.

Обычно, но это не ограничивает изобретение, стеклянная полоска имеет толщину приблизительно в интервале от 0,08 дюймов до 0.50 дюймов (около 2 - 13 мм) и движется со скоростью приблизительно от 700 до 100 дюймов (приблизительно от 17.80 м до 2.54 м) в 1 мин соответственно. Расплавленная оловянная баня, в которой располагается стеклянная полоска, имеет температуру в интервале приблизительно от 1000°F (538°C) до 2000°F (1094°C).

Блок покрытия для осаждения пленки окиси олова сверху двух нижележащих слоев представляет собой предпочтительно устройство, описанное в патенте США N 4853257. Потоки азота и паров покрытия составляют предпочтительно от 350 до 700 стандартных литров в минуту (СЛМ). Выходящий поток составляет предпочтительно от 375 до 770 СЛМ. Скорости движения стеклянной полоски составляют величины между 200 и 700 инч (5.08 - 17.78 м) в 1 мин, температура при продвижении стеклянной полоски на входе в блок, продвижеении через него и при выходе из блока покрытия находится предпочтительно в интервале между 1170 и 1250°F (от 635 до 675°C).

Два нижележащих слоя 12 и 14 изготавливаются каждый из различной смеси оловосодержащих предшествующих соединений и кремнийсодержащих предшествующих соединений, способных испаряться и превращаться в их соответствующие окислы в присутствии кислорода при температуре в интервале приблизительно от 750°F до 1500°F (от 400 до 815°C). Понятно, что изобретение не ограничивается этим и могут быть использованы другие металлсодержащие предшествующие соединения при применении аппаратуры для покрытий и обсуждаемых здесь процессов покрытия.

Примерами силиконовых соединений, которые могут быть использованы в практической реализации изобретения, не ограничивающими изобретение, являются тетраэтоксисилан, силан, диэтисилан, ди-т-бутоксидиацетоксисилан и силиконовые соединения, раскрытые в патенте США 3378396 Zaromb - а и патентах США 4187336, 4308316, 4377613, 4419386, 4206252, 4440822 и 4386117, которые объединены здесь ссылкой. Соединения, которые были использованы при практической реализации изобретения, включают диэтилсилан, тетраметоксисилан, тетраэтоксисилан, тетраизопропоксилан, диэтилдихлорсилан, тетраметилциклотетрасилоксан и триэтоксисилан. Помимо обсуждаемых выше кремнийсодержащих соединений, изобретение рассматривает кремнийсодержащие предшествующие соединения, которые могут быть превращены в их соответствующие окислы кремния и могут быть использованы в смеси с металлсодержащими предшествующими соединениями с образованием желаемого, лежащего под покрытием слоя на субстрате, например на стеклянном субстрате, т.е. смешанного окисного лежащего под покрытием слоя с отношением окислов, подходящим для получения нужного показателя преломления.

При поиске кремнийсодержащего предшествующего соединения для образования покрытия на основе окиси кремния специалист в данной области не выберет предшествующее соединение, имеющее связь Si-O, поэтому что в природе такое соединение характеризуется одной из самых сильных связей при разрыве, доказательством чего служит стабильность минерального кварца (SiO_2). Следовательно, разрыв связи Si-O в предшествующем соединении и перегруппировка ее в кристаллическую сетку, содержащую окиснокремниевые связи, необходимые для покрытия, является трудным, например, силоксановой связи, требует высокой температуры и/или длительного периода времени для образования соответствующего окиснокремниевого покрытия. На основании этого для специалиста в данной области было неожиданным использование кремнийсодержащих предшествующих соединений, имеющих силоксановую структуру, для образования окиснокремниевого покрытия на движущемся субстрате.

Однако было установлено, что если соединение, имеющее связь Si-O, имеет также по крайней мере одну определенную функциональную группу, химическая активность кремнийсодержащего предшествующего соединения, имеющего связь Si-O, и, следовательно, скорость образования его покрытия повышается, даже если сила связи не обнаруживает какого-либо изменения при образовании им покрытия. Такими функциональными группами, способными образовывать кремнийсодержащее предшествующее соединение и содержащими при этом Si-O связь и обладающими способностью легко превращаться в окиснокремниевое покрытие, являются водород, галогены, винилы и а-хлорированные алкилы. Химическая активность кремнийсодержащего предшествующего соединения затем может

RU 2159158 C2

RU 2159158 C2

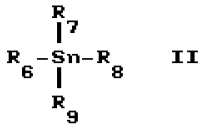
быть сформирована соответствующим выбором функциональных групп. Поэтому предшествующее кремнийсодержащее соединение не ограничивается наличием только названных выше заместителей.

Поскольку в кремнийсодержащем предшествующем соединении, имеющем связь Si-O, присутствует одна или несколько названных выше функциональных групп, могут присутствовать также и другие группы, такие, как алкилы и другие заместители, описанные ниже более детально, не оказывающие существенного отрицательного воздействия на химическую активность кремнийсодержащего предшествующего соединения. Соответствующие соединения детально описаны в заявке США N 08/017930, поданной 16 февраля 1993 г., содержание которой включено в приводимую здесь ссылку.

Конкретные соединения, которые были использованы при применении изобретения, включают тетраметилциклотетрасилоксан, тетраметилдисилоксан и триэтоксисилан. Конкретными соединениями, которые могут быть использованы при реализации изобретения, но не ограничивающими его, являются метилдиметоксисилан, диметилметоксисилан, триметоксисилан, диметилхлорметоксисилан, метилхлорметоксисилан, хлортриметоксисилан, дихлорметоксисилан, трихлорметоксисилан, триэтоксисилалацетилен, триметилпропинилсилан, тетраметилдисилоксан, тетраметилдихлордисилоксан, тетраметилциклотетрасилоксан, триэтоксисилан, хлортриэтоксисилан, пентахлорэтилтриэтоксисилан и винилтриэтоксисилан.

Металлсодержащими предшествующими соединениями, которые могут быть использованы для смешения с описанными кремнийсодержащими предшествующими соединениями для химического осаждения смешанных окислов из паровой фазы на стеклянный субстрат, являются такие металлсодержащие предшествующие соединения, которые могут подвергаться испарению при температуре около или ниже 500°F (260°C) и которые взаимодействуют с кислородсодержащим газом с образованием соответствующих металлических окислов.

Предпочтительно, в качестве таких соединений, могут быть использованы металлоорганические соединения, но это не ограничивает изобретения, содержащие такие металлы, как титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, галлий, германий, мышьяк, селен, иттрий, цирконий, ниобий, молибден, кадмий, родий, рутений, палладий, индий, сурьма, теллур, тантал, вольфрам, платина, свинец, висмут, алюминий и олово, но эти металлы также не ограничивают изобретения. Из этих соединений металлов наиболее предпочтительными являются соединения олова. Примерами используемых здесь соединений олова являются такие, которые определены следующей структурной формулой II:



II

в которой R_6, R^7, R_8 и R_9 могут быть одинаковыми или различными и включают, но не ограничиваются ими: галогены, предпочтительно Cl или F, алкильные радикалы, имеющие от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4 углеродных атомов, таких, как - CH_3, арильная группа, имеющая от 6 до 11, предпочтительно от 6 до 9 углеродных атомов, такая, как - C_6H_5. При реализации изобретения может быть использована любая другая органическая или неорганическая группа, при условии, что давление пара образующегося соединения составляет по крайней мере 0.01 фунтов на квадр. инч (0,7 г/см^2) при температуре ниже 500°F (260°C).

Приведенные кремнийсодержащие предшествующие соединения, включая те, которые содержат связь Si-O, могут быть использованы самостоятельно или в смеси с металлоорганическими соединениями, обсужденными выше, для химического осаждения из паровой фазы единичных или смешанных окислов на стеклянный субстрат. Однако, как при использовании единственного кремнийсодержащего предшествующеего соединения, так и в смеси с другими металлсодержащими соединениями в процессе химического осаждения из паровой фазы одного или смеси окислов на движущийся субстрат, например, при покрытии полоски стекла, движущейся вдоль расплавленной металлической ванны или по транспортеру, желательно, чтобы скорость осаждения окиси кремния была достаточной для покрытия движущегося стеклянного субстрата. Например, при покрытии движущейся стеклянной полоски, если скорость осаждения окиси кремния является относительно низкой, скорость движения стеклянной полоски должна быть снижена. Более конкретно, для осаждения покрытия толщиной около 1200 Å на стеклянную полоску, движущуюся с линейной скоростью более 300 инч (7,62 м) в 1 мин, скорость осаждения всех видов кремнийсодержащих предшествующих соединений при использовании процессов химического осаждения из паровой фазы предпочтительно повышается так, чтобы добиться однородности покрытия.

Был установлен ряд веществ, которые могут быть использованы для повышения скорости осаждения окислов кремния из их предшествующих соединений. Тип и функциональность каждого из таких ускоряющих веществ до некоторой степени зависит от кремнийсодержащих предшествующих соединений, с которыми они используются. Были установлены сочетания для определенных покрытых изделий и для процесса, используемого для осаждения нужного покрытия, в частности, смешанных окислов данного изобретения. Далее, было установлено, что наблюдается синергический эффект между определенными сочетаниями предшествующих соединений и ускорителями, что привело к благоприятному изменению и регулированию морфологии

RU 2159158 C2

RU 2159158 C2

покрытия.

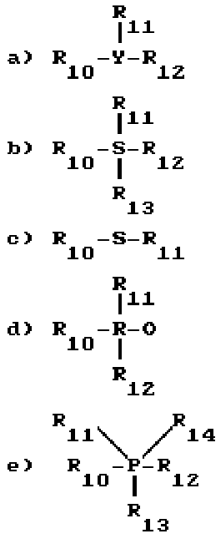
Ускорители, которые могут использоваться при реализации изобретения для повышения скорости осаждения одного окисла кремния или в сочетании с другим окислом, например с окисью олова, могут быть следующими.

1) Льюисовские кислоты, такие, как трифторуксусная кислота и соляная кислота.

2) Льюисовские основания, такие, как NaOH, NaF, CH_3OH, CH_3OCH_3 и $S(CH_3CH_2)_2$.

3) Вода.

4) Соединения азота, фосфора, бора и серы, имеющие следующие структурные формулы:



в которых Y представляет собой группу, состоящую из азота, бора и фосфора, а R_{10}, R_{11}, R_{12} и R_{13} и R_{14} выбираются из следующего перечня функциональных групп, отнесенных далее к группе F:

водород;

галогены, предпочтительно Cl;

алкенильный или замещенный алкенильный радикал, имеющий от 2 до 10, предпочтительно от 2 до 4 углеродных атомов, такой как $-CH=CH_2$;

пергалогенированный алкильный или замещенный алкильный радикал, имеющий от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4 углеродных атомов, такие, как $CClH_2$ или галогенированный алкильный или замещенный алкильный радикал, имеющий от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4 углеродных атомов, такой как $CCl_2CH_2CH_3$;

ацилокси радикалы, имеющие от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4 углеродных атомов, такой как $-OCOCH_3$;

алкинильный или замещенный алкинильный радикал, имеющий от 2 до 10, предпочтительно от 2 до 4 углеродных атомов, такой как $-C{\equiv}CH$;

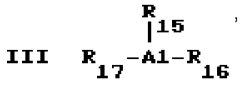
алкильный или замещенный алкильный радикал, имеющий от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4 углеродных атомов, такой как $-CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$;

арильный или замещенный арильный радикалы, имеющий от 6 до 10, предпочтительно от 6 до 9 углеродных атомов, такой как $-C_6H_4CH_3$;

алкоксидный или замещенный алкоксидный радикал, имеющий от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4 углеродных атомов, такой как $-OCH_2CH_2CH_3$;

в которых названные заместители выбираются из группы E, приведенной выше, примерами которых являются, но не ограничиваются - триэтилфосфит, триметилфосфит, триметилборат, PF_5, PCl_3, PBr_3, PCl_5 BCl_3BF_3, $(CH_3)_2BBr$, SF_4 и HO_3SF. При практической реализации изобретения был использован триэтилфосфит.

5) Для ускорения скорости осаждения кремнийсодержащих предшествующих соединений одних или в сочетании с другими металлсодержащими предшествующими соединениями (как очевидно, в "другие металлсодержащие предшествующие соединения" не входят алюминийсодержащие предшествующие соединения) могут быть использованы соединения алюминия, имеющие следующую структурную формулу III:



где R_{15}, R_{16} и R_{17} являются одинаковыми или различными и выбираются из следующей группы G:

водород;

галогены, предпочтительно Cl;

$-O-R_{17}$, где R_{17} является линейным, разветвленным или замещенным алкильным радикалом, имеющим от 1 до 10 углеродных атомов, предпочтительно от 1 до 4, с заместителями, выбранными из группы E, приведенной выше;

$-S-R_{18}$, где R_{18} эквивалентен R_{17}, приведенному выше;

$-NH_2$;

$R_{19}-N-R_{20}$, где R_{19} и R_{20} являются линейными или разветвленными алкильными группами или замещенными алкильными группами, имеющими от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4 углеродных атомов с заместителями, выбранными из группы E, определенной выше (с небольшим количеством фосфориновых групп, таких, как $-PH_2$) и

NR_{21}, где R_{21} образует циклическую группу, имеющую от 2 до 10, предпочтительно от 2 до 6 углеродных атомов, с заместителями, выбранными из группы E, определенной выше (меньшее количество фосфориновых групп).

6) Озон

Механизм действия ускорителей изобретения, состоящий в повышении скорости отложений до конца не ясен. Количества компонентов, которые могут быть использованы при осуществлении изобретения, даны в таблице.

Когда субстрат 10 (см. чертеж), например стеклянный субстрат, подвергается химическому осаждению из паровой фазы смешанных окислов, например, смеси окиси кремния и окиси олова, с целью получения двух нижележащих слоев 12 и 14 - в соответствии с процессом изобретения - покрытие 16 характеризуется существенным снижением иридесценции в покрытом продукте. В случае двух нижележащих слоев, включающих в основном окись кремния и окись олова, первый, расположенный внизу слой 12, примыкающий к стеклу, содержит большую часть окиси кремния по отношению к окиси олова, чем второй расположенный внизу слой, который содержит большую часть

RU 2159158 C2

RU 2159158 C2

окиси олова для получения более высокого показателя преломления. Первый нижележащий слой предпочтительно имеет показатель преломления приблизительно в интервале 1.66 и 1.73, более предпочтительно между 1.68 и 1.72 при толщине покрытия в интервале от 400 до 600, предпочтительно от 450 до 550 Å. Второй нижележащий слой предпочтительно имеет показатель преломления приблизительно между 1.76 и 1.83, более предпочтительно между 1.78 и 1.82, при толщине в интервале от 350 до 550, предпочтительно от 400 до 500 Å. Толщина металлического окисного покрытия 16, предпочтительно окиси олова, составляет по крайней мере около 1600 Ангстрем. Соответственно, толщина покрытия окиси олова 16 может быть увеличена с целью снижения излучательной способности покрытого изделия. Предпочтительным интервалом толщины для покрытия окиси олова 16 является интервал от 2600 до 3600 Å, более предпочтительно - от 3000 до 3400, наиболее предпочтительно около 3200 Å. Предпочтительным является добавление фтора в окисноловянное покрытие 16 для оптимизации излучательной способности при любой заданной толщине.

Было установлено, что когда химическое осаждение из газовой фазы смешанных окислов на стеклянный субстрат осуществляется при добавлении одного или нескольких ускоряющих веществ, соответствующих данному изобретению, например соединений фосфора, алюминия или бора, небольшое количество основного атома, например, фосфора, алюминия или бора находят диспергированным в покрытии. Присутствие фосфора, алюминия и/или бора в покрытии воздействует на морфологию образующегося покрытия, снижая кристалличность (достигая нуля процентов кристалличности) и тем самым снижая светорассеивающие свойства, которые можно наблюдать в виде легкого тумана. Количество фосфора, алюминия или бора, включенных в слой, является функцией регулируемой переменной величины. При осуществлении изобретения стеклянная полоска, движущаяся со скоростью в интервале между 175 и 730 инч (4.25 и 18 м) в 1 мин и имеющая температуру в интервале от 1180°F (637°C) до 1220°F (660°C) покрывалась газообразной смесью, содержащей в качестве ускоряющего вещества соединение фосфора; мольная доля ускоряющего вещества находилась в интервале от 0.01 до 0.5. В покрытии найдено от данного до 12 атомных процентов диспергированного фосфора. Изобретение включает использование ускоряющего вещества более 0 и вплоть до 15 атомных процентов при предпочтительном интервале от 1 до 5 атомных процентов.

Покрытые изделия следующих далее примеров были получены на движущейся стеклянной полоске с использованием процесса и прибора, описанных в заявке США N 08/017930, поданной 16 февраля 1993 г., содержание которой включено здесь в ссылку. В этом процессе стекло проходит через две установки для нанесения покрытия. Первая установка имела две покрывающие зоны, которые осаждали два покрывающих слоя, каждый из которых включает смесь окиси олова и двуокиси кремния и каждый имеет соответствующий подходящий показатель преломления и толщину. Вторая установка осаждала содержащее фторпокрытие окиси олова сверху двух слоев из смеси окисей олова и кремния. Покрытия из окиси олова, содержащее фтор, приведенные в следующих далее примерах, были осаждены в соответствии с методиками, приведенными в патенте США N 4853257.

Кремнийсодержащее и металлосодержащее предшествующие соединения, использованные в следующих примерах для осаждения смешанных окислов олова и кремния, представляли собой монобутилтрихлоридолово и тетраэтоксисилан. В качестве ускоряющих веществ использовались вода и триэтилфосфит. Первая покрывающая зона первой установки осаждала смешанное окисное покрытие, состоящее из окиси олова и двуокиси кремния. В состав пленки был введен также фосфор из-за его способности как вещества, повышающего скорость осаждения. Вторая покрывающая зона первой установки осаждала смешанный окисел опять из окиси олова и двуокиси кремния, но при более высоком содержании окиси олова и соответственно с более высоким показателем преломления. Показатели преломления и толщины покрывающих слоев из смешанных окислов олова и кремния определялись с применением к покрывающим слоям, осажденным на стекле раздельно, спектроскопической эллипсометрии с переменным углом (СЭПУ). Показатели преломления и толщины смешанных окислов олова и кремния в многослойном покрытом изделии подвергались статическому регулированию с использованием данных покрытых слоев, полученных и проанализированных раздельно на стекле. Показатель насыщенности цвета определялся с использованием методики Hunter-a. Уравнение ($\sqrt{a^{*2}+b^{*2}}$), используемое обычно специалистами в данной области для количественной оценки цвета предмета, рассматривается Hunter в работах Food Jechuology т. 32, стр. 100 - 105, 1967 и Wiley и Sons, The Measurementof Appearance New York, 1975. Покрытый стеклянный продукт, имеющий показатель Hunter-a 12 или менее, можно рассматривать как не проявляющий ощутимого цвета. Все приведенные ниже примеры характеризуются показателем цветовой насыщенности значительно ниже порога 12.

Представленное изобретение будет значительно более четким и понятным из описания следующих конкретных примеров.

Пример 1

Стеклянный субстрат толщиной 0.19 инч (4.8 мм) при температуре около 1215°F (около 657°C) последовательно контактировал с покрывающими реагентами, находящимися в виде паров в воздушном носителе с целью осаждения трех покрывающих слоев в соответствии с представленным изобретением. Первая реакционная паровая смесь, состоящая из кремнийсодержащего покрывающего реагента - 0.6 мол.% тетраэтоксисилана (ТЭС) с

RU 2159158 C2

RU 2159158 C2

оловосодержащего покрывающего реагента - 0.271 мол. % монобутилхлорида олова (МБХО), при температуре паров 268°F (181 °C) подвергалась термическому осаждению на стеклянную поверхность. Первая смесь содержала дополнительно 0.201 мол.% воды и 0.241 мол.% триэтилфосфата (ТЭФ) в качестве ускоряющего вещества, образуя на стеклянной поверхности первый покрывающий слой из окиси кремния/окиси олова, имеющий показатель преломления 1.663 и толщину 540 Å. Вторая реакционная паровая смесь, состоящая из кремнийсодержащего покрывающего реагента - 0.448 мол.% МБХО, -при температуре паров 271°F (133°) подвергалась термическому осаждению на первый покрывающий слой. Вторая смесь включала дополнительно 0.375 мол.% воды и 0.132 мол.% ТЭФ в качестве ускоряющего вещества и осаждала второй покрывающий слой из окиси кремния/окиси олова, имеющий показатель преломления 1.795 и толщину 450 Å. Наконец, было осаждено содержащее фтор окисноолованное покрытие толщиной 3055 Å из первой смеси монобутилхлорида олова и трифторуксусной кислоты. Конечное покрытое изделие имело отражательную способность 0.212 и показатель цветовой насыщенности 5.90.

Пример 2

Покрытое изделие получалось аналогично описанному в примере 1 за исключением следующего. Стеклянный субстрат имел толщину 0.13 инч (3.3 мм), температура поверхности составляла 1222 °F (661°C). В первой смеси концентрация ТЭС составляла 0.333 мол.%, концентрация МБХО была 0.284 мол.%, концентрация ТЭФ - 0.417 мол.%, концентрация воды - 0.803 мол.% и температура паров составляла 258 °F (126 °C). Во второй смеси концентрация ТЭС составляла 0.59 мол. %, концентрация МБХО была 0.763 мол.%, концентрация ТЭФ - 0.169 мол.%, концентрация воды - 0.703 мол.% и температура паров составляла 257 °F (125 °C). Первый слой, состоящий из окиси кремния/окиси олова, имел показатель преломления 1.675 и толщину 475 Å. Второй слой, состоящий из окиси кремния/окиси олова, имел показатель преломления 1.786 и толщину 450 Å. Фторсодержащее окисноолованное покрытие имело толщину 2815 Å. Излучательная способность покрытого изделия составляла 0.225, а показатель цветовой насыщенности соответствовал 4.00.

Пример 3

Покрытое изделие было получено, как описано в примере I, за исключением следующего. Стеклянный субстрат имел такую же толщину, как в примере II, а температура поверхности составляла 1219°F (659°C). В первой паровой смеси концентрации составляли: 0.336 мол.% ТЭС, 0.279 мол.% МБХО, 0.404 мол.% ТЭФ, 0.802 мол. % воды, температура паров была 287°F (142°C). Во второй паровой смеси концентрации составляли: 0.579 мол.% ТЭС, 0.765 мол.% МБХО, 0.16 мол.% ТЭФ, 0.703 мол. % воды, температура паров соответствовала 270°F (132°C). Первый слой окись кремния/окись олова имел показатель преломления 1.685 и толщину 507 Å. Второй слой окись кремния/окись олова имел показатель преломления 1.801 и толщину 441 Å. Содержащее фторокисноолованное покрытие имело толщину 3030 Å. Покрытое изделие характеризовалось показателем цветовой насыщенности 5.80 и имело отражательную способность 0.218.

Дополнительные примеры

Пример 1

Была приготовлена композиция из тетраэтоксисилана и мнонбутилхлорида олова. Тетраэтоксисилан был испарен и вместе с кислородом и азотом введен в кварцевую трубку, электрически нагретую и отрегулированную таким образом, чтобы поддерживать температуру 150°C. Концентрация тетраэтоксисилана составляла 0.3 мол.%, монобутилхлорида олова 0,50 мол.%, кислорода 21 мол.% и остальное азот. В кварцевой трубке поддерживали скорость тетраэтоксисилана и газа носителя равной 30 см/с. Газовую смесь пропускали через субстрат, нагретый примерно до 650°C, в течение 3 - 30 с, после чего отработанная газовая смесь была удалена через вытяжку. В этой композиции не был использован ускоритель и скорость роста составила 43 Å в 1 с. Толщина пленки была измерена с использованием профилометра TENCOR P1. Скорость роста пленки вычислили путем деления толщины пленки на время покрытия.

Пример 2

Была приготовлена композиция из триэтоксисилана и монобутилхлорида олова. Триэтоксисилан был испарен и вместе с кислородом и азотом введен в кварцевую трубку, электрически нагретую и отрегулированную таким образом, чтобы поддержать температуру 150°C. Концентрация триэтоксисилана составила 0.3 мол. %, монобутилхлорида олова 0.5 мол.%, кислорода 21 мол.% и остальное азот. В кварцевой трубке поддерживали скорость триэтоксисилана и газа носителя равной 30 см/с. Газовую смесь пропускали через субстрат, нагретый примерно до 650°C, в течение 3 - 30 с, после чего отработанная газовая смесь была удалена через вытяжку. В этой композиции не был использован ускоритель и скорость роста составила 139 Å в 1 с. Толщина пленки была измерена с помощью профилометра TENCOR P1. Скорость роста пленки вычислили путем деления толщины пленки на время покрытия.

Формула изобретения:

1. Нейтральное покрытое изделие с низкой излучательной способностью, включающее прозрачный субстрат, имеющий показатель преломления 1,5 - 1,6, первый промежуточный слой, нанесенный на субстрат, второй промежуточный слой, нанесенный на первый промежуточный слой, и верхний металлический окисный

RU 2159158 C2

RU 2159158 C2

покрывающий слой, имеющий показатель преломления, по меньшей мере, 1,86, причем указанные первый и второй промежуточные слои имеют различные показатели преломления, отличающееся тем, что: а. первый промежуточный слой является прозрачным покрывающим слоем, содержащим смесь оксида металла и оксида кремния, образованную осаждением из смеси пара, содержащей кремнийсодержащее предшествующее соединение в концентрациях 0,05 - 2,0 мол.%, металлсодержащее предшествующее соединение в концентрации 0,1 - 2,0 мол.% и остальное включает кислородсодержащий газ на основе смеси пара, причем отношение металлсодержащего предшествующего соединения, кремнийсодержащего предшествующего соединения и кислородсодержащего газа, выбирают так, чтобы обеспечить первый промежуточный слой с показателем преломления от примерно 1,66 до 1,73 и с толщиной от примерно 400 до 600 Å ; б. второй промежуточный слой является прозрачным покрывающим слоем, содержащим смесь оксида металла и оксида кремния, образованную осаждением из смеси пара, содержащей кремнийсодержащее предшествующее соединение в концентрации 0,05 - 2,0 мол.%, металлсодержащее предшествующее соединение в концентрации 0,1 - 2,0 мол.% и остальное включает кислородсодержащий газ на основе смеси пара, причем отношения металлсодержащего предшествующего соединения, кремнийсодержащего предшествующего соединения и кислородсодержащего газа обеспечивает второй промежуточный слой с показателем преломления от примерно 1,76 до 1,83 и с толщиной от примерно 350 до 550 Å ; в. верхний металлический окисный покрывающий слой имеет толщину по крайней мере 1600 Å, которая также достаточна для снижения излучательной способности ниже излучательной способности непокрытого субстрата.

2. Изделие по п.1, отличающееся тем, что верхний металлический окисный покрывающий слой представляет собой окись олова.

3. Изделие по п.2, отличающееся тем, что верхний окисно-металлический покрывающий слой дополнительно включает фтор для снижения излучательной способности покрытого изделия.

4. Изделие по п. 3, отличающееся тем, что толщина верхнего окисно-металлического покрывающего слоя составляет приблизительно от 2600 до 3600 Å.

5. Изделие по п. 4, отличающееся тем, что толщина верхнего окисно-металлического покрывающего слоя составляет приблизительно от 3000 до 3400 Å.

6. Изделие по любому из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что первый промежуточный слой имеет показатель преломления приблизительно от 1,68 до 1,72.

7. Изделие по п.6, отличающееся тем, что первый промежуточный слой имеет толщину приблизительно от 450 до 550 Å.

8. Изделие по любому из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что второй промежуточный слой имеет показатель преломления приблизительно от 1,78 до 1,82.

9. Изделие по п.8, отличающееся тем, что второй промежуточный слой имеет толщину приблизительно от 400 до 500 Å.

10. Изделие по любому из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что первый промежуточный слой содержит смесь окиси кремния и окиси олова.

11. Изделие по любому из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что второй промежуточный слой содержит смесь окиси кремния и окиси олова.

12. Изделие по любому из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что ускоряющее вещество содержит соединение фосфора, алюминия или бора и присутствует в по меньшей мере первом или втором промежуточном слое в количестве 1 - 12 ат.%.

13. Изделие по любому из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что первый промежуточный слой и второй промежуточный слой являются прозрачными покрывающими слоями, включающими смесь окиси металла и окиси кремния, образованную соосаждением из смеси пара, и дополнительно включает ускоритель в концентрации 0,1 - 2,0 мол.% на основе смеси пара.

14. Способ получения нейтрального покрытого изделия с низкой излучательной способностью, отличающийся тем, что осаждают на прозрачный субстрат первый промежуточный слой, осаждают на первый промежуточный слой второй промежуточный слой и осаждают на второй промежуточный слой верхний металлический окисный покрывающий слой, который также является прозрачным, причем первый промежуточный слой является прозрачным покрывающим слоем, содержащим смесь оксида металла и оксида кремния, образованную осаждением из смеси пара, содержащей кремнийсодержащее предшествующее соединение в концентрации от 0,05 до 2,0 мол.%, металлсодержащее предшествующее соединение в концентрации от 0,1 до 2,0 мол.% и остальное включает кислородсодержащий газ на основе смеси пара, причем отношение металлсодержащего предшествующего соединения, кремнийсодержащего предшествующего соединения и кислородсодержащего газа обеспечивает первый промежуточный слой с показателем преломления от примерно 1,66 до 1,73 и с толщиной в интервале от примерно 400 до 600 Å ; второй промежуточный слой является прозрачным покрывающим слоем, содержащим смесь оксида металла и оксида кремния, образованную осаждением из смеси пара, содержащей кремнийсодержащее предшествующее соединение в концентрации от 0,05 до 2,0 мол.%, металлсодержащее предшествующее соединение в концентрации от 0,1 до 2,0 мол.% и остальное включает кислородсодержащий газ на основе смеси пара, причем отношения металлсодержащего предшествующего соединения, кремнийсодержащего предшествующего соединения и кислородсодержащего газа обеспечивает второй промежуточный слой с

RU 2159158 C2

RU 2159158 C2

показателем преломления в интервале от примерно 1,76 до 1,83 и с толщиной в интервале от примерно 350 до 550 Å;

верхний металлический окисный покрывающий слой имеет толщину по крайней мере 1600 Å, которая также достаточна для снижения излучательной способности ниже излучательной способности непокрытого субстрата.

RU 2159158 C2

RU 2159158 C2

Соединение	Молярный процент	
	Широкий диапазон	Предпочтительный диапазон
Металлосодержащее предшествующее соединение	0,005 до 5,0	0,1 до 2,0
Кремнийсодержащее предшествующее соединение	0,0001 до 5,0	0,05 до 2,0
Кислородсодержащий газ	1,0 до 99,0	5,0 до 50,0
Ускоряющее вещество	0,0001 до 10,00	0,01 до 2,0

RU 2159158 C2

RU 2159158 C2