PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

290 026

(19) ČESKÁ REPUBLIKA



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1995 - 3071

(22) Přihlášeno: 21.11.1995

(30) Právo přednosti:
21.11.1994 FR 1994/9413911

(40) Zveřejněno: 14.08.1996
(Věstník č. 8/1996)

(47) Uděleno: 20.03.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 15.05.2002
(Věstník č. 5/2002)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[7]:
C 03 C 17/245
C 03 C 17/34

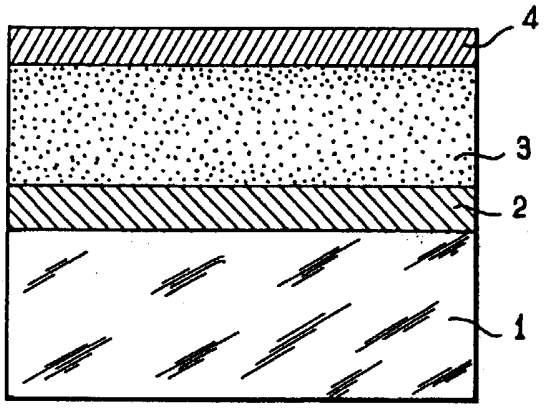
(73) Majitel patentu:
SAINT-GOBAIN VITRAGE, Courbevoie, FR;

(72) Původce vynálezu:
Zagdoun Georges, La Garenne Colombes, FR;
Corinne Victor, Saint-Leu La Foret, FR;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:

Produkt obsahující transparentní substrát, způsob jeho výroby a použití



(57) Anotace:

Produkt obsahující plošný transparentní skleněný substrát (1) opatřený povlakem přinejmenším jedné tenké vrstvy (4) na bázi oxidu obsahujícího křemík, jehož podstata spočívá v tom, že tato tenká vrstva obsahuje kromě kyslíku, rovněž i hliník, a přinejmenším jeden halogen usnadňující vytvoření homogenní směsné oxidové struktury křemíku a hliníku. Při postupu výroby tohoto produktu se tenká vrstva na bázi oxidu (4) ukládá pyrolyzní metodou z plynné fáze z přinejmenším dvou prekurzorů, přičemž první prekurzor obsahuje křemík a druhý hliník a uvedený první nebo druhý prekurzor dále obsahují halogen a homogenní tenký film obsahuje směsný oxid křemíku a hliníku a aditivní podíl halogenu. Pyrolýza se provádí při současném upravování relativních podílů těchto složek a konečné teploty ukládání za účelem upravení chemického složení a/nebo indexu lomu uvedené vrstvy. Produkt takto získaný je použitelný pro výrobu zasklívacích tabulí ke kontrolování slunečního záření.

CZ 290026 B6

Produkt obsahující transparentní substrát, způsob jeho výroby a použití

Oblast techniky

Vynález se týká produktu obsahujícího transparentní substrát, kterým je substrát skleněného typu, povlečený přinejmenším jednou tenkou vrstvou na bázi oxidu obsahujícího křemík, dále způsobu výroby tohoto produktu a použití tohoto produktu k výrobě tabulí opatřených tenkými vrstvami ke kontrolování slunečního záření. Účelem vynálezu je výroba zasklívacích tabulí, které jsou známé jako funkční tabule používané pro zasklívání budov a aplikované na lodích a na motorových vozidlech.

V souvislosti s uvedeným vynálezem se termínem „funkční tabule" míní tabule tvořená přinejmenším jednou transparentní substrátovou složkou, která je opatřena soustavou tenkých vrstev za účelem dosažení určitých vlastností, zejména tepelných vlastností, optických vlastností nebo elektrických vlastností.

Dosavadní stav techniky

Z dosavadního stavu techniky jsou známy tenké filmy označované jako filmy s nízkou emisní schopností, které jsou tvořeny zejména dopovaným kovovými oxidy, například je možno uvést oxid cíničitý dopovaný fluorem (SnO_2 : F) nebo oxid india dopovaný cínem (ITO), a které jsou ukládány na skleněném substrátu pyrolyzní metodou. Jestliže se opatří tento substrát vrstvou s nízkou emisní schopností, potom při zabudování tohoto substrátu jako tabule v budovách nebo jako tabule v kabinách automobilů se dosáhne snížení emise ve vzdálené infračervené oblasti z těchto prostor. Snížením těchto energetických ztrát, které jsou způsobené částečně radiačním únikem, se zejména v zimním období dosáhne podstatného zlepšení komfortu v prostorách krytých těmito tabulemi.

Tyto substráty opatřené povlakem je možno sestavovat do sestav s dvojitým zasklením, přičemž vrstva s nízkou emisní schopností je orientována do prostoru vyplněného vzduchem mezi těmito dvěma substráty, zejména je uložena tato vrstva na straně 3 (tyto strany vícenásobných zasklívacích soustav se obvykle číslují tak, že se vychází od nejvzdálenější vnější plochy vzhledem k vnitřnímu prostoru budovy nebo kabiny pro pasažéry). U takto vytvořené dvojité zasklívací soustavy se takto dosáhne zlepšení tepelné izolace s nízkým teplovýměnným koeficientem K, za současného zachování výhody přísunu sluneční energie s vysokým solárním faktorem (to znamená poměrem mezi celkovou vstupující energií do místnosti a dopadající sluneční energií). V tomto směru je možno odkázat na evropský patent EP–0 544 577, francouzský patent FR–2 704 543 a evropský patent EP–0 500 445, zabývající se podrobněji danou problematikou.

Tyto vrstvy s nízkou emisní schopností představují rovněž dobré elektrické vodiče, což umožňuje, aby bylo možno těchto tabulí využít u motorových vozidel jako skel s tepelným/odmrazovacím účinkem, přičemž podle potřeby je možno je opatřit přívodem, elektrického proudu, což je popisováno zejména v evropském patentu č. EP–0 353 140.

Z dosavadního stavu techniky jsou rovněž známy filtrační tenké vrstvy, které se používají jako selektivní neboli protisluneční vrstvy, a které po nanesení na substrát a vytvoření zasklívací tabule umožní zmenšit přivádění tepla pocházejícího ze slunečního záření skrz tuto zasklívací tabuli do vnitřního prostoru místnosti nebo kabiny prostřednictvím absorpce/odrazu. Těmito vrstvami mohou být například vrstvy nitridu titanu (nebo oxinitridu) TiN, jako jsou například vrstvy vyrobené pyrolýzou z plynné fáze a popisované v evropských patentech EP–0 638 527 a EP–0 650 938.

Kromě toho je nutno se zmínit o tom, že je možno připravovat sestavy protiodrazových vrstev, obvykle vytvořené jako soustavy střídajících se dielektrických vrstev s vysokým a nízkým indexem lomu, zejména je třeba v této souvislosti uvést substráty používané jako stínicí plochy nebo tabule používané pro zasklívání prostor v obchodech.

Předmětný vynález je rovněž zaměřen na metodu ukládání těchto různých vrstev, a konkrétně na metodu, při které se používá pyrolyzní reakce. Tato metoda spočívá v nastřikování „prekurzorů", jako jsou například látky organokovového charakteru, které jsou buďto v plynné formě nebo ve formě prášku nebo jinak mohou být ve vhodné kapalině a aplikovány ve formě roztoku, na povrch substrátu zahřátý na vysokou teplotu. Tyto prekurzory se při kontaktu s povrchem substrátu rozkládají a vzniká vrstva oxidu, oxinitridu, oxikarbidu nebo nitridu. Výhoda tohoto pyrolyzního postupu spočívá v tom, že umožňuje provést toto ukládání filmu přímo na pás skleněného materiálu přiváděný kontinuálním způsobem z linky na výrobu plochého skla metodou plavení, a dále v tom, že vrstvy získané tímto pyrolyzním postupem jsou všeobecně silně vázány na substrát.

Tyto výše uvedené vrstvy s nízkou emisní schopností neboli filtrační vrstvy velice často tvoří část celkové soustavy vrstev, přičemž jsou situovány přinejmenším na jedné jejich straně, která je v kontaktu s jinou vrstvou, obvykle s vrstvou dielektrického materiálu, který má optický a/nebo ochranný účinek.

Tímto způsobem je ve výše uvedených patentech EP–0 544 577 a FR–2 704 543 vrstva s nízkou emisní schopností, například SnO_2 : F obklopena dvěma vrstvami dielektrického materiálu typu SiO_2, SiOC nebo kovového oxidu, to znamená vrstvami jejichž index lomu a tloušťka jsou vybrány tak, aby byl upraven vizuální vzhled tohoto substrátu, zejména pokud se týče odrazu, například aby bylo upraveno zabarvení této tabule.

Ve výše uvedeném evropském patentu EP–0 500 445 je vrstva s nízkou emisní schopností, zejména ITO, překryta vrstvou oxidu hliníku, přičemž účelem tohoto opatření je chránit tuto vrstvu před oxidací a takto za určitých podmínek eliminovat nutnost podrobovat tuto vrstvu dodatečnému redukčnímu ohřátí a/nebo umožnit ohýbání nebo vytvrzování tohoto substrátu po nanesení povlaku bez zhoršování jeho vlastností.

Tato vrstva tvořená oxidem titaničitým TiO_2 nebo dvojitá vrstva TiO_2/SiOC, která překrývá filtrační vrstvu TiN v patentu EP–0 650 938, rovněž slouží k ochraně vrstvy TiN před oxidací a všeobecně ke zlepšení trvanlivosti této vrstvy.

V poslední době se velký význam přikládá spolehlivosti zachování celistvosti soustavy těchto tenkých vrstev a zejména je pozornost věnována jejich schopnosti odolávat působení vlivů chemické povahy. V praktických podmínkách častokrát dochází k situaci, že tento transparentní substrát, poté co byl opatřen určitými vrstvami a ještě předtím, než se použije jako zasklívací tabule, se skladuje po poměrně dlouhé časové intervaly. Jestliže není tento substrát s nanesenými vrstvami důkladně a opatrně zabalen v utěsněných a tudíž velice nákladných obalech, potom mohou být tyto vrstvy nanesené na daném substrátu vystaveny přímému působení znečišťující atmosféry nebo jsou podrobovány čištění detergenty, které nejsou příliš vhodné k odstraňování prachu z jejich povrchu, a takto jsou vystaveny nepříznivým vlivům i když potom jsou tyto substráty sestavovány do soustav s dvojitým zasklením nebo jako laminátové zasklívací soustavy s tenkými vrstvami orientovanými na stranách 2 nebo 3 a tím tudíž chráněnými před okolním prostředím. Mimoto je třeba uvést, že kromě uvedeného problému se skladováním, zabraňuje použití těchto substrátů jako „monolitických" zasklívacích tabulí nebo jejich použití v několikanásobných zasklívacích soustavách, ve kterých jsou tyto vrstvy umístěny na stranách 1 a 4, u některých substrátů s nanesenými vrstvami i jejich náchylnost k chemické korozi, to znamená, že je zde znesnadněna aplikace konfigurací, ve kterých jsou tyto vrstvy vystaveny během mnoha let působení okolní atmosféry.

V daném oboru se tudíž provádí soustavný výzkum s cílem nalézt takové sestavy vrstev, které by měly lepší životnost, zejména trvanlivost po chemické stránce. Jak již bylo výše uvedeno, podle dosavadního stavu techniky, jsou již známy vnější krycí vrstvy dielektrického materiálu, které poskytují určitou ochranu pro spodní vrstvy dané soustavy. Ovšem žádná z těchto vnějších krycích vrstev nemá dostatečně vysokou chemickou trvanlivost a schopnost tvořit integrální součást strany, která je podrobována intenzivní chemické korozi nebo dlouhotrvající korozi, a/nebo nechrání zcela spodní vrstvy, které se tímto způsobem stávají více „citlivější".

Podstata vynálezu

Cílem uvedeného vynálezu je vzhledem k výše uvedenému vytvoření dokonalejší nové tenké vrstvy, která by sama o sobě měla lepší chemickou odolnost a trvanlivost a rovněž schopnost tvořit součást soustavy tenkých vrstev, používané pro plnění zejména optických účelů a v případě potřeby rovněž i ochranné role pokud se týče koroze této soustavy tenkých vrstev, do které je tato vrstva inkorporována.

Podstatou řešení podle vynálezu je produkt obsahující transparentní substrát, kterým je substrát skleněného typu, povlečený přinejmenším jednou tenkou vrstvou na bázi oxidu obsahujícího křemík, přičemž tato tenká vrstva obsahuje, kromě kyslíku, rovněž i hliník, a přinejmenším jeden třetí prvek, označovaný M, kterým je halogen, usnadňující vytvoření homogenní směsné oxidové struktury křemíku a hliníku.

Do rozsahu řešení podle předmětného vynálezu náleží rovněž i způsob výroby produktu podle některého z předchozích nároků, který zahrnuje následující stupně:

pyrolýzu přinejmenším prvního a druhého prekurzoru v plynné fázi za vzniku naneseného homogenního tenkého filmu na transparentním substrátu, při současném modulování jejich relativních podílů a konečné teploty ukládání k upravení chemického složení a/nebo indexu lomu uvedené vrstvy,

přičemž uvedený první prekurzor obsahuje křemík, druhý prekurzor obsahuje hliník a uvedený první prekurzor nebo druhý prekurzor dále obsahují halogen a homogenní tenký film obsahuje směsný oxid křemíku a hliníku a aditivní podíl prvku M, kterým je halogen.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží použití tohoto produktu podle vynálezu nebo postupu podle vynálezu k výrobě tabulí opatřených tenkými vrstvami ke kontrolování slunečního záření typu filtrace nebo typu nízké emisní schopnosti nebo antireflexního typu.

Ve výhodném provedení podle vynálezu toto použití slouží k výrobě tabulí opatřených tenkými vrstvami, které mohou být podrobeny vytvrzování/ohýbání a/nebo tabulí s velkou chemickou trvanlivostí.

Přehled obrázku na výkrese

Na přiloženém obrázku je znázorněno příkladné provedení soustavy podle uvedeného vynálezu. Tato soustava sestává ze substrátu 1 z čirého křemičito–sodno–vápenatého skla, který je opatřen povlakem tvořeným třemi vrstvami, přičemž těmito vrstvami jsou postupně: první vrstva označovaná jako „základní" vrstva 2 SiOC získaná pyrolyzním ukládáním silanu a ethylenu z plynné fáze; druhá vrstva označovaná jako „funkční" vrstva 3 s nízkou emisní schopností $SnO_2 : F$, která se vyrobí běžně známým způsobem práškovou pyrolýzou za použití dibutylcíndifluoridu; a třetí vrstva označovaná jako „vnější" krycí tenká vrstva 4, která je vytvořena podle uvedeného vynálezu.

Uvedený vynález se tedy týká produktu obsahujícího transparentní substrát 1, kterým je substrát skleněného typu, povlečený přinejmenším jednou tenkou vrstvou 4 na bázi oxidu obsahujícího křemík a kyslík, ale rovněž i hliník, a přinejmenším jeden třetí prvek, označovaný M, určený k usnadnění vytvoření homogenní směsné oxidové struktury křemíku a hliníku. Podle uvedeného vynálezu bylo ve skutečnosti zjištěno, že je důležité přidávat tuto aditivní složku M, která může tvořit velice malý podíl v této vrstvě v porovnání s ostatními složkami vrstvy, ovšem která je přesto velice nezbytná k zajištění dobré distribuce křemíku a hliníku po celé tloušťce této vrstvy, zejména jestliže se předpokládá ukládání této vrstvy pyrolyzním způsobem, jak bude uvedeno dále.

Ve výhodném provedení podle vynálezu je tímto zvoleným prvkem M atom halogenu, nejvýhodněji fluor, o kterém bylo prokázáno, že je velice účinný pokud se týče funkce „homogenizovat" složení konečné vrstvy.

Tato tenká vrstva 4 může rovněž obsahovat i jiné prvky M', zejména uhlík v malém množství.

Chemické složení této tenké vrstvy 4 je možno upravit na formu:

$$SiAl_xO_yM_zM'_u$$

ve kterém představuje M ve výhodném provedení fluor a M' ve výhodném provedení představuje uhlík. Výhodné podíly těchto prvků podle uvedeného vynálezu je následující:

x (Al) : od 0,06 do 0,74, výhodně od 0,14 do 0,33,
y (O) : od 2,1 do 3,1, výhodně od 2,3 do 2,5,
z (M) : od 0,02 do 0,15, výhodně od 0,04 do 0,08,
u (M') : od 0 do 0,15, výhodně od 0,03 do 0,04.

Podle uvedeného vynálezu bylo zcela překvapivě zjištěno, že tento typ tenké vrstvy 4 představuje velmi trvanlivou formu ze všech hledisek, a zejména z toho hlediska, že je tato vrstva velice odolná vůči chemické korozi. Tato odolnost je vskutku neočekávatelná z hlediska odolnosti poskytované tenkými vrstvami oxidu křemičitého SiO_2 nebo oxidu hlinitého Al_2O_3, přičemž je možno ji přisoudit synergické kombinaci účinků různých elementů, které tvoří tento směsný oxid podle uvedeného vynálezu.

Podle uvedeného vynálezu je možno podle potřeby upravit geometrickou tloušťku této tenké vrstvy 4 na bázi oxidu obsahujícího křemík, zejména je tloušťka této vrstvy v rozmezí od 30 do 180 nanometrů, například v rozmezí od 80 do 140 nanometrů. Podobným způsobem je možno úpravou poměrů mezi křemíkem Si, hliníkem Al, kyslíkem O, prvkem M a případně prvkem M' dosáhnout vhodné úpravy indexu lomu této vrstvy, například je možno upravit tento index lomu na hodnotu v rozmezí od 1,42 do 1,60, ve výhodném provedení na hodnotu v rozmezí od 1,44 do 1,46. Všechny tyto úpravy závisí na typu sestavy, ve které tato vrstva představuje její část.

Toto rozmezí tloušťky a indexů lomu zcela umožňuje použití této tenké vrstvy 4 jako součást soustavy tenkých vrstev, ve které je přinejmenším jedna vrstva označována jako funkční vrstva 3, přičemž má tato vrstva tepelné vlastnosti (filtrační schopnost, selektivní schopnost, protisluneční funkci, nízkou emisní schopnost) nebo elektrické vlastnosti. V této souvislosti je možno uvést například funkční vrstvy s dopovaným kovovým oxidem nebo vrstvy obsahující nitrid nebo kovový oxinitrid, a zejména vrstvy obsahující oxid číničitý dopovaný fluorem $SnO_2 : F$, oxid india dopovaný cínem ITO nebo nitrid titanu TiN. Rovněž je možno použít dopovaný oxid zinečnatý, zejména oxid zinečnatý dopovaný indiem ZnO : In, fluorem ZnO : F, hliníkem ZnO : Al nebo cínem ZnO : Sn.

Vrstvu podle uvedeného vynálezu je možno rovněž ve výhodném provedení umístit do soustavy označované jako antireflexní sestava, která obsahuje střídavě oxidy (nebo jiný dielektrický materiál) o vysokém a nízkém indexu lomu.

Sestavy tohoto typu jsou popisovány ve výše citovaných patentech podle dosavadního stavu techniky, ve kterých jsou uvedeny nezbytné detaily.

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu je tato tenká vrstva 4 umístěna takovým způsobem, že tvoří poslední vrstvu celé soustavy 2, 3, 4 přičemž index lomu této vrstvy, který může mít relativně nízkou hodnotu, může výhodně plnit optickou roli, zejména může přispívat ke zlepšení nebo přizpůsobení vzhledu zasklívací tabule v odrazu. Ovšem kromě výše uvedeného je tato tenká vrstva 4 schopná odolávat zhoršování vlastností, což vyplývá z její vyjímečné trvanlivosti, a v důsledku těchto schopností je možno ji použít k chránění zbývajících vrstev této soustavy, zejména vůči oxidaci při vysokých teplotách a chemickému působení.

Ve skutečnosti vzhledem ke schopnosti této vrstvy udržovat si svoji celistvost při vystavení účinku nejrůznějších korozních vlivů, je nejenom tato vrstva sama o sobě rezistentní, ale kromě toho může dále poskytovat ochranu, tam kde je to využitelné, i pro zbývající část soustavy.

Ovšem uvedený vynález není omezován pouze na tuto jedinou konfiguraci. Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno, že tato tenká vrstva 4 podle uvedeného vynálezu může účinným způsobem plnit funkci bariéry pokud se týče difuze alkalických iontů typu K^+ nebo Na^+. Naopak je tedy možno umístit tuto vrstvu podle uvedeného vynálezu tak, že tvoří první vrstvu celé soustavy, která je uložena přímo na skleněném substrátu, přičemž v tomto uspořádání tvoří clonu před alkalickými ionty, což je výhodné v případech, kdy zbytek této soustavy tvoří vrstvy, které jsou náchylné ke zhoršování svých vlastností v důsledku působení těchto alkalických iontů. V této konfiguraci může rovněž tato vrstva podle vynálezu plnit roli „pojivové“ vrstvy pokud se týče zbytku této soustavy. Takže charakteristiky této vrstvy, a zejména její tvrdost, jí umožňují rovněž plnit funkci minerální základní vrstvy umístěné pod vrstvou, která má hydrofobní/oleofobní vlastnosti, jak již bylo uvedeno ve francouzském patentu FR–2 722 493 a odpovídajícím evropském patentu EP 692 463 a patentu Spojených států amerických č. 5,800,918. Toto řešení se týká vlastně dvouvrstvové soustavy obsahující „tvrdou“ minerální základní vrstvu, na které je uložena hydrofobní/oleofobní vrstva vytvořená za pomoci hydrolyzovatelného fluorovaného alkylsilanu, zejména je možno uvést perfluoralkylsilan obecného vzorce:

$$CF_3–(CF_2)_n–(CH_2)_m–SiX_3$$

ve kterém:

n znamená číslo od 0 do 12,
m je číslo od 2 do 5, a
X je hydrolyzovatelná skupina.

Při postupu výroby výše uvedeného produktu podstata výhodně spočívá v tom, že se daná tenká vrstva ukládá pyrolyzním způsobem z plynné fáze. Jako výchozích sloučenin se používá přinejmenším dvou prekurzorů, včetně křemíkového prekurzoru a hliníkového prekurzoru, přičemž jejich vzájemné relativní podíly a teplota ukládání se upraví tak, aby bylo možno dosáhnout uvedeného chemického složení a/nebo indexu lomu této tenké vrstvy. Podle uvedeného vynálezu, aniž by se vzal v úvahu uvedený třetí prvek M, je možno ve skutečnosti v závislosti na množství křemíku a na množství hliníku v uvedené vrstvě dosáhnout indexu lomu křemíku nebo naopak indexu lomu hliníku.

Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno, že přítomnost uvedeného třetího prvku M, kterým je ve výhodném provedení již zmiňovaný fluor, je využitelná zejména v případech, kdy se jako metoda

ukládání zvolí pyrolýza. Podle dosud prováděných výzkumů bylo zcela nevysvětlitelně pozorováno, že „současné" ukládání oxidu hliníku a oxidu křemíku z jejich odpovídajících „prekurzorů" je obtížně proveditelné, zejména je komplikované v případech, kdy jsou tyto prekurzory organokovové a/nebo organokřemičité povahy. Autoři předmětného vynálezu byli tedy vlastně před problémem ztráty stejnoměrnosti těchto složek v dané vrstvě a tendencí vytvářet místo homogenní vrstvy spíše dvě na sobě umístěné vrstvy, přičemž jedna z nich je bohatší na oxid křemičitý SiO_2 a druhá je bohatší na oxid hlinitý Al_2O_3. I když cílem předmětného vynálezu není a priori získání vrstvy s určitým gradientem složení, bylo zjištěno, že přídavek aditiva typu fluoru má velice příznivý vliv v tom smyslu, že zcela neočekávatelně značně usnadňuje současné ukládání křemíku a hliníku a umožňuje získání směsné oxidové vrstvy s indexem lomu a s chemickým složením konstantním po celé tloušťce této vrstvy. Kromě toho přídavek aditiva M umožňuje zvýšení rychlosti ukládání této vrstvy.

Ovšem bylo by příliš omezující, jestliže by se použití výše uvedeného aditiva spojovalo pouze s ukládáním vrstvy pyrolyzním způsobem. Ve skutečnosti bylo podle uvedeného vynálezu zjištěno, že je velice pravděpodobné, že přítomnosti tohoto aditiva v konečné vrstvě, nehledě na to jakým způsobem byla tato vrstva získána, přispívá ke konečné trvanlivosti této vrstvy.

V souvislosti s ukládáním této vrstvy pyrolyzním způsobem z plynové fáze je možno uvést, že je výhodné zvolit jako křemíkový prekurzor organokřemičitý prekurzor nebo směs organokřemičitých prekurzorů vybraných z následující skupiny: tetraethylorthokřemičitan, označovaný TEOS, který má vzorec $Si(OC_2H_5)_4$, hexamethyldisilan, označovaný HMDS, který má vzorec $(CH_3)_3Si–Si–(CH_3)_3$, hexamethyldisiloxan, označovaný HMDSO, který má vzorec $(CH_3)_3Si–O–Si–(CH_3)_3$, oktamethylcyklotetrasiloxan, označovaný OMCTS, který má vzorec $((CH_3)_2SiO)_4$, tetramethylcyklotetrasiloxan, označovaný TOMCATS, který má vzorec $(CH_3HSiO)_4$, tetramethylsilan, označovaný TMS, který má vzorec $Si(CH_3)_4$ a hexamethyldisilazan, označovaný HMDSN, který má vzorec $((CH_3)_3–SiNH–Si(CH_3)_3$.

Prekurzor hliníku je ve výhodném provedení zčásti vybrán z prekurzorů organokovového typu, které mají zejména alkoholátovou a/nebo β–diketonovou funkci aluminiumacetylacetonátového typu, nebo methyl–2–heptadien–4,6–aluminium, označovaný jako aluminiumisovalerylacetonát.

Prekurzorem výše uvedeného třetího prvku M může být ve skutečnosti rovněž prekurzor křemíku a/nebo hliníku. Jestliže se jako uvedený prvek M zvolí fluor, potom vzhledem k tomu, že tyto poslední dva prekurzory mají uhlovodíkové zbytky, je pouze nezbytné provést substituování všech nebo některých atomů vodíku jednoho a/nebo druhého uvedeného prekurzoru atomy fluoru. Vzhledem k výše uvedenému je výhodné případně použít hliníkový prekurzor ve formě hexafluorovaného acetylacetonátu nebo aluminiumtrifluoracetylacetonátu.

Ovšem je rovněž možné, že v některých případech může být výhodné zavádět tento prvek M do této vrstvy prostřednictvím prekurzoru nezávislého na prekurzorech křemíku nebo hliníku, přičemž v případech, kdy je tímto prvkem fluor je možno zejména použít prekurzor fluoru ve formě fluoračního plynu typu CF_4.

Uvedená vrstva podle vynálezu může rovněž obsahovat stopy uhlíku, přičemž v tomto případě není obvykle nutné používat vhodného prekurzoru tohoto uhlíku, neboť tento uhlík obvykle pochází z křemíkového nebo hliníkového prekurzoru obsahujícího uhlovodíkové skupiny.

V závislosti na podmínkách ukládání může být v některých případech nezbytné přidávat do atmosféry, ze které se provádí toto ukládání, prekurzor obsahující kyslík k vytvoření oxidu, přičemž tímto prekurzorem může být čistý kyslík O_2 nebo „mírnější" oxidační plyn typu vodní páry H_2O, oxidu uhličitého CO_2, oxidu dusného N_2O, nebo „silnější" oxidační plyn, jako například ozón O_3.

Teplota ukládání se upravuje podle výběru uvedených prekurzorů. Tato teplota ukládání se pohybuje výhodně v rozmezí od 400 °C do 650 °C, výhodněji v rozmezí od 450 °C do 550 °C, zejména je výhodná teplota v rozmezí od 480 °C do 650 °C. Tento film je možno ukládat kontinuálním způsobem na pás skleněného materiálu přiváděného z výrobního zařízení na výrobu plochého skla metodou „plavení", a zejména na výstupu z plavené lázně, například z tunelové chladicí pece, ve které se teplota skleněného pásu pohybuje ve výše uvedeném teplotním rozmezí. Tímto ukládáním vrstvy podle uvedeného vynálezu ve směru relativně za plavicí linkou je výhodně možno před ukládáním této vrstvy ukládat jiné tenké vrstvy, což je možno rovněž provést pyrolyzním způsobem v pevné, kapalné nebo plynné fázi. Tímto způsobem se kontinuálním ukládáním jednotlivých vrstev na pásu skleněného materiálu vytvoří celá soustava vrstev, což je velice výhodné z ekonomického hlediska.

Podle uvedeného vynálezu je takto možno vyrobit tabule s regulovanou filtrací slunečního záření, které mají sestavu typu:

sklo/TiN/směsný oxid

přičemž tento směsný oxid podle uvedeného vynálezu umožňuje na jedné straně zmenšit reflexní vzhled substrátu na „straně vrstvy" a na druhé straně chránit vrstvu TiN, která je náchylná ke zhoršení svých vlastností, zejména vlivem oxidace, což přichází v úvahu zejména v případech, kdy je tento materiál v následné fázi podrobován tepelnému zpracovávání typu žíhání, ohýbání nebo vytvrzování.

Tyto směsné oxidy podle uvedeného vynálezu je možno spojovat s vrstvami s nízkou emisní schopností, které mají sestavu typu:

sklo/SiOC/SnO_2 : F/směsný oxid.

V těchto případech, vzhledem k tomu, že vrstva SnO_2 : F je sama o sobě trvanlivá, slouží směsný oxid podle uvedeného vynálezu k optickým účelům v kombinaci s vrstvou SiOC, která je situována pod vrstvou SnO_2 : F. Směsný oxid podle uvedeného vynálezu může být rovněž situován v soustavě antireflexního typu společně s jednou nebo více vrstvami typu: oxid s nízkou hodnotou indexu lomu/oxid s vysokou hodnotou indexu lomu, přičemž směsná vrstva s nízkou hodnotou indexu lomu podle uvedeného vynálezu tvoří přinejmenším poslední vrstvu.

Uvedení vynálezu umožňuje vyrobit libovolný typ funkční tabule s uloženými tenkými vrstvami, která bude mít dlouhou životnost a která je odolná vůči oxidaci při vysokých teplotách, přičemž v případě, kdy je použito skleněného substrátu, je rovněž možno tuto tabuli vytvrzovat a/nebo ohýbat.

Příklady provedení vynálezu

Zasklívací tabule opatřené přinejmenším jednou vrstvou podle uvedeného vynálezu, způsob její výroby a její vlastnosti, a rovněž tak i výhodné charakteristiky a detaily těchto provedení budou v dalším podrobně popsány s pomocí příkladů provedení, které slouží pouze k ilustrativním účelům a rozsah vynálezu nijak neomezují.

Na přiloženém obrázku je znázorněno příkladné provedení soustavy podle uvedeného vynálezu, přičemž ovšem z důvodu jednoduchosti relativní tloušťky různých materiálů neodpovídají skutečnosti.

Dále uvedené příklady se týkají výroby tabulí s nízkou emisní schopností, které sestávají ze substrátu 1 z čirého křemičito–sodno–vápenatého skla o tloušťce 6 milimetrů, který je opatřen povlakem tvořeným třemi vrstvami, přičemž těmito vrstvami jsou postupně: první vrstva

označovaná jako „základní“ vrstva 2 SiOC získaná pyrolyzním ukládáním silanu a ethylenu z plynné fáze, což je například popisováno v evropské patentové přihlášce EP–0 518 755; druhá vrstva označovaná jako „funkční“ vrstva 3 s nízkou emisní schopností SnO_2 : F, která se vyrobí běžně známým způsobem práškovou pyrolýzou za použití dibutylcíndifluoridu; a třetí vrstva označovaná jako „vnější“ krycí vrstva 4, která je vytvořena postupem podle uvedeného vynálezu. Tento typ soustavy obsahující tři vrstvy je popisován ve francouzské patentové přihlášce FR–2 704 543 a v evropské patentové přihlášce EP–0 544 577, kde je možno nalézt bližší podrobnosti.

Ve všech uváděných příkladech má základní vrstva SiOC geometrickou tloušťku 55 nanometrů a index lomu přibližně 1,75, funkční vrstva SnO_2 : F má geometrickou tloušťku 360 nanometrů a index lomu přibližně 1,9 až 2.

Referenční příklady 1 až 3

Podle referenčního příkladu 1 byla použita vnější krycí vrstva 4 oxidu křemičitého SiO_2 o tloušťce 90 ± 5 nanometrů a indexu lomu 1,45, přičemž tato vrstva byla vyrobena pyrolýzou z plynné fáze za použití TEOS (tetraethylorthokřemičitanu) provedenou při teplotě 500°C.

Podle referenčního příkladu 2 byla použita vnější krycí vrstva 4 oxidu hlinitého Al_2O_3, vyrobená pyrolýzou triisopropylátu hlinitého při teplotě 500°C stejným způsobem jako je to uvedeno v evropské patentové přihlášce EP–0 500 445, přičemž tloušťka této vrstvy byla přibližně 95 nanometrů a index lomu 1,60.

Podle referenčního příkladu 3 byla použita vnější krycí vrstva 4 oxidu křemičitého SiO_2 obsahují stopové množství fluoru o tloušťce 88 ± 5 nanometrů a o indexu lomu 1,44, která byla vyrobena pyrolýzou z plynné fáze za použití TEOS a CF_4 provedenou při teplotě 500 °C.

Příklady 1 až 10

Tyto příklady představují provedení podle uvedeného vynálezu, přičemž podle těchto příkladů byla vnější krycí vrstva vyrobena pyrolýzou z plynné fáze za použití směsi aluminiumhexafluoracetylacetonátu, tetraethylorthokřemičitanu TEOS a kyslíku, přičemž teplota ukládání se pohybovala v rozmezí od 480 °C do 520 °C. Objemový poměr mezi TEOS a hexafluorovaným acetylacetonátem byl na jedné straně empiricky upravován na hodnotu v rozmezí od 1 do 7, přičemž na druhé straně byl objemový poměr mezi kyslíkem a TEOS upravován na hodnotu v rozmezí od 2 do 7. Teplota ukládání se upravuje tak, aby byla ve shora uvedeném rozmezí. Tímto způsobem se získají vnější krycí vrstvy 4, které mají složení:

$$SiAl_xO_yF_zC_u$$

a geometrickou tloušťku 90 ± 5 nanometrů, přičemž jejich index lomu je různý.

V následující tabulce č. 1 jsou souhrnně uvedeny pro jednotlivé uvedené příklady hodnoty indexů lomu (i.r.) vnější krycí vrstvy 4 a koeficienty x, y, z a u vztahující se k výše uvedenému složení.

Tabulka 1

	x (Al)	y (O)	z (F)	u (C)	i.r.
Příklad 4	0,06	2,09	0,01	0,01	1,45
Příklad 5	0,07	2,11	0,02	0,01	1,45
Příklad 6	0,14	2,21	0,01	0,03	1,47
Příklad 7	0,27	2,40	0,04	0,04	1,48
Příklad 8	0,29	2,43	0,04	0,03	1,49
Příklad 9	0,33	2,50	0,05	0,04	1,49
Příklad 10	0,74	3,11	0,15	0,12	1,54

V následující tabulce č. 2 jsou souhrnně uvedeny spektrofotometrické hodnoty pro některé produkty z těchto příkladů, a sice propustnost světla T_L (vyjádřeno jako procentuální hodnota), odraz světla (jako procentuální hodnota), dominantní vlnová délka λdom(R) v odraženém záření uvedená v nanometrech a čistota zabarvení v odraženém záření p(r) vyjádřená jako procentuální hodnota, přičemž tyto hodnoty byly měřeny podle Illuminant D_{65}.

Tabulka 2

	T_L	R_L	λdom(R)	p(r)
Referenční příklad 1	82,5	5,5	489	10
Referenční příklad 2	77	11	634	11
Referenční příklad 3	77,4	10,6	590	20
Příklad 7	82	6	490	2,7

Z uvedených výsledků je patrné, že vnější krycí vrstvy 4 podle příkladů 4 až 10 podle uvedeného vynálezu, uvažovány samostatně, představují izolaci na povrchu s elektrickou vodivostí, přičemž tyto vrstvy jsou velice hladké, neboť jejich zvrásněnost je maximálně 1 nm (míněno jako vzdálenosti vrcholu od údolí nerovnosti na povrchu této vrstvy, což bylo zjišťováno elektronovým mikroskopem). Kromě toho projevovala vnější krycí vrstva podle uvedeného vynálezu mírné hydrofobní vlastnosti, přičemž úhel smáčení vody na tomto povrchu byl v rozmezí od 42° do 60°, a zejména je možno uvést úhel smáčení vnější krycí vrstvy podle příkladu 8, který byl 50°.

Pro porovnání je možno uvést, že úhel smáčení vody na povrchu vnější krycí vrstvy oxidu křemičitého SiO_2 podle referenčního příkladu 1 byl 30°.

Se všemi povlečenými substráty podle příkladů 1 až 10 byly provedeny dva testy:

Podle prvního testu byla vyhodnocována chemická stálost soustavy vrstev, přičemž tento test se označuje jako test s mlhou neutrálních solí. Tento test je popisován ve standardu ISO 9227 a provádí se tak, že se substrát namáčí do mlhy neutrální soli, obsahující 50 gramů/litr chloridu sodného jako soli, při teplotě 35 °C a pH v rozmezí od 6,5 do 7,2, přičemž doba působení je tak dlouhá dokud se neobjeví první zjistitelné defekty na povrchu substrátu. Jako vyhovující podmínkám tohoto testu, resp. splňující kritéria tohoto testu, jsou považovány takové tenké vrstvy, které odolávaly působení za podmínek tohoto testu přinejmenším 480 hodin nebo 20 dní. Všechny substráty podle příkladů 4 až 10 podle uvedeného vynálezu vydržely podmínky tohoto testu po dobu více než 21 dní, aniž by se u nich projevoval jakýkoliv defekt viditelný okem, který by mohl být způsoben zhoršením stavu této sestavy vrstev.

Podle uvedeného vynálezu bylo dále zjištěno, že po 21 dnech odolávaly po nejdelší časové intervaly takové vnější krycí vrstvy podle uvedeného vynálezu, u kterých byla hodnota x, vztahující se k obsahu hliníku ve výše uvedeném chemickém složení, větší než 0,15. Například v případě příkladu 7 byla po 28 dnech hodnota R_L zvýšena pouze o 0,6 %, takže se tato hodnota změnila na 6,6 %. Hodnota λdom(R) se změnila na 492 nm, takže v tomto případě je tato hodnota stále zcela v oblasti modro–zeleného zabarvení v odrazu, přičemž zabarvení zůstalo velmi slabé, neboť čistota p(r) se zvýšila pouze o 0,1 %, takže dosáhla hodnoty 2,8.

Výsledky uvedeného testu jsou v případě uvedených tří referenčních příkladů velice odlišné. Vnější krycí vrstva 4 oxidu křemičitého SiO_2 se zhoršila velice rychle, přičemž je možno uvést, že tato vrstva byla zhoršena již po sedmi dnech a po 14 dnech zůstávaly jenom stopy této vrstvy. Toto vyloužení se samo o sobě projevuje radikální změnou vzhledu substrátu na „straně vrstvy" v odrazu. Po 14 dnech se hodnota R_L více než zdvojnásobila a dosáhla hodnota 11 %, přičemž hodnota λdom(R) se změnila na 617 nanometrů a čistota p(r) se změnila na 12 %. Tento substrát měl jasnější vzhled v odrazu, jeho zabarvení přešlo na purpurové a kromě toho, vzhledem k výše uvedenému, bylo toto zabarvení mnohem intenzivnější. Vnější krycí vrstva byla zničena, takže již nesplňovala svoji optickou funkci.

Pokud se týče referenčního příkladu 2, potom je možno uvést, že vnější krycí vrstva oxidu hlinitého Al_2O_3 byla poškozena po 14 dnech, přičemž vzhled substrátu v odrazu podlehl rovněž změnám: hodnota R_L se změnila na 15 %, hodnota λdom(R) se změnila na 544 a čistota p(r) na 19 %. Tento substrát měl tedy jasnější vzhled v odrazu, přičemž zabarvení bylo zcela jasně intenzivnější, neboť čistota se téměř zdvojnásobila.

V případě referenčního příkladu 3 byla vnější krycí vrstva oxidu křemičitého obsahující fluor poškozena po 7 dnech, přičemž výsledky byly podobné jako v případě referenčního příkladu 1.

Druhý provedený test se někdy označuje jako „Taberův" test, přičemž tento test umožňuje stanovit mechanickou pevnost celé sestavy vrstev. Při provádění tohoto testu se používají brusné prostředky zhotovené z abrazního prášku vpraveného do elastomeru. Při provádění tohoto testu byl použit přístroj *Taber Instrument Corporation, model 174 „Standard Abrasion Tester"*, přičemž jako brusných prostředků bylo použito prostředků typu *CS10F*, plněných 500 gramy. Každý substrát byl podroben místnímu působení těchto brusných prostředků při 2000 otáčkách, přičemž propustnost světla T_L zóny podrobné abrazi byla potom měřena při 550 nm, a toto měření bylo provedeno před abrazí (T_{LO}) a po abrazi (T_{L2000}). Stejným způsobem byla měřena sytost C* v odrazu před abrazí (C^*_0) a po abrazi (C^*_{2000}). Tato sytost C* představuje v kolorimetrickém systému (L, a*, b*) hodnotu odpovídající $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$, přičemž tato charakteristika umožňuje vyhodnocení intenzity zabarvení v odrazu u tohoto systému.

Všechny příklady 4 až 10 podle uvedeného vynálezu ukazují, že změna hodnoty T_L odpovídající rozdílu ($T_{L2000} - T_{LO}$) je maximálně 3 %, a změna sytosti odpovídající rozdílu ($C^*_{2000} - C^*_0$) je maximálně 8. Tyto změny znamenají pouze malé zhoršení, což znamená, že je možno o vnějších krycích vrstvách podle uvedeného vynálezu uvést, že jsou odolné vůči abrazi a oděru, a tato odolnost je přinejmenším stejně tak dobrá jako u vnější krycí vrstvy tvořené čistým oxidem křemičitým SiO_2 podle referenčního příkladu 1.

Kromě toho je nutno poznamenat, že snahy o ukládání směsné oxidové vrstvy Si/Al, která by byla zbavena veškerého aditiva typu fluoru (například za použití hliníkového prekurzoru, u kterého nejsou vodíky substituované), pyrolyzním způsobem vedly k výrobě velmi nehomogenního filmu obsahující dvě oblasti, přičemž jedna byla tvořena oxidem křemičitým SiO_2 a druhá oxidem hlinitým Al_2O_3 s difuzní mezivrstvou, to znamená vrstva, která nemá žádné vlastnosti vrstvy podle uvedeného vynálezu obsahující fluor, zejména pokud se týče chemické a mechanické stálosti.

Na závěr je možno uvést, že ze shora uvedených výsledků je patrné, že „směsné" vrstvy podle uvedeného vynálezu projevují velice dobrou odolnost vůči mechanické abrazi a vůči chemickému působení, což není možno dosáhnou v případě vrstev tvořených oxidem hlinitým Al_2O_3 nebo oxidem křemičitým SiO_2 i v případě dodání fluoru.

Z výše uvedeného je patrné, že zde zcela jistě dochází k výhodnému synergickému účinku kombinace různých prvků vrstvy podle uvedeného vynálezu. Podle uvedeného vynálezu je zcela jistě možno měnit relativní podíly každého z těchto prvků za účelem optimalizování daných charakteristik. Například je možno uvést, že přítomnost většího množství hliníku umožňuje zvýšení indexu lomu. Pokud se týče chemické trvanlivosti, bylo již výše uvedeno, že při zvolení hodnoty x větší než 0,15 se dosáhne příznivějšího výsledku v tomto směru. Rovněž je možno považovat za důležitou charakteristiku rychlost ukládání, přičemž v tomto směru bylo podle uvedeného vynálezu zjištěno, že vnější krycí vrstvy podle příkladů 8 a 9 se ukládaly s větší rychlostí než ostatní vrstvy.

Jestliže je třeba zajistit výše uvedené vlastnosti, potom současné ukládání pyrolýzou z plynné fáze zdá se vyžaduje přítomnost aditiva typu fluoru.

Směsné oxidy podle uvedeného vynálezu mají další výhodu v tom, že se vysráží pyrolýzou mnohem rychleji než čistý oxid křemičitý, přibližně 10–krát rychleji při srovnatelných podmínkách ukládání.

Teploty ukládání této soustavy umožňují ukládání uvedených třech vrstev za použití linky na výrobu skleněného pásu plavením bez jakýchkoliv problémů, přičemž se například základní spodní vrstva SiOC vytvoří v lázni s plaveným substrátem pyrolýzou z plynné fáze, funkční vrstva se vytvoří na výstupu nebo v blízkosti výstupu substrátu z plavicí lázně a vnější krycí vrstva podle uvedeného vynálezu se vytvoří v tunelové chladicí peci nebo ihned po vytvoření funkční vrstvy za účelem její ochrany před oxidací okamžitě po jejím vytvoření v případech, kdy je ukládána při podstechiometrickém stavu kyslíku.

Vrstva podle uvedeného vynálezu je z tohoto důvodu zejména vhodná jako „poslední" vrstva v soustavě obsahující funkční vrstvu typu filtrační vrstvy nebo typu vrstvy s nízkou emisní schopností, která je uložena na tabulovém substrátu, neboť může plnit optickou funkci, zejména funkci optimalizace vzhledu v odrazu, a sice po velice dlouhé časové intervaly vzhledem k její dlouhé životnosti. Tímto způsobem je možno garantovat konstantnost vzhledu těchto tabulových substrátů s časem.

Použití vrstvy podle uvedeného vynálezu jako poslední vrstvy v sestavě kromě toho umožňuje aby mohl být tento skleněný substrát nesoucí danou soustavu vrstev, po konečném uložení všech vrstev a vytvoření celé sestavy, ohýbán nebo vytvrzován bez pozorovatelného zhoršování vlastností této soustavy, přičemž vrstva tvořící bariéru proti oxidaci, zejména hodnota světelné propustnosti T_L, zůstává zachována jako konstantní.

Z výše uvedených výsledků je proto naprosto evidentní, že tato vrstva může být rovněž použita s výhodou i v jiných konfiguracích, v soustavách tenkých vrstev, zejména jako první vrstva této soustavy, přičemž v tomto případě má „pojivovou" funkci a/nebo funkci bariéry proti pronikání alkalických iontů.

Ať již se provádí ohýbání/vytvrzování tohoto substrátu nebo nikoliv, vrstva podle uvedeného vynálezu jako „vnější krycí vrstva" zcela nepochybně umožňuje dlouhodobé skladování těchto substrátů bez nutnosti použít komplikovaného a nákladného balení. Rovněž tato vrstva v kombinaci s tenkými filmy umožňuje zabudování těchto substrátů jako zasklívacích tabulí do sestav, které jsou vystaveny působení okolní atmosféry, bez obav z poškození tohoto typu vrstev při čištění nebo jako důsledek působení atmosférických znečištěnin.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Produkt obsahující transparentní substrát, kterým je substrát (1) skleněného typu, povlečený přinejmenším jednou tenkou vrstvou (4) na bázi oxidu obsahujícího křemík, **vyznačující se tím**, že tato tenká vrstva obsahuje, kromě kyslíku, rovněž i hliník a přinejmenším jeden třetí prvek, označovaný M, kterým je halogen, usnadňující vytvoření homogenní směsné oxidové struktury křemíku a hliníku.

2. Produkt podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že tímto třetím prvkem M v uvedené vrstvě na bázi oxidu je fluor F.

3. Produkt podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že uvedená tenká vrstva na bázi oxidu obsahuje čtvrtý prvek M', zejména uhlík.

4. Produkt podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že chemické složení uvedené tenké vrstvy na bázi oxidu je následující:

$$SiAl_xO_yM_zM'_u$$

ve kterém představuje M výhodně fluor a M', je výhodně uhlík, a obsah jednotlivých prvků odpovídá následujícím podílům:

x (Al): od 0,06 do 0,74, výhodně od 0,14 do 0,33,
y (O) : od 2,1 do 3,1, výhodně od 2,3 do 2,5,
z (M) : od 0,02 do 0,15, výhodně od 0,04 do 0,08,
u (M') : od 0 do 0,15, výhodně od 0,03 do 0,04.

5. Produkt podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že uvedená tenká vrstva na bázi oxidu má geometrickou tloušťku v rozmezí od 30 do 180 nanometrů, výhodně v rozmezí od 80 do 140 nanometrů.

6. Produkt podle některého z přecházejících nároků, **vyznačující se tím**, že index lomu uvedené tenké vrstvy na bázi oxidu je v rozmezí od 1,42 do 1,60, výhodně v rozmezí od 1,44 do 1,46.

7. Produkt podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že uvedená tenká vrstva na bázi oxidu tvoří část soustavy tenkých vrstev, zahrnující přinejmenším jednu funkční vrstvu (3), která má tepelné vlastnosti, zejména filtrační, selektivní a protislunečí vlastnosti nebo nízkou emisní schopnost, a/nebo má elektrické vlastnosti, která je typu dopovaného kovového oxidu nebo typu kovový nitrid/oxinitrid.

8. Produkt podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že tuto funkční vrstvu (3) tvoří oxid cínu dopovaný fluorem SnO_2 : F, oxid india dopovaný cínem ITO, oxid zinečnatý dopovaný indiem ZnO : In, fluorem ZnO : F, hliníkem ZnO : Al nebo cínem ZnO : Sn.

9. Produkt podle některého z předcházejících nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že uvedená tenká vrstva na bázi oxidu tvoří část soustavy antireflexních tenkých filmů obsahujících střídavě oxidové vrstvy s vysokým indexem lomu a s nízkým indexem lomu.

10. Produkt podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že uvedená tenká vrstva na bázi oxidu (4) představuje poslední vrstvu soustavy (2, 3, 4) a plní

optickou a/nebo ochrannou funkci soustavy pokud se týče oxidace při vysokých teplotách nebo chemické koroze.

11. Produkt podle některého z předcházejících nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že uvedená tenká vrstva na bázi oxidu (4) představuje první vrstvu soustavy a plní zejména funkci bariéry před difuzí alkalických iontů nebo pojivové základní spodní vrstvy s ohledem na vrstvu hydrofobně/oleofobního typu.

12. Způsob výroby produktu podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že zahrnuje:

pyrolýzu přinejmenším prvního a druhého prekurzoru v plynné fázi za vzniku naneseného homogenního tenkého filmu (4) na transparentním substrátu (1), při současném modulování jejich relativních podílů a konečné teploty ukládání k upravení chemického složení a/nebo indexu lomu uvedené vrstvy,

přičemž uvedený první prekurzor obsahuje křemík, druhý prekurzor obsahuje hliník a uvedený první prekurzor nebo druhý prekurzor dále obsahují halogen a homogenní tenký film obsahuje směsný oxid křemíku a hliníku a aditivní podíl prvku M, kterým je halogen.

13. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že uvedeným křemíkovým prekurzorem je organokřemičitý prekurzor, zejména vybraný ze skupiny zahrnující tetraethylorthokřemičitan, označovaný TEOS, hexamethyldisilan, označovaný HMDS, hexamethyldisiloxan, označovaný HMDSO, oktamethylcyklotetrasiloxan, označovaný OMCTS, tetramethylcyklotetrasiloxan, označovaný TOMCATS, tetramethylsilan, označovaný TMS a hexamethyldisilazan, označovaný HMDSN.

14. Způsob podle nároků 12 a 13, **vyznačující se tím**, že hliníkový prekurzorem je organokovový prekurzor, zejména obsahující alkoholátovou funkci nebo β–diketonovou funkci typu aluminiumacetylacetonátu nebo methyl–2–heptadien–4,6–aluminia.

15. Způsob podle některého z nároků 12 až 14, **vyznačující se tím**, že prekurzor třetího prvku M je rovněž prekurzor hliníku a/nebo prekurzor křemíku, zejména ve kterém jsou substituovány všechny nebo některé vodíkové atomy v jednom nebo druhém prekurzoru atomy halogenů, zejména hliníkový prekurzor ve formě hexafluorovaného acetylacetonátu nebo trifluoracetonátu.

16. Způsob podle některého z nároků 12 až 14, **vyznačující se tím**, že prekurzor třetího prvku M je nezávislý na křemíkovém a hliníkovém prekurzoru, a zejména je tímto prekurzorem fluorovaný plyn typu CF_4, jestliže M je fluor.

17. Způsob podle některého z nároků 12 až 16, **vyznačující se tím**, že uvedené prekurzory obsahují rovněž plynný prekurzor kyslíku typu kyslíku O_2, vodní páry H_2O, oxidu uhličitého CO_2, oxidu dusného N_2O nebo O_3.

18. Způsob podle některého z nároků 12 až 17, **vyznačující se tím**, že teplota ukládání je vybrána v rozmezí od 400 do 650 °C, výhodně v rozmezí od 450 °C do 550 °C.

19. Způsob podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že ukládání tenké vrstvy (4) na bázi oxidu se provádí kontinuálním způsobem v plynné fázi na pás plaveného skla za zařízením na plavení a výhodně v chladicí tunelové peci.

20. Způsob podle nároku 18, **vyznačující se tím**, že ukládání tenkého filmu (4) na bázi oxidu na pásu plaveného skla předchází ukládání jednoho nebo více tenkých filmů (2, 3), rovněž pyrolyzním způsobem, v pevné, kapalné nebo plynné formě.

21. Použití produktu podle některého z nároků 1 až 11 nebo postupu podle některého z nároků 12 až 20 k výrobě tabulí opatřených tenkými vrstvami ke kontrolování slunečního záření typu filtrace nebo typu nízké emisní schopnosti nebo antireflexního typu.

22. Použití podle nároku 21 k výrobě tabulí opatřených tenkými vrstvami, které mohou být podrobeny vytvrzování/ohýbání a/nebo tabulí s velkou chemickou trvanlivostí.

1 výkres

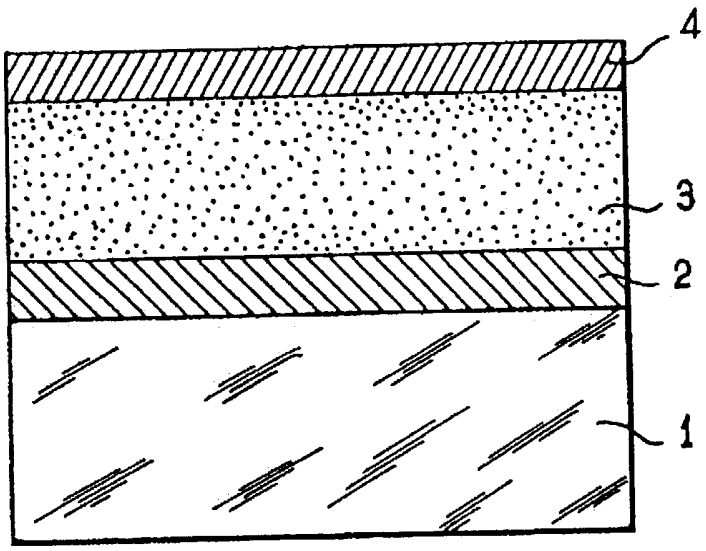


FIG.1

Konec dokumentu