



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102421720 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201080020382. 4  
 (22) 申请日 2010. 03. 08  
 (30) 优先权数据  
 0951458 2009. 03. 09 FR  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2011. 11. 09  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/FR2010/050391 2010. 03. 08  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02010/103224 FR 2010. 09. 16  
 (73) 专利权人 法国圣戈班玻璃厂  
 地址 法国库伯瓦  
 (72) 发明人 H. 热拉尔丹 V. 雷蒙  
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
 72001  
 代理人 黄念 林森

(51) Int. Cl.  
*G03C 17/36* (2006. 01)  
 (56) 对比文件  
 US 3901997 A, 1975. 08. 26, 权利要求 1-4.  
 US 5837361 A, 1998. 11. 17, 权利要求 1-21.  
 CN 1447133 A, 2003. 10. 08, 权利要求 1-6.  
 US 2006/0246301 A1, 2006. 11. 02, 摘要及摘要附图.

审查员 李文静

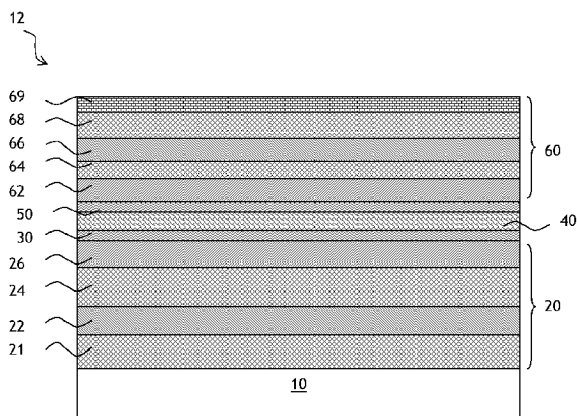
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

提供有包括高折射指数层的具有热性质的叠层的基材

(57) 摘要

本发明涉及玻璃基材 (10), 其在主要面上被提供有包括在红外线和 / 或在日光辐射中具有反射性质的金属功能层 (40), 尤其基于银或者含银金属合金的金属功能层, 和两个减反射涂层 (20, 60) 的薄层叠层, 所述减反射涂层每个包括至少两个介电层 (22, 24, 26; 62, 64, 66), 所述功能层 (40) 被设置在两个减反射涂层 (20, 60) 之间, 特征在于每个减反射涂层 (20, 60) 包含至少一个与功能层 (40) 接触或接近设置的高折射指数介电层 (24, 64), 即离功能层 (40) 10nm 以下。



1. 透明基材 (10), 其在主要面上被提供有包括唯一的在红外线和 / 或在日光辐射中具有反射性质的基于银或者含银金属合金的金属功能层 (40), 和两个减反射涂层 (20, 60) 的薄层叠层, 所述涂层每个包括至少两个介电层 (22, 24, 26; 62, 64, 66, 68), 所述功能层 (40) 被设置在两个减反射涂层 (20, 60) 之间, 其中一方面该功能层 (40) 任选地被直接地沉积在下阻隔涂层 (30) 上方, 该下阻隔涂层 (30) 被设置在下邻减反射涂层 (20) 和功能层 (40) 之间, 和另一方面该功能层 (40) 被任选地直接地沉积在上阻隔涂层 (50) 下方, 该上阻隔涂层 (50) 被设置在功能层 (40) 和上邻减反射涂层 (60) 之间, 每个减反射涂层 (20, 60) 包括至少一个具有等于或者大于 2.2 的在 550 nm 波长测量的折射指数的高折射指数介电层 (24, 64), 一方面位于下邻减反射涂层 (20) 中的高折射指数介电层 (24) 的或者所有高折射指数介电层的总光学厚度  $e_2$  占这种下邻减反射涂层 (20) 的总光学厚度  $e_{20}$  的 30-75%, 和另一方面位于上邻减反射涂层 (60) 中的高折射指数介电层 (64) 或者所有高折射指数介电层的总光学厚度  $e_6$  占这种上邻减反射涂层 (60) 的总光学厚度  $e_{60}$  的 10-60%, 该每个光学厚度为该层的物理厚度乘以其在 550 nm 测量的折射指数的乘积, 特征在于每个减反射涂层 (20, 60) 包括至少一个与功能层 (40) 接触或者接近设置的高折射指数介电层 (24, 64), 而插入在高折射指数层和金属功能层之间的层或者所有的层的物理厚度不超过 10 nm。

2. 根据权利要求 1 的基材 (10), 特征在于高折射指数介电层 (24, 64) 的高折射指数材料主要在与金属功能层 (40) 下邻的介电涂层中, 以使得位于下邻减反射涂层 (20) 中的高折射指数介电层 (24) 或者所有的高折射指数介电层的总光学厚度  $e_2$  与位于上邻减反射涂层 (60) 中的高折射指数介电层 (64) 或者所有的高折射指数介电层的总光学厚度  $e_6$  的比率  $R=e_2/e_6$  为 1.1-5, 包括端点值。

3. 根据权利要求 1 或 2 的基材 (10), 特征在于每个高折射指数介电层 (24, 64) 的组成材料选自: 二氧化钛、氧化铌、用锆掺杂和用 Al 掺杂的四氯化三硅。

4. 根据权利要求 1 或 2 的基材 (10), 特征在于下邻减反射涂层 (20) 以 nm 计的光学厚度  $e_{20}$  与上邻减反射涂层 (60) 以 nm 计的光学厚度  $e_{60}$  的比率 E 使得:  $0.4 \leq E \leq 0.9$ 。

5. 根据权利要求 1 或 2 的基材 (10), 特征在于所述下邻减反射涂层 (20) 和上邻减反射涂层 (60) 每个包括至少一个基于四氯化三硅的介电层 (22, 66)。

6. 根据权利要求 1 或 2 的基材 (10), 特征在于该下邻减反射涂层 (20) 的最后层, 最远离基材的层, 是基于氧化锌的氧化物基润湿层 (26)。

7. 根据权利要求 1 或 2 的基材 (10), 特征在于该下邻减反射涂层 (20) 包括至少一个基于氮化物的介电层 (22) 和至少一个由混合氧化物制成的非结晶光滑层, 其中所述光滑层与结晶的上邻润湿层接触。

8. 根据权利要求 1 或 2 的基材 (10), 特征在于该上邻减反射涂层 (60) 的最后层, 最远离基材的层, 基于氧化物, 基于氧化钛 ( $TiO_x$ ) 或者基于混合氧化锌锡 ( $SnZnO_x$ )。

9. 包括至少一个根据权利要求 1-8 任一项的基材 (10) 的窗玻璃 (1), 该基材 (10) 与至少一个其它基材结合。

10. 根据权利要求 9 的窗玻璃 (1), 其以单片或双层窗玻璃或三层窗玻璃或层压窗玻璃类型的多层窗玻璃形式安装, 特征在于至少一个带有叠层的基材进行弯曲和 / 或淬火。

11. 以双层窗玻璃形式安装的根据权利要求 9 或 10 的窗玻璃 (1), 特征在于其具有选

择性  $S \geq 1.3$ 。

12. 根据权利要求 1-8 任一项的基材的用途,其用于生产加热性窗玻璃或者电致变色窗玻璃或者照明装置或者显示设备或者光伏电池的透明电极。

## 提供有包括高折射指数层的具有热性质的叠层的基材

[0001] 本发明涉及透明基材,其特别地由硬无机材料(如玻璃)制成的透明基材,其中所述基材用包括可以作用于具有长波长的日光辐射和/或红外辐射的金属类型的功能层的薄层涂覆。

[0002] 本发明更特别地涉及这种基材用于制备隔热和/或防晒的窗玻璃的用途。这些窗玻璃可以打算用于装备建筑物和用于装备车辆,特别地以达到降低空调负荷和/或防止由于在建筑物和车辆客舱中由于日益增加的玻璃表面而导致的过量加热(被称为“日光控制”窗玻璃)和/或降低消散在外部的能量的量(被称为“低-E”或者“低-发射”窗玻璃)。

[0003] 这种窗玻璃还可集成到具有特定功能的窗玻璃中,如,例如加热窗玻璃或者电致变色窗玻璃。

[0004] 一种已知用于提供基材这类性质的类型的多层叠层由在红外线中和/或在日光辐射中具有反射性质的金属功能层,尤其基于银或者基于含银金属合金的金属功能层组成。

[0005] 在这类叠层中,该功能层因此被设置在两个减反射涂层之间,其每个减反射涂层包括多个层,该层每个由氮化物类型(尤其四氮化三硅或者氮化铝)或者氧化物类型的介电材料制成。从光学观点来看,这些围绕金属功能层的涂层的目的是使这种金属功能层“减反射”。

[0006] 然而;阻隔涂层有时被插入在一个或者每个减反射涂层和金属功能层之间;在基材方向上设置在功能层下方的阻隔涂层在任意的弯曲和/或淬火类型的高温热处理期间保护所述功能层,和在与基材相对侧上设置在功能层上方的阻隔涂层保护这种层在沉积上部减反射涂层期间和在任意的弯曲和/或淬火类型的高温热处理期间不受可能的降解。

[0007] 例如从专利申请 EP 678 484 已知在基材和金属功能层之间设置的高折射指数的介电层,例如由氧化铌或者二氧化钛制成的介电层可以使得金属功能层“减反射”。

[0008] 为了进一步改善光学特性,一个解决方案在于在金属功能层的每侧使用高折射指数的介电层。

[0009] 然而,这些高指数材料不能以与较低指数材料一样高的速度进行沉积,其一方面当连续进行沉积时产生制造工艺问题,在另一方面如果需要降低淀积涂层的机械装置的效率(在每单位运行时间制备的被涂覆基材的数目方面)时,增加生产成本的问题。

[0010] 而且,用于通过反应溅射(例如使用所谓的“磁控管”方法),尤其反应性磁控管溅射沉积这些材料的靶通常是比可以沉积较低指数材料的靶更昂贵的。

[0011] 因此当这种类型材料存在金属功能层的每侧上时,需要使高折射指数材料的量减到最少。

[0012] 这种解决方案而且必须可以获得可接受的颜色,尤其反射颜色,特别地不在红色中。

[0013] 本发明的一个目的是通过开发包括单个功能层的新型叠层成功克服现有技术的缺点,该叠层具有低的表面电阻(并因此低发射率),高光透射和相对中性的颜色,特别地

在多层一侧（而且在相对侧：“基材侧”上）的反射颜色，这些性质优选地保持在限定的范围内，不管该叠层是否经受一个或多个弯曲和 / 或淬火和 / 或退火类型的高温热处理。

[0014] 另一重要的目的是提供包括单个功能层的叠层，其具有低发射率同时具有在可见光中的低光反射，以及可接受的颜色，尤其反射颜色，特别地其不在红色中。

[0015] 因此，本发明的一个主题为，在它的最宽范围中，如权利要求 1 所述的玻璃基材。这种基材在主要面上被提供有包括在红外线和 / 或在日光辐射中具有反射性质的金属功能层（尤其基于银或者含银金属合金），和两个减反射涂层的薄层叠层，所述涂层每个包括至少两个介电层，所述功能层被设置在两个减反射涂层之间，其中一方面该功能层任选地被直接地沉积在下阻隔涂层（其被设置在下邻减反射涂层和功能层之间）上方，和在另一方面该功能层被任选地直接地沉积在上阻隔涂层（其被设置在功能层和上邻减反射涂层之间）下方。根据本发明：

[0016] - 每个减反射涂层包括至少一个与功能层接触或者与功能层接近的高折射指数介电层，

[0017] - 位于下邻减反射涂层中的高折射指数介电层的或者所有这些高折射指数介电层的总光学厚度占这种下邻减反射涂层的总光学厚度的 30-75%，和

[0018] - 位于上邻减反射涂层中的高折射指数介电层或者所有这些高折射指数介电层的总光学厚度占这种上邻减反射涂层的总光学厚度的 10-60%。

[0019] 术语“涂层”在本发明的意义上应该理解为在涂层内可以具有单个层或者多个不同材料层。

[0020] 术语“高折射指数介电层”在本发明意义上理解为其组成材料在 550 nm 波长测量的折射指数等于或者大于 2.2，甚至等于或者大于 2.3 的层。这种在该波长测量的指数通常从用于在薄层叠层领域的通常材料的文献已知。

[0021] 术语“接触”在本发明意义中理解为没有层被插入在高折射指数层和金属功能层之间。在这种情况下，因此不存在阻隔涂层。

[0022] 术语“接近”在本发明意义上理解为至少一个层被插入在该高折射指数层和金属功能层之间，而该插入在高折射指数层和金属功能层之间的层（或者所有的层）的物理厚度不超过 10 nm。

[0023] 术语“光学厚度”在本发明意义上被理解为通常表示该层的物理（或者实际）厚度乘以通常其在 550 nm 测量的折射指数的乘积。

[0024] 术语“总光学厚度”在本发明意义中被理解为通常表示所讨论的层的所有光学厚度的总和，该每个光学厚度如上面解释地为该层的物理（或者实际）厚度乘以其通常在 550 nm 测量的折射指数的乘积。

[0025] 因此，下邻减反射涂层的总光学厚度由这种设置在基材和金属功能层之间或者在基材和下阻隔涂层（如果其存在）之间的涂层的介电层的所有光学厚度的总和构成。

[0026] 同样地，上邻减反射涂层的总光学厚度由这种设置在与基材相对侧的金属功能层上面的或者在上阻隔涂层（如果其存在）上面的涂层的介电层的所有光学厚度的总和构成。

[0027] 实际上，根据本发明，在下邻或者上邻减反射涂层内，如果它是唯一高折射指数介电层，该高折射指数介电层的光学厚度，或者如果多个高折射指数介电层存在时，所有的高

折射指数介电层的总光学厚度的总和：

[0028] - 对于下邻减反射涂层：为该下邻减反射涂层的总光学厚度的 30-75%，包括端点值，甚至 35-55%，包括端点值；和

[0029] - 对于上邻减反射涂层：为该上邻减反射涂层的总光学厚度的 10-60%，包括端点值，甚至 15-35%，包括端点值。

[0030] 因此根据本发明重要的是，高折射指数材料与金属功能层接触或者接近于金属功能层（在该层的每侧上），和这种高折射指数材料为足够量的（因此该百分比范围的起点值）然而不是过量的（因此该百分比范围的末端值）。

[0031] 然而，已经观察到，一方面在上邻减反射涂层中的和在下邻减反射涂层中的高折射指数材料的最小厚度（分别地为 10% 和 30%，甚至分别地 15% 和 35%）之间，和在另一方面在上邻减反射涂层中的高折射指数材料的和在下邻减反射涂层中的高折射指数材料的最大厚度（分别地为 60% 和 75%，甚至分别地 35% 和 55%）之间存在一定不平衡。

[0032] 由于根据本发明的这种高折射指数材料的分布，因此可能限制高折射指数层的厚度。这些层在下邻涂层中可以具有至少 5 nm、甚至至少 8 nm 的物理厚度并且可以具有最多 25 nm、甚至最多 20 nm、甚至最多 16 nm、甚至最多 14 nm 的物理厚度，所有这些最小值可以与这些最大值组合。

[0033] 特别地，一方面位于下邻减反射涂层中的高折射指数介电层或者所有的高折射指数介电层的总光学厚度因此可以为 15-65 nm，包括端点值，甚至 18-50 nm，包括端点值，在另一方面位于上邻减反射涂层中的高折射指数介电层或者所有的高折射指数介电层的总光学厚度因此可以为 8-60 nm，包括端点值，甚至 12-35 nm，包括端点值，对于下邻减反射涂层的这些范围可以与对于上邻减反射涂层的这些范围组合。

[0034] 而且，令人惊讶地证实，高折射指数介电层的高折射指数材料优选地主要在与金属功能层下邻的介电涂层中使得高折射指数介电层或者所有的高折射指数介电层（它们位于下邻减反射涂层中）的总光学厚度与高折射指数介电层或者所有的高折射指数介电层（它们位于上邻减反射涂层中）的总光学厚度的比率为 1.1-5（包括端点值），甚至 1.2-4（包括端点值），甚至 1.3-3.8（包括端点值）。在下面被定义为 R 的这种比率特别地可以等于 1.4 或者 1.5。

[0035] 每个高折射指数介电层的组成材料优选地选自：二氧化钛、氧化铌或者四氮化三硅（其用锆掺杂，任选地还用 Al 掺杂）。

[0036] 通过冷反应性磁控管溅射沉积的薄层形式的二氧化钛  $\text{TiO}_2$  根据该层的结晶度（其与沉积条件，如，例如冷沉积或者热沉积有关）在 550 nm 具有 2.35-2.5 的指数，—对于指数的例子，参看刊登于杂志 Applied Surface Science 175-176(2001) 第 276-280 页中名为“Spectroellipsometric characterization of materials for multilayer coatings”文献。

[0037] 为薄层形式的氧化铌  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  根据名为“Characterization of sputtered and annealed niobium oxide films using spectroscopic ellipsometry, Rutherford backscattering spectrometry and X-ray diffraction”的文献在 550 nm 可以具有 2.25-2.40 的折射指数，该文献刊登于杂志 Thin Solid Film, 516(2008) 第 8096-8100 页中。

[0038] 还可以参看专利申请 EP 1 656 328 A2,其公开了用于减反射涂层的  $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$  层的制备并且在第 12 页给出了根据 Zr 含量的  $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$  的指数 (和在第 3 页的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的指数)。

[0039] 根据本发明的高指数层可以不是严格地化学计量的,它们在氧化物情况下在氧方面可以是亚化学计量的或者超化学计量的和 / 或在氮化物情况下在氮方面可以是亚化学计量的或者超化学计量的。

[0040] 此外,为了获得可接受的在高光透射、反射中性色和相对高的选择性 (即窗玻璃在可见光中的光透射  $T_L$  与窗玻璃的太阳因子 FS 的比率,使得  $S = T_{\text{Lvis}}/\text{FS}$ ) 之间折衷,下邻减反射涂层的物理厚度 (nm) 与上邻减反射涂层的物理厚度 (nm) 的比率 E 优选地使得:  $0.4 \leq E \leq 0.9$  或  $0.5 \leq E \leq 0.8$ 。在一个特别的实施方案中,所述下邻减反射涂层和所述上邻减反射涂层每个包括至少一个基于四氮化三硅的介电层,其任选地用至少一种其它元素 (如铝) 掺杂。

[0041] 在一个特别的实施方案中,该下邻减反射涂层的最后层 (最远离基材的层) 是基于任选地用至少一种其它元素 (如铝) 掺杂的氧化物的润湿层 (couche de mouillage), 尤其基于氧化锌的润湿层。

[0042] 在一个特别的实施方案中,该下邻减反射涂层包括至少一个基于氮化物,尤其基于四氮化三硅和 / 或氮化铝的介电层和至少一个由混合氧化物制成的非结晶光滑层 (couche de lissage), 所述光滑层与结晶的上邻润湿层接触。

[0043] 优选地,该下阻隔涂层和 / 或上阻隔涂层包括基于镍或者钛的薄层,其具有物理厚度 e, 使得  $0.2\text{nm} \leq e \leq 1.8\text{nm}$ 。

[0044] 在一种特别形式中,至少一个镍基薄层,尤其上阻隔涂层的镍基薄层包括铬,优选地包括按质量计 80%Ni 和 20%Cr。

[0045] 在另一种特别的形式中,至少一个镍基薄层,尤其上阻隔涂层的镍基薄层包括钛,优选地包括按质量计 50%Ni 和 50%Ti。

[0046] 而且,下阻隔涂层和 / 或上阻隔涂层可以包括至少一个以金属形式存在的镍基薄层 (如果提供有薄层叠层的基材在沉积该叠层之后还没经受弯曲和 / 或淬火热处理), 这种层至少部分地被氧化 (如果提供有薄层叠层的基材在沉积该叠层之后已经受过至少一种弯曲和 / 或淬火热处理)。

[0047] 下阻隔涂层的镍基薄层和 / 或上阻隔涂层的镍基薄层,当它们存在时,优选地与功能层直接接触。

[0048] 该上邻减反射涂层的最后层 (最远离基材的层) 优选地基于氧化物,优选地以亚化学计量进行沉积,尤其基于氧化钛 ( $\text{TiO}_x$ ) 或者基于混合氧化锌锡 ( $\text{SnZnO}_x$ ), 任选地用最多 10 质量 % 量的另一种元素掺杂。

[0049] 该叠层因此可以包括最后层 (英文为“overcoat”), 即保护层。

[0050] 这种保护层优选地具有 0.5-10 nm 的物理厚度。

[0051] 根据本发明的窗玻璃至少包括带有根据本发明的叠层的基材,其任选地与至少一个其它基材结合。每个基底可以是明亮的或者着色的。至少一个基材可以特别地用主体着色玻璃制成。着色类型将根据对于窗玻璃希望的光透射水平和 / 或比色外观 (一旦完成它的制备时) 选择。

[0052] 根据本发明的窗玻璃片可以具有层压结构,特别地使至少两个玻璃类型的刚性基底与至少一个热塑性聚合物片结合的层压结构,以便具有以下类型的结构:玻璃/薄层叠层/一个或多个片/玻璃。该聚合物特别地可以基于聚乙烯醇缩丁醛 PVB、乙烯基醋酸乙烯酯 EVA、聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET、聚氯乙烯 PVC。

[0053] 而且,该窗玻璃可以具有以下类型的结构:玻璃/薄层叠层/一个或多个聚合物片。

[0054] 根据本发明的窗玻璃能够经受热处理而不损坏薄层叠层。任选地,它们因此进行弯曲和/或淬火。

[0055] 窗玻璃由于单个基材构成,可以进行弯曲和/或淬火,该基材提供有叠层。这时其是被称为“单片”的窗玻璃。如果它们进行弯曲,尤其为了构成车辆窗户,该薄层叠层优选地位于至少部分非平面的面上。

[0056] 该窗玻璃还可以是多层玻璃窗,特别地双层窗玻璃,至少该携带叠层的基材可以进行弯曲和/或淬火。在多重窗玻璃构造中该叠层优选地被设置以面对中间充气腔的一侧。在层压结构中,该叠层可以与该聚合物片接触。

[0057] 该窗玻璃还可以是由三个由充气腔成对分开的玻璃板组成的三层窗玻璃。在三重窗玻璃结构中,当认为日光的入射方向以面的编号递增次序穿过所述面时,携带该叠层的基材可以是在面 2 和/或面 5 上。

[0058] 当窗玻璃是单片或者双层窗玻璃,三层窗玻璃或者层压窗玻璃类型的多层窗玻璃时,至少该携带叠层的基材可以由弯曲或者淬火玻璃制成,这种基材可以在沉积该叠层之前或之后可以进行弯曲或者淬火。

[0059] 当这种窗玻璃以双层窗玻璃进行安装时,优选地其具有选择性  $S \geq 1.3$ , 甚至  $S \geq 1.4$ , 或  $S \geq 1.5$  甚至  $S > 1.5$ 。

[0060] 本发明还涉及根据本发明的基材用于生产双层窗玻璃的用途,该双层窗玻璃具有选择性  $S \geq 1.3$ , 甚至  $S > 1.4$ , 或  $S \geq 1.5$  甚至  $S > 1.5$ 。

[0061] 根据本发明的基材特别地可以用于生产加热性窗玻璃或者电致变色窗玻璃或者照明装置或者显示设备或者光伏电池的透明电极。

[0062] 有利地,本发明因此可以制备包括单功能层的薄层叠层,其在多层窗玻璃(尤其双层窗玻璃)构造中具有高选择性 ( $s \geq 1.35$ ),低发射率 ( $\epsilon_N \leq 3\%$ ) 和吸引人的美学外观 ( $T_{Lvis} \geq 70\%$ ,  $R_{Lvis} \leq 25\%$ , 反射中性色)。

[0063] 根据本发明的单功能层叠层制造成本比具有相似特征的双功能层叠层更低。

[0064] 本发明的细节和有利特征由以下通过本文附图 1 图示的和通过图 2 图示的以下非限制性实施例显露出来,附图 1 图示包括沉积在基材 10 上的根据本发明的单一功能层的叠层 12,其中该功能层被提供有下阻隔涂层和上阻隔涂层,并且该叠层此外提供有任选的保护涂层,图 2 图示由两个玻璃板构成的双层窗玻璃(DGU) 1 的制备,每个玻璃板构成基材 10、30,并通过中间充气腔 15 进行分隔。

[0065] 玻璃板之一,离该建筑物内部最远的板(当考虑通过从左向右指向该图的双边箭头图示的进入该建筑物的日光入射方向时)构成基材 10,其在它的朝向中间充气腔的内表面 9 上涂敷有由单功能层叠层 12 组成的绝缘涂层(该单功能层叠层因此在双层窗玻璃的称为“面 3”的内部面上);基材 10 的外部面 11 不用任何薄层叠层涂覆。



[0066] 其它玻璃板, 基材 30, 在它朝向中间充气腔的内表面 31 上不用绝缘涂层涂敷: 该最远离该建筑物外部的板 (当考虑日光的入射方向时); 它的外表面 29 (被称为“面 1”) 可以例如用自消洁涂层涂覆。

[0067] 在这些附图中, 没有严格地遵循不同层的厚度之间的比例以便更容易观察它们。

[0068] 而且, 在以下所有实施例中薄层叠层 12 被沉积在由明亮的钠钙玻璃制成的具有 4 mm 厚度的基材 10 上 (来自 Saint-Gobain 的 PLANILUX)。

[0069] 此外, 对于这些实施例, 在向该基材施加热处理的任何情况下, 其为在约 620°C 的温度进行约 8 分钟的退火操作, 然后冷却至室温 (约 20°C) 以便模拟弯曲或者淬火热处理。

[0070] 对于以下所有实施例, 在组装为双层窗玻璃形式的情况下, 如在图 2 中图示地, 薄层叠层被设置在面 3 (即, 当考虑进入该建筑物中的日光的入射方向时, 在最远离该建筑物外部的板上, 在它朝向充气腔的面) 上, 其具有以下构造: 4-16(90%Ar)-4, 即由两个 4 mm 透明玻璃板 (其每个构成通过包含 90% 氩气和 10% 空气的厚 16 mm 的中间充气腔 15 分隔的基材 10、30) 构成, 该整个装配通过框架结构保持在一起。

[0071] 图 1 图示了沉积在透明玻璃基材 10 上的单功能层叠层的结构, 其中单一功能层 40 被设置在两个减反射涂层 (即在基材 10 方向上位于功能层 40 下方的下邻减反射涂层 20 和在与基材 10 相对侧上位于功能层 40 上面的上邻减反射涂层 60) 之间。

[0072] 这两个减反射涂层 20、60 每个包含至少一个介电层 21、22、24、26; 62、64、66、68、69。

[0073] 任选地, 一方面功能层 40 可以被沉积在设置于下邻减反射涂层 20 和功能层 40 之间的下阻隔涂层 30 上方, 和在另一方面功能层 40 可以被直接地沉积在设置于功能层 40 和上邻减反射涂层 60 之间的上阻隔涂层 50 下方。

[0074] 在图 1 上观察到下减反射涂层 20 包括四个减反射涂层 21、22、24 和 26, 上减反射涂层 60 包括四个减反射涂层 62、64、66、68 和该减反射涂层 60 以任选的保护层 69, 特别地基于氧化物 (尤其亚化学计量氧) 的保护层终止。

[0075] 根据本发明, 每个减反射涂层 20、60 包括至少一个与功能层 40 接近或者接触设置的高折射指数介电层 24、64, 和一方面, 该位于下邻减反射涂层 20 中的高折射指数介电层 24 或者所有的高折射指数介电层的总光学厚度  $e_2$  占下邻减反射涂层 20 的总光学厚度  $e_{20}$  的 30-75%, 另一方面, 该位于上邻减反射涂层 60 中的高折射指数介电层 64 和所有的高折射指数介电层的总光学厚度  $e_6$  占该上邻减反射涂层 60 的总光学厚度  $e_{60}$  的 10-60%。

[0076] 而且, 每个减反射涂层 20、60 优选地包括至少一个与功能层 40 接近或者接触设置的高折射指数介电层 24、64, 和一方面, 该位于下邻减反射涂层 20 中的高折射指数介电层 24 或者所有的高折射指数介电层的总光学厚度  $e_2$  占下邻减反射涂层 20 的总光学厚度  $e_{20}$  的 35-55%, 另一方面, 该位于上邻减反射涂层 60 中的高折射指数介电层 64 或所有的高折射指数介电层的总光学厚度  $e_6$  占该上邻减反射涂层 60 的总光学厚度  $e_{60}$  的 15-55%。

[0077] 此外, 优选地该下邻减反射涂层 20 的以纳米表示的光学厚度  $e_{20}$  与该上邻减反射涂层 60 的以纳米表示的光学厚度  $e_{60}$  的比 E 优选地使得:

[0078]  $0.4 \leq E \leq 0.9$ , 或  $0.5 \leq E \leq 0.8$ 。

[0079] 首先进行了数值模拟 (下面给出的根据本发明的实施例 1-3 和不根据本发明的对比例 9-13), 然后实际上沉积两个薄层叠层: 实施例 1 和对比例 11。

[0080] 以下表 1 给出了实施例 1-3 和对比例 9-13 的每个层或者涂层的物理厚度 (纳米), 表 2 汇集了关于这些实施例的主要数据, 尤其关于光学厚度, 表 3 给出了通过模拟获得的这些实施例的主要光学特性。

[0081] 在表 1 中, "No." 栏指出与在图 1 中的构造有关的层的编号和第二栏指出沉积的材料。

[0082] 表 1

[0083]

实施例		9	10	1	11	2	12	3	13
No.									
69	ZnSnO <sub>x</sub>	2	2	2	2	2	2	2	2
68	TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	10	0	0
66	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	48	5	35.5	27	31	35.5	30	23
64	TiO <sub>2</sub>	0	29	10	10	10	0	8	8
62	ZnO	5	5	5	14	9	5	5	14
50	NiCr	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
40	Ag	15	15	15	15	15	15	10.5	10.5
30	NiCr	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
26	ZnO	5	5	5	14	9	5	5	5
24	TiO <sub>2</sub>	0	21	14	14	14	14	12	0
22	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30	4	14	5	10	14	19	19
21	TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	12

[0084] 表 2 给出了以下数据:

[0085] —  $e_2$  和  $e_6$ , 其分别地是下邻减反射涂层 20 和上邻减反射涂层 60 的高折射指数介电层 24、64 的总光学厚度 (或分别是对比例 13 和 12 的高折射指数层 22、68 的总光学厚度);

[0086] —  $e_{20}$  和  $e_{60}$ , 其分别地是该下邻减反射涂层 20 和上邻减反射涂层 60 的总光学厚度;

[0087] — %2, 其是百分比的该下邻减反射涂层 20 的单一高折射指数介电层 24 (或在对比例 13 情况下的单一层 21) 的总光学厚度  $e_2$  相对于该下邻减反射涂层 20 的总光学厚度  $e_{20}$  的百分比;

[0088] — %6, 其该上邻减反射涂层 60 的单一高折射指数介电层 64 (或在对比例 12 情况下的单一层 68) 的总光学厚度  $e_6$  相对于该上邻减反射涂层 60 的总光学厚度  $e_{60}$  的百分比;

[0089] —  $d_2$  和  $d_6$ , 其是每个高折射指数介电层 24、64 分别与功能层 40 之间的物理距离 (或分别是对比例 13 和 12 的每个高折射指数介电层 21、68 分别与功能层 40 之间的物理距离)。

[0090] 对于该表 2, 考虑用于计算光学厚度的每个层的指数是:

[0091] Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 2.05

[0092] ZnO: 1.9

[0093] TiO<sub>2</sub>: 2.4

[0094] ZnSnO<sub>x</sub>: 2.0。

[0095] 表 2

[0096]

实施例	9	10	1	11	2	12	3	13
$e_2$ (nm)	0	50	34	34	34	34	29	29
$e_{20}$ (nm)	71	68	72	70	71	72	77	77
%2	0	74	47	48	47	47	37	37
$e_6$ (nm)	0	70	24	24	24	24	19	19
$e_{60}$ (nm)	112	93	110	110	109	110	94	97
%6	0	75	22	22	22	22	20	20
d2 (nm)		5	5	14	9	5	5	24
d6 (nm)		5	5	14	9	35.5	5	14
$R=e_2/e_6$		0.7	1.4	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5
$E=e_{20}/e_{60}$	0.63	0.73	0.65	0.63	0.65	0.65	0.82	0.79

[0097] 表 3 显示用叠层涂覆的基材的光学特性：

[0098] —  $TL_{vis}$ , 其是根据光源 D65 2° 测量的在可见光中的光透射  $T_L$  (%)；[0099] — 在 LAB 体系中的透射颜色  $a_T^*$  和  $b_T^*$ , 其根据光源 D65 2° 在与在其上沉积了薄层叠层的主要面相对的基材侧上测量；[0100] —  $Rc_{vis}$ , 其是在可见光中的光反射 (%), 其根据光源 D65 2° 在该基材的在其实沉积了薄层叠层的主要面一侧上测量；和[0101] — 在 LAB 体系中的反射颜色  $a_{Rc}^*$  和  $b_{Rc}^*$ , 其根据光源 D65 2° 在与在其上沉积了薄层叠层的主要面相对的基材侧上测量。[0102] 表 3 还显示系数  $g$ , 或者太阳因子 (%) (CEN 标准), 其在 4-16 (90%Ar) -4 双层窗玻璃构造中考虑, 该双层窗玻璃构造在面 3 上具有薄层叠层和其它基材是明亮的标准玻璃 (来自 Saint-Gobain 的 PLANILUX), 如在图 2 中图示。

[0103] 表 3

[0104]

实施例	9	10	1	11	2	12	3	13
$TL_{vis}$	71.9	83.2	78.3	76.7	77.5	73.8	85.4	85.7
$a_T^*$	-3.3	-4.6	-3.2	-3.7	-3.4	-2.9	-1.8	-2.7
$b_T^*$	3.3	4.1	2.2	4.4	3.0	4.5	0.1	1.9
$Rc_{vis}$	21.0	9.3	14.5	16.3	15.3	19.3	4.2	4.5
$a_{Rc}^*$	4.2	11.1	4.8	5.4	4.8	2.8	0.3	6.0
$b_{Rc}^*$	-10.5	-17.7	-9.7	-13.8	-11.5	-12.7	-11.2	-18.9
$g$	45.9	50.1	49.2	47.9	48.7	47.1	60.3	59.7

[0105] 在实施例 9 中, 或者在下邻减反射涂层 20 (在基材和功能层 40 之间) 中, 或者在功能层 40 上方的上邻减反射涂层 60 中, 都没有高折射指数层。

[0106] 该实施例 9 的叠层是有用的, 因为它具有可接受的颜色, 透射颜色 (负的  $a_T^*$  和正的  $b_T^*$ , 并且都是相对低的绝对值) 和在叠层侧的反射颜色 (正的  $a_{Rc}^*$  和负的  $b_{Rc}^*$ , 都是相对低的绝对值), 并且因为它是 "可淬火的" 或者 "待淬火的" 类型 (由于它的光学性质在热处理期间被保持), 但是它不具有很高的光透射 (由于功能层不是恰当地减反射的)。因此, 光反射还是相对高的。

[0107] 在实施例 10 中, 在该叠层中, 将两个高折射指数介电层 24、64 分别地引入到在下邻减反射涂层 20 中和在上邻减反射涂层 60 中。

[0108] 然而, 这两个层是相对厚的, 特别地下邻减反射涂层的那些, 使得沉积是昂贵的和

使沉积方法复杂化。

[0109] 光透射与实施例 9 相比被大大地提高,并因此光反射被非常大大地降低和太阳因子被提高。然而,颜色不是完全地令人满意的,特别地在叠层侧的反射颜色: $a_{rc}^*$ 和 $b_{rc}^*$ 两个的绝对值都是过高的,这表现为红-紫色调的颜色。

[0110] 对于实施例 10,看出高指数层 24 的光学厚度相对于下邻减反射涂层 20 的总光学厚度的比例是高的(74%),然而大多数高折射率材料(层 24 和 64 全部)位于上邻减反射涂层 60 中(比率 R 低于 1,在这里为 0.7)。

[0111] 在根据本发明的实施例 1 中,如在实施例 10 中,在该叠层中将两个高折射指数介电层 24、64 分别地引入到下邻减反射涂层 20 和上邻减反射涂层 60 中。

[0112] 如在实施例 10 中,使该双个层 24、64 保持接近于功能层 40,由于在两种情况中,将具有 5 nm 物理厚度的单个层(分别地 26、62)插在一方面高折射指数层 24 和功能层 40 之间,和另一方面插在功能层 40 和高折射指数层 64 之间。

[0113] 然而,这两个层在实施例 1 的情况下是比在实施例 10 的情况下更薄的,由此降低沉积的成本和简化沉积方法:吸收层 24、64 的光学厚度的比例分别地占该下邻减反射涂层 20 和上邻减反射涂层 60 的总光学厚度的一半以下(即分别地为 47% 和 22%)。

[0114] 而且,高折射指数材料大部分不再如在实施例 10 那样地在上邻减反射涂层 60 中,而是在下邻减反射涂层 20 中,因为比率 R 大于 1(它是 1.4)。

[0115] 在该实施例 1 中,虽然光透射稍微低于实施例 10 的光透射,但是其仍然是完全可接受的并且明显超过实施例 9 的光透射;虽然光反射稍微高于实施例 10 的光反射,但其仍然是完全可接受的并且明显低于实施例 9 的光反射;令人惊讶地,太阳因子被维持在基本与实施例 10 的太阳因子相同的值。

[0116] 此外并最特别地,透射颜色是比在实施例 10 中更好( $a_t^*$ 和尤其 $b_t^*$ 的绝对值是更低的)并且反射颜色也是明显更好的( $a_{rc}^*$ 和 $b_{rc}^*$ 的绝对值是更低的)。

[0117] 在实施例 11 中,该叠层的组成与实施例 1 的组成是相同的,但中间层 26 和 62 被加厚,这具有提高分别地在一方面高折射指数介电层 24 和功能层 40 之间和在另一方面在功能层 40 和高折射指数介电层 64 之间的距离  $d_2$  和  $d_6$  的效果(至 14 nm)。

[0118] 这降低光透射并且增大光反射,以及降低太阳因子,而且引起不可接受的在叠层侧的反射颜色( $a_{rc}^* > 5$ )和较不有利的透射颜色( $b_t^* > 4$ )。

[0119] 根据本发明的实施例 2 举例说明了获得根据本发明的技术效果的限制:该实施例 2 是与实施例 1 相同的,但是中间层 26 和 62 被加厚,这具有提高距离  $d_2$  和  $d_6$  的效果(至 9 nm),但是这些中间层 26 和 62 的加厚低于在实施例 11 中的加厚。

[0120] 在实施例 12 中,叠层的组成与实施例 1 的叠层的组成是相同的,但是中间层 62 被加厚,这具有提高距离  $d_6$  的效果(至 35.5 nm)。

[0121] 这大大地降低光透射和大大地增大光反射,以及降低太阳因子。

[0122] 根据本发明的实施例 3 举例说明了使用另一种叠层结构获得技术效果:具有下阻隔涂层 30 和上阻隔涂层 50 的结构。

[0123] 如在实施例 1 中,该两个高折射指数层 24、64 保持接近于功能层 40,这是由于在这两种情况中将具有 5 nm 物理厚度的单个层(分别地 26、62)插在一方面高折射指数层 24 和功能层 40 之间,和在另一方面插在功能层 40 和高折射指数层 64 之间,如果不考虑阻隔

涂层 30、50 的厚度的话。

[0124] 这两个高折射指数层 24、64 以与实施例 1 的光学厚度相似的光学厚度并如同对于实施例 1 那样进行沉积,吸收层 24、64 的光学厚度的比例分别地占该下邻减反射涂层 20 和上邻减反射涂层 60 的总光学厚度一半以下(分别为 37% 和 20%)。

[0125] 而且,如同对于实施例 1,高折射指数材料的大部分在下邻减反射涂层 20 中,这是因为比率 R 大于 1(它甚至是 1.5)。

[0126] 使用这种叠层结构,其光透射是比实施例 1 的光透射高得多,光反射比实施例 1 的光反射低得多和太阳因子被大大地提高,主要地由于银层是更薄的,由此发射率也将被提高。

[0127] 透射颜色和在叠层侧反射颜色是完全可接受的。

[0128] 为了更清楚地理解本发明,提出基于实施例 3 的实施例 13。

[0129] 这一次,由于下邻减反射涂层 20 的高指数层(编号 21 的层)被直接地沉积在基材上和由于总计 24 nm 物理厚度的材料被插入在该层和功能层 40 之间(不考虑下阻隔涂层 30 的厚度),和上邻减反射涂层 60 的高指数层 64 被直接地沉积在具有 14 nm 物理厚度的中间层上(不考虑上阻隔涂层 50 的厚度),距离 d2 和 d6 被非常大大地提高。

[0130] 这两个高折射指数层 21、64 以与实施例 3 的光学厚度相似的光学厚度并如在实施例 3 中地进行沉积,吸收层 21、64 的光学厚度的比例分别地占该下邻减反射涂层 20 和上邻减反射涂层 60 的的总光学厚度的一半以下(分别地为 37% 和 20%)。

[0131] 图 3 明显地显示,与实施例 3 相比,光透射和光反射得到保持,但是实施例 13 的反射颜色不是可接受的,因为  $a_{rc}^*$  和  $b_{rc}^*$  的绝对值太高。

[0132] 实施例 1 和对比例 11 的目的是通过在基材上沉积相应的如表 1 所示的叠层用于证实。

[0133] 对于这些实施例,所述层的沉积条件为:

[0134] 表 4

[0135]

层	使用的靶	沉积压力	气体
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	92:8wt%Si:Al	$1.5 \times 10^{-3}$ mbar	Ar/(Ar+N <sub>2</sub> )=0.45
TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>x</sub> 其中 x 为约 1.9	$1.5 \times 10^{-3}$ mbar	Ar/(Ar+O <sub>2</sub> )=0.95
SnZnO <sub>x</sub>	34:65:1wt%SnZn:Sb	$2 \times 10^{-3}$ mbar	Ar/(Ar+O <sub>2</sub> )=0.58
ZnO	98:2wt%Zn:Al	$2 \times 10^{-3}$ mbar	Ar/(Ar+O <sub>2</sub> )=0.52
NiCr	80:20wt%NiCr	$2 \times 10^{-3}$ mbar	100%Ar
Ag	Ag	$2 \times 10^{-3}$ mbar	100%Ar

[0136] 在下面表 5 中给出了这些实施例的电阻率特性、光学特性和能量特性;

[0137] 对于这些实施例,用叠层涂覆的基材的特性为:

[0138] - R, 其指示该叠层的表面电阻(欧姆/平方);

[0139] - T<sub>L</sub>, 其指示用叠层涂覆的基材在可见光中的光透射(%),其在光源 D65 下在 2° 测量;

[0140] - a<sub>T</sub>\* 和 b<sub>T</sub>\*, 其指示在 LAB 体系中透射颜色 a\* 和 b\*, 其在光源 D65 下在 2° 测量;

[0141] - R<sub>c</sub>, 其指示在可见光中的光反射(%),其在用薄层叠层涂覆的基材侧在光源 D65 下在 2° 测量;

[0142] - a<sub>c</sub>\* 和 b<sub>c</sub>\*, 其指示在 LAB 体系中反射颜色 a\* 和 b\*, 其在光源 D65 下在 2° 在被

涂覆的基材侧测量；

[0143] -  $R_g$ ，其指示在可见光中的光反射 (%)，其在光源 D65 下在  $2^\circ$  在裸露基材侧测量；和

[0144] -  $a_g^*$  和  $b_g^*$ ，其指示在 LAB 体系中反射颜色  $a^*$  和  $b^*$ ，其在光源 D65 下在  $2^\circ$  在裸露基材侧测量。

[0145] 如先前所述，在 4-16 (90%Ar)-4 双层窗玻璃构造中考虑系数  $g$ ，或者太阳因子 (%) (CEN 标准)，该构造具有在面 3 上的薄层叠层和是明亮标准玻璃的其它基材（来自 Saint-Gobain 的 PLANILUX），如在图 2 中图示。

[0146] 表 5

[0147]

实施例	R	$T_L$	$g$	$a_r^*$	$b_r^*$	$R_c$	$a_c^*$	$b_c^*$	$R_g$	$a_g^*$	$b_g^*$
1	2.6	76.9	50.5	-4	3.3	13	4.5	-8.9	15.5	4.3	-7.2
11	2.6	76.1	49.4	-4.7	5.1	14.2	5.5	-12.5	16.6	5.4	-10.1

[0148] 通过比较上面表 5 的光学和能量特性与表 3 的光学特性，从实施例 1 和 11 之间的差值可以看出优良的一致性。

[0149] 用沉积的叠层得到的光学特性与在表 3 中给出的模拟不是相同的，这是由于它们是测试叠层，其不是完全地被优化，特别地在实际沉积的金属功能层的厚度方面尤其如此。

[0150] 实施例 1 的叠层在本发明意义上是可淬火的叠层，这是因为在可见光中的光透射由于热处理而产生的变化低于 5，甚至低于 3。

[0151] 因此当它们并排设置时，难于区分该分别地已经受基材热处理的实施例 1 的基材与没有经受热处理的相同实施例的基材。

[0152] 此外，由于存在保护层 69，根据本发明的叠层的机械强度是很好的。

[0153] 而且，实施例 1 的这种叠层的总体耐化学性整体是优良的。

[0154] 如从专利申请 EP 1 656 328 A2 已知，一个（和更多个）基于 Si:Zr 的层的使用还可以使所述一个或多个所涉及的高折射指数层更快速地沉积以及能够获得很好的可淬火性，尤其因为这种层与围绕的氧化物或者氮化物层很好的相容性。

[0155] 因为该银层的大的厚度（并因此获得的低的表面电阻）与优良的光学性质（特别地在可见光中的光透射），还可以使用用根据本发明的叠层涂覆的基材以生产透明的电极基材。

[0156] 这种透明的电极基底可以是适合于有机电致发光装置，特别地通过用导电层（特别地具有低于  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  的电阻率的导电层），尤其基于氧化物的层替换实施例 1 的四氮化三硅层 66。这种层可以是例如由氧化锡制成或者基于任选地用 Al 或者 Ga 掺杂的氧化锌，或者基于混合氧化物，特别地基于氧化锡铟 ITO 或者氧化锌铟 IZO 或者氧化锌锡 SnZn，其任选被掺杂（例如用 Sb、F）。这种有机电致发光装置可以用来生产照明装置或者显示装置（屏）。

[0157] 一般地，透明的电极基材可以适合于加热窗玻璃，任何电至变色的窗玻璃，任何显示屏或适合于光电池（或者光电板），尤其适合于光电池的透明背面。

[0158] 本发明已经在上面通过举例进行描述。当然，本领域的技术人员能够进行本发明的各种变型而不由此脱离如权利要求所定义的专利的范围。

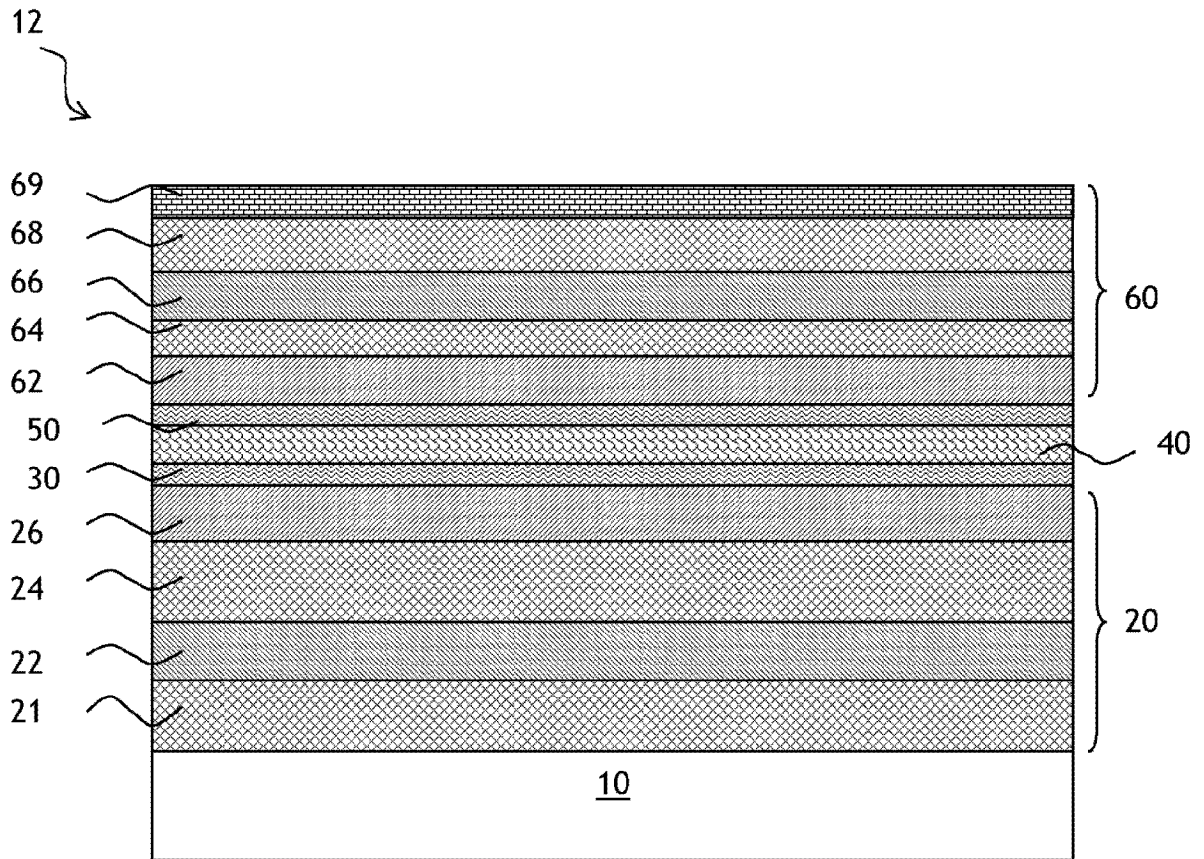


图 1

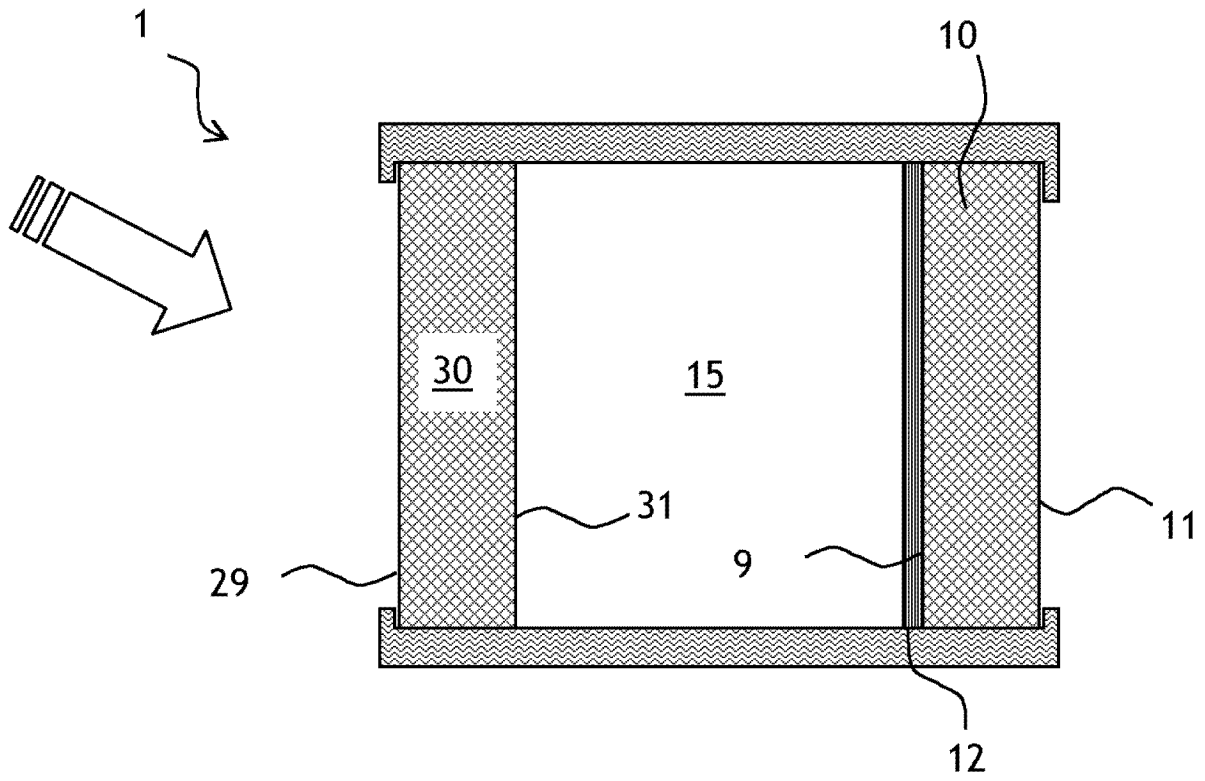


图 2