

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202092238** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.12.28

(51) Int. Cl. *C03C 17/36* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2019.03.26

(54) **СТЕКЛЯННАЯ ПАНЕЛЬ С ПОКРЫТИЕМ**

(31) 1805065.8

(32) 2018.03.28

(33) GB

(86) PCT/GB2019/050848

(87) WO 2019/186131 2019.10.03

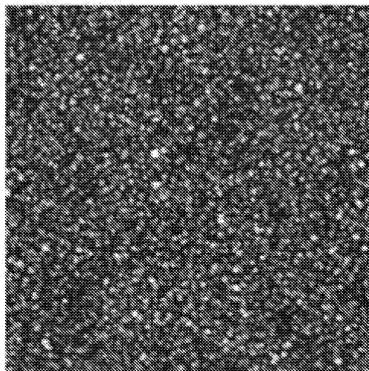
(71) Заявитель:
ПИЛКИНГТОН ГРУП ЛИМИТЕД
(GB)

(72) Изобретатель:

**Хьюз Моника Джослин, Патриксон
Чарли Джеймс, Чеегам Киран
Джеймс, Ридилх Джон Эндрю, Бэк
Рори (GB)**

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(57) Стеклопанель с покрытием содержит, по меньшей мере, следующие слои в последовательности: стеклянная подложка; нижний противоотражательный слой, функциональный слой на основе серебра; барьерный слой; верхний диэлектрический слой и наивысший диэлектрический слой, который содержит оксид цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr); и при этом количество циркония в наивысшем диэлектрическом слое составляет по меньшей мере 10 атомных процентов циркония, а также способ изготовления этой панели.



Датчик высоты

200,0 нм

4,5 нм

A1

202092238

202092238

A1

СТЕКЛЯННАЯ ПАНЕЛЬ С ПОКРЫТИЕМ

Настоящее изобретение относится к стеклянной панели с покрытием, в частности к пригодной для термообработки стеклянной панели с покрытием, которая содержит защитный покровный слой и которая также предпочтительно содержит низкоэмиссионное и/или солнцезащитное покрытие. Настоящее изобретение также относится к способу изготовления указанной пригодной для термообработки стеклянной панели с покрытием.

Стеклопленочные покрытия, обеспечивающие низкоэмиссионные (low-e) и/или солнцезащитные свойства, могут быть нанесены, например, с помощью процессов физического осаждения из паровой фазы (physical vapour deposition, PVD), таких как напыление. Стеклопленочные покрытия низкоэмиссионных и солнцезащитных покрытий обычно состоят из повторяющихся последовательностей, например:

последовательность слоев «подложка/базовый диэлектрик»/[последовательность слоев серебра (Ag)/диэлектрик] n , где каждый из « n » диэлектриков не обязательно имеет одинаковую толщину или состав.

В стекольной промышленности существует постоянный спрос на стеклопленочные подложки с покрытием, которые способны отвечать высоким эксплуатационным требованиям автомобильного и архитектурного остекления, в результате чего еще более сложные последовательности (или стеклышки) слоев используются для создания покрытия на стеклопленочных подложках на основании некоторого диапазона диэлектрических материалов. Следовательно, в стекольной промышленности все чаще « n » в вышеуказанной последовательности равно 2 или даже 3.

Тем не менее, поскольку диэлектрические слои являются более толстыми и медленнее наносятся, например, напылением, чем металлические слои, такие как слой серебра, нанесение сложных последовательностей слоев на стеклопленочную подложку часто требует большого количества катодов в производственной установке для нанесения покрытий.

Ранее нанесение большого количества сложных рядов покрытий на стеклянную подложку осуществляли путем установки дорогостоящих расширений производственной линии для нанесения покрытий на стекольном заводе с целью получения достаточного количества катодов для того, чтобы нанести разные требуемые материалы с соблюдением необходимого количества, толщины и порядка.

Это также приводило к установке дополнительных насосных секций в расширениях для того, чтобы позволить последовательно выполнять несколько процессов реактивного осаждения. Тем не менее, это достигается только с большими затратами и часто с большими перерывами, поскольку производственную линию для нанесения покрытий часто нужно останавливать на длительный период для завершения требуемых инженерных мероприятий по установке. Каждый новый катод и насосная секция также требуют сопутствующего источника энергии, вакуумных насосов, конвейерных секций, услуг, инструментов и интеграцию в систему управления. Такие изменения часто приводят к изменению структуры логистики, связанной с предпродажной подготовкой и доставкой товарной продукции, и даже может привести к новым строительным работам или постройке расширений. Поскольку потребность в нескольких металлических слоях и/или в более сложных стеках становится все более распространенной, эти проблемы будут расти.

Также архитектурное или автомобильное остекление требует предоставления стеклянных подложек с покрытиями, которые могут быть подвергнуты термообработке и, таким образом, закалены для придания свойств, обеспечивающих безопасность, и/или которые можно согнуть в желаемую форму.

Известно, что для термического упрочнения (также известного как закалка в стекольной промышленности) и/или сгибания стеклянных панелей необходимо подвергнуть стеклянные панели термообработке при температуре, которая приблизительно равна или превышает температуру размягчения стекла, и затем быстро остудить или согнуть стеклянные панели с помощью подходящих сгибающих приспособлений. Упрочнение или сгибание стандартного термополированного стекла натрий-кальций-силикатного типа обычно достигается путем нагревания стекла до температур в диапазоне от 580 до 690 °C, при этом стеклянные панели поддерживают в этом температурном диапазоне в течение нескольких минут перед иницированием фактического процесса упрочнения и/или сгибания.

«Термообработка», «термообработанный» и «пригодный для термообработки» в следующем описании и в формуле изобретения относятся к процессам термического сгибания и/или упрочнения (также известному как закалка) и к другим термическим процессам, во время которых стеклянная панель с покрытием достигает температур в диапазоне, например, от 580 до 690 °C на протяжении нескольких минут, например, до приблизительно 10 минут. Стеклянная панель с покрытием считается пригодной для термообработки, если она выдерживает термообработку без существенных повреждений. Обычные повреждения стеклянных панелей, вызванные термообработками, включают, например, увеличенную матовость (или дымчатость), образование пор или пятен.

Известно использование покрытых стеклянных подложек со слоями покрытия, содержащими слои легированных оксидов металлов. Например, в документе US 2009/0197077 описана прозрачная стеклянная подложка, оснащенная покрытием из нескольких слоев тонких пленок, содержащим функциональный слой на основании серебра или на основании металлического сплава, содержащего серебро, и два покрытия, состоящие из множества диэлектрических слоев, так что функциональный слой серебра расположен между двумя покрытиями. Функциональный слой нанесен на увлажняющий слой, который в свою очередь нанесен непосредственно на нижележащее покрытие. Нижележащее покрытие содержит по меньшей мере один диэлектрический слой на основе нитрида, и по меньшей мере один некристаллический сглаживающий слой, выполненный из смешанного оксида в форме легированного сурьмой стannата цинка, который соприкасается с указанным вышележащим увлажняющим слоем.

В документе US 6541133 описан стек слоев для поверхностного покрытия прозрачной подложки, который содержит по меньшей мере один композитный слой оксида металла, выполненный реактивным катодным напылением и содержащий оксид цинка (Zn) и оксид олова (Sn). По сравнению с общим количеством металла, этот композитный слой оксида металла также может содержать от 0,5 до 6,5 % по весу одного или более элементов Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb и Ta.

Подобным образом, в документе US 2006/240266 описана прозрачная подложка, которая содержит покрытие, содержащее по меньшей мере один слой на основе кремния или алюминия [нитрид, карбонитрид, оксинитрид или оксикарбонитрид] или

на основе смеси двух указанных компонентов, поверх которого находится механический защитный слой на основе оксида, который преимущественным образом содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из Ti, Zn, Sn, Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb, Ta и Hf.

В документе US 9315414 описан способ формирования низкоэмиссионной (low-e) панели на основе прозрачной подложки. Слой оксида металла сформирован поверх прозрачной подложки. Слой оксида металла включает кислород, первый элемент, второй элемент и третий элемент. Первый элемент представляет собой олово или цинк. Второй элемент представляет собой стронций, и третий элемент представляет собой гафний.

В документе WO 2008/010883 описано пригодное для термообработки изделие с покрытием, которое содержит легированный цинком слой на основе циркония в качестве единственного слоя покрытия.

Тем не менее, ни один из документов известного уровня техники, описанных выше, не предоставляет пригодную для термообработки покрытую стеклянную подложку с последовательностью слоев согласно настоящему изобретению, которая способна предоставить желаемые оптические свойства, а также устойчивость к изнашиванию и царапинам, которые требуются в стекольной промышленности.

Таким образом, целью настоящего изобретения является предоставления усовершенствованных пригодных для термообработки стеклянных панелей с покрытием, чьи оптические свойства не изменяются существенным образом или изменяются на уменьшенную величину при термообработке. Например, изменение цвета стеклянных панелей с покрытием, вызванное термообработкой, предпочтительно должно быть таким, что при необходимости термообработанные и не термообработанные стеклянные панели с покрытием могут быть использованы в остеклении рядом друг с другом без заметной разницы в цвете при эксплуатации.

Целью настоящего изобретения также является предоставление пригодных для термообработки стеклянных подложек с низкоэмиссионным (low-e) и/или солнцезащитным покрытием, способных выдерживать обычные воздействия окружающей среды, например во время хранения, транспортировки и эксплуатации, как до термообработки, так и после нее. Более того, целью настоящего изобретения

также является предоставление пригодных для термообработки стеклянных подложек с низкоэмиссионным (low-e) и/или солнцезащитным покрытием, способных выдерживать механические и химические условия, воздействующие на стеклянные панели с покрытием во время обычных манипуляций и обработки без существенных повреждений, как подробно описано ниже применительно к последовательности испытаний.

Кроме этого, целью настоящего изобретения является предоставление пригодных для термообработки стеклянных панелей с покрытием, имеющих высокие светопропускающие и низкие эмиссионные свойства (соответствующие низкому поверхностному сопротивлению слоя) и/или которые демонстрируют хорошие солнцезащитные свойства, то есть, стеклянные панели имеют низкую способность к пропусканию солнечной энергии в сочетании с достаточно высокой светопропускающей способностью.

В итоге, настоящее изобретение направлено на решение проблем, связанных процессами и изделиями известного уровня техники, как описано выше, и стремится предоставить экономически эффективные и коммерчески привлекательные покрытые стеклянные подложки, обладающие оптическими свойствами, требуемыми в стекольной промышленности, применительно, например, к матовости, светопропусканию и цвету, и которые также являются достаточно прочными для того, чтобы выдерживать термическое упрочнение.

Согласно первому аспекту настоящего изобретения предоставлена стеклянная панель с покрытием, содержащая по меньшей мере последовательность следующих слоев:

стеклянную подложку;

нижний противотражательный слой;

функциональный слой на основе серебра;

барьерный слой;

верхний диэлектрический слой и

наивысший диэлектрический слой, который содержит оксид цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr); и причем

количество циркония в наивысшем диэлектрическом слое составляет по меньшей мере 10 атомных процентов циркония.

В стеклянной панели с покрытием согласно первому аспекту настоящего изобретения наивысший диэлектрический слой предпочтительно содержит слой на основе оксида цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr) в количестве, которое составляет по меньшей мере 12 атомных процентов циркония. Более предпочтительно наивысший диэлектрический слой содержит слой на основе оксида цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr) в количестве, которое составляет по меньшей мере 15 атомных процентов циркония. Наиболее предпочтительно наивысший диэлектрический слой содержит слой на основе оксида цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr) в количестве, которое составляет по меньшей мере 18 атомных процентов циркония.

Также, применительно к первому аспекту настоящего изобретения, наивысший диэлектрический слой предпочтительно содержит слой на основе оксида цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr) в количестве, которое составляет по большей мере 35 атомных процентов циркония. Более предпочтительно наивысший диэлектрический слой содержит слой на основе оксида цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr) в количестве, которое составляет по большей мере 33 атомных процентов циркония.

Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения наивысший диэлектрический слой в стеклянной панели с покрытием предпочтительно может содержать слой на основе оксида цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr) в количестве, составляющем от 12 атомных процентов циркония до 35 атомных процентов циркония. Более предпочтительно наивысший диэлектрический слой в стеклянной панели с покрытием предпочтительно содержит слой на основе оксида цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr) в количестве, составляющем от 15 атомных процентов циркония до 33 атомных процентов циркония. Наиболее предпочтительно наивысший диэлектрический слой в стеклянной панели с покрытием предпочтительно содержит слой на основе оксида цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr) в количестве, составляющем от 18 атомных процентов циркония до 33 атомных процентов циркония.

Также применительно к настоящему изобретению, нижний противоотражательный слой предпочтительно может содержать, в последовательности от стеклянной подложки; слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn); разделительный слой; и верхний слой на основе оксида Zn, или в качестве альтернативы, нижний противоотражательный слой предпочтительно может содержать, в последовательности от стеклянной подложки; слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn); и верхний слой на основе оксида Zn.

Нижний противоотражательный слой также может предпочтительно содержать один или более базовых слоев на основе (окси)нитрида кремния, (окси)нитрида алюминия и/или их сплавов. Один или более базовых слоев на основе (окси)нитрида кремния, (окси)нитрида алюминия и/или их сплавов предпочтительно находятся между стеклянной подложкой и слоем, основанным на оксиде цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn), в нижнем противоотражательном слое.

Следовательно, в одном варианте осуществления настоящего изобретения стеклянная панель с покрытием предпочтительно содержит базовый слой на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия и/или их сплавов, расположенный между стеклянной подложкой и нижним противоотражательным слоем, при этом указанный нижний противоотражательный слой содержит одно из следующего:

слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или оксида олова (Sn); разделительный слой; и верхний слой на основе оксида цинка (Zn); или

слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn); и верхний слой на основе оксида цинка (Zn).

Следовательно, нижний противоотражательный слой предпочтительно содержит в прямой последовательности от стеклянной подложки:

базовый слой на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия и/или их сплавов;

слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn); разделительный слой на основе оксида металла, и/или (окси)нитриде кремния, и/или (окси)нитриде алюминия, и/или их сплавов; и

верхний слой на основе оксида Zn или

нижний противоотражательный слой предпочтительно содержит в прямой последовательности от стеклянной подложки

базовый слой на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия и/или их сплавов;

слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn); и

верхний слой на основе оксида Zn.

То есть, нижний противоотражательный слой предпочтительно может состоять из трех или четырех слоев в вышеописанной последовательности. Будет ли нижний противоотражательный слой предпочтительно состоять из трех или четырех слоев, как описано выше, будет зависеть от количества функциональных слоев на основе серебра, присутствующих в последовательности.

Предпочтительно, когда последовательность покрытия содержит только один слой покрытия на основе серебра, нижний противоотражательный слой предпочтительно состоит из четырех слоев в вышеописанной последовательности. Тем не менее, когда последовательность покрытия содержит более одного слоя покрытия на основе серебра, нижний противоотражательный слой предпочтительно состоит из трех слоев в вышеописанной последовательности.

Базовый слой на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия и/или их сплавов нижнего противоотражательного слоя предпочтительно может иметь толщину по меньшей мере 5 нм. Более предпочтительно базовый слой на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия и/или их сплавов нижнего противоотражательного слоя имеет толщину от 5 до 60 нм. Еще более предпочтительно базовый слой на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия и/или их сплавов нижнего противоотражательного слоя имеет толщину от: 10 до 50 нм; от 15 до 45 нм; или от 20 до 40 нм. Наиболее предпочтительно базовый слой на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия и/или их сплавов нижнего противоотражательного слоя имеет толщину от 25 до 35 нм. Этот базовый слой служит, помимо прочего, диффузионным барьером со стороны стекла. То есть, этот слой

предпочтительно предотвращает диффузию, например, ионов щелочных металлов, таких как ионы натрия, из стеклянной подложки в последовательность покрытия.

Термин «(окси)нитрид кремния» включает как нитрид (SiN_x) кремния (Si), так и оксинитрид (SiO_xN_y) кремния (Si), в то время как термин «(окси)нитрид алюминия» включает как нитрид (AlN_x) алюминия (Al), так и оксинитрид (AlO_xN_y) алюминия (Al). Слои нитрида кремния (Si), оксинитрида кремния (Si), нитрида алюминия (Al) и оксинитрида алюминия (Al) предпочтительно являются по сути стехиометрическими (например, в нитриде кремния = Si_3N_4 , величина x в $\text{SiN}_x = 1,33$), но также могут быть субстехиометрическими или даже сверхстехиометрическими, при условии, что это не оказывает отрицательного влияния на способность покрытия выдерживать термообработку. Один предпочтительный состав базового слоя на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия нижнего противоотражательного слоя по сути является стехиометрическим смешанным нитридом $\text{Si}_{90}\text{Al}_{10}\text{N}_x$.

Слои (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия могут быть реактивно напылены из мишеней на основе кремния (Si-) и/или алюминия (Al) соответственно в атмосфере напыления, содержащей азот и аргон. Содержание кислорода в базовом слое на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия может быть результатом остаточного кислорода в атмосфере напыления или результатом регулировки содержания добавленного кислорода в указанной атмосфере. В общем предпочтительно, чтобы содержание кислорода в (окси)нитриде кремния и/или в (окси)нитриде алюминия было значительно ниже содержания азота в них, то есть, чтобы атомное соотношение O/N в слое поддерживалось существенно ниже 1. Наиболее предпочтительно использовать нитрид Si и/или нитрид алюминия с незначительным содержанием кислорода для базового слоя нижнего противоотражательного слоя. Этот признак можно регулировать, обеспечивая отсутствие существенных отличий между коэффициентом преломления этого слоя от коэффициента преломления бескислородного слоя нитрида Si и/или нитрида алюминия.

Объем изобретения включает использование смешанных мишеней из кремния (Si) и/или алюминия (Al) или иное добавление металлов или полупроводников в кремниевый (Si) и/или алюминиевый (Al) компонент этого слоя при условии

сохранения необходимого барьерного и защитного свойства базового слоя нижнего противоотражательного слоя. Например, алюминиевые (Al) и кремниевые (Si) мишени могут быть смешанными, при этом не исключены другие смешанные мишени. Дополнительные компоненты обычно могут присутствовать в количествах от 10 до 15 вес. %. Алюминий обычно присутствует в смешанных кремниевых мишенях в количестве 10 вес. %.

Слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn), нижнего противоотражательного слоя предпочтительно служит для улучшения устойчивости при термообработке путем предоставления плотного и теплоустойчивого слоя и способствуя уменьшению матовости после термообработки. Слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn), нижнего противоотражательного слоя предпочтительно может иметь толщину по меньшей мере 0,5 нм. Предпочтительно слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn), нижнего противоотражательного слоя может иметь толщину в диапазоне: от 0,5 до 15 нм; или от 0,5 до 13 нм; или от 1 до 12 нм. Кроме этого, слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn), нижнего противоотражательного слоя может иметь толщину в диапазоне: от 1 до 7 нм; или от 2 до 6 нм; или от 3 до 6 нм. Наиболее предпочтительно слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn), нижнего противоотражательного слоя может иметь толщину в диапазоне от 3 до 5 нм для стеклянной панели с покрытием с последовательностью слоев, содержащей один функциональный слой на основе серебра. Верхний предел толщины, составляющий около 8 нм, является предпочтительным из-за условий интерференции света и из-за уменьшения способности выдерживать термообработку, которое является результатом уменьшения толщины базового слоя, необходимого для поддержания граничных условий интерференции света для устранения отражений функционального слоя.

В альтернативном варианте осуществления применительно к первому аспекту настоящего изобретения, когда стеклянная панель с покрытием содержит более одного функционального слоя на основе серебра, слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn), нижнего противоотражательного слоя предпочтительно имеет толщину по меньшей мере 12 нм. Более предпочтительно слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn) нижнего

противоотражательного слоя предпочтительно имеет толщину от 12 нм до 20 нм. Еще более предпочтительно слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn), нижнего противоотражательного слоя предпочтительно имеет толщину от 12 нм до 16 нм. Тем не менее, наиболее предпочтительно слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn), нижнего противоотражательного слоя предпочтительно имеет толщину от 12 нм до 14 нм.

Слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn), нижнего противоотражательного слоя предпочтительно расположен непосредственно на базовом слое на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия и/или их сплавов.

Слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) (аббревиатура: ZnSnO_x), нижнего противоотражательного слоя предпочтительно может содержать: от 10 до 90 вес. % цинк (Zn) и от 90 до 10 вес. % олова (Sn); более предпочтительно приблизительно от 40 до 60 вес. % цинк (Zn) и приблизительно от 60 до 40 вес. % олова (Sn); еще более предпочтительно приблизительно по 50 вес. % цинка (Zn) и олова (Sn), в вес. % от общего содержания металлов в слое. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn), нижнего противоотражательного слоя может содержать: по большей мере 18 вес. % олова (Sn), более предпочтительно по большей мере 15 вес. % олова (Sn), еще более предпочтительно по большей мере 10 вес. % олова (Sn). Слой на основе оксида Zn и Sn также предпочтительно может быть нанесен реактивным напылением смешанной ZnSn мишени в присутствии O₂.

Разделительный слой нижнего диэлектрического слоя предпочтительно может быть на основе оксида металла, и/или (окси)нитрида кремния, и/или (окси)нитрида алюминия, и/или их сплавов.

Кроме этого, разделительный слой предпочтительно может иметь толщину по меньшей мере 0,5 нм; или предпочтительно от 0,5 до 6 нм; более предпочтительно от 0,5 до 5 нм; еще более предпочтительно от 0,5 до 4 нм; наиболее предпочтительно от 0,5 до 3 нм. Эти предпочтительные значения толщины обеспечивают дальнейшее улучшение матовости при термообработке. Разделительный слой предпочтительно обеспечивает защиту в процессе осаждения и в ходе последующей термообработки. Разделительный

слой предпочтительно по существу полностью окисляется непосредственно после осаждения или он окисляется в по существу полностью окисленный слой во время осаждения последующего слоя оксида.

Когда разделительный слой основан на оксиде металла, указанный разделительный слой предпочтительно может содержать слой на основе оксида следующих элементов: Ti, Zn, NiCr, InSn, Zr, Al и/или Si.

Когда разделительный слой предпочтительно основан на оксиде металла, он может быть осажден с помощью неактивного напыления из керамической мишени, например на основе слегка субстехиометрического оксид титана, например мишени $TiO_{1.98}$, в качестве по существу стехиометрического или в качестве слегка субстехиометрического оксида, с помощью реактивного напыления мишени на основе Ti в присутствии O_2 , или путем осаждения тонкого слоя на основе Ti, который затем окисляется. В контексте настоящего изобретения «по существу стехиометрический оксид» обозначает оксид, который по меньшей мере на 95 %, а по большей мере на 100 % стехиометрический, в то время как «слегка субстехиометрический оксид» обозначает оксид, который по меньшей мере на 95 %, но менее, чем на 100 % стехиометрический.

Помимо оксида металла и/или (окси)нитрида кремния, и/или (окси)нитрида алюминия, и/или их сплавов, на которых он основан, разделительный слой может дополнительно содержать один или более других химических элементов, выбранных из по меньшей мере одного из следующих элементов: Ti, V, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, Si, или из сплавов на основе по меньшей мере одного из этих материалов, используемых, например, в качестве легирующих добавок или добавок для изменения свойств сплава.

Тем не менее, предпочтительно разделительный слой на основе оксида металла, и/или (окси)нитриде кремния, и/или (окси)нитриде алюминия не содержит одного или более других химических элементов.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения разделительный слой основан на оксиде металла, который содержит оксид цинка (Zn) и/или оксид титана.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения разделительный слой основан на оксиде металла, который содержит оксид титана.

Особенно предпочтительно, чтобы разделительный слой был основан на оксиде титана, когда последовательность слоев стекла с покрытием содержит один функциональный слой на основе серебра.

Хотя разделительный слой также может быть основан на оксиде титана, когда последовательность слоев содержит более одного функционального слоя на основе серебра, может быть предпочтительным, когда последовательность слоев или стек содержит более одного функционального слоя на основе серебра, чтобы последовательность слоев не содержала разделительного слоя в нижнем противоотражательном слое.

Кроме этого предпочтительно, когда разделительный слой основан на оксиде металла и этот оксид металла основан на оксиде титана, чтобы оксид титана имел предпочтительную толщину от 0,5 до 3 нм.

Верхний слой на основе оксида цинка (Zn) в основном выполняет функцию слоя, способствующего росту, для последующего осажденного функционального слоя на основе серебра. Верхний слой на основе оксида цинка (Zn) необязательно смешан с металлами, такими как алюминий (Al) или олово (Sn), в количестве до приблизительно 10 вес. % (вес. % относится к содержанию целевого металла). Обычное содержание указанных металлов, таких как алюминий (Al) или олово (Sn), составляет приблизительно 2 вес. %, при этом алюминий (Al) является предпочтительным. Оксид цинка (ZnO) и смешанные оксиды цинка (Zn) оказались очень эффективными в качестве слоя, способствующего росту, и тем самым помогают достичь низкого поверхностного сопротивления слоя при заданной толщине последующего осажденного функционального слоя на основе серебра. Предпочтительно, чтобы верхний слой на основе оксида цинка (Zn) нижнего противоотражательного слоя был нанесен реактивным напылением из цинковой (Zn) мишени в присутствии кислорода (O_2), или чтобы он был осажден напылением из керамической мишени, например на основе ZnO:Al, в атмосфере, не содержащей кислород или содержащей лишь небольшое количество кислорода, то есть в общем не более 5 % об. кислорода. Верхний слой нижнего противоотражательного слоя, основанного на оксиде цинка (Zn),

предпочтительно может иметь толщину по меньшей мере 2 нм. Более предпочтительно верхний слой нижнего противоотражательного слоя, основанного на оксиде цинка (Zn), предпочтительно может иметь толщину от 2 до 15 нм; или от 3 до 12 нм. Еще более предпочтительно верхний слой нижнего противоотражательного слоя, основанного на оксиде цинка (Zn), предпочтительно может иметь толщину от 4 до 10 нм. Наиболее предпочтительно верхний слой нижнего противоотражательного слоя, основанного на оксиде цинка (Zn), имеет толщину от 5 до 8 нм.

Функциональный слой (слои) на основе серебра предпочтительно состоит по сути из серебра без какой-либо добавки, как обычно принято в области низкоэмиссионных и/или солнцезащитных покрытий. Тем не менее, объем настоящего изобретения включает изменение свойств функционального слоя (слоев) на основе серебра путем добавления легирующих веществ, добавок или тому подобного или даже добавления очень тонких слоев металла или металлических соединений, при условии, что это по существу не ухудшает свойства функционального слоя (слоев) на основе серебра, необходимые для функционирования в качестве слоя (слоев), отражающих ИК излучение и обладающих высокой светопропускающей и низкой светопоглощающей способностью.

Толщина каждого функционального слоя на основе серебра определяется его технической целью. Для обычных низкоэмиссионных и/или солнцезащитных целей предпочтительная толщина слоя для одного слоя на основе серебра предпочтительно может составлять: от 5 до 20 нм; более предпочтительно от 5 до 15 нм; еще более предпочтительно от 5 до 13 нм; еще более предпочтительно от 8 до 12 нм; наиболее предпочтительно от 9 до 11 нм. При такой толщине слоя величины светопропускания выше 86 % и нормальный коэффициент излучения ниже 0,05 после термообработки могут быть легко достигнуты согласно настоящему изобретению для одинарных серебряных покрытий. Если необходимы лучшие солнцезащитные свойства, толщина функционального слоя на основе серебра может быть соответственно увеличена или могут быть предоставлены несколько функциональных слоев, как подробнее описано ниже.

Предпочтительно верхний слой на основе оксида цинка (Zn) в нижнем противоотражательном слое непосредственно соприкасается с функциональным слоем на основе серебра. Предпочтительно слои между стеклянной подложкой и

функциональным слоем на основе серебра могут состоять из трех слоев или четырех слоев нижнего противоотражательного слоя, описанного выше.

Хотя настоящее изобретение относится к панелям с покрытием, содержащим только один функциональный слой на основе серебра, объем настоящего изобретения включает применения новаторской идеи для создания низкоэмиссионных и/или солнцезащитных покрытий, содержащих два или более функциональных слоев на основе серебра. При предоставлении более одного функционального слоя на основе серебра, все функциональные слои на основе серебра отделены друг от друга промежуточными диэлектрическими слоями, совместно обозначенными в настоящем документе термином «центральные противоотражательные слои», для образования интерференционного светофильтра Фабри-Перо, благодаря чему оптические свойства низкоэмиссионного и/или солнцезащитного покрытия можно дополнительно оптимизировать для соответствующего применения.

Предпочтительно каждый функциональный слой на основе серебра отделен от соседнего функционального слоя на основе серебра промежуточным центральным противоотражательным слоем. Промежуточный центральный противоотражательный слой (слои) может содержать комбинацию из одного или более следующих слоев: слой на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия; слой на основе оксида Zn и Sn и/или оксида Sn; и слой на основе оксида металла, такого как оксид Zn.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления каждый функциональный слой на основе серебра отделен от соседнего функционального слоя на основе серебра промежуточным центральным противоотражательным слоем, причем каждый центральный противоотражательный слой содержит по меньшей мере, в последовательности от функционального слоя на основе серебра, ближайшего к стеклянной подложке, слой на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия; слой на основе оксида Zn и Sn и/или оксида Sn; и слой на основе оксида металла, такого как оксид Zn.

Стеклопанель с покрытием согласно первому аспекту настоящего изобретения предпочтительно также содержит барьерный слой. Барьерный слой предпочтительно находится в непосредственном контакте с функциональным слоем на основе серебра.

Барьерный слой предпочтительно может быть на основе оксида Zn и имеет толщину: по меньшей мере 0,5 нм, более предпочтительно, барьерный слой основан на оксиде Zn и имеет толщину от 0,5 до 10 нм. Наиболее предпочтительно барьерный слой основан на оксиде Zn и имеет толщину от 1 до 10 нм.

Было обнаружено, что превосходная защита функционального слоя на основе серебра во время процесса осаждения и высокая оптическая устойчивость во время термообработки могут быть достигнуты, если барьерный слой содержит слой смешанного оксида металла, напыленного из мишени из смешанного оксида металла. Когда барьерный слой основан на оксиде цинка (Zn), указанный оксид может представлять собой смешанный оксид металла, такой как ZnO:Al. Хорошие результаты в частности можно достичь, если слой на основе ZnO:Al напылен из проводящей мишени ZnO:Al. ZnO:Al может быть осажден полностью окисленным или слегка субоксидным.

Кроме этого, когда барьерный слой содержит слой на основе оксида цинка (Zn), то барьер может фактически содержать несколько слоев оксида цинка, таких как слои на основе не только смешанного оксида металла, такого как ZnO:Al, но также на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn). Следовательно, подходящие барьерные слои могут иметь форму ZnO:Al, ZnSnO₄, ZnO:Al. Такие тройные барьерные конфигурации могут иметь комбинированную толщину от 3 до 12 нм.

Дальнейшие тройные барьерные конфигурации предпочтительно могут быть выбраны из группы, состоящей из следующих комбинаций слоев в последовательности от функционального слоя на основе серебра: ZnO:Al/TiO_x/ZnO:Al, ZnO:Al/ZnSnO_x/ZnO:Al, TiO_x/ZnSnO_x/ZnO:Al, TiO_x/ZnO:Al/TiO_x, TiO_x/ZnSnO_x/TiO_x и ZnO:Al/ZnSnO_x/TiO_x.

По меньшей мере часть барьерного слоя, который находится в непосредственном контакте с функциональным слоем на основе серебра, предпочтительно осаждена, используя неактивное напыление оксидной мишени для предотвращения повреждения серебра.

Кроме этого и как альтернатива барьерному слою на основе оксида цинка (Zn), было также обнаружено, что подходящая защита функционального слоя на основе серебра во время процесса осаждения и высокая оптическая устойчивость во время термообработки могут быть достигнуты, если барьерный слой также содержит

смешанный оксид металла на основе никеля (Ni) и хрома, такой как слой субстехиометрического NiCrO_x . Это особенно верно, когда стеклянная панель с покрытием содержит два или более функциональных слоев на основе серебра; тем не менее, слой субстехиометрического NiCrO_x также может использоваться, когда стеклянная панель с покрытием содержит один функциональный слой на основе серебра.

Следовательно, для стеклянных панелей с покрытием, содержащих два или более функциональных слоев на основе серебра, предпочтительно, чтобы каждый функциональный слой на основе серебра был отделен от соседнего функционального слоя на основе серебра промежуточным центральным противоотражательным слоем, причем каждый центральный противоотражательный слой содержит по меньшей мере, в последовательности от функционального слоя на основе серебра, ближайшего к стеклянной подложке:

слой на основе смешанного оксида металла, содержащий никель (Ni) и хром;

слой на основе смешанного оксида металла на основе цинка и алюминия, то есть ZAO;
слой на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия; слой на основе оксида Zn и Sn и/или оксида Sn; и

слой на основе оксида металла, такого как оксид Zn.

Также применительно к первому аспекту настоящего изобретения стекло с покрытием предпочтительно содержит верхний диэлектрический слой. Верхний диэлектрический слой предпочтительно содержит:

- i) наивысший барьерный слой на основе оксида никеля (Ni) и хрома или оксида цинка, легированного алюминием (Al);
- ii) слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn), или слой на основе цинка и алюминия, или нитрид вольфрама; и
- iii) слой на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия, или слой на основе цинка и алюминия.

Слой на основе оксида Zn и Sn и/или оксида Sn в верхнем диэлектрическом слое предпочтительно может иметь толщину по меньшей мере 0,5 нм; более предпочтительно по меньшей мере 0,5 нм или 1 нм, или даже по меньшей мере 1,5 нм, но предпочтительно менее 5 нм; более предпочтительно по большей мере 4 нм; еще более предпочтительно менее 4 нм; наиболее предпочтительно по большей мере 3 нм; и особенно 2 нм. Эти предпочтительные значения толщины позволяют дополнительно облегчить осаждение и улучшить оптические характеристики, такие как матовость, одновременно сохраняя механическую прочность.

Слой на основе оксида Zn в верхнем диэлектрическом слое предпочтительно может иметь толщину по меньшей мере 0,5 нм, более предпочтительно по меньшей мере 0,5 нм или 1 нм; или даже по меньшей мере 1,5 нм; но предпочтительно менее 5 нм; более предпочтительно 4 нм. Эти предпочтительные значения толщины также позволяют дополнительно облегчить осаждение и улучшить оптические характеристики, такие как матовость, одновременно сохраняя механическую прочность.

Предпочтительно слои в верхнем диэлектрическом слое основаны на по существу стехиометрических оксидах металла. Использование барьерных слоев на основе по существу стехиометрических оксидов металла, а не металлических или менее, чем на 95% стехиометрических барьерных слоев приводит к чрезвычайно высокой оптической устойчивости покрытия во время термообработки и эффективно помогает поддерживать оптические изменения во время термообработки на низком уровне. Кроме этого, использование слоев на основе по сути стехиометрических оксидов металла предоставляет преимущества, связанные с механической прочностью.

В контексте настоящего изобретения термин «нерактивное напыление» включает напыление оксидной мишени в атмосфере с низким содержанием кислорода (то есть без кислорода или с содержанием до 5 % об. кислорода) с целью предоставления по существу стехиометрического оксида.

Также в контексте настоящего изобретения, если указано, что слой «на основе» конкретного материала или материалов, это означает, если не указано иначе, что слой главным образом содержит указанный материал или материалы в количестве по меньшей мере 50 атомных %.

Если слой основан на $ZnSnO_x$, « $ZnSnO_x$ » это означает смешанный оксид Zn и Sn, как описано и определено в другом месте в этом описании.

Слой в верхнем противоотражательном слое на основе (окси)нитрида алюминия или (окси)нитрида кремния предпочтительно может иметь толщину по меньшей мере 5 нм; предпочтительно от 5 до 50 нм; более предпочтительно от 10 до 40 нм; еще более предпочтительно от 10 до 30 нм; наиболее предпочтительно от 15 до 30 нм. Такие значения толщины предоставляют дальнейшее улучшение применительно к механической прочности панели с покрытием. Указанный слой на основе (окси)нитрида алюминия, (окси)нитрида кремния предпочтительно может находиться в непосредственном контакте со слоем, основанным на оксиде цинка (Zn), в верхнем диэлектрическом слое.

Слой на основе (окси)нитрида алюминия, (окси)нитрида кремния может составлять большую часть верхнего противоотражательного слоя и обеспечивать устойчивость (лучшую защиту во время термообработок) и свойства диффузионного барьера. Указанный слой предпочтительно осажден в виде слоя нитрида Al и/или нитрида Si реактивным напылением мишени Si, Al или смешанной мишени SiAl, например, мишени $Si_{90}Al_{10}$ в атмосфере, содержащей N_2 . Состав слоя на основе (окси)нитрида алюминия и/или (окси)нитрида кремния может представлять собой по существу стехиометрический $Si_{90}Al_{10}N_x$.

Наивысший диэлектрический слой, который содержит по меньшей мере 10 атомных процентов циркония, присутствует в качестве защитного слоя для повышенной механической и/или химической прочности, например для устойчивости к появлению царапин.

Для минимизации любого поглощения света покрытием и для уменьшения роста светопропускания во время термообработки, все индивидуальные слои верхнего и нижнего противоотражательных слоев предпочтительно осаждены из по существу стехиометрического состава.

Для дальнейшей оптимизации оптических свойств панели с покрытием верхние противоотражательные слои могут содержать дополнительные частичные слои, состоящие из подходящих материалов, в общем известных в контексте диэлектрических слоев низкоэмиссионных и/или солнцезащитных покрытий, в

частности выбранных из одного или более оксидов Sn, Ti, Zn, Nb, Ce, Hf, Ta, Zr, Al и/или Si и/или (окси)нитридов Si и/или Al или их комбинаций. Тем не менее, при добавлении таких дополнительных частичных слоев необходимо убедиться, что они не ухудшат способность выдерживать термообработку, которая является текущей целью.

Следует отметить, что любой дополнительный слой может содержать добавки, изменяющие его свойства и/или облегчающие его изготовление, например, легирующие вещества или продукты реакции газов реактивного напыления. В случае слоев на основе оксида, азот может быть добавлен в атмосферу напыления, что приводит к образованию оксинитридов вместо оксидов; в случае слоев на основе нитрида кислород может быть добавлен в атмосферу напыления, что также приводит к образованию оксинитридов вместо нитридов.

Следует тщательно выбирать подходящий материал, структуру и толщину при добавлении любого такого дополнительного частичного слоя к основной последовательности слоев новаторской панели, чтобы существенно не ухудшить свойства, являющиеся основной целью, например, высокую термоустойчивость.

Согласно второму аспекту настоящего изобретения предоставлен способ изготовления стеклянной панели с покрытием согласно первому аспекту настоящего изобретения, включающий:

- i) предоставление стеклянной подложки;
- ii) предоставление нижнего противоотражательного слоя;
- iii) предоставление функционального слоя на основе серебра;
- iv) предоставление барьерного слоя; и
- v) предоставление верхнего диэлектрического слоя; и
- vi) предоставление наивысшего диэлектрического слоя, который основан на оксиде цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr); и при этом

количество циркония в слое составляет по меньшей мере 10 атомных процентов циркония; и при этом

любая часть барьерного слоя, который находится в непосредственном контакте с функциональным слоем на основе серебра, осаждена напылением в атмосфере с содержанием кислорода от нуля до 5 процентов по объему.

Применительно ко второму аспекту настоящего изобретения, нижний противоотражательный слой и верхний диэлектрический слой, функциональный слой на основе серебра, барьерный слой и наивысший диэлектрический слой, могут быть такими, как описано применительно к первому аспекту настоящего изобретения.

Настоящее изобретение не ограничено конкретным процессом изготовления покрытия. Тем не менее, особенно предпочтительно, чтобы по меньшей мере один слой и наиболее предпочтительно – все слои были нанесены магнетронным катодным распылением, в режиме постоянного тока, в импульсном режиме, в режиме средней частоты или в любом другом подходящем режиме, при котором осуществляется реактивное или не реактивное напыление на металлические или полупроводниковые мишени в подходящей атмосфере напыления. В зависимости от напыляемых материалов могут использоваться плоские или вращающиеся трубчатые мишени.

Например, слои на основе оксида Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn и/или Si, и/или (окси)нитрида Si и/или (окси)нитрида Al могут быть осаждены неактивным напылением. Указанные слои могут быть напылены из керамических мишеней.

В качестве альтернативы слои на основе оксида Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn и/или Si, и/или (окси)нитрида Si и/или (окси)нитрида Al могут быть осаждены, например, реактивным напылением. Указанные слои могут быть напылены из одной или более металлических мишеней.

Процесс покрытия предпочтительно осуществляют путем создания подходящих условий для покрытия, таких как низкое содержание кислорода (или азота) в любом слое оксида (или нитрида) противоотражательных слоев покрытия, для достижения высокой стабильности светопропускания и цвета стеклянных панелей с покрытием во время термообработки.

Величины светопропускания, упомянутые в настоящем техническом описании, обычно относятся к стеклянной панели с покрытием, содержащей стандартную

термополированную стеклянную панель толщиной 4 мм, обладающую светопропусканием T_L приблизительно 90% без покрытия.

Хотя обычной целью является нейтральный цвет отражения и пропускания стеклянных панелей с покрытием, цвет стеклянных панелей с покрытием согласно настоящему изобретению может значительно изменяться путем соответствующей адаптации значений толщины индивидуальных слоев согласно predetermined внешнему виду изделия.

Термоустойчивость стеклянных панелей с покрытием согласно настоящему изобретению отражена тем фактом, что термообработанные стеклянные панели с покрытием не демонстрируют недопустимых уровней матовости. Если во время термообработки обнаружен большой рост величины матовости (результат сканирования матовости), это означает начало повреждения покрытия. Механическая прочность стеклянных панелей с покрытием согласно настоящему изобретению может быть описана на примерах результатов испытаний на истирание с участием масла.

Согласно третьему аспекту настоящего изобретения предоставлен блок с несколькими элементами остекления, содержащий стеклянную панель с покрытием в соответствии со всеми признаками, описанными выше согласно первому и/или второму аспектам настоящего изобретения. Кроме этого, блок с несколькими элементами остекления согласно третьему аспекту настоящего изобретения может представлять собой блок с многослойным остеклением или стеклопакет.

Далее в настоящем документе будут описаны варианты осуществления настоящего изобретения, в качестве неограничивающих примеров и со ссылкой на фиг. 1 и 2.

На фиг. 1 показано изображение, полученное атомным силовым микроскопом (AFM), наивысшей поверхности сравнительного примера 1.

На фиг. 2 показано изображение, полученное атомным силовым микроскопом (AFM), наивысшей поверхности примера 4, который содержит $ZnSnZrO_x$ с 29 атомными процентами циркония (ат.% Zr).

Далее в настоящем документе будут описаны варианты осуществления настоящего изобретения, исключительно в качестве примера:

Для всех примеров покрытия были осаждены на стандартных термополированных стеклянных панелях толщиной 4 мм со светопропусканием приблизительно 90 %, применяя для напыления магнетронные распылительные устройства, использующие переменный ток и/или постоянный ток (или импульсный постоянный ток), причем, где это применимо, использовали среднечастотное напыление. Диэлектрические слои оксида цинка (Zn) и олова (Sn) были реактивно напылены из цинково-оловянных мишеней (весовое соотношение Zn:Sn приблизительно равно 50:50) в атмосфере напыления, содержащей аргон/кислород (Ar/O₂).

Диэлектрические слои оксида цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr) были совместно напылены, используя металлические мишени из ZnSn (весовое соотношение Zn:Sn приблизительно равно 50:50) и Zr в атмосфере Ar/O₂ или чистого аргона (Ar).

Слои оксида титана (TiO_x) были осаждены из металлических титановых (Ti) целей в атмосфере напыления, содержащей аргон/кислород (Ar/O₂).

Способствующие росту верхние слои ZnO:Al нижних противоотражательных слоев были напылены из легированных алюминием (Al) цинковых (Zn) целей (содержание алюминия (Al) приблизительно 2 вес. %) в атмосфере напыления Ar/O₂.

Функциональные слои, которые во всех примерах состояли из по существу чистого серебра (Ag), были напылены из серебряных мишеней в аргонной (Ar) атмосфере напыления без какого-либо добавленного кислорода и при частичном давлении остаточного кислорода ниже 10⁻⁵ миллибар.

Барьерные слои легированного алюминием (Al) оксида цинка (ZnO:Al) (также обозначенному как ZAO), расположенные над функциональными слоями на основе серебра, были напылены из проводящих мишеней из ZnO_x:Al в атмосфере напыления, содержащей чистый аргон (Ar) без добавленного кислорода.

Слои смешанного нитрида кремний-алюминия (Si₉₀Al₁₀N_x) были напылены реактивным образом из мишеней, содержащих смешанный Si₉₀Al₁₀ в атмосфере напыления, состоящей из аргона/азота (Ar/N₂) и содержащей только остаточный кислород.

Слои AlN были реактивно напылены из алюминиевой (Al) мишени в атмосфере напыления, состоящей из аргона/азота (Ar/N₂) и содержащей только остаточный кислород.

Таблица 1.

	Пример 1 Сравнительный	Пример 2 Сравнительный	Пример 3 Сравнительный	Пример 4	Пример 5
	Si ₉₀ Al ₁₀ N _x (33)				
	ZnSnO _x (4)				
	TiO _x (2)				
	ZnO:Al (7)				
	Ag (9)				
	ZnO:Al (2)				
	ZnSnO _x (2)				
	ZnO:Al (4)				
	Si ₉₀ Al ₁₀ N _x (25)				
	ZnSnO _x (8)	ZnSnO _x (8)		ZnSnZrO _x (12)	ZnSnZrO _x (12)
		ZrO _x (4)	ZrO _x (12)		
Содержание металла в крайнем наружном слое	33 ат. % Zn, 15 ат. % Sn	34% Zr	34 % Zr	29 ат. % Zr 3 ат. % Zn 3 ат. % Sn	21 ат. % Zr 10 ат. % Zn 7 ат. % Sn
Угол сдвига (°)	45	36	43	33-37	41
Нагрузка образования царапин (Н)	0,3	0,8	1,3	1,2	1,0
T _L	87,2	87,7	87,6	87,2	87,5
ΔT _L	3,0	2,2	2,2	2,1	2,1
Rs AD (Ом/кв.)	6,65	5,82	6,21	6,22	5,77
Rs HT (Ом/кв.)	4,26	-	4,74	4,11	3,78
ΔRs (Ом/кв.)	2,4	-	1,5	2,1	2
T ΔE*	1,39	1,24	1,35	1,10	1,13
Истирание с участием масла	0	3	2	3	6
Результат сканирования матовости	68	94	75	70	70

Таблица 2

	Пример 6 Сравнительный	Пример 7 Сравнительный	Пример 8 Сравнительный	Пример 9
	SiN _x (28)	SiN _x (28)	SiN _x (28)	SiN _x (28)
	ZnSnO _x (4)	ZnSnO _x (4)	ZnSnO _x (4)	ZnSnO _x (4)
	ZnO _x (8)	ZnO _x (8)	ZnO _x (8)	ZnO _x (8)

	Ag (7,3)	Ag (7,3)	Ag (7,3)	Ag (7,3)
	NiCrOx (1)	NiCrOx (1)	NiCrOx (1)	NiCrOx (1)
	ZAO (5)	ZAO (5)	ZAO (5)	ZAO (5)
	AlNx (50)	AlNx (50)	AlNx (50)	AlNx (50)
	ZnSnOx (21)	ZnSnOx (21)	ZnSnOx (21)	ZnSnOx (21)
	ZnOx (8)	ZnOx (8)	ZnOx (8)	ZnOx (8)
	Ag (16.5)	Ag (16.5)	Ag (16.5)	Ag (16.5)
	NiCrOx (1)	NiCrOx (1)	NiCrOx (1)	NiCrOx (1)
	WNx (4)	WNx (4)	WNx (4)	WNx (4)
	AlNx (16)	AlNx (16)	AlNx (16)	AlNx (16)
	ZnSnOx (9)		ZnSnOx (5)	ZnSnZrOx (9)
		ZrOx (9)	ZrOx (4)	
Содержание металла в крайнем наружном слое	Нет данных	34% Zr	34 % Zr	29 ат. % Zr 3 ат. % Zn 3 ат. % Sn
Угол сдвига (°)	26	28	25	24
Нагрузка образования царапин (Н)	5	4	3	3
T _L	47,8	48,4	47,7	48,5
ΔT _L	6,3	6,1	6,9	5,8
R _s AD (Ом/кв.)	3,01	2,92	3,19	2,87
R _s HT (Ом/кв.)	2,04	1,97	2,07	1,96
ΔR _s (Ом/кв.)	0,97	0,95	0,91	0,91
T ΔE*	8,5	7,8	11,4	6,7
Истирание с участием масла	5	9	6	4
Результат сканирования матовости	92	56	81	62

Таблица 3

	Пример 10 Сравнительный	Пример 11 Сравнительный	Пример 12 Сравнительный	Пример 13 (1 кВт ZrOx)	Пример 14 (2,5 кВт ZrOx)
	SiNx (20)	SiNx (20)	SiNx (20)	SiNx (20)	SiNx (20)
	ZnSnOx (4)	ZnSnOx (4)	ZnSnOx (4)	ZnSnOx (4)	ZnSnOx (4)
	ZnOx (8)	ZnOx (8)	ZnOx (8)	ZnOx (8)	ZnOx (8)
	Ag (9,8)	Ag (9,8)	Ag (9,8)	Ag (9,8)	Ag (9,8)
	NiCrOx (1)	NiCrOx (1)	NiCrOx (1)	NiCrOx (1)	NiCrOx (1)
	ZAO (5)	ZAO (5)	ZAO (5)	ZAO (5)	ZAO (5)
	AlNx (41)	AlNx (41)	AlNx (41)	AlNx (41)	AlNx (41)
	ZnSnOx (17)	ZnSnOx (17)	ZnSnOx (17)	ZnSnOx (17)	ZnSnOx (17)
	ZnOx (9)	ZnOx (9)	ZnOx (9)	ZnOx (9)	ZnOx (9)
	Ag (12,5)	Ag (12,5)	Ag (12,5)	Ag (12,5)	Ag (12,5)

	NiCrOx (1)	NiCrOx (1)	NiCrOx (1)	NiCrOx (1)	NiCrOx (1)
	ZAO (5)	ZAO (5)	ZAO (5)	ZAO (5)	ZAO (5)
	AlNx (22)	AlNx (22)	AlNx (22)	AlNx (22)	AlNx (22)
	ZnSnOx (7)		ZnSnOx (3)	ZnSnZrOx (7)	ZnSnZrOx (7)
		ZrOx (7)	ZrOx (4)		
Содержание металла в крайнем наружном слое	Нет данных	34% Zr	34 % Zr	21 ат. % Zr 10 ат. % Zn 7 ат. % Sn	29 ат. % Zr 3 ат. % Zn 3 ат. % Sn
Угол сдвига (°)	30	29	25	25	24
Нагрузка образования царапин (Н)	8	4	4	7	8
T_L	69,1	70,7	71,3	74,1	71,1
ΔT_L	12,9	11,8	11,1	7,6	11,1
$R_s AD$ (Ом/кв.)	4,77	4,39	4,25	3,81	4,44
$R_s HT$ (Ом/кв.)	2,43	2,41	2,38	2,32	2,37
ΔR_s (Ом/кв.)	2,34	1,98	1,87	1,49	2,07
$T \Delta E^*$	5,60	5,16	4,89	3,44	4,87
Истирание с участием масла	2	3	3	3	1
Результат сканирования матовости	77	130	130	111	95

В таблицах 1, 2 и 3 предоставлены подробности последовательностей слоев для нескольких сравнительных стеклянных панелей с покрытием и стеклянных панелей с покрытием согласно настоящему изобретению, вместе с результатами испытаний каждого стека на:

содержание металла в крайнем наружном слое, результат сканирования матовости, результат испытания на истирание с участием масла, результат испытания на угол сдвига, результат испытания нагрузки образования царапин, T_L % – процентная (%) величина светопропускания для стеклянной подложки перед термообработкой, ΔT_L – изменение процентной величины (%) светопропускания при термообработке, $\Delta R_s AD$ – поверхностное сопротивление слоя перед термообработкой, $R_s HT$ – поверхностное сопротивление слоя после термообработки, ΔR_s (Ом/кв.) – изменение термоустойчивости, и $T \Delta E^*$ – величина изменения пропускаемого цвета при термообработке.

Методика сбора данных, представленных в таблицах 1, 2 и 3, изложена ниже. Для каждого примера слои осаждали на стеклянной панели в изображенной последовательности, начиная со слоя сверху каждого столбца.

Испытание истирания с участием масла – испытание истирания с участием масла служит для моделирования влияния смазочно-охлаждающих жидкостей, используемых для разрезания стеклянных панелей, на механическую прочность покрытия. Стеклянные панели с покрытием, которые не выдерживают испытания истирания с участием масла, тяжело обрабатывать и они не подходят для большинства практических применений. Покрытые образцы, определенные в таблицах 1, 2 и 3, натерли фетровой подушкой площадью 1,2 x 1,2 см, смоченной в масле для микроскопа с коэффициентом преломления 1,52 (1,515–1,517). Образцы подвергли 500 циклам нагрузки в 1000 г со скоростью 37 циклов в минуту. Натертые маслом образцы затем оценивали, используя внутреннюю систему оценки со шкалой идеальности от 0 (идеально, без повреждений) до 9 (часть стека покрытий полностью удалена). Итоговая оценка, равная 6 или меньше, является предпочтительной.

Испытания способности выдерживать термообработку – непосредственно после осаждения всех покрытий в каждом примере измеряли параметры стека покрытий (такие как результат сканирования матовости, поверхностное сопротивление слоя (R_s), светопропускание (T_L)) и координаты цвета стеклянных панелей с покрытием. Образцы затем подвергали термообработке в течение 5 минут при температуре приблизительно 650 °C. Затем снова измеряли величину результата сканирования матовости, поверхностное сопротивление слоя (R_s), процентную величину светопропускания (T_L) и координаты цвета и вычисляли изменение светопропускания (ΔT_L) и изменение пропускания цвета при термообработке ($T \Delta E^*$). Результаты измерений также предоставлены в таблицах 1, 2 и 3 выше.

Значения, указанные для изменения процентной величины (%) светопропускания при термообработке (ΔT_L) стеклянных панелей с покрытием в примерах 1–14, были выведены из измерений согласно EN 140, подробности которых включены в настоящий документ посредством ссылки.

Поверхностное сопротивление слоя/Изменение поверхностного сопротивления слоя – измерения поверхностного сопротивления слоя были выполнены с помощью

NAGY SRM-12 для примеров 1–14. Это устройство использует катушку индуктивности для создания вихревых токов в покрытом образце размером 100 мм x 100 мм. Это создает измеримое магнитное поле, величина которого связана с удельным сопротивлением образца. С помощью этого способа можно вычислить поверхностное сопротивление слоя. Инструмент использовали для измерения поверхностного сопротивления слоя образцов до и после термообработки при 650 °C в течение 5 минут.

Характеристики цвета – характеристики цвета для каждого из образцов 1–14 измерили и зарегистрировали, используя общепринятые координаты CIE LAB L*, a*, b* (как описано, например, в абзацах [0030] и [0031] документа WO 2004/063111A1, включенного в настоящий документ посредством ссылки). Изменение пропускания цвета при термообработке, $T \Delta E^* = ((\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2)^{1/2}$, где ΔL^* , Δa^* и Δb^* являются разностями значений цвета L*, a*, b* стеклянной панели с покрытием до и после термообработки. Величины ΔE^* менее 3 (например 2 или 2,5) являются предпочтительными для последовательностей слоев с одним функциональным слоем на основе серебра, представляя собой небольшое и практически незаметное изменение цвета, вызванное термообработкой. Для последовательностей слоев, содержащих два или больше функциональных слоев на основе серебра, меньшие значения $T \Delta E^*$ обозначают устойчивость последовательностей; меньшие значения $T \Delta E^*$ указывают на лучшие результаты и внешний вид стеклянной панели с покрытием.

Результат сканирования матовости – систему оценивания матовости применили к каждому из примеров 1–14. Система оценивания качества, описанная в настоящем документе, также была использована для более ясного различения визуального качества покрытий в условиях яркого света; свойства, которые не отражены в полной мере стандартными величинами матовости, измеренными согласно стандарту ASTM D 1003-61.

Система оценивания учитывает более макроскопический эффект видимых дефектов покрытия, которые приводят к локальным изменениям цвета в местах, где покрытие повреждено или содержит дефекты (результат сканирования матовости в таблице 1). Эта оценка анализирует уровни света в изображениях термообработанных образцов, полученных при неизменных условиях освещения и геометрических формах.

Для создания изображений, используемых для вычисления значений результата сканирования матовости, образцы поместили в черный ящик на расстоянии 30 см от линзы камеры. Образцы освещали стандартным светом интенсивностью 1200 люмен и яркостью от 2400 до 2800 люкс, как измерено в местоположении образцов. Затем образец фотографировали, используя стандартный размер апертуры и выдержку. Затем регистрировали градации серого каждого пикселя в полученном изображении, при этом величина 0 представляет черный цвет и 255 представляет белый цвет. Статистический анализ этих величин осуществляют для получения общей оценки матовости образца, называемой в настоящем документе числовым результатом сканирования матовости. Чем ниже зарегистрированный числовой результат сканирования матовости, тем лучше показатели.

Анализ AFM – атомный силовой микроскоп (AFM) был использован в режиме «простукивания пиковым усилием» (Peak Force Tapping) с технологией ScanAsyst (PFTSA) для определения топографии в диапазоне примеров, включая примеры 1, 2 и 4 из таблицы 1, вместе с примерами 15 и 16, для которых концентрация циркония в наивысшем слое изменялась, как указано в таблице 4. В режиме получения изображения образцов использовался зонд, состоящий из консоли из нитрида кремния с кремниевым наконечником (радиус около 2 нм). Результаты анализа представлены в таблице 4.

В таблице 4 S_a представляет собой арифметическую среднюю высоту, S_q представляет собой среднее квадратичное значение высоты, S_z (или Z-диапазон) представляет собой максимальную высоту неровностей профиля, S_{dr} (или разница площади поверхности) представляет собой площадь «отсканированной» поверхности относительно площади проецированной плоскости x, y .

По результатам в таблице 4 видно, что примеры 15 и 16 оказались более гладкими по всем трем параметрам (S_a, S_q, S_z), чем сравнительные примеры 1 и 2.

Также можно увидеть, что уменьшение количества циркония (Zr) в крайнем наружном слое ухудшает гладкость наивысшего слоя.

Таблица 4

	Sa (нм)	Sq (нм)	Sz (нм)	Sdr (%)
Пример 1 (Верх ZnSnO _x) – Сравнительный	0,48	0,61	5,7	2,1
Пример 2 (Верх тонкий ZrO _x) – Сравнительный	0,45	0,56	6,4	1,2
Пример 4 (Верх ZnSnZrO _x) – 29 атомных % циркония (Zr)	0,32	0,41	3,8	0,4
Пример 15 (Верх ZnSnZrO _x) – 27 атомных % циркония (Zr)	0,37	0,47	5,4	0,8
Пример 16 (Верх ZnSnZrO _x) – 12 атомных % циркония (Zr)	0,49	0,64	7,1	1,5

Как также видно из сравнения фиг. 1 и 2 в отношении примеров 1 и 4 соответственно, топография наивысшей диэлектрической поверхности в примере 4 для ZnSnZrO_x с 29 атомными процентами циркония (ат. % Zr) имеет максимальную высоту 2,9 нм. В отличие от этого, топография наивысшей поверхности в примере 1 с диэлектрическим верхним слоем ZnSnO_x имеет максимальную высоту 4,5 нм, то есть улучшение пиковой высоты при использовании наивысшего диэлектрического слоя ZnSnZrO_x составляет более 30%.

Анализ XPS – анализ профиля глубины с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) осуществляли на спектрометре Thermo K- Alpha XPS, используя установку травления лучом на ионах аргона, работающую с энергией 1 кэВ (М) и создающую ток луча величиной 1,71 мкА, который растриван на площади 2,0 x 4,0 мм. На каждый уровень было затрачено по 15 секунд для 100 уровней общего травления. Используемый размер пятна рентгеновского луча составлял 400 мкм.

Каналы регистрации энергии связи, используемые при получении профиля, представляли собой: O1s, C1s, Zn2p, Sn3d, Zr3d, Si2p, Ca2p, Na1s и Mg1s. Также был получен обзорный спектр (который охватывает весь диапазон энергии связи 0–1350 эВ) для того, чтобы позволить обнаружение любых дополнительных элементов, присутствующих внутри покрытия. Поскольку XPS является количественной техникой, концентрацию каждого элемента в слое покрытия можно определить и использовать для вычисления стехиометрического состава. Для каждого покрытия был вычислен средний стехиометрический состав на основе средней концентрации каждого элемента в слое. Первые несколько уровней травления были удалены для того, чтобы уменьшить влияние загрязнения поверхности.

Краткое описание результатов

Сравнительный пример 1 содержит стек с наивысшим слоем $ZnSnO_x$, то есть, наивысшим диэлектрическим слоем, не содержащим цирконий. Сравнительный пример 1 демонстрирует хорошие рабочие характеристики применительно к числовому результату сканирования матовости и испытаниям на механическую прочность.

Сравнительный пример 2 имеет конфигурацию, в которой наивысшие диэлектрические слои стека содержат $ZnSnO_x$ и ZrO_x . Это изменение приводит к увеличению числового результата сканирования матовости и ухудшению прочности применительно к испытанию истирания с участием масла.

Сравнительный пример 3 добавляет слой ZrO_x в качестве наивысшего диэлектрического слоя. Результаты испытания истирания с участием масла улучшились по сравнению со сравнительным примером 2 и числовые результаты сканирования матовости сравнимы с примером 1.

Пример 4 согласно настоящему изобретению содержит слой $ZnSnZrO_x$ в качестве наивысшего слоя стека, с содержанием циркония, составляющим 29 атомных процентов (ат. %). Числовой результат сканирования матовости в примере 4 сравним с примерами 1 и 3. Пример 4 предоставляет улучшение в отношении нагрузки образования царапин, а также в отношении изменения светопропускания после термообработки. Пример 4 также предоставляет улучшение в отношении изменения пропускания цвета при термообработке ($T \Delta E^*$).

Пример 5 также согласно настоящему изобретению содержит слой $ZnSnZrO_x$ в качестве наивысшего слоя стека, с содержанием циркония, составляющим 21 атомный процент (ат. %). Числовой результат сканирования матовости в примере 5 сравним с результатом в примере 4, а также в примерах 1 и 3. Пример 5 также демонстрирует улучшение в отношении нагрузки образования царапин по сравнению со сравнительными примерами 1, 2 и 3, а также в отношении изменения светопропускания после термообработки. Пример 5 также предоставляет улучшение в отношении изменения цвета отражения со стороны пленки при термообработке ($T \Delta E^*$).

В таблице 2 предоставлены результаты для последовательности стеклянных панелей с покрытием, содержащих два слоя серебра. Примеры 6, 7 и 8 являются сравнительными примерами, содержащими наивысший слой $ZnSnO_x$, ZrO_x или $ZnSnO_x$ и ZrO_x соответственно.

В примере 9 согласно настоящему изобретению видно, что для покрытия с двумя функциональными слоями на основе серебра, которое также содержит слой $ZnSnZrO_x$ в качестве наивысшего слоя стека, с содержанием циркония, составляющим 29 атомных процентов (ат. %), пример предоставляет улучшенное поверхностное сопротивление слоя после термообработки и улучшенный числовой результат испытания истирания с участием масла. Пример 9 также предоставляет улучшение в отношении изменения цвета отражения со стороны пленки при термообработке ($T \Delta E^*$), как в примере 4.

В таблице 3 снова представлены результаты для последовательности стеклянных панелей с покрытием, содержащим два функциональных слоя на основе серебра, но в котором слой нитрида вольфрама (WN_x) в верхнем диэлектрическом слое в примерах 6, 7, 8 и 9 заменили слоем ZAO. В сравнительных примерах 10, 11 и 12 наивысший слой содержит $ZnSnO_x$, ZrO_x или $ZnSnO_x$ и ZrO_x соответственно.

В примерах 13 и 14 согласно настоящему изобретению видно, что для стеклянных панелей с покрытием, содержащим два функциональных слоя на основе серебра со слоем $ZnSnZrO_x$ в качестве наивысшего слоя, есть улучшение в отношении нагрузки образования царапин и в отношении изменения величины светопропускания после термообработки по сравнению с примерами 11 и 12. Поверхностное сопротивление слоя после термообработки также улучшено в примерах 13 и 14 по сравнению с примерами 10, 11 и 12.

Следовательно, из вышеуказанных результатов видно, что стеклянные панели с покрытием согласно настоящему изобретению предоставляют хорошую способность выдерживать термообработку и механическую прочность, с наивысшим диэлектрическим слоем, основанным на оксиде цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr); и при этом количество циркония в слое составляет по меньшей мере 10 атомных процентов циркония.

Стеклянные панели с покрытием демонстрируют хорошие числовые результаты сканирования матовости до и после термообработки, что указывает на то, что

термообработка оказала отрицательное влияние на комбинации стеков. Панели согласно настоящему изобретению также демонстрируют низкий уровень видимых повреждений согласно испытаниям, моделирующим условия эксплуатации, обработки и манипуляций применительно к стеклянным панелям с покрытием. Кроме этого, панели демонстрируют высокое светопропускание и хорошие низкоэмиссионные и/или солнцезащитные свойства, при этом оптические свойства остаются устойчивыми даже после термообработки.

Формула изобретения

1. Стеклопанель с покрытием, содержащая по меньшей мере последовательность следующих слоев:

стеклянную подложку;

нижний противоотражательный слой;

функциональный слой на основе серебра;

барьерный слой;

верхний диэлектрический слой и

наивысший диэлектрический слой, который содержит оксид цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr); и причем

количество циркония в наивысшем диэлектрическом слое составляет по меньшей мере 10 атомных процентов циркония.

2. Стеклопанель с покрытием по п. 1, отличающаяся тем, что наивысший диэлектрический слой на основе оксида цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr) содержит по большей мере 35 атомных % циркония.

3. Стеклопанель с покрытием по п. 1 или п. 2, отличающаяся тем, что барьерный слой непосредственно соприкасается с функциональным слоем на основе серебра.

4. Стеклопанель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что нижний противоотражательный слой содержит в последовательности от стеклянной подложки либо

слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn);

разделительный слой; и

верхний слой на основе оксида цинка (Zn),

либо

слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn); и

верхний слой на основе оксида цинка (Zn).

5. Стеклопанель с покрытием по п. 4, отличающаяся тем, что разделительный слой содержит:

оксид металла и/или

(окси)нитрид кремния и/или (окси)нитрид алюминия и/или их сплавы.

6. Стеклопанель с покрытием по п. 4 или п. 5, отличающаяся тем, что нижний противоотражательный слой дополнительно содержит:

базовый слой на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия и/или их сплавов, расположенный между стеклотканью подложкой и слоем, основанным на оксиде цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn).

7. Стеклопанель с покрытием по п. 6, отличающаяся тем, что базовый слой на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия и/или их сплавов имеет толщину от 20 до 40 нм.

8. Стеклопанель с покрытием по любому из пп. 4–7, отличающаяся тем, что слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn) нижнего противоотражательного слоя имеет толщину от 0,5 до 10 нм.

9. Стеклопанель с покрытием по любому из пп. 6–8, отличающаяся тем, что слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn) нижнего противоотражательного слоя расположен непосредственно на базовом слое на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия.

10. Стеклопанель с покрытием по любому из пп. 5–9, отличающаяся тем, что разделительный слой на основе оксида металла, и/или (окси)нитрида кремния, и/или (окси)нитрида алюминия, и/или их сплавов имеет толщину от 0,5 до 5 нм.

11. Стеклопанель с покрытием по любому из пп. 5–10, отличающаяся тем, что когда разделительный слой основан на оксиде металла, указанный оксид металла в разделительном слое выбран из группы, содержащей: Ti, Zn, NiCr, InSn, Zr, Al и/или Si.

12. Стеклопанель с покрытием по любому из пп. 5–11, отличающаяся тем, что разделительный слой дополнительно включает один или более других химических элементов, выбранных из по меньшей мере одного из следующих элементов: Ti, V, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, Si или из сплава на основе по меньшей мере одного из этих материалов.
13. Стеклопанель с покрытием по любому из пп. 4–12, отличающаяся тем, что верхний слой нижнего противоотражательного слоя, выполненный на основе оксида цинка (Zn), имеет толщину от 4 до 10 нм.
14. Стеклопанель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что функциональный слой на основе серебра имеет толщину от 5 до 20 нм.
15. Стеклопанель с покрытием по любому из пп. 4–14, отличающаяся тем, что верхний слой на основе оксида Zn в нижнем противоотражательном слое непосредственно соприкасается с функциональным слоем на основе серебра.
16. Стеклопанель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что барьерный слой имеет толщину от 1 до 10 нм.
17. Стеклопанель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что барьерный слой содержит слой на основе оксида цинка (Zn).
18. Стеклопанель с покрытием по любому из пп. 1–16, отличающаяся тем, что барьерный слой содержит NiCrO_x .
19. Стеклопанель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что верхний диэлектрический слой содержит:
- i) слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) и/или на оксиде олова (Sn);
 - ii) слой на основе оксида цинка (Zn) и
 - iii) слой на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия.

20. Стеклопанель с покрытием по п. 19, отличающаяся тем, что толщина слоя, основанного на оксиде цинка (Zn) и (Sn) и/или оксиде олова (Sn), в верхнем диэлектрическом слое составляет от 1 до 10 нм.

21. Стеклопанель с покрытием по п. 19 или п. 20, отличающаяся тем, что толщина слоя, основанного на оксиде цинка (Zn), в верхнем диэлектрическом слое составляет от 1 до 10 нм.

22. Стеклопанель с покрытием по любому из пп. 19, 20 или п. 21, отличающаяся тем, что толщина слоя на основе (окси)нитрида кремния и/или (окси)нитрида алюминия в верхнем диэлектрическом слое составляет от 20 до 40 нм.

23. Стеклопанель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что наивысший диэлектрический слой на основе оксида цинка (Zn) и олова (Sn) содержит от 15 до 35 атомных % циркония.

24. Стеклопанель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что панель содержит более одного функционального слоя на основе серебра.

25. Стеклопанель с покрытием по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что каждый функциональный слой на основе серебра отделен от соседнего функционального слоя на основе серебра промежуточным центральным противоотражательным слоем.

26. Стеклопанель с покрытием по любому из пп. 4–25, отличающаяся тем, что когда разделительный слой в нижнем противоотражательном слое основан на оксиде металла, указанный оксид металла содержит оксид цинка (Zn) и/или оксид титана (Ti).

27. Способ изготовления стеклопанели с покрытием по любому из пп. 1–26, включающий следующие этапы:

- i) предоставление стеклопанели подложки;
- ii) предоставление нижнего противоотражательного слоя;
- iii) предоставление функционального слоя на основе серебра;
- iv) предоставление барьерного слоя; и

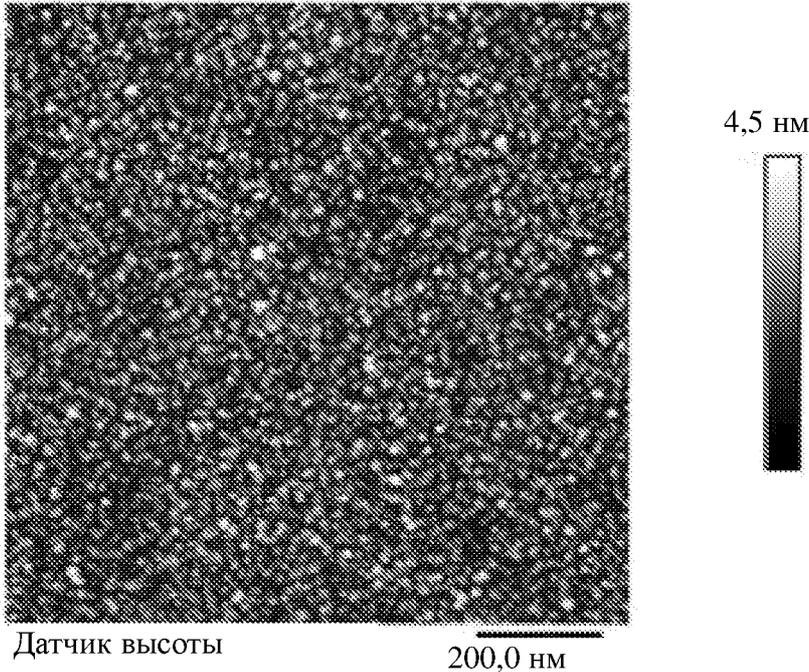
v) предоставление верхнего диэлектрического слоя; и

vi) предоставление наивысшего диэлектрического слоя, который содержит оксид цинка (Zn), олова (Sn) и циркония (Zr); и при этом

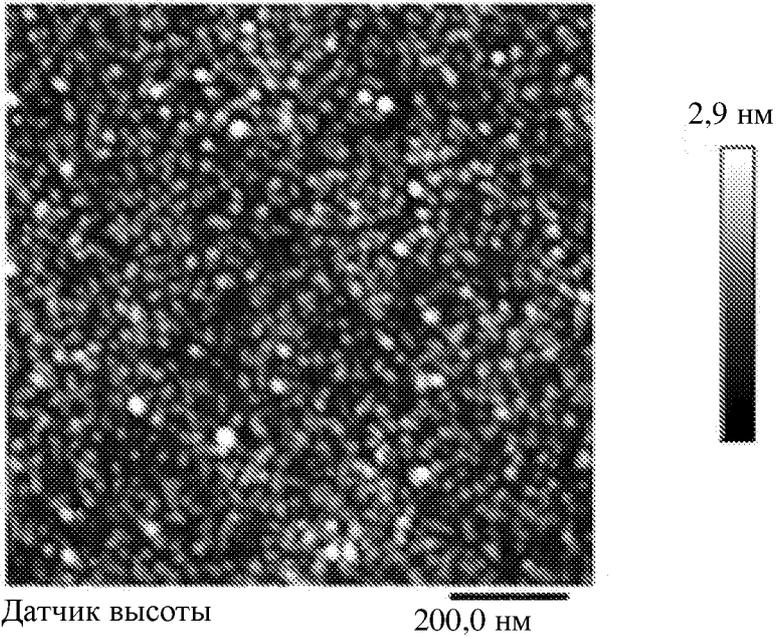
количество циркония в наивысшем диэлектрическом слое составляет по меньшей мере 10 атомных процентов циркония; и при этом

любая часть барьерного слоя, которая непосредственно соприкасается с функциональным слоем на основе серебра, осаждена путем напыления в атмосфере, содержащей менее 5 объемных процента кислорода.

28. Блок с несколькими элементами остекления, содержащий стеклянную панель с покрытием по любому из пп. 1–26 и/или изготовленную способом по п. 27.



Фиг. 1



Фиг. 2