

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202490850 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.05.22

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

(22) Дата подачи заявки
2022.09.23

(54) ПОДЛОЖКИ С ПОКРЫТИЕМ

(31) 21199879.4

(32) 2021.09.29

(33) EP

(86) PCT/EP2022/076595

(87) WO 2023/052271 2023.04.06

(71) Заявитель:

АГК ГЛАСС ЮРОП (BE)

(72) Изобретатель:

Хуберт Джули, Усуи Рео (BE), Мерсье
Виржини (умер)

(74) Представитель:

Квашнин В.П. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к подложке с покрытием, содержащей прозрачную подложку с двумя основными противоположными первой и второй поверхностями, где по меньшей мере одна поверхность обеспечена функциональным покрытием, характеризующейся тем, что прозрачная подложка обеспечена, поверх функционального покрытия и в контакте с ним, напыленным с помощью магнетрона поверхностным покрытием из смешанного оксида металлов, содержащего, по меньшей мере, TiO_x и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, причем поверхностное покрытие содержит от 8 до 49 ат.% титана, от 51 до 92 ат.% циркония, от 0 до 9 ат.% кремния, всего 100 ат.% металлов, и при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм, к способам получения указанных подложек с покрытием и к вариантам их применения.

A1

202490850

202490850

A1

Подложки с покрытием

[1] Настоящее изобретение относится к подложке с покрытием, обеспеченной функциональным покрытием и напыленным с помощью магнетрона поверхностным покрытием из смешанного оксида металлов, содержащего по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , к способу получения указанной подложки с покрытием и к применению поверхностного покрытия.

[2] Известно, что функциональные покрытия, такие как покрытия, содержащие напыленные с помощью магнетрона диэлектрические слои, как правило, чувствительны к химическим и механическим повреждениям в ходе их изготовления, транспортировки, обработки, хранения и/или обращения с ними. Эта ограниченная устойчивость к механическому, химическому и коррозионному воздействию обычно ограничивает варианты их возможного применения в контакте с внешней окружающей средой.

[3] Были предприняты различные попытки обеспечить остекления покрытиями, обладающими высокой химической стойкостью или механической стойкостью, или как химической, так и механической стойкостью.

[4] WO2009115596A1 относится к практически прозрачному остеклению, включающему сборку из тонких слоев, нанесенных в вакууме с использованием магнетрона, и обладающему солнцезащитными и/или низкоэмиссионными свойствами, при этом поверхностный защитный слой содержит слой, содержащий оксид титана и по меньшей мере один другой оксид металла высокой твердости, выбранный из группы, включающей ZrO_2 , SiO_2 , Cr_2O_3 . Остекление по данному изобретению способно выдерживать термическую обработку при температуре $550^\circ C$ в течение 5 минут без образования оптических дефектов, таких как обесцвечивание или радужность. В смешанном оксиде оксид титана присутствует в количестве, составляющем по меньшей мере 40% по весу. Поверхностный слой содержит оксид циркония с долей от 15 до 50% по весу.

[5] WO2010031808A1 относится к остеклению, которое содержит по меньшей мере один слой, нанесенный путем катодного напыления под вакуумом, при этом указанный слой содержит один или несколько оксидов, и доля по весу оксида титана составляет по меньшей мере 40% и не превышает 95%. Толщина рассматриваемого слоя и необязательно толщина других слоев, содержащих оксид металла, выбрана/выбраны таким образом, что на листе прозрачного “флоат”-стекла, имеющего толщину 4 мм, указанный(указанные) слой(слои) обеспечивает(обеспечивают) отражение по меньшей

мере 15% и светопропускание по меньшей мере 60%. Рассматриваемый слой или рассматриваемая система слоев дополнительно обладают устойчивостью к механическому и/или химическому воздействию, сопоставимой с устойчивостью у слоев, полученных посредством пиролиза для получения продуктов, которые обладают такими же оптическими свойствами. Количество, составляющее по меньшей мере 40% по весу оксида титана, обычно составляет по меньшей мере 50 атомных % титана в нанесенном слое.

[6] Однако вышеуказанные решения не обеспечивают удовлетворительную механическую стойкость к истиранию, которое происходит в условиях транспортировки и хранения, помимо традиционного теста сухой кистью и/или автоматического теста на сопротивление истиранию во влажном состоянии (Automatic Wet Rub Test (AWRT)).

[7] WO2018202595A1 относится к подложке с покрытием, содержащей: подложку; мягкое покрытие, обеспеченное на по меньшей мере части по меньшей мере одной поверхности подложки; защитное золь-гелевое покрытие, обеспеченное на по меньшей мере части указанной поверхности поверх мягкого покрытия, к способу получения такой подложки с покрытием и к блокам остекления, содержащим такую подложку с покрытием. Золь-гелевое покрытие содержит смесь оксида титана, оксида кремния и необязательно оксида висмута и/или оксида церия с теоретическими соотношениями по весу оксида титана TiO_2 и оксида кремния SiO_2 , находящимися в диапазоне от 0,10 до 3. Если присутствует оксид циркония, соотношение оксида циркония и оксида кремния находится в диапазоне от 0,10 до 3. Соотношение оксида титана и оксида циркония находится в диапазоне от 0,10 до 10. Толщина золь-гелевого покрытия, как правило, находится в диапазоне от 50 до 500 нм. Это решение обладает основными недостатками, заключающимися в обеспечении значительно толстого слоя защитного слоя, и требует дополнительного обязательного этапа нагревания для отверждения золь-гелевого покрытия вместе с дополнительными ограничениями производства, поскольку требуется изменение линии производства. То есть необходимы промежуточные этапы, которые могут привести к повреждениям, прежде чем будет обеспечена какая-либо защита для подложки с покрытием с помощью золь-гелевого покрытия.

[8] Находящаяся на стадии рассмотрения заявка PCT/EP2021/058666 относится к подложке с покрытием, предусматривающей прозрачную подложку с двумя основными противоположными первой и второй поверхностями, где по меньшей мере одна поверхность обеспечена функциональным покрытием, характеризующейся тем, что прозрачная подложка обеспечена, поверх функционального покрытия и в контакте с ним,

напыленным с помощью магнетрона поверхностным покрытием из смешанного оксида металлов, содержащего по меньшей мере SiO_x , TiO_y и ZrO_z , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, причем поверхностное покрытие содержит от 10 до 65 ат. % кремния, от 8 до 38 ат. % титана, от 25 до 80 ат. % циркония, всего 100 ат. % металлов, и при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм, к способам получения указанных подложек с покрытием и к вариантам их применения.

[9] Сохраняется потребность в разработке подложек с покрытием, в частности стеклянных подложек, обеспеченных функциональным покрытием, обладающим улучшенной устойчивостью к механическому, химическому и коррозионному воздействию, значительно не влияющим на излучательную способность и/или эстетические показатели покрытия.

[10] Сохраняется потребность в разработке подложек с покрытием, в частности стеклянных подложек, обеспеченных функциональным покрытием, обладающим улучшенной устойчивостью к механическому, химическому и коррозионному воздействию, значительно не влияющим ни на излучательную способность, ни на эстетические показатели покрытия, то есть сохраняющим оптические свойства указанного функционального покрытия.

[11] Целью настоящего изобретения является обеспечение подложки с покрытием, предусматривающей прозрачную подложку с двумя основными противоположными первой и второй поверхностями, при этом первая поверхность обеспечена функциональным покрытием, характеризующимся тем, что прозрачная подложка обеспечена, поверх функционального покрытия и в контакте с ним, напыленным с помощью магнетрона поверхностным покрытием из смешанного оксида металлов, содержащего по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, причем поверхностное покрытие содержит:

- от 8 до 49 ат. % титана,
- от 51 до 92 ат. % циркония,
- от 0 до 9 ат. % кремния,

всего 100 ат. % металлов, и при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм.

[12] Также представлен способ получения указанной подложки с покрытием.

[13] Представлены термически обработанные подложки с покрытием и блоки многослойного остекления.

[14] Поверхностное покрытие по настоящему изобретению является напыленным с помощью магнетрона смешанным оксидом металлов, содержащим по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, причем поверхностное покрытие содержит:

- 5 – от 8 до 49 ат. % титана (Ti),
- от 51 до 92 ат. % циркония (Zr),
- от 0 до 9 ат. % кремния (Si),

всего 100 ат. % металлов, включая примеси, и

при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм.

10 [15] Примеси считаются дополнительными металлами, которые могут быть практически неразделимыми с предыдущими металлами. Это, в частности, касается иттрия и/или гафния (оба переходные металлы). Если эти дополнительные металлы присутствуют, их содержание остается относительно небольшим, и не превышает 1 ат. % заявленной смеси металлов, и обычно остается ниже 0,8 ат. %. Они не учитываются в подсчете активного

15 металлического содержимого поверхностного покрытия, представляющего собой Ti, Zr и Si. Указанное активное содержимое рассматривается как сумма вкладов только титана, циркония и необязательно кремния, обеспечивающих механическую стойкость в рамках настоящего изобретения. Алюминий может присутствовать в мишенях на основе титана или на основе кремния, предпочтительно в качестве второстепенного элемента в

20 количествах менее 5,0 ат. %, альтернативно менее 2,0 ат. %, альтернативно менее 1,0 ат. %. Опять же, такой алюминий в данном документе рассматривается как примесь и не учитывается в отношении активного содержимого титана, циркония и необязательно кремния.

25 [16] Альтернативно поверхностное покрытие по настоящему изобретению может быть напыленным с помощью магнетрона смешанным оксидом металлов, содержащим по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2,

причем поверхностное покрытие содержит:

- 30 – от 8 до 49 ат. % титана (Ti),
- от 51 до 92 ат. % циркония (Zr),
- от 0 до 9 ат. % кремния (Si),
- от 0 до 5 ат. % примесей,

всего 100 ат. % металлов, включая примеси, и

при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм.

[17] В рамках настоящего изобретения элемент Si будет ассимилироваться с металлом благодаря его характеристикам в поверхностном покрытии по настоящему изобретению, хотя химически он является металлоидным материалом.

5 [18] В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения указанные выше диапазоны содержания Ti, Zr и Si в поверхностном покрытии могут независимо варьироваться друг относительно друга. Количество Ti может альтернативно находиться в диапазоне от 10 до 47 ат. %, альтернативно от 12 до 46 ат. %. Количество Zr может альтернативно находиться в диапазоне от 53 до 90 ат. %. Количество Si может альтернативно находиться в диапазоне от 1 до 8 ат. %, альтернативно от 2 до 7 ат. %.

10 Количество примесей может альтернативно находиться в диапазоне от 0,1 до 3 ат. %, альтернативно от 0,2 до 2 ат. %. Таким образом, эти количества могут варьироваться независимо для каждого металла, при условии, что суммарное содержание составляет 100 ат. % металлов, включая примеси.

[19] Количество каждого металла можно определять с помощью доступных
15 специалистам в данной области техники способов, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (XRF) и другие. Эти анализы могут быть выполнены на нанесенном посредством магнетронного напыления поверхностном покрытии с применением обычных процедур, известных в данной области техники.

20 [20] Эти количества предоставляются для оптимального поверхностного покрытия, неожиданно обеспечивая превосходную механическую стойкость к истиранию функциональных покрытий, подлежащих транспортировке или хранению, то есть когда количество оксида титана составляет менее 40%, в комбинации с цирконием, необязательно в присутствии кремния. В отличие от идеи документа WO2009115596A1,
25 было неожиданно обнаружено, что количество оксида титана, составляющее более 40%, не обеспечивает необходимой стойкости, когда титан объединяют с цирконием.

[21] Поверхностное покрытие по настоящему изобретению может иметь толщину в диапазоне от 0,1 до 10,0 нм, альтернативно от 0,5 до 5,0 нм, альтернативно от 2,0 до 5,0 нм.

[22] Такая толщина обеспечивает улучшенную механическую стойкость, минимизируя
30 при этом оптическое воздействие на нижележащее функциональное покрытие. Поверхностное покрытие является постоянным, то есть оно не удаляется или не модифицируется при необязательной термической обработке подложки с покрытием. Также отсутствует пагубное влияние на оптические свойства нижележащего функционального покрытия.

[23] Показатель преломления n материала поверхностного покрытия по настоящему изобретению в заявленных диапазонах может изменяться от 1,8 до 2,3 при длине волны 550 нм в зависимости от его конечного состава. Кремний может служить для точного регулирования показателя преломления материала поверхностного покрытия, не ухудшая при этом первоначальную защитную функцию поверхностного покрытия.

[24] Прозрачная подложка может представлять собой стеклянную подложку или пластиковые подложки, такие как из поли(метилмет)акрилата (PMMA), поликарбонатов, полиэтилентерефталата (PET), полиолефинов, поливинилхлорида (PVC) или их смесей. Прозрачность подложки учитывается, если T составляет более 10%, альтернативно составляет более 20%, альтернативно составляет более 30%.

[25] В большинстве предпочтительных случаев прозрачная подложка является стеклянной подложкой.

[26] Стекло может быть любого типа, такого как обычное флоат-стекло или плоское стекло, и может иметь любой состав, который характеризуется любыми оптическими свойствами, например, любым значением пропускания видимого излучения выше 10%, пропускания ультрафиолетового излучения, пропускания инфракрасного излучения и/или общего пропускания солнечной энергии.

[27] Стеклянная подложка может представлять собой известково-натриево, боросиликатное, хрустальное стекло или алюмосиликатное стекло. Подложка может быть обычной прозрачной, цветной или сверхпрозрачной (т. е. с более низким содержанием Fe и более высокой пропускной способностью) стеклянной подложкой. Дополнительные примеры стеклянных подложек включают прозрачные, зеленые, бронзовые, или сине-зеленые стеклянные подложки.

[28] Стекло может быть отожженным, закаленным или термоупрочненным стеклом.

[29] Прозрачная стеклянная подложка может иметь толщину в диапазоне от 0,5 мм до приблизительно 15 мм, альтернативно от 1 мм до приблизительно 10 мм, альтернативно от 1 мм до приблизительно 8 мм.

[30] Прозрачная стеклянная подложка может также считаться подходящей для настоящего изобретения, если ее толщина находится в диапазоне от 0,5 до 2 мм.

[31] Прозрачная подложка, как правило, имеет две основные противоположные первую и вторую поверхности, при этом по меньшей мере часть первой поверхности обеспечена функциональным покрытием.

[32] Поверхностное покрытие по настоящему изобретению нанесено поверх по меньшей мере части функционального покрытия и находится в контакте с по меньшей мере частью

функционального покрытия, обеспеченного на по меньшей мере одной поверхности прозрачной подложки для защиты указанного функционального покрытия от механических и/или химических повреждений во время доставки, хранения, обращения, обработки и/или во время конечного применения.

5 [33] Вторая поверхность прозрачной подложки может быть покрыта таким же или другим функциональным покрытием. В таких случаях защитное поверхностное покрытие по настоящему изобретению может также быть обеспечено на функциональном покрытии, обеспеченном на второй поверхности.

10 [34] В рамках настоящего изобретения термин "функциональное покрытие" относится к покрытию, которое модифицирует одно или несколько физических свойств подложки, например, оптические, тепловые, химические или механические свойства. Такое функциональное покрытие не предназначено для удаления из подложки во время последующей обработки. Функциональное покрытие, как правило, является постоянным или "неотделимым" покрытием.

15 [35] Функциональное покрытие на первой и необязательно на второй поверхности может независимо быть солнцезащитным покрытием, электропроводящим покрытием, просветляющим покрытием, декоративным покрытием и/или покрытием с низкой излучательной способностью.

20 [36] Функциональное покрытие может быть однослойным или представлять собой набор тонких слоев, то есть многослойное функциональное покрытие, и может содержать одно или несколько из металлов, неметаллов, полуметаллов, диэлектриков, полупроводников или сплавов, соединений, композитов, их комбинаций или смесей.

25 [37] При рассмотрении набора тонких слоев в настоящем изобретении, как правило, предполагается, что первый слой наносят на подложку первым, второй слой наносят на подложку вторым поверх первого слоя. Последовательный порядок положений считается относительно подложки, начиная с нее, и далее, вплоть до самого верхнего слоя.

30 [38] В рамках настоящего изобретения термины "ниже", "внизу", "под" указывают на относительное положение слоя относительно следующего слоя в последовательности слоев, начиная от подложки. В рамках настоящего изобретения термины "поверх", "верхний" указывают на относительное положение слоя относительно следующего слоя в последовательности слоев, начиная от подложки.

[39] В рамках настоящего изобретения относительные положения слоев в наборе необязательно предполагают непосредственный контакт между слоями. То есть между первым и вторым слоями может быть предусмотрен некоторый промежуточный слой.

Например, первый слой, "нанесенный поверх" подложки, не исключает наличие одного или нескольких других слоев покрытия такого же или отличного состава, расположенных между этим первым пленочным слоем и подложкой, при условии, что цель настоящего изобретения не поставлена под угрозу.

5 [40] В некоторых случаях слой может фактически состоять из некоторого множества отдельных слоев.

[41] Следует понимать, что поверхностное покрытие по настоящему изобретению находится в верхнем положении относительно функционального покрытия, обеспеченного на первой поверхности прозрачной подложки. То есть поверхностное
10 покрытие по настоящему изобретению размещено наиболее удаленно от прозрачной подложки относительно первой нанесенной поверхности подложки, как правило, в контакте с воздухом.

[42] Поверхностное покрытие по настоящему изобретению является самым верхним слоем над функциональным покрытием, при этом непостоянные слои исключены, в
15 непосредственном контакте с последним слоем указанного функционального покрытия. В большинстве случаев последний слой функционального покрытия не обеспечивает механическую и/или химическую стойкость. В таких случаях поверхностное покрытие по настоящему изобретению обеспечивает механическую и химическую стойкость функционального покрытия.

20 [43] Поверхностное покрытие по настоящему изобретению не предназначено для удаления и, таким образом, не считается удаляемым или непостоянным защитным слоем.

[44] В некоторых случаях функциональное покрытие может само содержать самый верхний слой, обеспечивающий некоторую механическую и/или химическую стойкость. В таких случаях поверхностное покрытие по настоящему изобретению обеспечивает более
25 превосходящую механическую и химическую стойкость функционального покрытия, в частности касательно истирания.

[45] Функциональное покрытие может иметь толщину в диапазоне от 10 до 1000 нм.

[46] Если не указано иное, все значения толщины слоев в данном документе являются геометрическими толщинами слоев.

30 [47] В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения функциональное покрытие может представлять собой солнцезащитное покрытие, при этом солнцезащитное покрытие содержит покрытия, отражающие или поглощающие видимую, инфракрасную и/или ультрафиолетовую энергию.

[48] В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения функциональное покрытие может представлять собой электропроводящее покрытие, такое как электропроводящее нагреваемое покрытие окна или однопленочное или многопленочное покрытие, которое способно выполнять функции антенны.

5 [49] Функциональное покрытие может представлять собой покрытие с низкой излучательной способностью, как правило, обеспечивающее прохождение через покрытие энергии с длиной волны в видимой области спектра, например, приблизительно от 400 нм до приблизительно 780 нм, но обеспечивающее отражение солнечной инфракрасной энергии с более короткой длиной волны и/или тепловой инфракрасной энергии, и, как
10 правило, предназначено для улучшения теплоизоляционных свойств архитектурных остеклений. Под "низкой излучательной способностью" подразумевается излучательная способность менее чем приблизительно 0,3, альтернативно менее чем приблизительно 0,2.

[50] Функциональное покрытие может представлять собой однослойное покрытие, содержащее оксиды металлов, многослойное покрытие, содержащее оксиды металлов,
15 покрытие, содержащее оксиды неметаллов, или многослойное функциональное покрытие.

[51] В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения однослойные покрытия, содержащие оксиды металлов, включают такие покрытия, содержащие оксид цинка, легированный алюминием, галлием или гафнием; смешанный оксид цинка и олова; оксид олова, возможно легированный фтором или сурьмой; оксид индия, возможно
20 легированный оловом, или т. п.

[52] В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения многослойные покрытия, содержащие оксиды металлов, включают такие покрытия, содержащие по меньшей мере один слой материала с высоким показателем преломления и по меньшей мере один слой материала с низким показателем преломления, то есть такие покрытия
25 содержат слои материалов, характеризующихся разными показателями преломления. Такие покрытия обычно представлены покрытием, содержащим первый слой из материала с низким или высоким показателем преломления, второй слой из материала с высоким или низким показателем преломления, третий слой из материала с низким или высоким показателем преломления, четвертый слой из материала с высоким или низким
30 показателем преломления и необязательный защитный слой. Низкий показатель преломления, как правило, представляет собой показатель преломления менее 1,7 или, как правило, менее 1,6, при этом высокий показатель преломления, как правило, представляет собой показатель преломления более 1,8 или, как правило, который составляет более или равняется 1,9 или 2,0. Некоторые слои могут иметь промежуточные показатели

преломления, составляющие от 1,7 до 1,8. Показатели преломления, как правило, учитываются при длине волны 550 нм.

5 **[53]** В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения функциональное покрытие может также представлять собой многослойное функциональное покрытие, которое предусматривает чередующееся расположение п отражающих инфракрасное (ИК) излучение слоев и $n + 1$ диэлектрических слоев, где n больше или равняется 1, так что каждый ИК-слой окружен двумя диэлектрическими слоями.

10 **[54]** ИК-слои могут быть выполнены из серебра, золота, палладия, платины или их сплавов. ИК-слои могут иметь толщину от 2 до 30 нм, альтернативно от 5 до 20 нм, альтернативно от 7 до 18 нм. Данные диапазоны толщины могут обеспечить достижение необходимой низкой излучательной способности, и/или солнцезащитной функции, и/или проводимости, сохраняя при этом хорошее светопропускание.

15 **[55]** Диэлектрические слои могут обычно содержать оксиды, нитриды, оксинитриды или оксикарбиды Zn, Sn, Ti, Zr, Si, In, Al, Bi, Ta, Hf, Mg, Nb, Y, Ga, Sb, Mg, Cu, Ni, Cr, Fe, В или их смеси.

20 **[56]** В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения диэлектрические слои могут содержать оксиды, нитриды, оксинитриды или оксикарбиды Zn, Sn, Ti, Zr, Si, In, Al, Nb, Sb, Ni, Cr или их смеси. Альтернативно диэлектрические слои могут содержать оксиды, нитриды, оксинитриды Zn, Sn, Ti, Zr, Si, In, Al, Nb, Sb, Ni, Cr или их смеси.

25 **[57]** Эти материалы могут в конечном итоге являться легированными, при этом примеры легирующих добавок включают алюминий, цирконий или их смеси. Легирующая добавка или смесь легирующих добавок может присутствовать в количестве до 15 вес. %.

30 **[58]** Типичные примеры диэлектрических материалов включают, но без ограничения, оксиды на основе кремния, нитриды на основе кремния, оксиды цинка, оксиды олова, смешанные оксиды цинка-олова, нитриды кремния, оксинитриды кремния, оксиды титана, оксиды алюминия, оксиды циркония, оксиды ниобия, нитриды алюминия, оксиды висмута, смешанные нитриды кремния-циркония и смеси по меньшей мере двух из них, такие как, например, оксид титана-циркония.

[59] Диэлектрический слой может состоять из нескольких отдельных слоев, содержащих или по существу состоящих из вышеуказанных материалов.

[60] Каждый из диэлектрических слоев может иметь толщину в диапазоне от 0,1 до 200 нм, альтернативно от 0,1 до 150 нм, альтернативно от 1 до 120 нм, альтернативно от 1 до 80 нм. Разные диэлектрические слои могут иметь разную толщину. То есть первый диэлектрический слой может иметь толщину, которая является такой же или иной, больше или меньше, в сравнении с толщиной второго, третьего или любого другого диэлектрического слоя.

[61] При наличии двух ИК-слоев (если $n = 2$) второй диэлектрический слой можно назвать “внутренним диэлектрическим слоем”, поскольку он расположен между двумя ИК-слоями.

[62] При наличии трех ИК-слоев (если $n = 3$) второй и третий диэлектрические слои можно назвать “внутренними диэлектрическими слоями”, поскольку они соответственно расположены между двумя ИК-слоями.

[63] Многослойное функциональное покрытие может содержать затравочный слой, который находится ниже по меньшей мере одного ИК-слоя, и/или покрытие может содержать барьерный слой на по меньшей мере одном ИК-слое. Затравочный слой, как правило, обеспечивается для способствования образованию пленки хорошего качества из ИК-материала, то есть обеспечивается для однородного и стабильного слоя из ИК-материала. Барьерный слой, как правило, обеспечивается для способствования защите ИК-материала от деградации, вызванной при образовании какого-либо слоя над ним, например, для его защиты от кислорода или обогащенных кислородом соединений, которые могут ухудшить качество ИК-слоя, а также от ухудшения из-за термических обработок.

[64] Данный ИК-слой может быть обеспечен либо затравочным слоем, либо барьерным слоем, либо обоими этими слоями. Первый ИК-слой может быть обеспечен одним из затравочного и барьерного слоев или обоими, и второй ИК-слой может быть обеспечен одним из затравочного и барьерного слоев или обоими и т. д. Эти структуры не являются взаимоисключающими. Затравочный и/или барьерный слои могут иметь толщину от 0,1 до 35 нм, альтернативно от 0,5 до 25 нм, альтернативно от 0,5 до 15 нм, альтернативно от 0,5 до 10 нм.

[65] Многослойное функциональное покрытие может также содержать тонкий слой абляционного материала, имеющий толщину менее 15 нм, альтернативно менее 9 нм, обеспеченный над по меньшей мере одним ИК-слоем или находящийся в контакте с ним. Примеры абляционного материала включают титан, цинк, никель, хром, оксиды Ni,

оксиды сплавов Ni, оксиды Cr, оксиды сплавов Cr, NiCrO_x, NiCrO_xN_y, оксид цинка, оксид олова или другой подходящий материал или их смесь.

5 [66] Диэлектрический слой может быть обеспечен поглощающим слоем, регулируемым для выборочного изменения пропускания изделия с покрытием. В определенных примерах толщину указанного поглощающего слоя можно регулировать для значительной регулировки пропускания изделия с покрытием без неблагоприятного воздействия на его окрашивание. Примеры поглощающего слоя включают Ni, Cr, NiCr, NiCrN_x, NiCrW, CrN, ZrN, TiN, Ti, Zr, NiO_x или т. п. Такой поглощающий слой может быть расположен так, что по меньшей мере один из ИК-слоев расположен поверх поглощающего слоя, 10 необязательно такой поглощающий слой может быть расположен между первым и вторым слоями, содержащими нитрид кремния, и контактировать с ними. Поглощающий слой может иметь толщину в диапазоне от 0,5 до 10 нм.

[67] Многослойное функциональное покрытие может необязательно уже содержать самый верхний слой, содержащий оксиды Ti, Zr или смешанный оксид Ti и Zr с 45- 15 65 вес. % Ti; или оксиды Si, Al; или оксид Zr и Al; или нитриды Si, Al. Такой самый верхний слой может быть заменен или покрыт поверхностным покрытием по настоящему изобретению.

[68] Первый пример многослойного функционального покрытия, выступающего в качестве покрытия с низкой излучательной способностью, содержит по меньшей мере 20 один слой серебра и последовательность: подложка/MeO/ZnO:AlSi/Ag/AlSi-MeO, где MeO представляет собой оксид металла, такой как SnO₂, TiO₂, In₂O₃, Bi₂O₃, ZrO₂, Ta₂O₅, SiO₂ или Al₂O₃ или их смесь.

[69] Второй пример многослойного функционального покрытия, выступающего в качестве покрытия с низкой излучательной способностью, включает первый 25 диэлектрический слой, содержащий нитрид кремния; первый, содержащий Ni или NiCr слой; отражающий инфракрасное (ИК) излучение слой, содержащий серебро; второй, содержащий Ni или NiCr слой; а также второй диэлектрический слой, содержащий нитрид кремния. Такое многослойное функциональное покрытие может необязательно содержать поверхностное покрытие из смешанного (окси)нитрида SiZr или смешанного оксида TiZr.

30 [70] Третий пример многослойного функционального покрытия содержит:

* отражающий инфракрасное (ИК) излучение слой, находящийся в контакте с первым и вторым слоями и расположенный между ними, при этом указанный второй слой содержит NiCrO_x; и

* при этом по меньшей мере указанный второй слой, содержащий NiCrO_x , имеет такую степень окисления, что первая часть указанного второго слоя вблизи указанного отражающего инфракрасное (ИК) излучение слоя является менее окисленной, чем вторая часть указанного второго слоя, находящаяся дальше от указанного отражающего инфракрасное (ИК) излучение слоя.

5 [71] Четвертый пример многослойного функционального покрытия содержит: диэлектрический слой; первый слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх диэлектрического слоя; отражающий инфракрасное (ИК) излучение слой, содержащий серебро, расположенный поверх содержащего оксид цинка первого слоя и находящийся в контакте с ним; слой, содержащий оксид NiCr , расположенный поверх отражающего ИК-излучение слоя и находящийся в контакте с ним; второй слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх содержащего оксид NiCr слоя и находящийся в контакте с ним; и еще один диэлектрический слой, расположенный поверх второго слоя, содержащего оксид цинка.

15 [72] Пятый пример многослойных функциональных покрытий содержит: первый диэлектрический слой; первый отражающий инфракрасное (ИК) излучение слой, содержащий серебро, расположенный поверх по меньшей мере первого диэлектрического слоя; первый слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх по меньшей мере первого отражающего ИК-излучение слоя и первого диэлектрического слоя; второй отражающий ИК-излучение слой, содержащий серебро, расположенный поверх первого содержащего оксид цинка слоя и находящийся в контакте с ним; слой, содержащий оксид NiCr , расположенный поверх второго отражающего ИК-излучение слоя и находящийся в контакте с ним; второй слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх содержащего оксид NiCr слоя и находящийся в контакте с ним; а также еще один диэлектрический слой, расположенный поверх по меньшей мере второго слоя, содержащего оксид цинка.

25 [73] Шестой пример многослойного функционального покрытия содержит: первый диэлектрический слой; первый слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх диэлектрического слоя; отражающий инфракрасное (ИК) излучение слой, содержащий серебро, расположенный поверх первого содержащего оксид цинка слоя и находящийся в контакте с ним; второй слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх ИК-слоя; а также второй диэлектрический слой, расположенный поверх второго слоя, содержащего оксид цинка. Первый и второй диэлектрические слои могут содержать несколько слоев, среди которых слои разного состава касательно оксида цинка, то есть, среди прочего, слои

из оксида цинка, оксида цинка, легированного алюминием, или слои из смешанного оксида цинка и олова, характеризующиеся соотношением Sn/Zn в диапазоне от 0,5 до 2 по весу или характеризующиеся соотношением Sn/Zn в диапазоне от 0,02 до 0,5 по весу; слои из нитрида кремния; слои из оксида титана. Первый и второй слои, содержащие оксид цинка, могут также иметь разный состав касательно оксида цинка, то есть, среди прочего, слои оксида цинка; оксида цинка, легированного алюминием; смешанного оксида цинка и олова; смешанного оксида цинка, титана и алюминия.

[74] Седьмой пример многослойного функционального покрытия содержит последовательно: первый диэлектрический слой; первый ИК-слой, содержащий серебро; второй диэлектрический слой; второй ИК-слой; третий диэлектрический слой. Первый, второй и третий диэлектрические слои могут содержать несколько слоев, среди которых слои разного состава касательно оксида цинка, то есть, среди прочего, слои из оксида цинка, оксида цинка, легированного алюминием, или слои из смешанного оксида цинка и олова, характеризующиеся соотношением Sn/Zn в диапазоне от 0,5 до 2 по весу или характеризующиеся соотношением Sn/Zn в диапазоне от 0,02 до 0,5 по весу; слои из смешанного оксида цинка, титана и алюминия; слои из нитрида кремния; слои из оксида титана. В некоторых случаях ИК-слои могут быть независимо обеспечены металлическим барьерным слоем, таким как Ti, Ni, NiCr или т. п.

[75] Восьмой пример многослойного функционального покрытия содержит последовательно: первый диэлектрический слой; первый ИК-слой, содержащий серебро; второй диэлектрический слой; второй ИК-слой; третий диэлектрический слой; третий ИК-слой; четвертый диэлектрический слой. Первый, второй, третий и четвертый диэлектрические слои могут содержать несколько слоев, среди которых слои разного состава касательно оксида цинка, то есть, среди прочего, слои из оксида цинка, оксида цинка, легированного алюминием, или слои из смешанного оксида цинка и олова, характеризующиеся соотношением Sn/Zn в диапазоне от 0,5 до 2 по весу или характеризующиеся соотношением Sn/Zn в диапазоне от 0,02 до 0,5 по весу; слои из смешанного оксида цинка, титана и алюминия; слои из нитрида кремния; слои из оксида титана. В некоторых случаях ИК-слои могут быть независимо обеспечены металлическим барьерным слоем, таким как Ti, Ni, NiCr или т. п.

[76] С помощью подложки с покрытием по настоящему изобретению может быть обеспечен широкий спектр многослойных функциональных покрытий, преимуществом которых является поверхностное покрытие, обеспечивающее защиту от механических повреждений. В то же время, оптические свойства, такие как светопропускание,

5 светоотражение и цвета, остаются в пределах допустимого отклонения по сравнению с покрытием без поверхностного покрытия, то есть дельта T_{TC} составляет менее 2%, дельта R_{TC} составляет менее 2%, и дельта E^*_{TC} составляет менее 5, где “TC” относится к эффекту, который может оказывать поверхностное покрытие на выбранный оптический параметр (T, R или дельта E^*) указанного функционального покрытия.

[77] Способ получения подложки с покрытием включает последовательно по меньшей мере этапы:

1. обеспечения прозрачной подложки с двумя основными противоположными первой и второй поверхностями;
- 10 2. нанесения функционального покрытия на по меньшей мере часть первой поверхности прозрачной подложки;
3. нанесения, поверх функционального покрытия и в контакте с ним, поверхностного покрытия, содержащего смешанный оксид металлов, содержащий по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x, y, z
- 15 находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, с помощью метода магнетронного напыления,

причем поверхностное покрытие содержит:

- от 8 до 49 ат. % титана,
 - от 51 до 92 ат. % циркония,
 - 20 – от 0 до 9 ат. % кремния,
- всего 100 ат. % металлов, и

при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм.

[78] Этап нанесения поверхностного покрытия с использованием магнетронного напыления обеспечивает легкую интеграцию процесса в существующую линию

25 производства, обеспечивающую функциональное покрытие уже на прозрачной подложке. Магнетронное нанесение также обеспечивает нанесение слоя поверхностного покрытия, который имеет толщину от 0,1 до 10 нм. Было обнаружено, что такой тонкий слой является эффективным в обеспечении необходимой механической стойкости, при этом не оказывает отрицательного влияния на химическую стойкость и оптические свойства

30 функционального покрытия.

[79] Функциональное покрытие, как правило, может быть нанесено поверх подложки с помощью химического осаждения из паровой фазы (CVD), химического осаждения из паровой фазы при атмосферном давлении (APCVD), химического осаждения из паровой фазы при низком давлении (LPCVD), плазмохимического осаждения из паровой фазы

(PECVD), LPCVD (химического осаждения из паровой фазы при низком давлении), физического осаждения из паровой фазы, магнетронного напыления, ионного осаждения.

5 [80] Отдельные слои такого же функционального покрытия могут быть обеспечены с помощью разных способов нанесения. Однако, как правило, они могут быть нанесены с использованием той же методики.

[81] В некоторых случаях по меньшей мере один слой функционального покрытия может быть нанесен с помощью магнетронного напыления. В некоторых случаях все слои функционального покрытия могут быть нанесены с помощью магнетронного напыления.

10 [82] Защитное поверхностное покрытие по настоящему изобретению наносится с применением магнетронного напыления. Эффективность поверхностного покрытия в обеспечении механической и химической стойкости является оптимальной, если оно нанесено с помощью магнетронного напыления, в сравнении с методом CVD или золь-геля. Нанесенный с помощью магнетронного напыления слой является эффективным без
15 какого-либо предварительного нагревания или дополнительного этапа способа при толщине в диапазоне от 0,1 до 10 нм, альтернативно от 0,5 до 5,0 нм, альтернативно от 2,0 до 5,0 нм. Нанесенный таким образом слой также не оказывает значительного влияния на оптические свойства функционального покрытия, где дельта T_{TC} составляет менее 2%, дельта R_{TC} составляет менее 2%, и дельта E^*_{TC} составляет менее 5, где “TC” относится к эффекту, который может оказывать поверхностное покрытие на выбранный оптический
20 параметр (T, R или дельта E^*) указанного функционального покрытия.

[83] Нанесение поверхностного покрытия с применением магнетронного напыления можно осуществлять с применением металлических или керамических мишеней с обеспечением по меньшей мере трех элементов – титана, циркония или кремния.

25 [84] По меньшей мере три элемента могут быть независимо обеспечены одной или несколькими керамическими или металлическими мишенями. Могут существовать разные комбинации и альтернативы совместному напылению, при условии, что напыленное с помощью магнетрона поверхностное покрытие, которое нанесено на функциональное покрытие, содержит смешанный оксид металлов, содержащий по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x, y, z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2,
30 и причем поверхностное покрытие содержит:

- от 8 до 49 ат. % титана,
- от 51 до 92 ат. % циркония,
- от 0 до 9 ат. % кремния,

всего 100 ат. % металлов, и при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм.

5 [85] Как обсуждалось выше, в поверхностном покрытии могут присутствовать примеси вследствие их присутствия в выбранной мишени. Состав поверхностного покрытия составляет всего 100 ат. %, включая примеси. Однако активное содержимое поверхностного покрытия учитывает только количество титана, циркония и необязательно кремния.

10 [86] Металлическая мишень может содержать по меньшей мере одно из следующего: титан, цирконий или кремний. Металлическая мишень может содержать два или более из следующего: титан, цирконий или кремний.

[87] Керамическая мишень может содержать по меньшей мере один оксид титана, циркония или кремния. Керамическая мишень может содержать два или более оксидов титана, циркония или кремния.

15 [88] Керамическая мишень может содержать два элемента, выбранных из титана, циркония или кремния, а металлическая мишень может содержать третий элемент.

[89] В некоторых случаях один элемент напыленного поверхностного покрытия может быть обеспечен как из керамической мишени, так и металлической мишени в то же время.

[90] Керамическая мишень может содержать по меньшей мере один оксид металла и металлическую форму по меньшей мере одного другого металла.

20 [91] Керамическая мишень может содержать по меньшей мере один оксид титана или циркония и металлическую форму кремния.

[92] В этих случаях три элемента могут быть обеспечены из нескольких независимых мишеней, которые применяют в сочетании, также называемом совместным напылением, в котором каждая из мишеней может быть керамической или металлической мишенью.

25 [93] Напыление или нанесение из более чем одной мишени имеет преимущество, заключающееся в обеспечении множества поверхностных покрытий, содержащих по меньшей мере кремний, титан и цирконий, которые являются регулируемыми для необходимой механической стойкости. Это также имеет преимущество, заключающееся в обеспечении варьирования скоростей нанесения и/или обеспечении легкой замены той или иной мишени в зависимости от расходования материала во время обработки. Это
30 также имеет преимущество, заключающееся в варьировании стехиометрического состава поверхностного покрытия в зависимости от используемого во время напыления газа.

[94] В других случаях три элемента, Ti, Si и Zr, могут быть обеспечены из одной единой мишени.

[95] Керамическая мишень может содержать по меньшей мере оксиды трех элементов, Ti, Si и Zr, или металлическая мишень может содержать по меньшей мере три элемента в металлической форме.

5 [96] Керамическая мишень может содержать оксиды титана и циркония и металлическую форму кремния.

[97] Напыление или нанесение из одной единой мишени, содержащей по меньшей мере кремний, титан и цирконий, имеет преимущество, заключающееся в обеспечении воспроизводимого и однородного поверхностного покрытия.

10 [98] Поверхностное покрытие, как правило, напыляется в газовом потоке, содержащем аргон или кислород или оба газа. Для каждого газа могут быть обеспечены разные смеси для обеспечения требуемого стехиометрического состава поверхностного покрытия.

15 [99] Дополнительное преимущество поверхностного покрытия по настоящему изобретению заключается в том, что оно может подвергаться термической обработке и, таким образом, обеспечивать защиту функционального покрытия за счет такой термической обработки.

[100] Этап термической обработки является исключительно необязательным и будет рассматриваться, если того требует конечное применение подложки с покрытием, поскольку поверхностное покрытие само по себе обеспечит защиту, даже если оно не является термически обработанным.

20 [101] Способ получения термически обработанной подложки с покрытием включает последовательно по меньшей мере этапы:

1. обеспечения прозрачной подложки с двумя основными противоположными первой и второй поверхностями;
- 25 2. нанесения функционального покрытия на по меньшей мере часть первой поверхности прозрачной подложки;
3. нанесения, поверх функционального покрытия и в контакте с ним, поверхностного покрытия, содержащего смешанный оксид металлов, содержащий по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, с помощью метода магнетронного напыления,

30

причем поверхностное покрытие содержит:

- от 8 до 49 ат. % титана,
- от 51 до 92 ат. % циркония,
- от 0 до 9 ат. % кремния,

всего 100 ат. % металлов, и

при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм;

4. подвергания подложки с покрытием термической обработке.

5 [102] В некоторых вариантах осуществления способа по настоящему изобретению, совместимых с другими вариантами осуществления настоящего изобретения, вышеуказанные диапазоны содержания Ti, Zr и Si в поверхностном покрытии могут независимо варьироваться друг относительно друга. Количество Ti может альтернативно находиться в диапазоне от 10 до 47 ат. %, альтернативно от 12 до 46 ат. %. Количество Zr может альтернативно находиться в диапазоне от 53 до 90 ат. %. Количество Si может
10 альтернативно находиться в диапазоне от 1 до 8 ат. %, альтернативно от 2 до 7 ат. %. Таким образом, эти количества могут варьироваться независимо для каждого металла, при условии, что суммарное содержание составляет 100 ат. % металла, включая примеси.

[103] В рамках настоящего изобретения, если этапы являются последовательными, подразумевается, что они осуществляются в указанном порядке. Однако в пределах
15 последовательности могут быть добавлены дополнительные промежуточные этапы. Такие дополнительные промежуточные этапы могут представлять собой этапы промывания, смены транспортировки, измерения, резки или т. п.

[104] Термическая обработка может представлять собой одну из таковых, которые встречаются при процессе гибки (также известном как изгибание), отжига (также
20 известном как упрочнение) или закалки.

[105] Подходящая тепловая обработка включает нагревание листа стекла с покрытием до температуры по меньшей мере 560°C на воздухе, например от 560°C до 700°C, в частности от примерно 640°C до 670°C, в течение примерно 3, 4, 6, 8, 10, 12 или даже
15 минут в соответствии с типом тепловой обработки и толщиной листа стекла. Обработка может включать этап быстрого охлаждения после этапа нагревания для обеспечения разности напряжений между поверхностями и сердцевиной стекла так, чтобы в случае удара лист т. н. закаленного стекла безопасно разрушался на мелкие куски. Если этап
25 охлаждения будет проходить в более мягких условиях, тогда стекло просто станет термоупрочненным и в любом случае будет обладать улучшенной механической
30 устойчивостью.

[106] Дополнительная термическая обработка может предполагаться на таких этапах способа, как 1) гибка, 2) закалка, 3) спекание окрашенного керамического отпечатка или отпечатка серебряной токопроводящей шины, 4) вакуумная герметизация вакуумного

двойного остекления и 5) прокаливание нанесенного влажным способом покрытия с низким коэффициентом отражения или противобликового покрытия.

[107] Первый способ получения подложки с двусторонним покрытием включает последовательно по меньшей мере этапы:

- 5 1. обеспечения прозрачной подложки с двумя основными противоположными первой и второй поверхностями, при этом первая поверхность является открытой к воздействию;
2. нанесения первого функционального покрытия на по меньшей мере часть первой поверхности прозрачной подложки;
- 10 3. нанесения, поверх первого функционального покрытия и в контакте с ним, первого поверхностного покрытия, содержащего смешанный оксид металлов, содержащий по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, с помощью метода магнетронного напыления,

15 причем первое поверхностное покрытие содержит:

- от 8 до 49 ат. % титана,
 - от 51 до 92 ат. % циркония,
 - от 0 до 9 ат. % кремния,
- всего 100 ат. % металлов, и

20 при этом первое поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм;

4. необязательно переворачивания подложки так, чтобы подвергнуть воздействию вторую поверхность,
5. нанесения второго функционального покрытия на по меньшей мере часть второй поверхности прозрачной подложки с обеспечением прозрачной подложки с двусторонним покрытием;
- 25 6. необязательно нанесения второго поверхностного покрытия;
7. необязательно подвергания прозрачной подложки с двусторонним покрытием термической обработке.

30 **[108]** Второй способ получения подложки с двусторонним покрытием включает последовательно по меньшей мере этапы:

1. обеспечения прозрачной подложки с двумя основными противоположными первой и второй поверхностями, при этом первая поверхность является открытой к воздействию;

2. нанесения первого функционального покрытия на по меньшей мере часть первой поверхности прозрачной подложки;

3. нанесения, поверх первого функционального покрытия и в контакте с ним, первого поверхностного покрытия, содержащего смешанный оксид металлов, содержащий по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, с помощью метода магнетронного напыления,

причем первое поверхностное покрытие содержит:

- от 8 до 49 ат. % титана,
 - от 51 до 92 ат. % циркония,
 - от 0 до 9 ат. % кремния,
- всего 100 ат. % металлов, и

при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм;

4. необязательно переворачивания подложки так, чтобы подвергнуть воздействию вторую поверхность,

5. нанесения второго функционального покрытия на по меньшей мере часть второй поверхности прозрачной подложки с обеспечением прозрачной подложки с двусторонним покрытием;

6. необязательно нанесения, поверх второго функционального покрытия и в контакте с ним, второго поверхностного покрытия, содержащего смешанный оксид металлов, содержащий по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, с помощью метода магнетронного напыления,

причем второе поверхностное покрытие содержит:

- от 8 до 49 ат. % титана,
 - от 51 до 92 ат. % циркония,
 - от 0 до 9 ат. % кремния,
- всего 100 ат. % металлов, и

при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм;

7. необязательно подвергания прозрачной подложки с двусторонним покрытием термической обработке.

[109] Таким образом, такие первый и второй способы могут обеспечить прозрачную подложку, обеспеченную первым функциональным покрытием на по меньшей мере части первой поверхности и вторым функциональным покрытием на по меньшей мере части

второй поверхности, при этом первое и необязательно второе функциональное покрытие обеспечено защитным поверхностным покрытием по настоящему изобретению.

5 [110] При таких обстоятельствах первое и второе функциональные покрытия могут быть одинаковыми или разными, среди прочего, выбранными из описанных выше функциональных покрытий.

[111] Поверхностное покрытие по настоящему изобретению находит дополнительное применение в том, что оно обеспечивает функциональному покрытию достаточную механическую стойкость для обеспечения покрытия прозрачной подложки на второй противоположной поверхности.

10 [112] В некоторых случаях совместимый с другими способами, описанными выше, этап термической обработки можно осуществлять до или после необязательного этапа переворачивания, то есть прозрачная подложка с покрытием может быть подвергнута термической обработке перед обеспечением вторым функциональным покрытием.

15 [113] Таким образом, в настоящем изобретении предусмотрено термически обработанное остекление с покрытием, содержащее функциональное покрытие и напыленное с помощью магнетрона поверхностное покрытие на основе смешанного оксида металлов, содержащее по меньшей мере титан, цирконий и кремний, при этом поверхностное покрытие содержит по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2,

20 причем поверхностное покрытие содержит:

- от 8 до 49 ат. % титана,
- от 51 до 92 ат. % циркония,
- от 0 до 9 ат. % кремния,

всего 100 ат. % металлов, включая примеси, и

25 при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм.

[114] Если подложка с покрытием может выдерживать термическую обработку типа закалки или гибки без потери оптических и/или энергетических свойств, ради которых оно и было создано, указанное функциональное покрытие и/или подложка с покрытием могут называться "поддающимися тепловой обработке" или "способными к закалке".

30 [115] В некоторых случаях функциональное покрытие может быть "самосочетаемым" ("self-matchable"). Это означает, что оптические и/или энергетические свойства сохраняются или практически не изменяются, если подложка с покрытием подвергается термической обработке типа закалки или гибки.

[116] Значения CIELAB 1976 ($L^*a^*b^*$), как правило, применяются для определения оттенков подложек с покрытием. Их измеряют, используя источник света D65/10°.

[117] ΔE^*_{HT} (дельта E^*_{HT}) = $\sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ отображает вариацию оттенка во время термической обработки, то есть разницу между цветами до и после термической обработки.

[118] "Самосочетаемость" ("self-matchability") может учитываться, если ΔE^*_{HT} составляет меньше или равняется 5, альтернативно составляет меньше или равняется 2 по пропусканию и отражению, и/или если изменения в значениях светопропускания (T), и отражения (R), и энергии отсутствуют или их практически нет, то есть разница между значениями T_{HT} , R_{HT} и цвета до и после термической обработки остается меньшей или равняется 5, альтернативно меньше или равняется 2, в одиночном остеклении, где "HT" относится к эффекту, который термическая обработка может оказать на выбранный оптический параметр (T, R или дельта E^*) функционального покрытия, обеспечиваемого поверхностным покрытием.

[119] Поверхностное покрытие по настоящему изобретению не изменяет самосочетаемость функционального покрытия, размещенного под ним, если такое функциональное покрытие является самосочетаемым.

[120] Это имеет преимущество, заключающееся в том, что не обработанные термически и термически обработанные продукты могут быть размещены рядом друг с другом для одинакового применения, например, в фасаде здания. Это также имеет преимущество, заключающееся в том, что поверхностное покрытие может быть обеспечено только на продукте, который подлежит термической обработке, или только на продукте, который не подлежит термической обработке, при этом самосочетаемость, как она была определена, будет обеспечена для термически не обработанных продуктов и термически обработанных продуктов.

[121] Поверхностное покрытие по настоящему изобретению рассматривается в контакте с окружающей средой, наиболее удаленно от подложки. Только в конкретных вариантах, совместимых с другими вариантами настоящего изобретения, подложка с покрытием может быть дополнительно обеспечена по меньшей мере одним временным защитным слоем поверх поверхностного покрытия и в контакте с ним. Такой "временный" защитный слой, как правило, удаляется при промывке или при термической обработке подложки, как будет описано ниже.

[122] В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения временные защитные слои содержат углеродные временные защитные слои, полимерные временные защитные слои, снимающиеся защитные слои.

5 [123] Углеродные защитные слои включают такие слои, которые обеспечены с помощью магнетронного напыления и обычно имеют толщину от 0,5 до 15 нм, альтернативно от 1 до 10 нм, альтернативно от 1 до 7 нм и толщину любых значений в пределах данных диапазонов. Такое углеродное защитное покрытие, как правило, удаляется при термической обработке прозрачной подложки и, таким образом, устраняется в количестве 99-100%, как может быть измерено с помощью колориметрических способов.

10 [124] Полимерные временные защитные слои включают такие слои, которые обеспечены с помощью испарения или продукта реакции составов полимерных покрытий, которые содержат поливиниловый спирт, полиэтилен, акрил или т. п., которые могут быть впоследствии удалены посредством промывки водой, промывки растворителем, удаления паром, термического распада или сжигания. Такие составы полимерного покрытия могут 15 представлять собой жидкий раствор, эмульсию, суспензию, взвесь или дисперсию.

[125] Снимающиеся защитные слои предусматривают такие покрытия, которые образованы из жидких составов на основе полиамида или т. п.

[126] Таким образом, временное защитное покрытие может быть удалено посредством промывки, сжигания, термического распада или отслаивания. Подложка может быть 20 обработана, например, порезана, подрезана, согнута, отформована и/или включена в изделие производства, до или после удаления временного защитного покрытия.

[127] Таким образом, любой из способов, указанных выше, может дополнительно включать этап нанесения углеродного слоя на подложку с покрытием.

25 [128] Углеродное защитное поверхностное покрытие имеет преимущество, заключающееся в том, что оно также может быть нанесено посредством способа напыления и, поэтому, может быть включено в ту же самую линию обработки без значительных технических ограничений.

[129] Настоящее изобретение предусматривает блок многослойного остекления, содержащий по меньшей мере одну подложку с покрытием, как описано в различных 30 вариантах осуществления выше.

[130] Блоки многослойного остекления включают двойное или тройное остекление или ламинированное остекление, при этом подложка с покрытием связана с одним или несколькими другими листами стекла, с покрытием или без. Поверхности двойного остекления обычно обозначаются следующим образом: P1 представляет собой

поверхность наружного листа стекла, ориентированную наружу; P2 представляет собой поверхность внешнего листа стекла, ориентированную к внутреннему пространству между двумя листами стекла; P3 представляет собой поверхность внутреннего листа стекла, ориентированную к внутреннему пространству между двумя листами стекла; P4 представляет собой поверхность внутреннего листа стекла, ориентированную внутрь. Такая номенклатура применима и для многослойного остекления.

[131] Поверхность с покрытием у остекления может быть размещена в контакте с пространством между двумя листами стекла, в случае многослойного остекления, или в контакте с адгезивным слоем, в случае ламинированного остекления (P2 или P3).

10 [132] Учитывая механическую и химическую устойчивость, поверхность с покрытием у подложки с покрытием не всегда требует удаления кромки перед сборкой в блок многослойного остекления и даже может достигать достаточной механической и химической устойчивости для размещения на внешней поверхности блока многослойного остекления, то есть быть обращенной к внешней среде или внутренней среде здания или
15 транспортного средства и находиться в контакте с ними (P1 или P4). Таким образом, набор тонких слоев может быть обеспечен на поверхности стеклянной подложки, обращенной к внутренней стороне здания или транспортного средства (P2 одиночного, неламинированного листа стекла или P4 ламинированного стекла или двойного блока остекления). В некоторых случаях набор покрытий может быть размещен в контакте с
20 внешней стороной (P1).

[133] Подложка с покрытием по настоящему изобретению может быть применима в архитектурных остеклениях (дверь, окно, витрина, оконные блоки из изоляционного стекла (IG) и т. д.), вариантах применения в приборах (дверь холодильника, дверь печи и т. д.) и вариантах применения в транспорте (окна транспортного средства, застекленные
25 крыши, лобовое стекло, боковые окна), где наблюдается растущая потребность в наличии стекол с очень выраженными искривлениями и/или сложной формы (двойное искривление, S-образное искривление и т. д.).

[134] В некоторых случаях подложка с покрытием может быть закаленной. Благодаря своей безопасности и механической прочности закаленное стекло используется в самых
30 разных вариантах применения с высокими требованиями, включая окна, двери душевых, стеклянные двери и столы в архитектурной сфере, полки холодильника, как компонент пуленепробиваемого стекла и в разных типах тарелок и кухонной утвари.

[135] Таким образом, подложка с покрытием по настоящему изобретению очень прочна, то есть она способна пройти определенные химические и/или механические тесты,

подробно описанные ниже, в некоторых случаях как до, так и после необязательной термической обработки. Оптические параметры могут быть оптимизированы без отступления от стойкости, достигнутой с помощью функционального покрытия, нанесенного на заявленные в настоящем документе подложки с покрытием.

5 [136] "Химическая стойкость" или "химически стойкий" используется в настоящем документе синонимично с термином из данной области техники "химическая стабильность" или "химически устойчивый".

10 [137] "Механическая стойкость" или "механически стойкий" используется в настоящем документе синонимично с термином из данной области техники "механическая стабильность" или "механически устойчивый".

[138] В настоящем изобретении предусмотрено применение поверхностного покрытия для прозрачной подложки, обеспеченной функциональным покрытием, где поверхностное покрытие представляет собой напыленный с помощью магнетрона смешанный оксид металлов, содержащий по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z

15 находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2,

причем поверхностное покрытие содержит:

- от 8 до 49 ат. % титана,
- от 51 до 92 ат. % циркония,
- от 0 до 9 ат. % кремния,

20 всего 100 ат. % металлов, и при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм; для повышения стойкости посредством увеличения устойчивости к истиранию на по меньшей мере 20%, альтернативно на по меньшей мере 30%, альтернативно на по меньшей мере 40%.

[139] Стойкость оценивают с помощью теста на истирание, как описано в разделе

25 примеров ниже.

[140] В некоторых вариантах осуществления применения по настоящему изобретению, совместимых с другими вариантами осуществления настоящего изобретения, вышеуказанные диапазоны содержания Ti, Zr и Si в поверхностном покрытии могут независимо варьироваться друг относительно друга. Количество Ti может альтернативно

30 находиться в диапазоне от 10 до 47 ат. %, альтернативно от 12 до 46 ат. %. Количество Zr может альтернативно находиться в диапазоне от 53 до 90 ат. %. Количество Si может альтернативно находиться в диапазоне от 1 до 8 ат. %, альтернативно от 2 до 7 ат. %. Таким образом, эти количества могут варьироваться независимо для каждого металла, при

условии, что суммарное содержание составляет 100 ат. % металла, включая примеси, как рассмотрено выше.

ПРИМЕРЫ

5 [141] Были приготовлены различные наборы функциональных слоев, обеспеченные
поверхностным покрытием в соответствии с настоящим изобретением. В приведенном
ниже разделе примеров состав поверхностного покрытия указан в атомных процентах
элементов Ti, Zr и необязательно Si, сумма которых будет составлять 100 ат. % в качестве
определенного активного содержимого. Таким образом, указанное активное содержимое
10 рассматривается как сумма вкладов только титана, циркония и необязательно кремния.
Таким образом, примеси, присутствующие в поверхностных покрытиях, не будут
перечисляться, и их ат. % не будет указываться.

[142] Механическую стабильность оценивали согласно следующему способу
осуществления теста на истирание, который хорошо известен специалисту в данной
15 области техники.

[143] Прозрачная подложка, используемая в представленных примерах остекления,
обеспеченного набором тонких слоев, представляла собой стандартное флоат-стекло из
натронной извести, прозрачное, толщиной 4 мм, тщательно очищаемое перед нанесением
какого-либо покрытия.

20 [144] Были проведены и другие тесты на химическую стойкость, такие как тест
Кливленда (3, 7 и 10 дней), тест в климатической камере (3, 7 и 10 дней), тест в солевом
тумане (2, 5 и 10 дней). Результаты не указаны подробно, поскольку они эквивалентны
стандартным результатам, полученным в случае верхних слоев, таких как слои
сравнительных примеров 1 и 2 ниже.

25 [145] Были проведены типичные тесты на механическую стойкость, такие как
автоматический тест на сопротивление истиранию во влажном состоянии (AWRT – 10, 50,
100, 250, 500 и 1000 циклов) или тест сухой кистью (250, 500, 1000 циклов). Результаты не
указаны подробно, поскольку все они соответствовали успешно пройденному испытанию,
что привело к представленному тесту на истирание, в котором применяются более
30 жесткие условия истирания.

[146] Были измерены излучательная способность и эстетические показатели
функционального покрытия, при этом было доказано, что на них не влияет поверхностное
покрытие по настоящему изобретению.

[147] Оптические свойства остаются в пределах приемлемой вариации, при этом дельта T_{TC} составляет менее 2%, дельта R_{TC} составляет менее 2%, как измерено с помощью источника света D65/2°, и дельта E^*_{TC} составляет менее 5, как измерено с помощью источника света D65/10°, по сравнению с функциональным покрытием без
5 поверхностного покрытия.

Тест сухой щеткой

[148] Тест сухой щеткой (DBT) проводят в соответствии со стандартом ASTM D2486-00 (метод теста “А”) в течение по меньшей мере 250 циклов, альтернативно в течение по меньшей мере 500 циклов, в данном случае в течение 1000 циклов. Этот тест может также
10 проводиться на образцах после того, как они были подвергнуты термической обработке (которая в настоящем документе обозначена как “после спекания”).

[149] Результаты по каждому из описанных выше тестов получают путем визуальной оценки образцов в сравнении с определенной шкалой эталонных образцов. Внутренняя шкала установлена для теста DBT в диапазоне от 0 до 10 с приемлемыми значениями от 6
15 до 10. Одно значение, как правило, является средним для по меньшей мере 3 образцов для одного эксперимента. Сравнительные примеры в таблицах ниже были получены вместе с примерами согласно настоящему изобретению в качестве внутреннего подтверждения процедуры для каждого “цикла” эксперимента (изложено в таблицах ниже).

Тест на истирание

[150] Тест на истирание представляет собой тест на истирание в сухом состоянии, который проводят так, как описано в стандарте ISO11998:1998, используя абразивную губку массой 900 г в течение по меньшей мере 1000 циклов. Для настоящего изобретения
20 циклы проводят на сухом образце, без добавления какой-либо жидкости.

[151] Этот тест может также проводиться на образцах после того, как они были
25 подвергнуты термической обработке (которая в настоящем документе обозначена как “спекание”). Типичный тест проводится с учетом по меньшей мере 250 циклов.

[152] Результаты теста получают посредством визуальной оценки образцов в сравнении с определенной шкалой референсных образцов. Внутренняя шкала установлена для теста на истирание в диапазоне от 0 до 10 с приемлемыми значениями от 7 до 10. Одно значение,
30 как правило, является средним для по меньшей мере 3 образцов для одного эксперимента. Сравнительные примеры в таблицах ниже были получены вместе с примерами согласно настоящему изобретению в качестве внутреннего подтверждения процедуры для каждого “цикла” эксперимента (изложено в таблицах ниже).

[153] Тест на истирание по настоящему изобретению предназначен для более жестких и более абразивных условий, чем типичный AWRT или тест сухой кистью, известные в данной области техники.

5 [154] Условия термической обработки (или условия спекания) для теста DBT и теста на истирание включают помещение образца внутрь конвекционной печи при температуре 670°C на 4–5 минут.

[155] В последующих таблицах:

- Ag означает серебро;
- AZO2% означает слой легированного алюминием оксида цинка, обеспеченного из керамической мишени, содержащей оксид цинка, легированный 2 вес. % оксида алюминия;
- SiN означает слой нитрида кремния Si_3N_4 ;
- TiO является слоем нестехиометрического оксида титана, обеспеченного из керамической мишени TiO_n , где n равняется от 1,65 до 1,85;
- 15 • TZO является слоем смешанного оксида титана и циркония, обеспеченного из керамической мишени TiZrO_x , состоящей из $\text{TiO}_x/\text{ZrO}_2$ с долями 65 вес. % TiO_2 и 35 вес. % ZrO_2 (обеспечивая 74 ат. % Ti и 26 ат. % Zr);
- ZnO означает слой оксида цинка без легирующей примеси, полученный из металлической мишени цинка;
- 20 • ZSO5 означает слой из смешанного оксида цинка-олова, обеспеченный из металлической мишени, содержащей Zn в количестве 52 вес. % и Sn в количестве 48 вес. %;
- ZTAO в качестве барьерного слоя (поверх слоя серебра и в контакте с ним) представляет собой слой оксида цинка-титана-алюминия, обеспеченный из керамической мишени, состоящей из $\text{ZnO}:\text{TiO}_x:\text{Al}_2\text{O}_3$ с долями ZnO 85–95 вес. %, TiO_x 5–15 вес. % и Al_2O_3 1,5–3 вес. %, обеспечивая состав Zn:Ti:Al с долями 86,3:10,4:3,3 ат. % в контактном слое;
- 25 • ZTAO в качестве затравочного слоя (под слоем серебра и в контакте с ним) представляет собой слой оксида цинка-титана-алюминия, обеспеченный из металлической мишени с долями Zn 88,8 вес. %, Ti 9,5 вес. % и Al 1,7 вес. %.
- 30

[156] Если не указано иное, стандартные способы нанесения для затравочных слоев основаны на газовом потоке смеси с соотношением 80/20 кислорода и аргона. Нитрид кремния напыляли в газовом потоке смеси аргона и N_2 с достаточным количеством N_2 для обеспечения полностью стехиометрического Si_3N_4 .

[157] Если не указано иное, все значения толщины могут характеризоваться вариацией толщины менее 5%.

[158] Примеры 1–7 соответствуют шестому примеру многослойных функциональных покрытий, содержащих ИК-слои, описанные выше.

Пример 1 – сравнительный пример С1

[159] Был предоставлен следующий набор:

Стекло / ZSO5 (17,1 нм) / TZO (16,0 нм) / ZnO (5,0 нм) / Ag (10,5 нм) / AZO (7,0 нм) / ZSO5 (16,1 нм) / SiN (17,0 нм) / поверхностное покрытие (4,0 нм).

5 [160] В примере 1 поверхностное покрытие получали согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения с использованием керамической мишени с 20 вес. % TiO_y и 80 вес. % ZrO_z с обеспечением поверхностного покрытия, содержащего 27,8 ат. % Ti и 72,2 ат. % Zr, как представлено в таблице 1, в пределах заявленных диапазонов, где y, z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2.

10 [161] В сравнительном примере 1 поверхностное покрытие представляло собой типичное поверхностное покрытие на основе TiZrO, как предусмотрено в данной области техники (0 ат. % Si), напыленное с применением керамической мишени с 65 вес. % TiO_y и 35 вес. % ZrO_z.

15 [162] Результаты, представленные в таблице 1, четко указывают на то, что остекление в примере 1 обладает лучшей механической устойчивостью. Поверхностное покрытие повышает стойкость посредством увеличения устойчивости к истиранию на 65,0% (8,3 по сравнению с 5,0) без какого-либо отрицательного влияния на оптические характеристики покрытия.

20 **ТАБЛИЦА 1**

	Ti (ат. %)	Zr (ат. %)	Si (ат. %)	Устойчивость к истиранию	Устойчивость к истиранию после спекания
Пример 1	27,8	72,2	0,0	8,3	8,5
Сравнительный пример 1	74,1	25,9	0,0	5,0	4,3

Примеры 2 и 3 и сравнительный пример С2

[163] Был предоставлен следующий набор:

25 Стекло / ZSO5 (24,5 нм) / ZTAO (9,0 нм) / Ag (18,0 нм) / ZTAO (5,0 нм) / ZSO5 (16,5 нм) / SiN (20,0 нм) / поверхностное покрытие (5,0 нм).

[164] В примере 2 поверхностное покрытие получали согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения с использованием совместного напыления с помощью керамической мишени с 20 вес. % TiO_y и 80 вес. % ZrO_z и керамической

мишени Si-ZrO_2 с долями $65(\text{Si}) - 35(\text{ZrO}_2)$ вес. % с обеспечением поверхностного покрытия, содержащего Si, Ti и Zr в количествах атомных %, представленных в таблице 2, в пределах заявленных диапазонов, где x, y, z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2.

5 [165] В примере 3 поверхностное покрытие получали в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения с использованием керамической мишени с 20 вес. % TiO_y и 80 вес. % ZrO_z с обеспечением поверхностного покрытия, содержащего 27,8 ат. % Ti и 72,2 ат. % Zr, как представлено в таблице 2, в пределах заявленных диапазонов, где y, z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2.

10 [166] Сравнительный пример 2 предусматривал типичное поверхностное покрытие на основе TiZrO , как предусмотрено в данной области техники (0 ат. % Si), напыленное с применением керамической мишени с 65 вес. % TiO_y и 35 вес. % ZrO_z .

15 [167] Представленные количества каждого из Si, Ti и Zr в поверхностном покрытии, содержащем смешанный оксид металлов, позволяет значительно улучшить показатели поверхностного покрытия в отношении устойчивости к истиранию до таких уровней, которые до этого еще не достигались, как до, так и после спекания.

20 [168] Устойчивость к истиранию сочетается с эквивалентными характеристиками для всех тестов на химическую стойкость без какого-либо отрицательного влияния на оптические характеристики покрытия. Поверхностное покрытие повышает стойкость посредством увеличения устойчивости к истиранию для примеров 2 и 3 в сравнении со сравнительным примером 1, как указано в таблице 2 (устойчивость к истиранию без спекания).

ТАБЛИЦА 2

	Ti (ат. %)	Zr (ат. %)	Si (ат. %)	DBT 1000	DBT 1000 после спекания	Устойчивость к истиранию	Устойчивость к истиранию после спекания	% увеличения устойчивости к истиранию
Пример 2	21,3	71,7	7,0	9,2	8,1	7,6	7,3	52
Пример 3	27,8	72,2	0,0	8,9	8,5	8,1	7,8	62
Сравнительный пример 2	74,1	25,9	0,0	7,4	7,1	5,0	4,3	-

25 **Пример 4 и сравнительные примеры С3 и С4**

[169] Был предоставлен следующий набор:

							спекания	истиранию
Пример 4	13,2	86,8	0,0	8,3	8,0	8,5	8,6	24
Сравнительный пример 3	74,1	25,9	0,0	8,3	7,8	6,9	5,6	-
Сравнительный пример 4	0,0	100	0,0	8,1	6,6	7,8	6,1	13

Примеры 5 и 6 – сравнительный пример С5

[175] Был предоставлен следующий набор:

5 Стекло / ZSO5 (24,5 нм) / ZnO (5,0 нм) / Ag (17,4 нм) / AZO (7,0 нм) / ZSO5 (21,0 нм) / SiN (22,0 нм) / поверхностное покрытие (4,0 нм).

[176] В примере 5 поверхностное покрытие получали в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения с использованием совместного напыления керамической мишени TiOy и керамической мишени ZrOz с обеспечением поверхностного покрытия, содержащего 14,6 ат. % Ti и 85,4 ат. % Zr, как представлено в

10 таблице 4, в пределах заявленных диапазонов, где y, z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2.

[177] В примере 6 поверхностное покрытие получали в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения с использованием керамической мишени с 35 вес. % TiOy и 65 вес. % ZrOz с обеспечением поверхностного покрытия, содержащего с обеспечением поверхностного покрытия, содержащего 45,4 ат. % Ti и 54,6 ат. % Zr, как

15 представлено в таблице 4, в пределах заявленных диапазонов, где y, z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2.

[178] В сравнительном примере 5 поверхностное покрытие представляло собой типичное поверхностное покрытие на основе TiZrO, как предусмотрено в данной области техники (0 ат. % Si), напыленное с применением керамической мишени с 65 вес. % TiOy и

20 35 вес. % ZrOz.

[179] Результаты, представленные в таблице 4, четко указывают на то, что остекление в примерах 5 и 6 предоставляет лучшую механическую устойчивость. Поверхностное покрытие улучшает стойкость посредством увеличения устойчивости к истиранию без какого-либо отрицательного влияния на оптические характеристики покрытия.

25

ТАБЛИЦА 4

	Ti (ат. %)	Zr (ат. %)	Si (ат. %)	Устойчивост ь к	Устойчивость к истиранию	% увеличения
--	---------------	---------------	---------------	--------------------	-----------------------------	-----------------

))	истиранию	после спекания	устойчивости к истиранию	
Пример 5	14,6	85,4	0,0	7,8	7,0	55
Пример 6	45,4	54,6	0,0	7,5	7,1	50
Сравнительный пример 5	74,1	25,9	0,0	6,0	5,5	-

Пример 7 – сравнительный пример С6

[180] Был предоставлен следующий набор:

5 Стекло / TiO (23,5 нм) / ZnO (5,0 нм) / Ag (11,8 нм) / AZO (5,5 нм) / ZSO5 (16,0 нм) / SiN (18,0 нм) / поверхностное покрытие (4,0 нм).

[181] В примере 7 поверхностное покрытие получали в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения с использованием керамической мишени с 20 вес. % TiO_y и 80 вес. % ZrO_z с обеспечением поверхностного покрытия, содержащего 27,8 ат. % Ti и 72,2 ат. % Zr, как представлено в таблице 5, в пределах заявленных диапазонов, где y, z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2.

[182] В сравнительном примере 6 поверхностное покрытие представляло собой типичное поверхностное покрытие на основе TiZrO, как предусмотрено в данной области техники (0 ат. % Si), напыленное с применением керамической мишени с 65 вес. % TiO_y и 35 вес. % ZrO_z.

15 [183] Результаты четко указывают на то, что остекление в примере 7 предоставляет лучшую механическую устойчивость. Поверхностное покрытие улучшает стойкость посредством увеличения устойчивости к истиранию на 34,3% (7,8 по сравнению с 5,8) без какого-либо отрицательного влияния на оптические характеристики покрытия.

ТАБЛИЦА 5

	Ti (ат. %)	Zr (ат. %)	Si (ат. %)	Устойчивость к истиранию
Пример 7	27,8	72,2	0,0	7,8
Сравнительный пример 6	74,1	25,9	0,0	5,8

20

Пример 8 – сравнительный пример С7

[184] Был предоставлен следующий набор:

Стекло / ZSO5 (24,5 нм) / ZnO (5,0 нм) / Ag (17,4 нм) / AZO (7,0 нм) / ZSO5 (21,0 нм) / SiN (22,0 нм) / поверхностное покрытие (4,0 нм).

5 [185] В примере 8 поверхностное покрытие получали в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения с использованием керамической мишени с 20 вес. % TiO_y и 80 вес. % ZrO_z с обеспечением поверхностного покрытия, содержащего 27,8 ат. % Ti и 72,2 ат. % Zr, как представлено в таблице 6, в пределах заявленных диапазонов, где y, z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2.

10 [186] В сравнительном примере 7 поверхностное покрытие представляло собой типичное поверхностное покрытие на основе TiZrO, как предусмотрено в данной области техники (0 ат. % Si), напыленное с применением керамической мишени с 65 вес. % TiO_y и 35 вес. % ZrO_z.

15 [187] Результаты, представленные в таблице 6, четко указывают на то, что остекление в примере 8 предоставляет лучшую механическую устойчивость. Поверхностное покрытие улучшает стойкость посредством увеличения устойчивости к истиранию на 34,3% (8,0 по сравнению с 5,9) без какого-либо отрицательного влияния на оптические характеристики покрытия.

ТАБЛИЦА 6

	Ti (ат. %)	Zr (ат. %)	Si (ат. %)	Устойчивость к истиранию	Устойчивость к истиранию после спекания
Пример 8	27,8	72,2	0,0	8,0	7,3
Сравнительный пример 7	74,1	25,9	0,0	5,9	5,0

Пример 9 и сравнительный пример С8

20 [188] Был предоставлен следующий набор:

Стекло / ZSO5 (24,5 нм) / ZTAO (9,0 нм) / Ag (18,0 нм) / ZTAO (5,0 нм) / ZSO5 (16,5 нм) / SiN (20,0 нм) / поверхностное покрытие (5,0 нм).

25 [189] В примере 9 поверхностное покрытие получали в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения с использованием керамической мишени с 35 вес. % TiO_y и 65 вес. % ZrO_z с обеспечением поверхностного покрытия, содержащего с обеспечением поверхностного покрытия, содержащего 45,4 ат. % Ti и 54,6 ат. % Zr, как представлено в таблице 7, в пределах заявленных диапазонов, где y, z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2.

[190] Сравнительный пример 8 предусматривает типичное поверхностное покрытие на основе TiZrO, как предусмотрено в данной области техники (0 ат. % Si), напыленное с применением керамической мишени с 65 вес. % TiO₂ и 35 вес. % ZrO₂.

5 [191] Представленные количества каждого из Ti и Zr в поверхностном покрытии, содержащем смешанный оксид металлов, позволяет значительно улучшить показатели поверхностного покрытия в отношении устойчивости к истиранию до таких уровней, которые до этого еще не достигались, как до, так и после спекания.

10 [192] Устойчивость к истиранию сочетается с эквивалентными характеристиками для всех тестов на химическую стойкость без какого-либо отрицательного влияния на оптические характеристики покрытия. Поверхностное покрытие повышает стойкость путем увеличения устойчивости к истиранию примера 9 в сравнении со сравнительным примером 8, как указано в таблице 7 (устойчивость к истиранию без спекания).

ТАБЛИЦА 7

	Ti (ат. %)	Zr (ат. %)	Si (ат. %)	DBT 1000	DBT 1000 после спекания	Устойчивость к истиранию	Устойчивость к истиранию после спекания	% увеличения устойчивости к истиранию
Пример 9	45,4	54,6	0,0	9,3	9,3	8,5	8,1	42
Сравнительный пример 8	74,1	25,9	0,0	8,3	8,0	6,0	5,5	-

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Подложка с покрытием, содержащая прозрачную подложку с двумя основными противоположными первой и второй поверхностями, где по меньшей мере одна
5 поверхность обеспечена функциональным покрытием, отличающаяся тем, что прозрачная подложка обеспечена, поверх функционального покрытия и в контакте с ним, напыленным с помощью магнетрона поверхностным покрытием из смешанного оксида металлов, содержащего по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2,
10 причем поверхностное покрытие содержит:
- от 8 до 49 ат. % титана,
 - от 51 до 92 ат. % циркония,
 - от 0 до 9 ат. % кремния,
- всего 100 ат. % металлов, и
15 при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм.
2. Подложка с покрытием по п. 1, где смешанный оксид металлов поверхностного покрытия содержит от 1 до 8 ат. % кремния.
- 20 3. Подложка с покрытием по п. 1, где смешанный оксид металлов поверхностного покрытия содержит от 10 до 35 ат. % титана.
4. Подложка с покрытием по п. 1, где смешанный оксид металлов поверхностного покрытия содержит от 25 до 70 ат. % циркония.
25
5. Подложка с покрытием по любому из предыдущих пунктов, где функциональное покрытие представляет собой солнцезащитное покрытие, электропроводящее покрытие, противоотражающее покрытие, декоративное покрытие и/или покрытие с низкой излучательной способностью.
- 30 6. Подложка с покрытием по любому из предыдущих пунктов, где функциональное покрытие представляет собой однослойное покрытие, содержащее оксиды металлов, многослойное покрытие, содержащее оксиды металлов, покрытие, содержащее оксиды неметаллов, или многослойное функциональное покрытие.

7. Подложка с покрытием по п. 6, где однослойное покрытие, содержащее оксиды металлов, содержит оксид цинка, легированный алюминием, галлием или гафнием; смешанный оксид металлов – цинка и олова; оксид олова, возможно легированный фтором или сурьмой; оксид индия, возможно легированный оловом, или т. п.
8. Подложка с покрытием по п. 6, где многослойные покрытия, содержащие оксиды металлов, содержат по меньшей мере один слой материала с высоким показателем преломления и по меньшей мере один слой материала с низким показателем преломления.
9. Подложка с покрытием по п. 6, где многослойное функциональное покрытие предусматривает чередующееся расположение n отражающих инфракрасное (ИК) излучение слоев и $n + 1$ диэлектрических слоев, где n больше или равняется 1, таким образом, что каждый ИК-слой окружен двумя диэлектрическими слоями.
10. Подложка с покрытием по п. 9, где многослойное функциональное покрытие содержит:
- a. по меньшей мере один слой серебра и последовательность: подложка/MeO/ZnO:AlSi/Ag/AlSi-MeO, где MeO представляет собой оксид металла, такой как SnO₂, TiO₂, In₂O₃, Bi₂O₃, ZrO₂, Ta₂O₅, SiO₂ или Al₂O₃ или их смесь;
 - или
 - b. первый диэлектрический слой, содержащий нитрид кремния; первый, содержащий Ni или NiCr слой; отражающий инфракрасное (ИК) излучение слой, содержащий серебро; второй, содержащий Ni или NiCr слой; а также второй диэлектрический слой, содержащий нитрид кремния;
 - или
 - c. отражающий инфракрасное (ИК) излучение слой, находящийся в контакте с и расположенный между первым и вторым слоями, при этом указанный второй слой содержит NiCrO_x; и где по меньшей мере указанный второй слой, содержащий NiCrO_x, имеет такую степень окисления, что первая часть указанного второго слоя вблизи указанного отражающего инфракрасное (ИК) излучение слоя является менее окисленной, чем вторая

часть указанного второго слоя, находящаяся дальше от указанного отражающего инфракрасное (ИК) излучение слоя;

или

5 d. диэлектрический слой; первый слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх диэлектрического слоя; отражающий инфракрасное (ИК) излучение слой, содержащий серебро, расположенный поверх содержащего оксид цинка первого слоя и находящийся в контакте с ним; 10 слой, содержащий оксид NiCr, расположенный поверх отражающего ИК-излучение слоя и находящийся в контакте с ним; второй слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх содержащего оксид NiCr слоя и находящийся в контакте с ним; и еще один диэлектрический слой, расположенный поверх второго слоя, содержащего оксид цинка;

или

15 e. первый диэлектрический слой; первый отражающий инфракрасное (ИК) излучение слой, содержащий серебро, расположенный поверх по меньшей мере первого диэлектрического слоя; первый слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх по меньшей мере первого отражающего ИК-излучение слоя и первого диэлектрического слоя; второй отражающий ИК-излучение слой, содержащий серебро, расположенный поверх содержащего оксид цинка первого слоя и находящийся в контакте с ним; 20 слой, содержащий оксид NiCr, расположенный поверх второго отражающего ИК-излучение слоя и находящийся в контакте с ним; второй слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх содержащего оксид NiCr слоя и находящийся в контакте с ним; и еще один диэлектрический слой, расположенный поверх по меньшей мере второго слоя, содержащего оксид цинка;

или

30 f. первый диэлектрический слой; первый слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх диэлектрического слоя; отражающий инфракрасное (ИК) излучение слой, содержащий серебро, расположенный поверх содержащего оксид цинка первого слоя и находящийся в контакте с ним; второй слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх ИК-слоя; а также второй диэлектрический слой, расположенный поверх второго слоя, содержащего оксид цинка;

или

g. первый диэлектрический слой; первый ИК-слой, содержащий серебро; второй диэлектрический слой; второй ИК-слой; третий диэлектрический слой, при этом первый, второй и третий диэлектрические слои могут предусматривать несколько слоев;

5

или

h. первый диэлектрический слой; первый ИК-слой, содержащий серебро; второй диэлектрический слой; второй ИК-слой; третий диэлектрический слой; третий ИК-слой; четвертый диэлектрический слой, при этом первый, второй, третий и четвертый диэлектрические слои могут предусматривать несколько слоев.

10

11. Подложка с покрытием по любому из предыдущих пунктов, обеспеченная первым функциональным покрытием на по меньшей мере части первой поверхности и вторым функциональным покрытием на по меньшей мере части второй поверхности, при этом по меньшей мере одно из первого или второго функциональных покрытий обеспечено поверхностным покрытием по любому из пп. 1–10.

15

12. Подложка с покрытием по любому из пп. 1–11, дополнительно обеспеченная по меньшей мере одним временным защитным слоем, таким как углеродные временные защитные слои, полимерные временные защитные слои, снимающиеся защитные слои, расположенным поверх напыленного с помощью магнетрона поверхностного покрытия из смешанного оксида металлов и находящимся в контакте с ним.

20
25

13. Термически обработанная подложка с покрытием, содержащая прозрачную подложку с двумя противоположными поверхностями, где по меньшей мере одна поверхность обеспечена функциональным покрытием, отличающаяся тем, что прозрачная подложка обеспечена, поверх функционального покрытия и в контакте с ним, напыленным с помощью магнетрона поверхностным покрытием из смешанного оксида металлов, содержащего по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, причем поверхностное покрытие содержит:

30

- от 8 до 49 ат. % титана,
 - от 51 до 92 ат. % циркония,
 - от 0 до 9 ат. % кремния,
- всего 100 ат. % металлов, и
- 5 при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм.
14. Блок многослойного остекления, содержащий по меньшей мере одну подложку с покрытием по любому из пп. 1–12.
- 10 15. Способ получения подложки с покрытием, включающий последовательно по меньшей мере этапы:
1. обеспечения прозрачной подложки с двумя основными противоположными первой и второй поверхностями;
 2. нанесения функционального покрытия на по меньшей мере часть первой
 - 15 поверхности прозрачной подложки;
 3. нанесения, поверх функционального покрытия и в контакте с ним, поверхностного покрытия, содержащего смешанный оксид металлов, содержащий по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, с помощью метода магнетронного
 - 20 напыления,
- причем поверхностное покрытие содержит:
- от 8 до 49 ат. % титана,
 - от 51 до 92 ат. % циркония,
 - от 0 до 9 ат. % кремния,
- 25 всего 100 ат. % металлов, и
- при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм.
16. Способ получения термически обработанной подложки с покрытием, включающий последовательно по меньшей мере этапы:
- 30 1. обеспечения прозрачной подложки с двумя основными противоположными первой и второй поверхностями;
 2. нанесения функционального покрытия на по меньшей мере часть первой поверхности прозрачной подложки;

3. нанесения, поверх функционального покрытия и в контакте с ним, поверхностного покрытия, содержащего смешанный оксид металлов, содержащий по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, с помощью метода магнетронного напыления,

причем поверхностное покрытие содержит:

- от 8 до 49 ат. % титана,
- от 51 до 92 ат. % циркония,
- от 0 до 9 ат. % кремния,

всего 100 ат. % металлов, и

при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм;

4. подвергания подложки с покрытием термической обработке.

17. Способ получения подложки с двусторонним покрытием, включающий последовательно по меньшей мере этапы:

1. обеспечения прозрачной подложки с двумя основными противоположными первой и второй поверхностями, при этом первая поверхность является открытой к воздействию;

2. нанесения первого функционального покрытия на по меньшей мере часть первой поверхности прозрачной подложки;

3. нанесения, поверх первого функционального покрытия и в контакте с ним, поверхностного покрытия, содержащего смешанный оксид металлов, содержащий по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, с помощью метода магнетронного напыления,

причем поверхностное покрытие содержит:

- от 8 до 49 ат. % титана,
- от 51 до 92 ат. % циркония,
- от 0 до 9 ат. % кремния,

всего 100 ат. % металлов, и

при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм;

4. необязательно переворачивания подложки так, чтобы подвергнуть воздействию вторую поверхность,

5. нанесения второго функционального покрытия на по меньшей мере часть второй поверхности прозрачной подложки с обеспечением прозрачной подложки с двусторонним покрытием;
6. необязательно нанесения, поверх второго функционального покрытия и в контакте с ним, поверхностного покрытия, содержащего смешанный оксид металлов, содержащий по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, с помощью метода магнетронного напыления, причем поверхностное покрытие содержит:
- от 8 до 49 ат. % титана,
 - от 51 до 92 ат. % циркония,
 - от 0 до 9 ат. % кремния,
- всего 100 ат. % металлов, и при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм;
7. необязательно подвергания прозрачной подложки с двусторонним покрытием термической обработке.
18. Способ по любому из пп. 15–17, где нанесение поверхностного покрытия, содержащего по меньшей мере кремний, титан и цирконий, с помощью метода магнетронного напыления осуществляют с применением металлических или керамических мишеней с обеспечением по меньшей мере трех элементов – титана, циркония или кремния.
19. Способ по любому из пп. 15–17, где нанесение поверхностного покрытия, содержащего по меньшей мере кремний, титан и цирконий, с помощью метода магнетронного напыления осуществляют с применением керамической мишени, содержащей оксиды титана и циркония и металлическую форму кремния.
20. Применение поверхностного покрытия для прозрачной подложки, обеспеченной функциональным покрытием, где поверхностное покрытие представляет собой напыленный с помощью магнетрона смешанный оксид металлов, содержащий по меньшей мере TiO_y и ZrO_z и необязательно SiO_x , где x , y , z находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, причем поверхностное покрытие содержит:

- от 8 до 49 ат. % титана,
- от 51 до 92 ат. % циркония,
- от 0 до 9 ат. % кремния,

всего 100 ат. % металлов, и

- 5 при этом поверхностное покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм;
для улучшения стойкости посредством увеличения устойчивости к истиранию на по
меньшей мере 10%.