

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202491561** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки  
2024.08.12

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

(22) Дата подачи заявки  
2022.12.05

(54) **НИЗКОЭМИССИОННОЕ И СОЛНЦЕЗАЩИТНОЕ ОСТЕКЛЕНИЕ**

(31) 21215033.8

(72) Изобретатель:

(32) 2021.12.16

**Маю Стейн, Хуберт Джули, Бодуа  
Анне-Кристин (BE)**

(33) EP

(86) PCT/EP2022/084348

(74) Представитель:

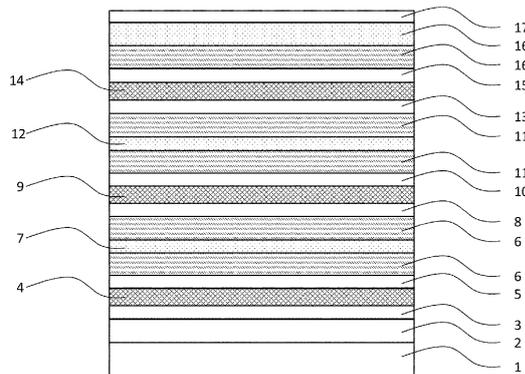
(87) WO 2023/110480 2023.06.22

**Квашнин В.П. (RU)**

(71) Заявитель:

**АГК ГЛАСС ЮРОП (BE)**

(57) Настоящее изобретение относится к стеклопакету, содержащему прозрачную подложку (1), снабженную пакетом тонких слоев, предусматривающим чередующееся расположение 3 отражающих ИК-излучение, содержащих Ag, функциональных слоев Ag1 (4), Ag2 (9), Ag3 (14) и 4 диэлектрических покрытия, D1, D2, D3 и D4, так, что каждый функциональный слой окружен диэлектрическими покрытиями, и отличающемся тем, что D1 не содержит нитрида кремния и что пакет тонких слоев содержит в последовательности, начиная от подложки: содержащий оксид металла нижний слой (2), находящийся в непосредственном контакте с подложкой (1), и содержащий ZnO контактный слой (3), находящийся в контакте с Ag1 (4); содержащий ZnO контактный слой (5), находящийся в контакте с Ag1 (4), 1-й слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова (6) ZSO1, находящийся в контакте с C2 (5), 1-й слой, содержащий нитрид кремния SiN1 (7), внедренный в ZSO1, содержащий ZnO контактный слой C3 (8), находящийся над ZSO1 (6) и в контакте с Ag2 (9), содержащий ZnO контактный слой C4 (10), находящийся в контакте с Ag2 (9), 2-й слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO2 (11), находящийся в контакте с C4 (9), второй слой, содержащий нитрид кремния SiN2 (12), внедренный в ZSO2 (11), содержащий ZnO контактный слой C5 (12), находящийся в контакте с Ag3, и содержащий ZnO контактный слой C6, находящийся в контакте с C6, третий слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO3, находящийся в контакте с C6, третий слой, содержащий нитрид кремния, находящийся в контакте с ZSO3, и верхний слой, содержащий оксид металла или нитрид металла, причем соотношение суммы значений толщины слоев, содержащих смешанные оксиды цинка и олова, и толщины слоя нитрида кремния снижается от D2 к D3 к D4.



**A1**

**202491561**

**202491561**

**A1**

## **Описание**

### **Низкоэмиссионное и солнцезащитное остекление**

#### **Область техники**

---

**[0001]** Настоящее изобретение относится к системам остекления, которые одновременно обладают низкоэмиссионными и солнцезащитными свойствами и которые имеют низкую отражательную способность видимого света и, в частности, низкий солнечный фактор. Такое остекление может быть включено в окна зданий или использоваться в области автомобильного остекления.

#### **Уровень техники**

---

**[0002]** Такие системы остекления обычно формируют из прозрачной подложки, такой как лист стекла, покрытой системой тонких слоев, предусматривающих по меньшей мере два функциональных слоя на основе отражающего инфракрасное излучение материала и по меньшей мере три диэлектрических покрытия, причем каждый функциональный слой окружен диэлектрическими покрытиями. Функциональные слои обычно представляют собой слои из серебра толщиной в несколько нанометров. Что касается диэлектрических слоев – они прозрачны и обычно изготовлены из оксидов и/или нитридов металлов или кремния. Эти разные слои наносят, например, посредством технологий вакуумного осаждения, таких как катодное распыление в магнитном поле, более широко известное как «магнетронное распыление».

**[0003]** Эти системы остекления обладают солнцезащитными свойствами, которые могут снижать риск избыточного перегрева, например, в закрытом пространстве с большими застекленными поверхностями, и таким образом снижать энергетическую нагрузку, связанную с кондиционированием воздуха в летнее время. В этом случае остекление должно пропускать как можно меньшее количество общей энергии солнечного света, т. е. оно должно иметь как можно более низкий солнечный фактор (SF или g). Тем не менее весьма желательно, чтобы оно обеспечивало определенный уровень светопропускания (LT) с тем, чтобы предоставлять достаточный уровень освещенности внутри здания. Эти в некоторой степени противоречащие друг другу требования отражают желание получить стеклопакет с высокой селективностью (S), определяемой как отношение светопропускания к солнечному фактору. Эти системы остекления также являются низкоэмиссионными, что позволяет снизить потерю тепла посредством длинноволнового инфракрасного излучения. Таким образом, они улучшают теплоизоляцию больших остекленных поверхностей и снижают потери энергии и расходы на отопление в холодные периоды.

**[0004]** Данные системы остекления, как правило, собирают в виде многокамерных стеклопакетов, например однокамерных или двухкамерных стеклопакетов, или даже в виде многослойных стеклопакетов, в которых лист стекла, содержащий многослойный блок, объединяют с одним или несколькими другими листами стекла с покрытием или без него, причем низкоэмиссионный многослойный пакет находится в контакте с внутренним пространством между листами стекла в случае многокамерных стеклопакетов, или в контакте с межслойным адгезивом многослойного пакета в случае многослойных стеклопакетов.

**[0005]** В некоторых случаях становится необходимым провести обработку, усиливающую механическую прочность элемента остекления, такую как термическая закалка листа или листов стекла, чтобы улучшить сопротивление механическим воздействиям. Для определенных видов применения также может быть необходимо придавать листам стекла изогнутость с более или менее сложным профилем, используя операцию изгибания при высокой температуре. При осуществлении процессов производства систем остекления и придания им формы существуют определенные преимущества в проведении этих операций тепловых обработок на подложке с уже нанесенным покрытием вместо того, чтобы наносить покрытие на уже обработанную подложку. Эти операции проводят при относительно высокой температуре, представляющей собой температуру, при которой функциональный слой на основе отражающего излучение в инфракрасном диапазоне материала, например, на основе серебра, имеет склонность к разрушению и потере своих оптических свойств и свойств, относящихся к инфракрасному излучению. Эти тепловые обработки предусматривают, в частности, нагревание листа стекла на воздухе до температуры выше 560°C, например, от 560°C до 700°C, и в частности, от приблизительно 640°C до 670°C, в течение периода, составляющего приблизительно 3, 4, 6, 8, 10, 12 или даже 15 минут, в зависимости от типа обработки и толщины листа. В случае обработки с изгибанием лист стекла можно затем изгибать для придания желаемой формы. Процесс закалки затем включает быстрое охлаждение поверхности плоского или изогнутого листа стекла с помощью струй воздуха или охлаждающей жидкости с обеспечением усиления механической прочности стекла.

**[0006]** Таким образом, в том случае, когда лист стекла с покрытием должен подвергаться тепловой обработке, должны приниматься вполне определенные меры предосторожности, чтобы образовать структуру покрытия, которая способна выдерживать термическую закалку и/или изгибающую обработку, иногда называемое здесь и далее "пригодным к закалке", без потери оптических и/или энергетических свойств, из-за которых оно и было

создано. В частности, диэлектрические материалы, используемые для образования диэлектрических покрытий, должны выдерживать высокие температуры тепловой обработки без появления какого-либо нежелательного изменения структуры. Примерами материалов особенно подходящих для такого применения являются смешанный оксид цинка-олова, нитрид кремния и нитрид алюминия. Также необходимо обеспечить, чтобы функциональные слои, например слои на основе серебра, не окислялись в ходе обработки, например, путем обеспечения того, что в момент обработки присутствуют барьерные слои, которые способны или окисляться вместо серебра путем захвата свободного кислорода, или блокировать свободный кислород, мигрирующий к серебру при тепловой обработке.

**[0007]** Кроме того, образование этих сборок слоев также должно обеспечивать удовлетворительные цвета как при отражении, так и пропускании, причем запрос стремится к наиболее полной возможной нейтральности. Трудность заключается в совмещении колориметрических требований с требованиями, связанными с "основополагающими" условиями: высоким светопропусканием, очень низкой излучательной способностью, способностью выдерживать тепловую обработку – и все это одновременно.

**[0008]** Другое требование, которое все больше необходимо учитывать, проистекает из того, что изделия, не прошедшие тепловую обработку, и изделия, которые прошли тепловую обработку, должны иногда объединяться одно с другим в одном применении, например, на фасаде одного здания.

**[0009]** Кроме того, в то время как принципы, лежащие в основе оптических свойств материалов, формирующих слои, хорошо известны, дополнительная трудность заключается в способах производства этих стеклопакетов. Условия нанесения и, в частности, скорость нанесения зависят от природы рассматриваемых материалов. Скорость нанесения должна быть достаточной для экономически приемлемого промышленного производства. Она зависит от многочисленных факторов, которые гарантируют стабильность функционирования с течением времени и по всей поверхности стекла, а также отсутствие дефектов в слое.

**[0010]** Было предложено несколько решений для удовлетворения этих различных требований. В частности, пакеты покрытий из трех функциональных слоев на основе серебра, как было показано, обеспечивают очень хорошие солнцезащитные свойства. Однако не было представлено решения в виде действительно удовлетворительного стеклопакета, который будет обеспечивать соответствие требованиям этих новых

запросов.

**[0011]** В WO 2011020974A1 описаны пакеты покрытий из трех функциональных слоев на основе серебра такого типа: стекло/диэлектрик/Ag/диэлектрик/Ag/диэлектрик/Ag/диэлектрик III, в которых каждый диэлектрик предусматривает слой нитрида кремния, что дает нам понимание того, что пакеты покрытий, которые он описывает, могут быть подвергнуты тепловой обработке, и что они демонстрируют лишь небольшие изменения своих оптических свойств после тепловой обработки. Хотя слои нитрида кремния являются полезными, пропуск первого слоя нитрида дает возможность уменьшить количество зон покрытия, поскольку нитриды должны наноситься отдельно от оксидов, без ущерба для долговечности покрытия.

### **Сущность изобретения**

**[0012]** Целью настоящего изобретения является разработка нового типа пакета тонких низкоэмиссионных и солнцезащитных слоев, который эффективен в отношении оптических и энергетических свойств, и, в частности, имеет низкий уровень отражательной способности, и который сохраняет эти уровни рабочих характеристик, если затем подвергается закалке или изгибающему типу тепловой обработки или не подвергается ей.

**[0013]** В настоящем изобретении используется следующая информация:

- a. светопропускание (LT) представляет собой процент падающего светового потока от источника света D65/2°, пропущенный элементом остекления.
- b. отражение света (LR) представляет собой процент падающего светового потока от источника света D65/2°, отраженный элементом остекления. Его можно измерить на однослойном стеклопакете со стороны слоя (LRc) или стороны подложки (LRg). Его можно измерить с внешней стороны здания или транспортного средства (LRext) или внутренней стороны здания или транспортного средства (LRint), в частности в многокамерном стеклопакете или многослойном стеклопакете.
- c. передача энергии (ET) представляет собой процент энергии падающего потока, пропущенный элементом остекления, рассчитанный согласно стандарту EN410.
- d. отражение энергии (ER) представляет собой процент энергии падающего потока, отраженный элементом остекления, рассчитанный согласно стандарту EN410. Его можно измерять с внешней стороны здания или

транспортного средства (ERext) или с внутренней стороны здания или транспортного средства (ERint).

- e. солнечный фактор (SF или g) представляет собой процент энергии падающего потока, который непосредственно пропускается элементом остекления, с одной стороны, и поглощается им, а затем излучается в обратном направлении к источнику энергии относительно элемента остекления. В данном случае он рассчитан в соответствии со стандартом EN410.
- f. коэффициент теплопередачи (коэффициент k) и излучательная способность ( $\epsilon$ ) рассчитываются согласно стандартам EN673 и ISO 10292.
- g. значения CIELAB 1976 ( $L^*a^*b^*$ ) используют для определения оттенков. Их измеряют, используя источник света D65/10°.
- h.  $\Delta E^* = [(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$  представляет изменение оттенка при тепловой обработке, т. е. разницу между цветами до и после тепловой обработки.
- i. сопротивление на единицу площади (R2) ("сопротивление листа"), выраженное в омах на квадрат ( $\Omega/\square$ ), измеряет электрическое сопротивление тонких пленок.

**[0014]** Когда значения упоминаются как "в диапазоне от a до b", они могут быть равны a или b.

**[0015]** Расположение пакета слоев в структуре многокамерных стеклопакетов дано согласно классической последовательной нумерации лицевых сторон стеклопакета, причем лицевая сторона 1 находится на внешней стороне здания или транспортного средства, а лицевая сторона 4 (в случае однокамерного стеклопакета) или лицевая сторона 6 (в случае двухкамерного стеклопакета) на внутренней стороне.

**[0016]** При ссылке на слои из нитрида кремния или оксида кремния в настоящем документе следует понимать, что слои могут также включать небольшое количество алюминия, как хорошо известного в данной области покрытия, полученного «магнетронным распылением». Такой алюминий включен как легирующее средство, обычно в количестве не более 10 вес. %.

**[0017]** Для ясности, использование таких терминов как "под", "над", "нижний", "верхний", "первый" или "последний" в настоящем документе всегда происходит в контексте последовательности слоев, начиная со стекла внизу, следуя снизу вверх, дальше от стекла. Такие последовательности могут включать дополнительные промежуточные слои между

определяемыми слоями, кроме случаев, когда указывается на непосредственный контакт.

**[0018]** Настоящее изобретение относится к стеклопакету согласно пункту 1 формулы изобретения и зависимым пунктам представленных предпочтительных вариантов осуществления.

**[0019]** Настоящее изобретение относится к стеклопакету, содержащему прозрачную подложку, снабженную пакетом тонких слоев, предусматривающих чередующееся расположение 3 отражающих инфракрасное излучение функциональных слоев и 4 диэлектрических покрытий, так, что каждый функциональный слой окружен диэлектрическими покрытиями. Более того, настоящее изобретение относится только к пакетам покрытий, предусматривающим три функциональных металлических слоя на основе серебра, названных, начиная от поверхности подложки, как первый функциональный слой Ag1, второй функциональный слой Ag2 и третий функциональный слой Ag3, и четыре диэлектрических покрытия, названных, начиная от поверхности подложки, как D1, D2, D3 и D4, отличающимся тем, что:

- a. D1 не содержит содержащих нитрид кремния слоев и содержит содержащий оксид металла нижний слой, находящийся в непосредственном контакте с подложкой, и содержащий оксид цинка контактный слой C1 (3), находящийся непосредственно под и в контакте с вышележащим первым функциональным слоем Ag1;
- b. D2 содержит
  1. содержащий оксид цинка контактный слой C2, находящийся непосредственно над и в контакте с нижележащим первым функциональным слоем Ag1,
  2. первый слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова, находящийся в контакте с C2
  3. первый слой, содержащий нитрид кремния, внедренный в первый слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова, и
  4. содержащий оксид цинка контактный слой C3, находящийся непосредственно под и в контакте с первым слоем, содержащим смешанный оксид из оксида цинка и оксида олова, и с вышележащим вторым функциональным слоем Ag2, и
- c. D3 содержит

1. содержащий оксид цинка контактный слой C4, находящийся непосредственно над и в контакте с нижележащим вторым функциональным слоем Ag2,
2. второй слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова, находящийся в контакте с C4
3. второй слой, содержащий нитрид кремния, внедренный во второй слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова,
4. содержащий оксид цинка контактный слой C5, находящийся непосредственно под и в контакте с вышележащим третьим функциональным слоем Ag3, и

d. D4 содержит

1. содержащий оксид цинка контактный слой C6, находящийся непосредственно над и в контакте с нижележащим третьим функциональным слоем Ag3,
2. третий слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова, находящийся в контакте с C6,
3. третий слой, содержащий нитрид кремния, находящийся в контакте с третьим слоем, содержащим смешанный оксид цинка и олова, и
4. верхний слой, содержащий оксид металла или нитрид металла,

дополнительно отличается тем, что соотношение суммы значений толщины слоев, содержащих смешанные оксиды цинка и олова, относительно толщины слоя нитрида кремния снижается от D2 к D3 к D4, и тем, что сумма значений толщины D1, D2, D3 и D4 составляет не более 225 нм.

**[0020]** Первый содержащий нитрид кремния слой SiN1 внедрен в первый слой, содержащий слой смешанного оксида цинка и олова ZSO1, что означает, что ZSO1 разделен на две части. Часть ZSO1 находится под и в контакте с SiN1, а другая часть ZSO1 находится над и в контакте с SiN1. Иными словами, первый, содержащий нитрид кремния слой находится между двумя подслоями первого слоя, содержащего смешанный оксид цинка и олова, нижним подслоем ZSO1a и верхним подслоем ZSO1b.

**[0021]** Второй содержащий нитрид кремния слой SiN2 внедрен во второй слой, содержащий слой смешанного оксида цинка и олова ZSO2, что означает, что ZSO2

разделен на две части. Часть ZSO2 находится под и в контакте с SiN2, а другая часть ZSO2 находится над и в контакте с SiN2. Иными словами, второй содержащий нитрид кремния слой находится между двумя подслоями второго слоя, содержащего смешанный оксид цинка и олова, нижним подслоем ZSO2a и верхним подслоем ZSO2b.

### **Краткое описание графических материалов**

**[0022]** На фигуре 1 показано схематическое представление прозрачной подложки, снабженной пакетом тонких слоев согласно варианту осуществления настоящего изобретения.

**[0023]** На фигуре 2 показано другое схематическое представление прозрачной подложки, снабженной пакетом тонких слоев, согласно варианту осуществления настоящего изобретения.

**[0024]** На фигуре 3 показано схематическое представление прозрачной подложки, снабженной пакетом тонких слоев, согласно варианту осуществления настоящего изобретения.

**[0025]** На фигуре 4 показаны показатели преломления выбранных материалов тонких пленок.

**[0026]** Из-за конкретного выбора слоев пакета покрытий и, в частности, из-за соотношения суммы значений толщины слоев, содержащих смешанные оксиды цинка и олова, относительно толщины слоя нитрида кремния, которое снижается от D2 к D3 к D4, получается пакет слоев, который демонстрирует на подложке из обычного бесцветного натрий-кальциевого стекла толщиной 6 мм любое из следующего:

- a. низкая отражательная способность видимого света, как для LRc, так и LRg, причем LRc и LRg независимо составляют от 5% до 15%, предпочтительно от 7% до 10%; что измерено на однослойном стекле;
- b. высокая селективность (отношение коэффициента пропускания видимого света LT к солнечному фактору SF)  $LT/SF \geq 1,99$  перед закалкой или  $LT/SF \geq 1,92$  после закалки;
- c. коэффициент пропускания видимого света  $62\% \geq LT \geq 70\%$ ; предпочтительно  $65\% \geq LT \geq 68\%$ ; что измерено на однослойном стекле. В альтернативных вариантах осуществления:  $52\% \geq LT \geq 60\%$ , предпочтительно  $55\% \geq LT \geq 58\%$ ; что измерено на однослойном стекле;
- d. значения цветового пространства  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  при коэффициенте пропускания  $80 \leq L^* \leq 90$ ,  $-12 \leq a^* \leq -2$ ,  $-2 \leq b^* \leq 8$ , предпочтительно  $84 \leq L^* \leq 86$ ,  $-8 \leq a^* \leq -6$ ,  $2 \leq b^* \leq 4$ ;

- e. значения цветового пространства  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  при отражении на стороне стекла (противоположной стороне с покрытием)  $30 \leq L^* \leq 42$ ,  $-7 \leq a^* \leq 3$ ,  $-18 \leq b^* \leq -8$ , предпочтительно  $36 \leq L^* \leq 38$ ,  $-3 \leq a^* \leq -1$ ,  $-14 \leq b^* \leq -12$ ;
- f. низкая излучательная способность ( $\varepsilon \leq 0,038$ , предпочтительно  $\varepsilon \leq 0,025$ ) для ограничения потерь тепла;
- g. низкий солнечный фактор SF, при  $SF < 35\%$ , предпочтительно  $SF \leq 33\%$ , для облегчения снижения риска избыточного перегрева из-за солнечного света;
- h. возможность тепловой обработки, причем покрытие устойчиво к высоким температурам, или использование без тепловой обработки;
- i. эстетичный внешний вид без трещин с очень слабой или даже отсутствующей мутностью без тепловой обработки или после нее и отсутствие неприемлемых пятен после тепловой обработки;
- j. сохранение оптических и энергетических свойств фактически неизменными после тепловой обработки с обеспечением использования продуктов, которые были подвергнуты тепловой обработке или нет, один с другим ("самосовместимость"): отсутствие или незначительное изменение цвета при пропускании и при отражении ( $\Delta E^* \leq 8$ , предпочтительно  $\leq 5$ , более предпочтительно  $\leq 2$ ) и/или отсутствие или незначительное изменение значений светопропускания и отражения света и энергии ( $\Delta = |$  (значение до тепловой обработки) - (значение после тепловой обработки)  $|\leq 7$ , предпочтительно  $\leq 6$ ), что измерено в конфигурации с однослойным стеклопакетом.
- k. надлежащая химическая стабильность для использования без тепловой обработки или в течение периода времени до тепловой обработки, и, в частности, результат теста в камере для климатических испытаний или теста на стойкость к нейтральному соляному туману согласно стандарту EN1036-2012, который не дает никакого дефекта и никакого обесцвечивания, видимого невооруженным взглядом через 1 день, предпочтительно через 3 дня.

**[0027]** Стеклопакеты могут, таким образом, предусматривать любое из следующих преимуществ (покрытие на стандартном бесцветном листе натрий-кальциевого флоат-стекла толщиной 6 мм, включенном в однокамерный стеклопакет с другим стандартным бесцветным листом натрий-кальциевого флоат-стекла толщиной 4 мм, расстояние между

листами стекла 15 мм, заполненное на 90% аргоном, пакет слоев в положении 2):

- a. низкий солнечный фактор SF, при  $SF < 30\%$ , предпочтительно  $SF \leq 28\%$ , для облегчения снижения риска избыточного перегрева из-за солнечного света;
- b. изоляционная способность, обеспечивающая достижение значения  $U \leq 1,1 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$ , предпочтительно  $U \leq 1,0 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$ , в однокамерном стеклопакете;
- c. нейтральность оттенка при пропускании и при отражении, или в однослойном стеклопакете, или в многокамерном стеклопакете, причем предпочтительные значения в однослойном стеклопакете:
  1. при пропускании:  $76 \leq L^* \leq 86$ ,  $-12 \leq a^* \leq -2$ ,  $-2 \leq b^* \leq 8$ , предпочтительно  $80 \leq L^* \leq 82$ ,  $-8 \leq a^* \leq -6$ ,  $2 \leq b^* \leq 4$
  2. при отражении стороны подложки с покрытием:  $38 \leq L^* \leq 48$ ,  $-8 \leq a^* \leq 2$ ,  $-15 \leq b^* \leq -5$ , предпочтительно  $42 \leq L^* \leq 44$ ,  $-4 \leq a^* \leq -2$ ,  $-11 \leq b^* \leq -9$

**[0028]** Авторы настоящего изобретения, среди прочего, обнаружили, что полезным было не только наличие содержащего оксид металла нижнего слоя (а не, как во многих известных пакетах покрытий, нитрида, такого как нитрид алюминия или кремния), находящегося в непосредственном контакте с подложкой, в частности, для обеспечения химической стабильности продукта, который не был подвергнут тепловой обработке или еще не был подвергнут тепловой обработке.

#### **Описание вариантов осуществления**

**[0029]** На фигуре 1 показана прозрачная подложка (1). Содержащий оксид металла нижний слой (2), находящийся в непосредственном контакте с подложкой (1), и содержащий оксид цинка контактный слой C1 (3) (3), находящийся непосредственно под и в контакте с вышележащим первым функциональным слоем Ag1 (4). Содержащий оксид цинка контактный слой C2 (5), находящийся прямо над и в контакте с нижележащим первым функциональным слоем Ag1 (4), причем первый слой содержит смешанный оксид цинка ZSO1 (6) и находится над и в контакте с C2 (5). Первый слой, содержащий нитрид кремния SiN1 (7), внедрен в первый слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO1 (6), и содержащий оксид цинка контактный слой C3 (8), находящийся прямо под и в контакте с первым слоем, содержащим смешанный оксид из оксида цинка и оксида олова ZSO1 (6), и с вышележащим вторым функциональным слоем Ag2 (9). Содержащий оксид цинка контактный слой C4 (10) находится прямо над и в контакте с нижележащим вторым

функциональным слоем Ag2 (9), второй слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO2 (11), находится над и в контакте с C4 (10), и второй слой, содержащий нитрид кремния SiN2 (12), внедрен во второй слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO2 (11); содержащий оксид цинка контактный слой C5 (13), находящийся непосредственно под и в контакте с вышележащим третьим функциональным слоем Ag3 (14), и содержащий оксид цинка контактный слой C6 (15), находящийся непосредственно над и в контакте с нижележащим третьим функциональным слоем Ag3 (14). Третий слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO3 (16), находится над и в контакте с C6 (15), и третий слой, содержащий нитрид кремния SiN3 (17), находится над и в контакте с третьим слоем, содержащим смешанный оксид цинка и олова ZSO3 (16). Верхний слой, содержащий оксид металла или нитрид металла TL (18), находится над и в контакте с третьим слоем, содержащим нитрид кремния SiN3 (17).

**[0030]** На фигуре 2 показаны, помимо слоев, изображенных на фигуре 1, необязательные слои поглощающего материала ABS1 (18) и ABS2 (19), внедренные, соответственно, в слои SiN1 (7) и SiN2 (12).

**[0031]** На фигуре 3 показаны, помимо слоев, изображенных на фигуре 1, необязательные промежуточные слои IL1 (20) и IL2 (21); IL1 (20) показан внедренным в ZSO1 (6) над и не в контакте с SiN (7). IL2 (21) показан над и в контакте с ZSO2 (11).

**[0032]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения один, два или три из функциональных слоев Ag1, Ag2, Ag3 содержат серебро или по сути состоят из него.

**[0033]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения один, два или три из функциональных слоев Ag1, Ag2, Ag3 содержат серебро, легированное палладием, или по сути состоят из него.

**[0034]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения прозрачная подложка изготовлена из стекла. Состав стеклянной матрицы конкретно не ограничен и может, таким образом, относиться к различным категориям стекла. Стекло может представлять собой натрий-кальций-силикатное стекло, алюмосиликатное стекло, бесщелочное стекло, боросиликатное стекло и т. д. Предпочтительно лист стекла согласно настоящему изобретению изготовлен из натрий-кальциевого стекла или боросиликатного стекла.

**[0035]** Согласно преимущественному варианту осуществления настоящего изобретения, который выполнен с возможностью комбинирования с предыдущими вариантами осуществления, лист стекла имеет состав с общим содержанием железа (в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в диапазоне от 0,002 до 0,06 вес. %. Общее содержание железа (в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), которое составляет менее или равно 0,06 вес. %, позволяет получить лист стекла

практически без видимого окрашивания. Предпочтительно общее содержание железа (в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в составе составляет от 0,002 до 0,04 вес. %. Более предпочтительно общее содержание железа (в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в составе составляет от 0,002 до 0,02 вес. %. В наиболее предпочтительном варианте осуществления общее содержание железа (в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в составе составляет от 0,002 до 0,015 вес. %.

**[0036]** Согласно предпочтительному варианту осуществления прозрачная подложка согласно настоящему изобретению представляет собой лист флоат-стекла. Прозрачная подложка, например лист стекла, согласно настоящему изобретению может иметь толщину от 0,1 до 25 мм.

**[0037]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения в случае пакета тонких слоев по настоящему изобретению слой поглощающего материала для поглощения солнечного излучения может быть внедрен в первый и/или второй слой, содержащие нитрид кремния. В частности, слой поглощающего материала ABS1 может быть внедрен в первый слой, содержащий нитрид кремния  $\text{SiN}_1$ , и/или слой поглощающего материала ABS2 может быть внедрен во второй слой, содержащий нитрид кремния  $\text{SiN}_2$ , что означает, что нижняя часть соответствующего, содержащего нитрид кремния слоя находится под и в контакте с соответствующим слоем поглощающего материала, а верхняя часть соответствующего содержащего, нитрид кремния слоя находится над и в контакте с соответствующим слоем поглощающего материала. Иными словами, слой поглощающего материала ABS1 находится между и в контакте с двумя подслоями первого, содержащего нитрид кремния слоя  $\text{SiN}_1$ , нижним подслоем  $\text{SiN}_{1a}$  и верхним подслоем  $\text{SiN}_{1b}$ . Аналогично слой поглощающего материала ABS2 находится между и в контакте с двумя подслоями второго, содержащего нитрид кремния слоя, нижним подслоем  $\text{SiN}_{2a}$  и верхним подслоем  $\text{SiN}_{2b}$ .

**[0038]** Слои поглощающего материала способствуют снижению коэффициента пропускания видимого света пакета слоев. Внедрение поглощающих слоев между слоями нитрида кремния предотвращает их окисление при осаждении последующих слоев и при закалке. Предпочтительно слой поглощающего материала ABS1, внедренный в первый слой, содержащий нитрид кремния  $\text{SiN}_1$ , обеспечивает более низкие значения отражательной способности внутри здания, чем подобный слой поглощающего материала ABS2, внедренный во второй слой, содержащий нитрид кремния  $\text{SiN}_2$ . Это оценивается на однокамерном стеклопакете с другим листом стандартного бесцветного натрий-кальциевого флоат-стекла толщиной 4 мм (расстояние между листами стекла 15 мм), заполненным на 90% аргоном, пакетом слоев в положении 2.

**[0039]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения слои поглощающего материала могут, в частности, содержать или состоять из сплава Ni и Cr или сплава Ni, Cr и W.

**[0040]** Поглощающий материал может состоять из сплава Ni, Cr и W и содержать от 30% до 90%, предпочтительно от 40% до 70% и предпочтительно от 45% до 65% по весу вольфрама и никель и хром в весовом соотношении никель/хром от 100/0 до 50/50, предпочтительно 80/20.

**[0041]** Поглощающий материал может состоять из сплава Ni и Cr в весовом соотношении Ni/Cr от 99/1 до 50/50, предпочтительно 80/20.

**[0042]** Слои, содержащие поглощающий материал ABS 1 и ABS2, могут иметь объединенную геометрическую толщину по меньшей мере 0,3 нм. В частности, объединенная геометрическая толщина ABS1 и ABS2 может составлять не более 3 нм.

**[0043]** Предпочтительно слой поглощающего материала внедрен только в первый слой, содержащий нитрид кремния. Это приводит к более низким значениям отражательной способности видимого света, чем когда слой внедрен во второй слой, содержащий нитрид кремния.

**[0044]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения D2 и/или D3 могут содержать промежуточный слой, находящийся над и не в непосредственном контакте с соответствующими, содержащими нитрид кремния слоями SiN1 и SiN2 в D2 и D3, для увеличения химической и/или механической прочности пакета тонких слоев. Материал промежуточного слоя предусматривает оксид металла или смешанный оксид металла, не содержит цинка и олова.

a. В D2 первый промежуточный слой IL1 может быть

1. либо внедрен между и находится в контакте с контактными слоями C3 и первым слоем, содержащим смешанный оксид цинка и олова ZSO1,
2. или внедрен в первый слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO1. Это означает, что подслой ZSO1b разделен на две части. Часть ZSO1b находится под и в контакте с IL1, а другая часть ZSO1b находится над и в контакте с IL1. Иными словами, IL1 находится между подслоями ZSO1b, нижним подслоем ZSO1ba и верхним подслоем ZSO1bb.

b. В D3 второй промежуточный слой IL2 может быть

1. либо внедрен между и находится в контакте с контактными слоями C5 и вторым слоем, содержащим смешанный оксид цинка и олова ZSO<sub>2</sub>,
2. либо внедрен во второй слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO<sub>2</sub>. Это означает, что подслой ZSO<sub>2b</sub> разделен на две части. Часть ZSO<sub>2b</sub> находится под и в контакте с IL<sub>2</sub>, а другая часть ZSO<sub>2b</sub> находится над и в контакте с IL<sub>2</sub>. Иными словами, IL<sub>2</sub> находится между подслоями ZSO<sub>2b</sub>, нижним подслоем ZSO<sub>2ba</sub> и верхним подслоем ZSO<sub>2bb</sub>.

**[0045]** Авторы настоящего изобретения обнаружили, что эти промежуточные слои могут дополнительно повышать химическую и/или механическую прочность пакетов слоев.

**[0046]** Материал любого промежуточного слоя может, в частности, содержать оксид титана, смешанный оксид титана и циркония, смешанный оксид никеля и хрома или смешанный оксид никеля, хрома и вольфрама.

**[0047]** Материал любого промежуточного слоя может, в частности, содержать смешанный оксид титана и циркония с весовым соотношением TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> от 55/45 до 75/25, предпочтительно от 60/40 до 70/30.

**[0048]** Каждый из промежуточных слоев IL<sub>1</sub> и IL<sub>2</sub> может иметь геометрическую толщину от 1 до 5 нм, предпочтительно от 1 до 3 нм.

**[0049]** Следует отметить, что настоящее изобретение относится ко всем возможным комбинациям признаков, перечисленным в формуле изобретения.

**[0050]** Отдельные слои пакета слоев по настоящему изобретению предпочтительно осаждают «магнетронным распылением». Слои металла или сплава металлов обычно осаждают в атмосфере инертного газа из мишени установки ионного распыления металла или сплава металла. Слои оксидов обычно осаждают из мишени металла, сплава металла или кремния в атмосфере, содержащей кислород, обычно смешанный с инертным газом, таким как, например, аргон или криптон. В качестве альтернативы слои оксида можно осаждать из мишеней оксидной керамики в атмосфере инертного газа, возможно содержащего кислород. Слои нитрида обычно осаждают из мишеней установки ионного распыления металла, сплава металла или кремния в содержащих азот атмосферах, обычно смешанных с инертным газом, таким как, например, аргон или криптон.

**[0051]** Материал содержащих оксид цинка контактных слоев C1-C6, лежащих ниже или лежащих выше любых функциональных слоев в пакете слоев по настоящему

изобретению, может быть выбран независимо среди любых из следующего:

- a. оксид цинка, легированный алюминием, в весовом соотношении Zn/Al по меньшей мере 95/5, предпочтительно по меньшей мере 98/2;
- b. чистый ZnO (обозначенный как iZnO);
- c. оксид цинка, легированный алюминием (обозначенный как AZO), в доле до 10% по весу, альтернативно не более до 5% по весу, предпочтительно приблизительно 2% по весу.

**[0052]** Эти типы контактных слоев имеют преимущество, заключающееся в снижении изменений оптоэнергетических свойств, в частности цвета и коэффициента пропускания, при тепловой обработке. Контактные слои на основе металла, в частности, демонстрируют более высокие значения степени изменения оптоэнергетических свойств при тепловой обработке, а также необходимость тщательного контроля осаждения вышележащих оксидных и нитридных слоев, поскольку они приводят к отличным значениям степени окисления/нитрирования любых нижележащих металлических слоев. Эти контактные слои на основе оксида цинка, кроме того, обеспечивают более контролируемый рост вышележащих функциональных слоев, таким образом, для достижения требуемых значений степени излучательной способности требуются более низкие значения толщины функционального слоя.

**[0053]** Контактные слои можно получать путем распыления металлической мишени кремния, необязательно легированного алюминием, в содержащей кислород атмосфере. В качестве альтернативы контактные слои можно получать путем распыления керамической мишени алюминия, легированного оксидом цинка, в неокисляющей атмосфере. Это предпочтительно при осаждении контактного слоя на слой серебра.

**[0054]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения толщина контактных слоев, содержащих оксид цинка, составляет предпочтительно не более 10 нм, более предпочтительно не более 8 нм, еще более предпочтительно не более 6 нм.

**[0055]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения толщина контактных слоев, содержащих оксид цинка, составляет предпочтительно по меньшей мере 2 нм, более предпочтительно по меньшей мере 3 нм.

**[0056]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения сумма значений толщины D1, D2, D3 и D4 составляет не более 220 нм, предпочтительно не более 215 нм, более предпочтительно не более 212 нм.

**[0057]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения сумма значений толщины D1, D2, D3 и D4 составляет по меньшей мере 150 нм, предпочтительно по

меньшей мере 170 нм, более предпочтительно по меньшей мере 180 нм.

**[0058]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения толщина D1 составляет от 30 до 50 нм.

**[0059]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения толщина D2 составляет от 65 до 85 нм, предпочтительно от 70 до 80 нм.

**[0060]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения толщина D3 составляет от 50 до 70 нм, предпочтительно от 55 до 65 нм.

**[0061]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения толщина D4 составляет от 25 до 45 нм, предпочтительно от 30 до 40 нм, более предпочтительно от 32 до 40 нм.

**[0062]** Предпочтительно толщина D2 больше, чем толщина D1, D3 и D4.

**[0063]** Предпочтительно толщина D3 больше, чем толщина D1 и D4.

**[0064]** Предпочтительно соотношение толщины D1 и толщины D4 составляет от 0,8 до 1,4.

**[0065]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения

**[0066]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения каждое из значений толщины Ag1, Ag2 и Ag3 составляет от 10 до 16 нм.

**[0067]** Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения толщина Ag1 составляет от 12 до 18 нм, более предпочтительно от 13 до 14 нм.

**[0068]** Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения толщина Ag2 составляет от 10 до 17 нм. Толщина Ag2 может составлять от 12 до 17 нм, от 12 до 16 нм или от 14 до 16 нм, в качестве альтернативы – от 10 до 15 нм, более предпочтительно от 11 до 13 нм.

**[0069]** Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения толщина Ag3 составляет от 11 до 18 нм, предпочтительно от 12 до 17 нм, более предпочтительно от 13 до 15,5 нм.

**[0070]** Предпочтительно соотношение толщины Ag1 и толщины Ag3 составляет от 0,8 до 1,2.

**[0071]** Предпочтительно толщина Ag2 меньше, чем толщина Ag1 и Ag3.

**[0072]** D1 содержит нижний слой BL, содержащий оксид металла, находящийся в непосредственном контакте с подложкой, и содержащий оксид цинка контактный слой C1, находящийся непосредственно под и в контакте с вышележащим функциональным слоем. Предпочтительно нижний слой BL находится в непосредственном контакте с содержащим оксид цинка контактным слоем C1.

**[0073]** В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения

содержащий оксид металла нижний слой BL в D1 представляет собой слой оксида по меньшей мере одного элемента, выбранного из Zn, Sn, Ti и Zr.

**[0074]** В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения BL предпочтительно представляет собой слой смешанного оксида цинка-олова, более предпочтительно слой смешанного оксида цинка-олова, в котором доля цинк-олово близка к 50-50% по весу ( $Zn_2SnO_4$ ), например, 52-48 вес. %. Смешанный оксид цинка-олова может быть предпочтителен, поскольку ему присуща хорошая скорость осаждения по сравнению, например, с  $SiO_2$  или  $Al_2O_3$  и/или хорошая стабильность по сравнению, например, с чистым ZnO или оксидом висмута. Кроме того, он может быть предпочтителен, поскольку он менее склонен к образованию помутнения после тепловой обработки пакета по сравнению, например, с оксидами Ti или Zr.

**[0075]** В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения BL имеет толщину по меньшей мере 15 нм, предпочтительно по меньшей мере 20 нм. Эти минимальные значения толщины позволяют, помимо прочего, обеспечить химическую стабильность изделия, не прошедшего тепловую обработку, а также обеспечить стойкость к тепловой обработке.

**[0076]** Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения BL имеет толщину по меньшей мере 30 нм, более предпочтительно по меньшей мере 35 нм. Кроме того, его толщина может предпочтительно составлять не более 50 нм, более предпочтительно не более 40 нм.

**[0077]** Самый верхний слой D1, содержащий оксид цинка контактный слой C1, находящийся прямо под и в контакте с функциональным слоем Ag1, иногда называется слоем "зародышеобразования" или "смачивания", который способствует росту серебра сверху него и помогает повышению стойкости на квадрат продукта.

**[0078]** В варианте осуществления настоящего изобретения этот слой на основе оксида цинка C1 состоит из оксида цинка или, в качестве альтернативы, легирован другими металлами, например, алюминием, в доле обычно не более 10% по весу, предпочтительно приблизительно 2% по весу.

**[0079]** В варианте осуществления настоящего изобретения C1 имеет толщину не более 15 нм, предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 10 нм, более предпочтительно от 3 до 10 нм.

**[0080]** D1 не содержит нитрида кремния.

**[0081]** В D2, D3 и D4 любой из первого, второго и третьего содержащих нитрид кремния слоев не обязательно является стехиометрическим и может содержать другие элементы. Содержащие нитрид кремния слои в пакете слоев по настоящему изобретению могут

предотвращать миграцию, в частности, кислорода через пакет слоев к функциональным слоям, в частности при тепловой обработке.

**[0082]** В варианте осуществления настоящего изобретения этот содержащий нитрид кремния слой выбран среди  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , где атомное отношение Si/N находится в диапазоне от 0,6 до 0,9, предпочтительно от 0,7 до 0,8, и смешанного нитрида кремния и циркония с весовым соотношением Si/Zr в диапазоне от 70/30 до 50/50, предпочтительно в диапазоне от 65/35 до 55/45.

**[0083]** В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в D2, D3 и D4 любой из первого, второго и третьего содержащих нитрид кремния слоев предпочтительно близок к стехиометрическому  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а именно: он содержит кремний и азот в атомном отношении Si/N по меньшей мере 0,72 и не более 0,78, предпочтительно атомное отношение Si/N составляет по меньшей мере 0,74 и не более 0,76. Это обеспечивает низкое поглощение видимого света и дополнительно снижает величину изменения цвета при тепловой обработке по сравнению с  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , который еще дальше от стехиометрии.

**[0084]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения толщина содержащих нитрид кремния слоев составляет по меньшей мере 15 нм, предпочтительно по меньшей мере 20 нм. Такие минимальные значения толщины могут быть необходимыми для обеспечения полезных эффектов этих слоев.

**[0085]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения толщина любого из содержащих нитрид кремния слоев составляет не более 40 нм, предпочтительно не более 35 нм. Такие толщины могут быть необходимы для ограничения внутреннего напряжения в этих слоях, что может приводить к ухудшению механической и/или химической прочности, в частности, когда существует три содержащих нитрид кремния слоя в пакете слоев.

**[0086]** В варианте осуществления настоящего изобретения в D2, D3 и D4 любой из первого, второго и третьего слоев, содержащих смешанный оксид цинка и олова, содержит смешанный оксид цинка и олова, где весовое соотношение цинка и олова, Zn/Sn, находится в диапазоне от 1/9 до 9/1. Предпочтительно доля цинк-олово близка к 50-50% по весу, например, 52-48 вес. % и, например, состоит из  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ .

**[0087]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения в D2, D3 и D4 любой один или более из первого, второго и третьего слоев, содержащих смешанный оксид цинка и олова, имеет толщину по меньшей мере 10 нм, более предпочтительно по меньшей мере 20 нм. Его толщина предпочтительно составляет не более 50 нм, более

предпочтительно – не более 45 нм.

**[0088]** Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения в D2 первый слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO1, имеет толщину по меньшей мере 20 нм, более предпочтительно по меньшей мере 25 нм. Кроме того, его толщина может составлять не более 55 нм, предпочтительно не более 50 нм, в качестве альтернативы – не более 45 нм.

**[0089]** Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения в D3 второй слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO2, имеет толщину по меньшей мере 10 нм, более предпочтительно по меньшей мере 15 нм. Кроме того, его толщина может предпочтительно составлять не более 45 нм, предпочтительно не более 40 нм.

**[0090]** Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения в D4 третий слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO3, имеет толщину по меньшей мере 1 нм, более предпочтительно по меньшей мере 3 нм. Кроме того, его толщина может предпочтительно составлять не более 12 нм, более предпочтительно не более 10 нм, еще более предпочтительно не более 8 нм.

**[0091]** Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения в D2 первый слой нитрида кремния SiN1 внедрен в первый слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO1, так, что по меньшей мере 10 нм соответствующего слоя на основе смешанного оксида находится под нитридным слоем и по меньшей мере 10 нм слоя на основе смешанного оксида находится над нитридным слоем.

**[0092]** Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения в D3 второй слой нитрида кремния SiN2 внедрен во второй слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO2, так, что по меньшей мере 10 нм соответствующего слоя на основе смешанного оксида находится под нитридным слоем и по меньшей мере 10 нм слоя на основе смешанного оксида находится над нитридным слоем.

**[0093]** Хотя оксид олова-цинка внедряют из-за его высоких значений скорости осаждения, внедрение содержащих нитрид кремния слоев в содержащие оксид цинка-олова слои создает чередование слоев, что ограничивает толщину каждого слоя или подслоя. Авторы настоящего изобретения считают, что это может способствовать препятствованию образования дефектов, возникающих при росте слоя, с одной стороны, и/или может ограничивать нарастание зависящего от толщины внутреннего напряжения, когда слои становятся толще. Кроме того, это снижает общее количество кислорода в пакете слоев. Таким образом, снижается риск окисления слоев серебра, в частности, при тепловых

обработках, таких как закалка. Ограничение суммы значений толщины D1, D2, D3 и D4 дополнительно снижает общее количество кислорода в пакете слоев. Это чередование слоев и ограничение значений толщины диэлектриков обеспечивает пакет слоев в целом с более длительным сроком службы.

**[0094]** Кроме того, неожиданно обнаружили, что ограничение суммы значений толщины диэлектриков обеспечивало дополнительное снижение солнечного фактора, при этом коэффициент пропускания видимого света сохранялся высоким, повышая таким образом селективность.

**[0095]** Дополнительное преимущество заключается в том, что коэффициент преломления в диапазоне длин волн видимого света является очень сходным в случае содержащих нитрид кремния слоев и слоев на основе оксида цинка-олова из пакета слоев по настоящему изобретению. Это можно увидеть на фигуре 4, на которой проиллюстрирован коэффициент преломления  $n$  относительно длины волны  $\lambda$  [нм] в случае тонкопленочных материалов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (a) и  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  (b). Таким образом, отклонения значений толщины пакета слоев в одном слое может компенсироваться регулированием толщины соседнего слоя с другим составом без отрицательного воздействия на оптические свойства всего пакета слоев.

**[0096]** Когда промежуточный слой IL1 или IL2 внедряют в по меньшей мере один из второго или третьего слоев, содержащих смешанный оксид цинка и олова, по меньшей мере 5 нм соответствующего слоя на основе смешанного оксида цинка и олова находится под промежуточным слоем и по меньшей мере 5 нм слоя на основе смешанного оксида находится над промежуточным слоем.

**[0097]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения в D4 верхний слой, содержащий оксид металла или нитрид металла TL, представляет собой слой, содержащий титан и/или цирконий или смешанный нитрид кремния и циркония. Такой слой обеспечивает, в частности, механическую защиту для пакета слоев.

**[0098]** Согласно варианту осуществления настоящего изобретения верхний слой на основе оксида металла или нитрида металла в D4 представляет собой последний слой пакета слоев, крайний наружный слой. Временная защита означает, что такие удаляемые пластиковые пленки или углеродные пленки могут, однако, обеспечиваться на этом последнем постоянном слое.

**[0099]** В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения верхнее покрытие содержит по меньшей мере  $\text{TiO}_y$  и  $\text{ZrO}_z$  и необязательно  $\text{SiO}_x$ , где  $x$ ,  $y$ ,  $z$  находятся в диапазоне от 1,8 до 2,2, причем верхнее покрытие содержит:

- a. от 8 до 49 ат. % титана,
- b. от 51 до 92 ат. % циркония,
- c. от 0 до 9 ат. % кремния,
- d. для всего 100 ат. % металлов, и причем верхнее покрытие имеет толщину от 0,1 до 10 нм; для улучшения прочности путем повышения сопротивления истиранию по меньшей мере на 20%, в качестве альтернативы по меньшей мере на 30%, в качестве альтернативы по меньшей мере на 40%.

**[0100]** 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 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.

**[0101]** В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения верхний слой на основе оксида металла или нитрида металла в D4 состоит из оксида или субстехиометрического оксида по меньшей мере одного элемента, выбранного из Ti и Zr, более предпочтительно смешанного оксида титана-циркония, например, в весовом соотношении  $TiO_y/ZrO_z$  приблизительно 65/35. Такой слой может обеспечивать особенно хорошую химическую и/или механическую стабильность элемента остекления.

**[0102]** Следы иттрия могут присутствовать в любом из Zr-содержащих слоев пакета слоев по настоящему изобретению.

**[0103]** В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения верхний слой на основе оксида металла или нитрида металла в D4 состоит из смешанного нитрида кремния и циркония. Предпочтительно смешанный нитрид кремния и циркония имеет атомное отношение Si/Zr по меньшей мере 1 или по меньшей мере 4. Предпочтительно смешанный нитрид кремния и циркония имеет атомное отношение Si/Zr не более 12 или не более 6.

**[0104]** Верхний слой в D4 предпочтительно имеет геометрическую толщину по меньшей мере 1 нм, предпочтительно по меньшей мере 1,5 нм. Его геометрическая толщина

составляет не более 5 нм, предпочтительно не более 3 нм. Если не указано иное, все значения толщины в настоящем документе представляют собой геометрические толщины.

**[0105]** Конкретные варианты осуществления настоящего изобретения будут далее описаны посредством примеров.

**[0106]** Все значения толщины примеров приведены в нм. Все слои наносили с использованием катодного распыления в магнитном поле в вакууме. В таблице 1 показаны упрощенные иллюстративные пакеты слоев, где внедренные слои на основе нитрида кремния, SiN1 и SiN2, и промежуточные слои IL1 и IL2, не представлены. При проведении тепловой обработки использовали следующие условия: отверждение в статической печи при 670°C в течение 9 мин 30 сек.

[0107] Таблица 1 – упрощенные пакеты слоев

Стекло		Пример 1	Пример 2
D1	Нижний слой BL	ZSO5 34-36 нм	ZSO5 34-36 нм
	Контактный слой C1 (3)	ZnO:Al 3-5 нм	ZnO:Al 3-5 нм
Ag1	1-й функциональный слой	Ag 13,7 нм	Ag 13,6 нм
D2	Контактный слой C2	ZnO:Al 3-5 нм	ZnO:Al 3-5 нм
	1-й смешанный оксид цинка и олова ZSO1	ZSO5 28-43 нм	ZSO5 28-43 нм
	Контактный слой C3	ZnO:Al 3-5 нм	ZnO:Al 3-5 нм
Ag2	2-й функциональный слой	Ag 12,1 нм	Ag 12,0 нм
D3	Контактный слой C4	ZnO:Al 3-5 нм	ZnO:Al 3-5 нм
	2-й смешанный оксид цинка и олова ZSO2	ZSO5 16-31 нм	ZSO5 16-31 нм
	Контактный слой C5	ZnO:Al 3-5 нм	ZnO:Al 3-5 нм
Ag3	3-й функциональный слой	Ag 14,4 нм	Ag 13,8 нм
D4	Контактный слой C6	ZnO:Al 3-5 нм	ZnO:Al 3-5 нм
	3-й смешанный оксид цинка и олова ZSO3	ZSO5 1-8 нм	ZSO5 2-8 нм
	3-й слой на основе нитрида кремния SiN3	SiN 20-25 нм	SiN 20-25 нм
	Верхний слой, содержащий оксид металла или нитрид металла, TL	TZO 1,5-3 нм	TZO 1,5-3 нм

[0108] В примере 1 слой нитрида кремния SiN1 и промежуточный слой IL1 в TZO внедрены в 1-й слой на основе смешанного оксида цинка и олова ZSO1, что обеспечивает следующую последовательность слоев в D2, начиная с Ag1:

ZnO:Al 3-5 нм / ZSO5 12-17 нм / SiN 25-35 нм / ZSO5 6-8 нм / TZO 1-2 нм / ZSO5 6-8 нм / ZnO:Al 3-5 нм. В настоящем документе знак "/" означает поверхность раздела между соседними слоями или подслоями.

[0109] В примере 2 слой нитрида кремния SiN1 и промежуточный слой IL1 в TZO

вставлены в первый слой на основе смешанного оксида цинка и олова ZSO1. Кроме того, поглощающий слой ABS1 из NiCrW внедрен в первый слой, содержащий нитрид кремния, SiN1, что обеспечивает следующую последовательность слоев в D2, начиная с Ag1: ZnO:Al 3-5 нм / ZSO5 12-17 нм / SiN 12-18 нм / NiCrW 0,8 нм / SiN 12-18 нм / ZSO5 6-8 нм / TZO 1-2 нм / ZSO5 6-8 нм / ZnO:Al 3-5 нм.

**[0110]** Кроме того, в примерах 1 и 2 слой нитрида кремния SiN2 внедрен во 2-й слой на основе смешанного оксида цинка и олова ZSO2 и промежуточный слой IL2 TZO между ZSO2 и C5, что обеспечивает следующую последовательность слоев в D3, начиная с Ag2: ZnO:Al 3-5 нм / ZSO5 12-17 нм / SiN 25-35 нм / ZSO5 12-17 нм / TZO 1-2 нм / ZnO:Al 3-5 нм.

**[0111]** В таблице 2 ниже SGU обозначает однослойный стеклопакет из бесцветного стекла толщиной 6 мм, DGU – однокамерный стеклопакет. Как можно увидеть, оптоэнергетические свойства обеспечиваются в требуемых диапазонах. В частности, обеспечиваются низкие значения отражательной способности. В данном случае однокамерные стеклопакеты содержат наружный лист стекла в виде 6-мм бесцветного стекла с покрытием в положении 2, удаленный на 15 мм от внутреннего 4-мм бесцветного листа стекла посредством полости, заполненной на 90% аргоном. Все листы стекла представляют собой листы обычного бесцветного натрий-кальциевого стекла.

**[0112]** Стеклопакеты согласно настоящему изобретению одновременно обладают низкоэмиссионными и солнцезащитными свойствами и обладают низкой отражательной способностью видимого света. Пример 1 и подвергнутый тепловой обработке пример 2 также демонстрируют надлежащие результаты в тестах в камере для климатических испытаний и тестах на стойкость к нейтральному соляному туману согласно стандарту EN 1096-2012 без деградации или с очень незначительным разрушением в течение 1 дня, 2 дней и даже до 3 дней. Пример 2 демонстрирует предпочтительно низкую отражательную способность падающего света, очевидно из-за наличия слоя ABS1.

[0113] Таблица 2

	Пример 1 SGU	Пример 2 SGU	Пример 1 DGU	Пример 2 DGU
TL [%]	68,92	65,23	62,58	59,12
RL снаружи [%]	8,92	9,38	12,78	12,84
RL внутри [%]	7,32	5,10	14,05	12,22
Солнечный фактор (FS или g)	34,76	33,99	29,95	29,14
Излучательная способность	0,018	0,016	0,018	0,016
Коэффициент теплопередачи $k(\text{Вт}/\text{м}^2\text{°C})$	3,17	3,16	1,06	1,06
Селективность (TL/FS)	1,98	1,92	2,09	2,03
$a^*$ TL	-6,26	-7,22	-6,58	-7,33
$b^*$ TL	3,62	1,65	3,65	1,71
$a^*$ RL снаружи	-1,84	-0,77	-3,55	-2,77
$b^*$ RL снаружи	-11,21	-13,27	-8,29	-10,87
$a^*$ RL внутри	-1,14	15,79	-1,1	7,19
$b^*$ RL внутри	-8,8	-12,64	-5,11	-6,64

[0114] Таблица 3 – дополнительный упрощенный пакет слоев

Стекло		Пример 3
D1	Нижний слой BL	ZSO5 42 нм
	Контактный слой C1	ZnO:Al 5,6 нм
Ag1	1-й функциональный слой	Ag 12,4 нм
D2	Контактный слой C2	ZnO:Al 3 нм
	1-й смешанный оксид цинка и олова ZSO1	ZSO5 38,4 нм
	Контактный слой C3	ZnO:Al 5 нм
Ag2	2-й функциональный слой	Ag 11,8 нм
D3	Контактный слой C4	ZnO:Al 3 нм
	2-й смешанный оксид цинка и олова ZSO2	ZSO5 22,2 нм
	Контактный слой C5	ZnO:Al 5 нм
Ag3	3-й функциональный слой	Ag 15,4 нм
D4	Контактный слой C6	ZnO:Al 3 нм
	3-й смешанный оксид цинка и олова ZSO3	ZSO5 5,4 нм
	3-й слой на основе нитрида кремния SiN3	SiN 20 нм
	Верхний слой, содержащий оксид металла или нитрид металла, TL	TZO 3 нм

[0115] В сравнительном примере 3 слой нитрида кремния SiN1 находится в 1-м слое на основе смешанного оксида цинка и олова ZSO1, что обеспечивает следующую последовательность слоев в D2, начиная с Ag1:

ZnO:Al 3 нм / ZSO5 21,7 нм / SiN 35 нм / ZSO5 16,7 нм / ZnO:Al 5 нм.

[0116] Кроме того, в сравнительных примерах 3 слой нитрида кремния SiN2 внедрен во 2-й слой смешанного оксида цинка и олова ZSO2, что обеспечивает следующую последовательность слоев в D3, начиная с Ag2: ZnO:Al 3 нм / ZSO5 13,6 нм / SiN 35 нм /

ZSO5 8,6 нм / ZnO:Al 5 нм.

[0117] Таблица 4

	Пример 3 SGU	Пример 3 DGU
TL [%]	68,9	62,6
RL снаружи [%]	9,6	13,4
RL внутри [%]	8,6	15,1
Солнечный фактор (FS или g)	<u>42,1</u>	<u>33,3</u>
Излучательная способность	0,02	0,02
Коэффициент теплопередачи $k(\text{Вт}/\text{м}^2\text{°C})$	3,17	1
Селективность (TL/FS)	<u>1,64</u>	<u>1,88</u>
a* TL	-4,4	-4,8
b* TL	1,4	1,5
a* RL снаружи	-2,2	-3,3
b* RL снаружи	-9,0	-7,1
a* RL внутри	7,5	3,7
b* RL внутри	-5,5	-3,3

[0118] Таблицы 5a и 5b демонстрируют иллюстративные пакеты слоев более подробно. Все значения толщины слоев приведены в нм и указаны в круглых скобках.

[0119] Таблица 5а

			Пример 1	Пример 3
Стекло				
D1	BL		ZSO5 (34-36)	ZSO5 (42)
	C1		ZnO:Al (3-5)	ZnO:Al (5,6)
Ag1			Ag (13,7)	Ag (12,4)
D2	C2		ZnO:Al (3-5)	ZnO:Al (3)
	ZSO1	ZSO1a	ZSO5 (12-17)	ZSO5 (21,7)
		SiN1	SiN (25-35)	SiN (35)
		ZSO1ba	ZSO5 (6-8)	ZSO5 (16,7)
		IL1	TZO (1-2)	
		ZSO1bb	ZSO5 (6-8)	
C3		ZnO:Al (3-5)	ZnO:Al (5)	
Ag2			Ag (12,1)	Ag (11,8)
D3	C4		ZnO:Al (3-5)	ZnO:Al (3)
	ZSO2	ZSO2a	ZSO5 (12-17)	ZSO5 (13,6)
		SiN2	SiN (25-35)	SiN (35)
		ZSO2b	ZSO5 (12-17)	ZSO5 (8,6)
		IL2	TZO (1-2)	-
	C5		ZnO:Al (3-5)	ZnO:Al (5)
Ag3			Ag (14,4)	Ag (15,4)
D4	C6		ZnO:Al (3-5)	ZnO:Al (3)
	ZSO3		ZSO5 (1-8)	ZSO5 (5,4)
	SiN3		SiN (20-25)	SiN (20)
	TL		TZO (1,5-3)	TZO (3)

[0120] Таблица 5b

			Пример 2
Стекло			
D1	BL		ZSO5 (34-36)
	C1		ZnO:Al (3-5)
Ag1			Ag (13,6)
D2	C2		ZnO:Al (3-5)
	ZSO1	ZSO5	ZSO5 (12-17)
		SiN1a	SiN (12-18)
		ABS1	NiCrW (0,8)
		SiN1b	SiN (12-18)
		ZSO1ba	ZSO5 (6-8)
		IL1	TZO (1-2)
		ZSO1bb	ZSO5 (6-8)
C3		ZnO:Al (3-5)	
Ag2			Ag (12,0)
D3	C4		ZnO:Al (3-5)
	ZSO2	ZSO2a	ZSO5 (12-17)
		SiN2	SiN (25-35)
		ZSO2b	ZSO5 (12-17)
		IL2	TZO (1-2)
	C5		ZnO:Al (3-5)
Ag3			Ag (13,8)
D4	C6		ZnO:Al (3-5)
	ZSO3		ZSO5 (2-8)
	SiN3		SiN (20-25)
	TL		TZO (1,5-3)

[0121] Обнаружили, что элементы остекления с покрытием из примеров 1 и 2, среди прочего, путем ограничения суммы значений толщины диэлектриков обеспечивали более низкий солнечный фактор, чем в элементах остекления с покрытием из примера 3. В то же время коэффициент пропускания поддерживался высоким в элементах остекления из примеров 1 и 2, и, таким образом, селективность была также выше.

**Формула изобретения**

1. Стеклопакет, содержащий прозрачную подложку (1), снабженную пакетом тонких слоев, предусматривающим чередующееся расположение 3 отражающих инфракрасное излучение функциональных слоев, названных, начиная от поверхности подложки, как первый функциональный слой Ag1 (4), второй функциональный слой Ag2 (9) и третий функциональный слой Ag3 (14), и 4 диэлектрических покрытий, названных, начиная от поверхности подложки, как D1, D2, D3 и D4, так, что каждый функциональный слой окружен диэлектрическими покрытиями, причем три функциональных слоя содержат серебро, и отличающийся тем, что:

- a. D1 не содержит содержащих нитрид кремния слоев и содержит содержащий оксид металла нижний слой BL (2), находящийся в непосредственном контакте с подложкой, и содержащий оксид цинка контактный слой C1 (3), находящийся непосредственно под и в контакте с вышележащим первым функциональным слоем Ag1 (4);
- b. D2 содержит
  - i. содержащий оксид цинка контактный слой C2 (5), находящийся непосредственно над и в контакте с нижележащим первым функциональным слоем Ag1 (4),
  - ii. первый слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO1 (6), находящийся в контакте с C2 (5),
  - iii. первый слой, содержащий нитрид кремния SiN1 (7), внедренный в первый слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO1 (6), и
  - iv. содержащий оксид цинка контактный слой C3 (8), находящийся над первым слоем, содержащим смешанный оксид цинка и олова ZSO1 (6), и под и в контакте со вторым функциональным слоем Ag2 (9), и
- c. D3 содержит
  - i. содержащий оксид цинка контактный слой C4 (10), находящийся непосредственно над и в контакте с нижележащим вторым функциональным слоем Ag2 (9),
  - ii. второй слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO2 (11), находящийся в контакте с C4 (9),

- iii. второй слой, содержащий нитрид кремния  $\text{SiN}_2$  (12), внедренный во второй слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова  $\text{ZSO}_2$  (11),
  - iv. содержащий оксид цинка контактный слой  $\text{C}_5$  (12), находящийся непосредственно под и в контакте с вышележащим третьим функциональным слоем  $\text{Ag}_3$ , и
- d. D4 содержит
- i. содержащий оксид цинка контактный слой  $\text{C}_6$ , находящийся непосредственно над и в контакте с нижележащим третьим функциональным слоем  $\text{Ag}_3$ ,
  - ii. третий слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова, находящийся в контакте с  $\text{C}_6$ ,
  - iii. третий слой, содержащий нитрид кремния, находящийся в контакте с третьим слоем, содержащим смешанный оксид цинка и олова, и
  - iv. верхний слой, содержащий оксид металла или нитрид металла,

дополнительно отличается тем, что соотношение суммы значений толщины слоев, содержащих смешанные оксиды цинка и олова, относительно толщины слоя нитрида кремния снижается от D2 к D3 к D4, и тем, что сумма значений толщины D1, D2, D3 и D4 составляет не более 225 нм.

2. Стеклопакет по п. 1, где пакет тонких слоев дополнительно содержит слой поглощающего материала  $\text{ABS}_1$ , внедренный в первый слой, содержащий нитрид кремния  $\text{SiN}_1$ , и/или слой поглощающего материала  $\text{ABS}_2$ , внедренный во второй слой, содержащий нитрид кремния  $\text{SiN}_2$ .

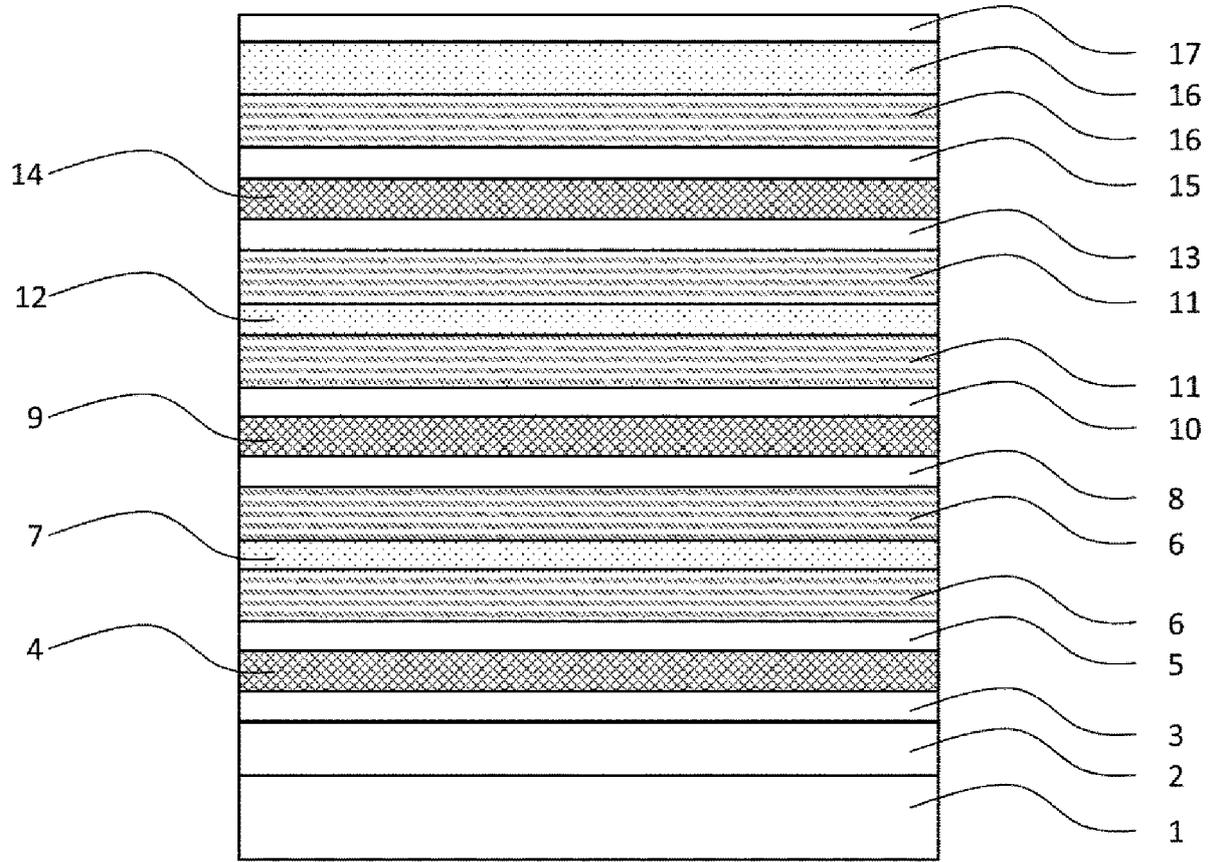
3. Стеклопакет по п. 2, где слои поглощающего материала содержат сплав  $\text{Ni}$  и  $\text{Cr}$  или сплав  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$  и  $\text{W}$ .

4. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где пакет слоев дополнительно содержит первый промежуточный слой  $\text{IL}_1$  в D2 и/или второй промежуточный слой  $\text{IL}_2$  в D3, причем

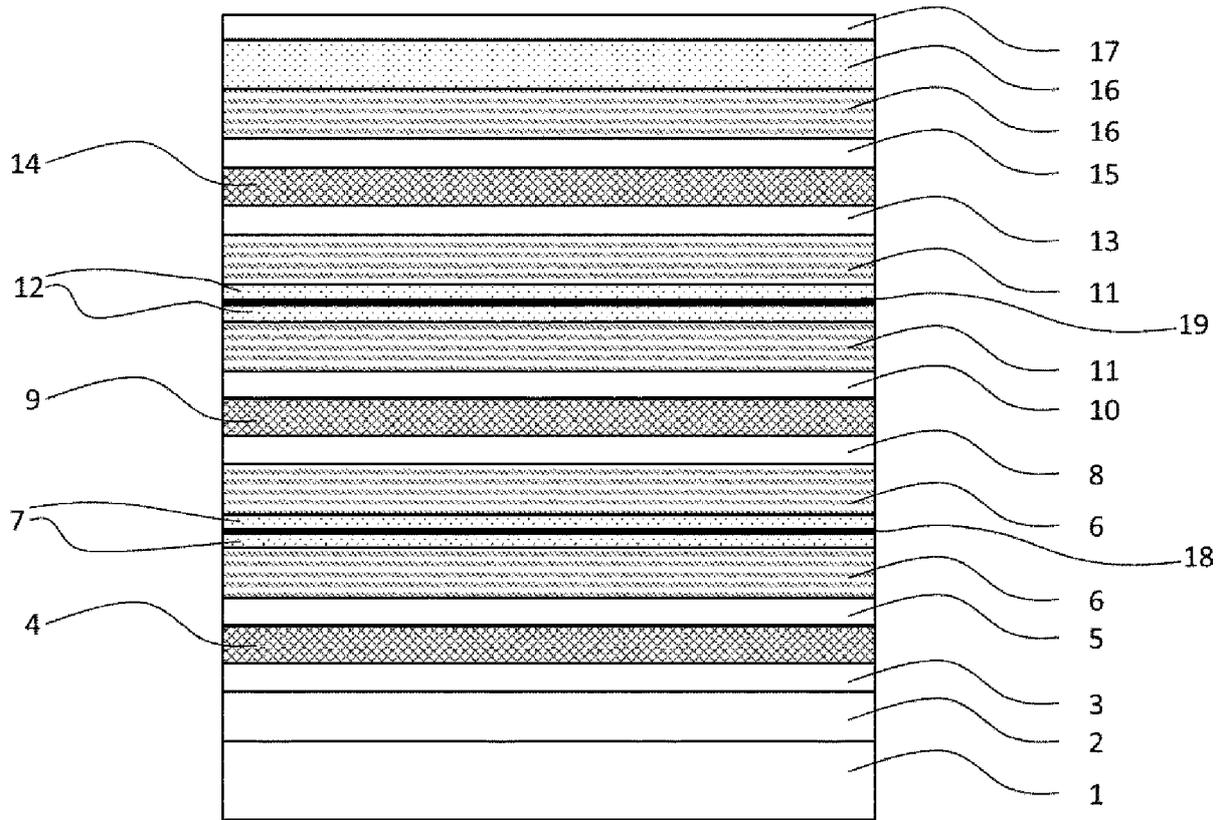
- a. положение  $\text{IL}_1$  выбрано из
  - i. внедренного между и находящегося в контакте с контактным слоем  $\text{C}_3$  и первым слоем, содержащим смешанный оксид цинка и олова  $\text{ZSO}_1$ , и

- ii. внедренного в первый слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO1.
  - b. и положение IL2 выбрано из
    - i. внедренного между и находящегося в контакте с контактным слоем C5 и вторым слоем, содержащим смешанный оксид цинка и олова ZSO2, и
    - ii. внедренного во второй слой, содержащий смешанный оксид цинка и олова ZSO2.
- 5. Стеклопакет по п. 4, где IL1 и IL2 описаны в любом из предыдущих пунктов, где материал для IL1 и IL2 выбран из оксида титана, смешанного оксида титана и циркония, смешанного оксида никеля и хрома и смешанного оксида никеля, хрома и вольфрама.
- 6. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где материал контактных слоев C1-C6 выбран из оксида цинка, легированного алюминием, и чистого ZnO.
- 7. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где толщина D1 составляет от 30 до 50 нм, толщина D2 составляет от 65 до 85 нм, толщина D3 составляет от 50 до 70 нм, и толщина D4 составляет от 25 до 45 нм.
- 8. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где толщина D2 больше, чем толщина D1, D3 и D4, и толщина D3 больше, чем толщина D1 и D4.
- 9. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где соотношение толщины D1 и толщины D4 составляет от 0,8 до 1,4.
- 10. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где каждое из значений толщины Ag1, Ag2 и Ag3 составляет от 10 до 16 нм.
- 11. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где толщина Ag1 составляет от 12 до 18 нм, и толщина Ag2 составляет от 10 до 15 нм, и толщина Ag3 составляет от 12 до 17 нм.
- 12. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где соотношение толщины Ag1 и толщины Ag3 составляет от 0,8 до 1,2.
- 13. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где толщина Ag2 меньше, чем толщина Ag1 и Ag3.
- 14. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где содержащий оксид металла нижний слой BL в D1 представляет собой слой из оксида по меньшей мере одного элемента, выбранного из Zn, Sn, Ti и Zr.
- 15. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где содержащий оксид металла нижний слой BL имеет толщину по меньшей мере 30 нм и не более 50 нм.

16. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где первый, второй и третий содержащие нитрид кремния слои выбраны из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , причем атомное отношение  $\text{Si}/\text{N}$  находится в диапазоне от 0,6 до 0,9, и смешанного нитрида кремния и циркония с весовым соотношением  $\text{Si}/\text{Zr}$ , находящимся в диапазоне от 70/30 до 50/50.
17. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где толщина первого, второго и третьего содержащих нитрид кремния слоев составляет по меньшей мере 15 нм и не более 40 нм.
18. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где первый, второй и третий слои, содержащие смешанный оксид цинка и олова, содержат смешанный оксид цинка и олова, где весовое соотношение цинка и олова,  $\text{Zn}/\text{Sn}$ , находится в диапазоне от 1/9 до 9/1.
19. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где первый, второй и третий слои, содержащие смешанный оксид цинка и олова, имеют толщину по меньшей мере 10 нм и не более 50 нм.
20. Стеклопакет по любому из предыдущих пунктов, где верхний слой, содержащий оксид металла или нитрид металла TL, представляет собой слой, содержащий титан и/или цирконий или смешанный нитрид кремния и циркония.

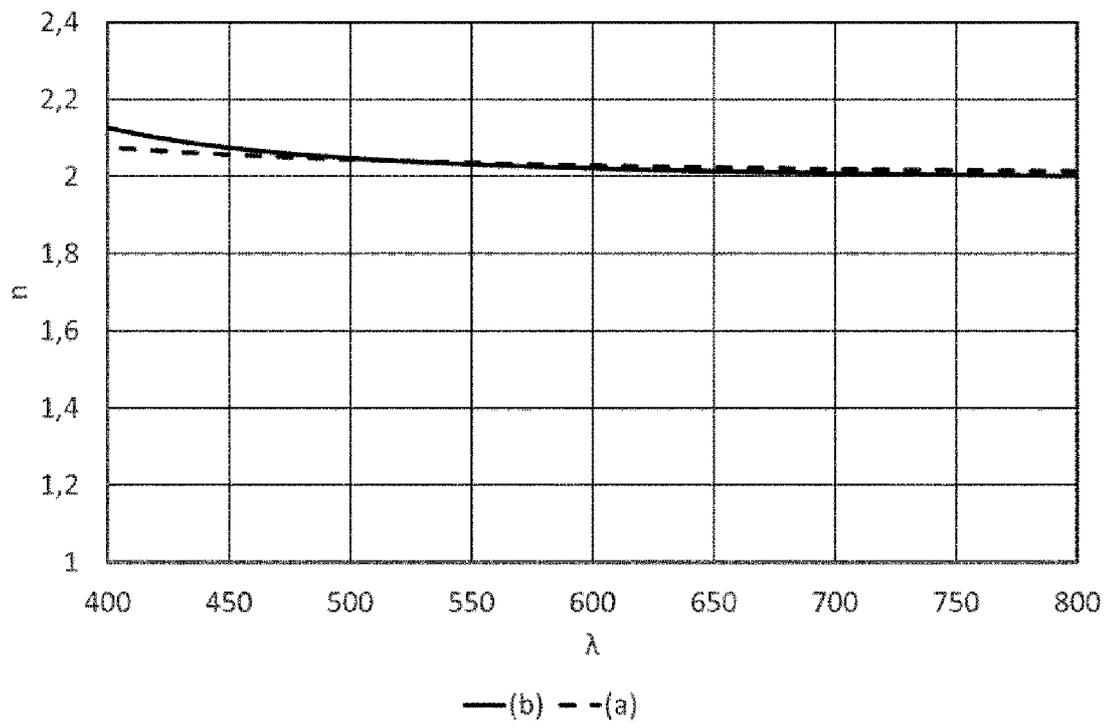


Фиг. 1



Фиг. 2





Фиг. 4