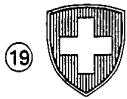




CH 684643 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 684643 A5

⑥ Int. Cl. 5: C 03 C 17/36
C 23 C 14/34
E 06 B 5/16
E 06 B 5/18

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 3243/92

⑦ Inhaber:
Glas Trösch AG, Bützberg

㉒ Anmeldungsdatum: 20.10.1992

⑦ Erfinder:
Rögels, Stephan, Rodenbach (DE)

㉔ Patent erteilt: 15.11.1994

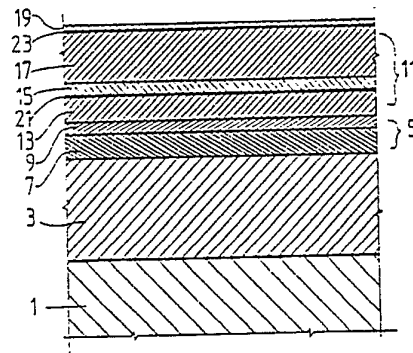
④ Patentschrift
veröffentlicht: 15.11.1994

⑦ Vertreter:
Dr. R. Keller & Partner, Bern

⑤ Verfahren zur Herstellung von Fensterscheiben mit hoher Strahlungstransmission im sichtbaren Spektralbereich und hoher Strahlungsreflexion im Wärmestrahlungsbereich.

⑦ Es werden Fensterscheiben mit hoher Strahlungstransmission im sichtbaren Spektralbereich und hoher Strahlungsreflexion im Wärmestrahlungsbereich durch Aufbringen einer metallischen Doppelschicht (5) und mehrerer nichtmetallischer Schichten mittels eines PVD-Verfahrens auf das Scheibensubstrat hergestellt. Über der Doppelschicht (5) ist eine nichtmetallische Dreifachschicht (11) mit zwei Schichten (13, 17) gleicher chemischer Zusammensetzung aufgebracht. Die auf der Metallschicht (9) der Doppelschicht (11) liegende Nichtmetallschicht (13) der Dreifachschicht (11) enthält nicht das Metall dieser Metallschicht (9) als wesentlichen Bestandteil ihrer chemischen Verbindung.

Die erfindungsgemässen Fensterscheiben weisen eine hohe mechanische und chemische Resistenz sowie eine hohe Resistenz gegenüber Umgebungseinflüsse auf. Als weiterer Vorteil ist die Verwendung von preisgünstigen Beschichtungsmaterialien zu erwähnen.



CH 684643 A5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fensterscheiben gemäss dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 und eine Fensterscheibe gemäss dem Oberbegriff des Patentanspruchs 11.

Aus der DE-A 3 307 661 ist ein gattungsgemässes Verfahren bekannt, bei dem eine Scheibe mit einem Kathodenzerstäubungsverfahren mit einer metallischen Doppelschicht, bestehend aus einer 5 bis 15 nm dicken Silberschicht, über der eine Aluminium-, Titan-, Tantal-, Chrom-, Mangan- oder Zirkoniumschicht bzw. einer Schicht mit einer Legierung dieser Metalle mit einer Dicke von 1 bis 5 nm, aufgebracht ist. Die metallische Doppelschicht ist durch eine einzige 30 bis 50 nm dicke Schicht aus Indiumoxid, Zinnoxid bzw. deren Mischoxide mit Gehalten an Bleioxid von der Oberfläche des Scheibensubstrates getrennt. Eine Schicht gleicher Zusammensetzung und Dicke bedeckt die metallische Doppelschicht. Der Silberschicht können auch noch 0,001 bis 1,0% Nickel zum Erhalt deren Gleichförmigkeit zugesetzt werden.

Aus der EP-A 0 464 789 ist eine nicht gattungsgemässe Fensterscheibe mit hoher Strahlungsemission im sichtbaren Spektralbereich und hoher Strahlungsreflexion im Wärmestrahlungsbereich beschrieben. Die bekannte Fensterscheibe kann folgende Schichtenfolgen aufweisen: ZnO/Ag/ZnO/Glas; ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/Ag/ZnO/Glas; ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/Ag/ZnO/SnO₂/ZnO/Glas sowie ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/Ag/ZnO/SnO₂/ZnO/SnO₂/ZnO/Glas. Die Zinkoxidschicht (ZnO) ist hexagonal ausgebildet. Der Zinnoxidschicht kann bis zu 10% Al, Si, B, Ti, Sn, Mg und Cr zum Abbau interner Schichtspannungen beigemischt sein. Als oberste Oxidschicht kann eine SnO₂-, TiO₂- oder eine ZnO-Schicht verwendet werden. Zur Vermeidung einer Oxidation der Metallschicht wird das oxidbildende Metall zuerst als Metall aufgedampft und erst nach Abscheidung einer weiteren Metallbeschichtung eine oxidierende (reaktive) Atmosphäre zugegeben, so dass die Metallschicht allmählich in eine oxidische Schicht übergeht. Die nicht gattungsgemässe Schicht hat nur eine einzige Metallschicht und eine an die Metallschicht sich anschliessende Schicht, welche kontinuierlich von einer Metallschicht in eine Oxidschicht übergeht.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Fensterscheibe mit hoher Strahlungstransmission im sichtbaren Spektralbereich und hoher Strahlungsreflexion im Wärmestrahlungsbereich zu schaffen, deren mechanische Resistenz gegenüber Umweltbedingungen und Verkratzen besser ist als bei den bekannten Fensterscheiben. Durch die Erfindung wird die weitere Aufgabe gelöst, eine chemische Veränderung der metallischen Doppelschicht infolge von Umwelteinflüssen auch während eines lange Zeitraums zu verhindern. Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch das in Patentanspruch 1 beschriebene Verfahren sowie mittels der in Patentanspruch 11 beschriebenen Fensterscheibe.

Im folgenden werden Beispiele des erfindungsgemässen Verfahrens und der erfindungsgemässen

Fensterscheibe anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

- 5 Fig. 1 einen Längsschnitt durch eine erfindungsgemässe Fensterscheibe, und
 Fig. 2 eine normierte Transmissionskurve T sichtbarer Strahlung durch die Fensterscheibe in Abhängigkeit der Wellenlänge Lambda in Nanometern.

10 Die in Fig. 1 dargestellte Fensterscheibe hat unmittelbar auf der Oberfläche ihres Substrats 1 eine Haftschrift 3 aus Zinkoxid, über der eine metallische Doppelschicht 5 mit einer über der Zinkoxidschicht 3 liegenden Silberschicht 7 und einer Titan-
 15 schicht 9 angeordnet sind. Über der metallischen Doppelschicht 5 liegt eine nichtmetallische Dreifachschicht 11 aus Zinkoxid 13, Titanoxid 15 und Zinkoxid 17. Die nichtmetallische Dreifachschicht 11 ist mit einer Deckschicht aus Titanoxid (TiO₂) 19 be-
 20 deckt.

Die Schichtdicke der Haftschrift 3 liegt zwischen 30 und 50 nm, bevorzugt 40 nm, die der Silberschicht 7 zwischen 5 und 15 nm, bevorzugt 10 nm. Die Titanschicht 9 ist dünn gewählt und liegt zwischen 1 und 10 nm, bevorzugt zwischen 1 und 5
 25 nm. Die auf die Titanschicht 9 folgende Zinkoxidschicht 13 der Dreifachschicht 11 hat eine Dicke zwischen 5 und 20 nm, bevorzugt zwischen 14 und 15 nm. Die hierauf folgende Titandioxidschicht 15 hat eine Schichtdicke zwischen 1 und 10 nm, be-
 30 vorzugt 4 bis 5 nm. Die Zinkoxidschicht 17 hat eine Schichtdicke zwischen 10 und 30 nm, bevorzugt bei 18 bis 22 nm und die Deckschicht 19 hat eine Schichtdicke zwischen 1 bis 5 nm, bevorzugt bei 1
 35 bis 2 nm.

Wie unten ausgeführt, wird das Titanoxid mit sehr hoher Leistung mittels Kathodenzerstäubung aufgebracht. Infolge dieser hohen Leistung, der geringen Schichtdicke der Titandioxidschicht und der unten beschriebenen Stickstoffzugabe bildet sich während des Beschichtungsvorgangs eine im Sub-
 40 nanometerbereich liegende Zinktitanatschicht 21 bzw. 23 zwischen der Zinkoxidschicht 13 und der Titandioxidschicht 15 sowie zwischen der Zinkoxidschicht 17 und der Deckschicht 19. Es wird ange-
 45 genommen, dass durch diese Zinktitanatschicht 21 bzw. 23 die Schutzwirkung der Titanschicht 9 für die Silberschicht 7 gegenüber Umgebungseinflüssen, welche u.a. deren chemische Umwandlung (Korrosion, Silberchloridbildung, etc.) bewirken, ver-
 50 stärkt wird.

In Fig. 2 sind die Strahlungstransmissionswerte im sichtbaren Bereich für die erfindungsgemässe Fensterscheibe (durchgezogene Linie), für die be-
 55 kannten Fensterscheiben (gestrichelte Linie) und für unbeschichtetes Glas (punktierete Linie) über der Wellenlänge in Nanometern dargestellt. Der Wert von 100% entspricht einer totalen Transmission bei der betreffenden Wellenlänge. Die Dicke des Sub-
 60 strates beträgt in allen Fällen 4 mm.

Die Wärmeleitfähigkeit eines Zweischeibenisoler-
 65 glases hergestellt unter der Verwendung der erfindungsgemässen Fensterscheibe und eines unbeschichteten Floatglases als Gegenscheibe liegt bei einem Zwischenraum von 15 mm zwischen den

beiden Scheiben bei $1,5 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$, bei den bekannten Scheiben bei $1,6 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ und bei unbeschichteten Scheiben bei $3,0 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$.

Sämtliche Schichten sind mit Kathodenzerstäubungsverfahren aufgebracht. Vor dem Beschichten wird die Oberfläche der Scheibensubstrate einem Reinigungsverfahren unterzogen. Die metallische Doppelschicht wird in einer Neutralgasatmosphäre, bevorzugt aus Argon aufgebracht. Als zu zerstäubende Kathode wird Silber und Titan verwendet. Die Erzeugung der Oxidschichten erfolgt durch Zerstäuben von Titan und Zink in einer oxidierenden (reaktiven) Atmosphäre mit einem hohen Sauerstoffgehalt, dem geringe Mengen von Stickstoff beigemischt sind, um eine Zinktitanatbildung zu ermöglichen. Als bevorzugtes Mischungsverhältnis des reaktiven Gases werden 35% Sauerstoff, 50% Argon und 15% Stickstoff für die nichtmetallischen Schichten über der metallischen Doppelschicht verwendet. Für die Haftschrift 3 unterhalb der metallischen Doppelschicht wird der Sauerstoffgehalt des reaktiven Gases derart gewählt, dass sich eine stöchiometrische Bedingung für das abzuschneidende Schichtmaterial ergibt.

Die Beschichtung erfolgt in einem kontinuierlichen Verfahren, wobei die zu beschichtenden Scheiben für den Beschichtungsvorgang mehrere Beschichtungszonen durchlaufen. Nach dem Reinigungsvorgang gelangen die Scheibensubstrate in eine erste Zone zum Aufbringen der Haftschrift 3 (Grundschicht) mit drei Zinkkathoden, wobei die Zerstäubungsleistung pro Kathode 35 kW beträgt. In einer zweiten Zone sind eine Silberkathode und eine Titankathode zur Erzeugung der metallischen Doppelschicht 5 angeordnet, wobei für beide Kathoden eine Zerstäubungsleistung von 9 kW verwendet wird. In einer dritten Zone wird die erste Schicht 13 (Zinkoxid) der Dreifachschicht 11 unter Verwendung einer Zinkkathode mit 30 kW erzeugt. Die Herstellung der Titandioxidschicht 15 erfolgt in einer vierten Zone mit zwei Titankathoden, wobei die Zerstäubungsleistung jeweils 32 kW pro Kathode beträgt. Die Zinkoxidschicht 17 wird in der fünften Zone mit zwei Zinkkathoden mit einer Zerstäubungsleistung von je 27 kW pro Kathode erzeugt. Die Deckschicht 19 wird in der sechsten Zone durch Zerstäuben einer Titankathode mit 50 kW erzeugt. Die Substrate werden mit einer Geschwindigkeit von 304 cm pro Minute bewegt. Alle Kathoden haben eine Länge von 350 cm.

Die beschichtete Fensterscheibe wird als Zweischiebenisolierverglas verwendet. Anstelle von Glasscheiben können auch transparente Kunststoffolien bzw. Kunststoffplatten beschichtet werden.

Die erfindungsgemässen Fensterscheiben wurden einem Salzsprühstest nach SS DIN 50 021 vierundzwanzig Stunden lang ausgesetzt, den sie unbeschadet überstanden. Die bekannten Schichten wiesen nach diesem Test starke Beschädigungen in Form von Korrosion der Silberschicht auf, ferner lösten sich die Schichten über der Silberschicht teilweise ab.

Die erfindungsgemässen Fensterscheiben wurden ferner einem Klimawechselstest nach DIN 52 344 vierundzwanzig Stunden lang unterworfen.

Hierbei ergaben sich signifikant weniger Korrosionsflecken und ausgedehnte Gebiete von Korrosion (matte Stellen) als bei den bekannten Fensterscheiben.

Die Widerstandsfähigkeit der erfindungsgemässen Fensterscheiben wurde mit einem Waschtest nach ASTM D 24 86 getestet. Selbst nach 1000 Hüben konnten noch keine Defekte festgestellt werden, wohingegen die bekannten Scheiben schon nach 300 Hüben Kratzer und Schichtablösungen aufwiesen.

Die Widerstandsfähigkeit der erfindungsgemässen Fensterscheiben gegen saures Wasser in Waschmaschinen wird insbesondere durch die Deckschicht 19 erreicht.

Ebenfalls im optischen Bereich zeigen die erfindungsgemässen Fensterscheiben hervorragende Eigenschaften, indem nur ein sehr schwach feststellbarer Farblich vorhanden ist.

Anstelle der zweiten Metallschicht aus Titan kann eine Schicht aus Nickel-Chrom, Aluminium, Tantal, Chrom, Mangan oder Legierungen dieser Metalle verwendet werden. Anstelle von Zinkoxid kann auch Indium- sowie Zinnoxid verwendet werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass bei der Verwendung der oben beschriebenen $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Ti}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Glas}$ -Schichtenfolge, welche Zinktitanatzwischenschichten aufweist, optimale Resistenz gegenüber mechanischer und chemischer Beanspruchung sowie gegen Umwelteinflüsse erreicht wird.

Bei geringer Aggressivität durch Umgebungseinflüsse, kann auf die Deckschicht 19 verzichtet werden.

Anstelle die Schichten mittels Kathodenzerstäubung aufzubringen, können auch andere PVD-Verfahren verwendet werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die nach dem oben beschriebenen Verfahren aufgetragenen Schichten eine sehr gute chemische und mechanische Resistenz aufweisen.

Die ausgezeichneten Resistenzeigenschaften der erfindungsgemässen Fensterscheiben beruht höchstwahrscheinlich auf der Abdeckung der Silberschicht mit einer Titanschicht und dem wechselweisen Aufbau der die metallische Doppelschicht bedeckenden ZnO/TiO_2 -Schicht, wobei die Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen signifikant durch Zinktitanatschichten verbessert werden dürfte.

Als besonders vorteilhaft ist neben der hohen mechanischen Resistenz und der Resistenz gegenüber Umgebungseinflüssen die Verwendung von preisgünstigen Materialien zur Erzeugung der Schichten zu erwähnen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fensterscheiben mit hoher Strahlungstransmission im sichtbaren Spektralbereich und hoher Strahlungsreflexion im Wärmestrahlungsbereich durch Aufbringen einer metallischen Doppelschicht (5) und mehrerer nichtmetallischer Schichten mittels eines PVD-Verfahrens auf dem Fensterscheibensubstrat (1), dadurch gekennzeichnet, dass über der Doppelschicht (5) eine nichtmetallische Dreifachschicht (11) aufgebracht wird, wobei die auf der Metallschicht (9) der

Doppelschicht (11) liegende Nichtmetallschicht (13) der Dreifachschicht (11) das Metall dieser Metallschicht (9) nicht als wesentlichen Bestandteil ihrer chemischen Verbindung enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dreifachschicht (11) mit zwei Schichten (13, 17) gleicher chemischer Zusammensetzung aufgebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtmetallische Dreifachschicht (11) mittels einem reaktiven Kathodenzerstäubungsverfahren aufgebracht wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass abwechselnd Zink (Zn) und Titan (Ti) in einer reaktiven Sauerstoffatmosphäre zerstäubt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der reaktiven Sauerstoffatmosphäre Stickstoff zugesetzt wird, um zwischen der Zink- (13, 17) und der Titanoxidschicht (15, 19) eine mit Blick auf die Titanoxidschichtdicke dünne Zinktitanatanschicht (21, 23) zu erzeugen, wobei die Zusammensetzung der Atmosphäre bevorzugt zu 35% Sauerstoff, 50% Argon und 15% Stickstoff gewählt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass unmittelbar über der obersten Metallschicht (9) der Doppelschicht (11) eine Zinkoxidschicht (13) aufgebracht wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass über der Dreifachschicht (11) eine nichtmetallische Deckschicht (19) aufgebracht wird, welche bevorzugt aus einem Material der Dreifachschicht (11), insbesondere Titanoxid, besteht.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die auf der metallischen Doppelschicht (5) liegenden nichtmetallischen Schichten (13, 15, 17, 19) in einem sauerstoffhaltigen reaktiven Gas aufgebracht werden, dessen Sauerstoffgehalt höher gewählt wird als für eine stöchiometrische Bedingung für das Schichtmaterial erforderlich ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass unmittelbar auf die zu beschichtende Substratfläche (1) der Fensterscheibe eine Haftschrift (3) aufgebracht wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftschrift aus Zinkoxid in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre aufgebracht wird, welche eine stöchiometrische Bildung von Zinkoxid ermöglicht.

11. Fensterscheibe mit hoher Strahlungstransmission im sichtbaren Spektralbereich und hoher Strahlungsreflexion im Wärmestrahlungsbereich, hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einer metallischen Doppelschicht (5) und mehreren nichtmetallischen Schichten über dem Fensterscheibensubstrat (1), gekennzeichnet durch eine über der Doppelschicht (5) liegende nichtmetallische Dreifachschicht (11), wobei die auf der obersten Metallschicht (9) der Doppelschicht (5) liegende Nichtmetallschicht (13) der Dreifachschicht (11) deren Metall im wesentlichen als chemisches Verbindungselement nicht enthält.

12. Fensterscheibe nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Dreifachschicht (11) zwei Schichten (13, 17) im wesentlichen aus gleichen Nichtmetallen aufweist.

13. Fensterscheibe nach Anspruch 11 oder 12, gekennzeichnet durch eine zwischen der Oberfläche des Substrats (1) und der metallischen Doppelschicht (5) liegende Haftschrift (3).

14. Fensterscheibe nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Zusammensetzung der Haftschrift im wesentlichen der chemischen Zusammensetzung der auf der obersten Metallschicht (9) liegenden Nichtmetallschicht (13) entspricht.

15. Fensterscheibe nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftschrift eine 30 bis 50 nm dicke Zinkoxidschicht ist.

16. Fensterscheibe nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Dreifachschicht (11) aus einer 5 bis 20 nm dicken Zinkoxidschicht (13) über der obersten Metallschicht (9) der Doppelschicht (5), überlagert von einer 1 bis 10 nm dicken Titanoxidschicht (15), über der eine 10 bis 30 nm dicke Zinkoxidschicht (17) liegt, besteht.

17. Fensterscheibe nach einem der Ansprüche 11 bis 16, gekennzeichnet durch wenigstens eine Mischschicht (21, 23) in der nichtmetallischen Dreifachschicht (11).

18. Fensterscheibe nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischschicht eine Zinktitanatanschicht ist.

19. Fensterscheibe nach einem der Ansprüche 11 bis 18, gekennzeichnet durch eine über der Dreifachschicht (11) liegende nichtmetallische Deckschicht (19) im wesentlichen aus einem Material der Dreifachschicht (11).

20. Fensterscheibe nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht im wesentlichen aus Titanoxid mit einer Schichtdicke zwischen 1 und 5 nm besteht.

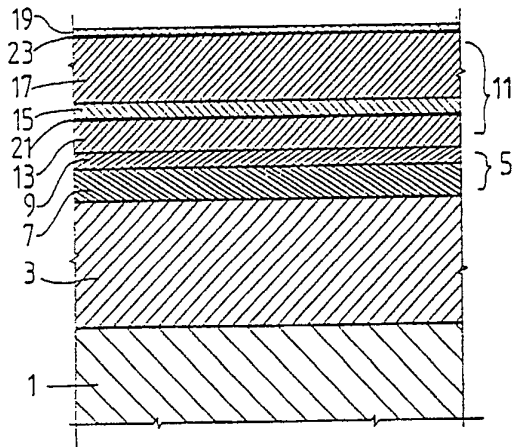


Fig. 1

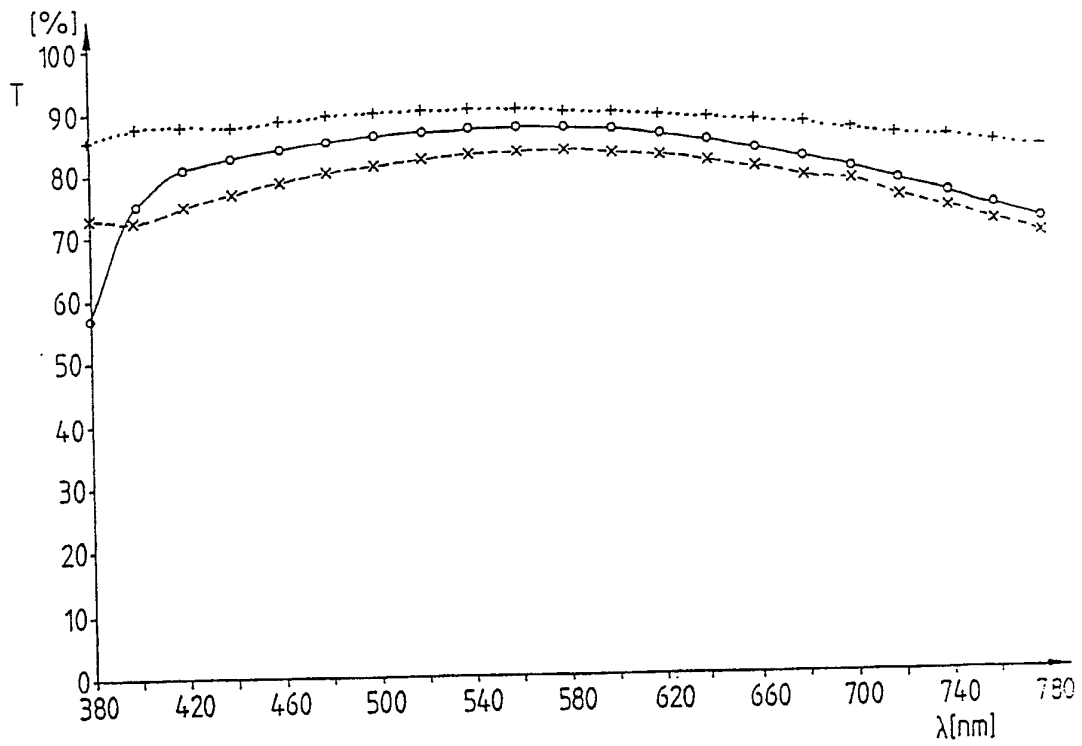


Fig. 2