



(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 121669 B**

(45) Patenti myönnetty - Patent beviljats

28.02.2011

(51) Kv.lk. - Int.kl.

C03C 17/00 (2006.01)
C03C 17/245 (2006.01)
C03C 17/25 (2006.01)
C03C 17/22 (2006.01)
C23C 16/00 (2006.01)

SUOMI – FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20060373

(22) Saapumispäivä - Ankomstdag

19.04.2006

(24) Tekemispäivä - Ingivningsdag

19.04.2006

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

20.10.2007

(73) Haltija - Innehavare

1 •Beneq Oy, Ensimmäinen savu, 01510 Vantaa, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Rajala, Markku, Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)
2 •Hovinen, Anssi, Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)
3 •Asikkala, Kai, HELSINKI, SUOMI - FINLAND, (FI)

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä ja laitteisto lasin pinnoittamiseksi
Förfarande och anordning för ytbeläggning av glas

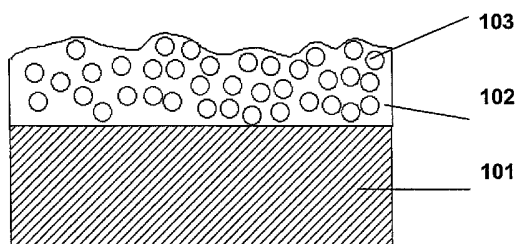
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI 20050595 A, FI/EP 0850203 T3, JP 5070178 A, US 5876683 A, US 4537611 A, WO 00/44679 A1, WO 2006/009881 A2, Wu, Y., et al. Thin films with nanotextures for transparent and ultra water-repellent coatings produced from trimethylmethoxysilane by microwave plasma CVD. Chem. Vap. Deposition. Maaliskuu 2002, vol. 8, nro 2, p. 47-50, p. 47, palsta 2, kpl 2, p. 49, palsta 1, kpl 1, kuva 3a, Skandan, G., et al. Low-pressure flame deposition of nanostructured oxide films. J. Amer Cer. Soc. Lokakuu 1998, vol. 81, nro 10, p. 2753-6, palsta 2, kappaleet 2-5, p. 2754, p. 2, kpl 1, kuvat 1,3 ja 6

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee lasin pinnoittamista 450 - 750°C lämpötilassa. Keksinnön mukaisesti lasi voidaan pinnoittaa tasolasin valmistamisen tai tasolasin prosessoinnin, kuten karkaisun yhteydessä tuotantonopeudella. Keksinnön mukaisesti tämä aikaansaadaan tuomalla ainakin osa pinnoitteesta lasin pintaan pienikokoisina hiukkasina, jolloin pinnoittamisessa käytettävien aineiden reaktionopeus ei ole pinnoitusnopeutta rajoittava tekijä. Lasilla oleva pinnoite voi olla esimerkiksi infrapunasäteilyä heijastava matalaemissiviteettipinnoite (low-e -pinnoite) tai se voi olla itsepuhdistuva pinnoite.

Uppfinningen avser ett förfarande för applicering av ytbeläggning för glas mellan temperaturet 450 - 750°C. Enligt förfarandet appliceras ytbeläggningen för glas samtidigt med glastillverkning med floatglasmetoden eller samtidigt med glass efterarbeting, såsom härdning. Sagda ytbeläggningen bildats minst av små partiklar, vilka förs på glas, därsför att reaktionshastighet på glasytan hindrar inte ytbeläggningshastighet. Ytbeläggningen kan vara till exempel en lågemissivitet(low-e)ytbeläggning eller en självrenande ytbeläggning.



Menetelmä ja laitteisto lasin pinnoittamiseksi

Keksinnön tausta

5 Keksinnön ala

Esillä oleva keksintö koskee lasin pinnoittamista 450 -750°C lämpötilassa. Keksinnön mukaisesti lasi voidaan pinnoittaa tasolasin valmistamisen tai tasolasin prosessoinnin, kuten karkaisun yhteydessä tuotantonopeudella. Keksinnön mukaisesti tämä

10 aikaansaadaan tuomalla ainakin osa pinnoitteesta lasin pintaan pienikokoisina hiukkasina, jolloin pinnoittamisessa käytettävien aineiden reaktionopeus ei ole pinnoitusnopeutta rajoittava tekijä. Lasilla oleva pinnoite voi olla esimerkiksi infrapunasäteilyä heijastava 'low-e' pinnoite tai itsepuhdistuva pinnoite. Pinnoite voi myös olla lasipinnan modifiointia siten, että pinnoiteaineet ainakin osittain liukenevat ja diffundoituvat

15 lasimatriisiin ja siten muuttavat lasin pintakerroksen rakennetta.

Tekniikan tason kuvaus

Rakennuksissa ja autoissa käytettävä lasi on useimmiten pinnoitettua. Pinnoitteella

20 voidaan muuttaa lasin sähkömagneettisen säteilyn läpäisyä, jolloin rakennusten tai autojen sisälle tunkeutuvaa ja sieltä poistuvaa ultraviolett-, infrapuna-, ja näkyvää valoa voidaan säädellä. Pinnoitteella voidaan myös tuottaa lasin pintaan itsepuhdistuva tai vettä hylkivä (hydrofobinen) toiminnallisuus.

25 Myös pakkauslasi on usein pinnoitettua. Pinnoitteella voidaan aikaansaada esimerkiksi ultraviolettivalon suodatus, jolloin pakkauksen sisältö ei kärsi uv-valosta.

Pinnoitteet valmistetaan tyypillisesti käyttämällä kemiallista kaasufaasikasvatusta (CVD), spraypyrolyysimenetelmää tai sputterointia. Näistä CVD- ja spraypyrolyysimenetelmillä

30 pystytään tuottamaan kovapinnoitteita, joiden kestävyys on huomattavasti sputteroituja

pinnoitteita parempi. Kovapinnoitteita kutsutaan myös pyrolyyttisiksi pinnoitteiksi ja niiden valmistusprosessissa lasin lämpötila on yli 400°C.

5 Seuraavassa tekniikan tasoa kuvataan lähinnä käyttäen esimerkkeinä low-e pinnoitteita, koska niiden kaupallinen merkitys on suurin.

US patentissa 2,564,708 on esitetty lasin pintaan aikaansaattava infrapunasäteilyä heijastava pinnoite. Patentissa esitetty keksintö perustui havaintoon, että tiettyjen metallioksidien ohutkalvot lasin pinnassa heijastavat sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituus on suurempi kuin 2 µm. Metallit, jotka muodostavat efektiivisiä oksideja tai oksidiseoksia olivat kadmium, indium, tina ja antimoni. Parhaat tulokset aikaansatiin yhdistämällä tina- ja antimonioksidi. Lähtöaineina parhaassa kalvossa oli 100 g SnCl₄·5H₂O, 4 g SbCl₃, 1 g ZnCl₃, 50 cm³ H₂O ja 10 cm³ HCl, joka johtaa oksidikoostumukseen 93,2% SnO₂, 2,7% Sb₂O₃. Vesiliuos sumutettiin lasilevyille, jonka lämpötila oli yli 500°C. Syntyvä oksidipinnoite tarttui lujasti lasiin. Pinnoitteen paksuus oli 100 - 700 nm. Lasin lämpötila pinnoituksessa oli 700°C ja halutun paksuisen kalvon aikaansaaminen kesti 10-20 sekuntia.

US patentissa 3,473,944 esitetään aurinkosuojalasi. Keksintö perustuu havaintoon, jonka mukaan pinnoittamalla lasi kummaltakin puolelta antimonilla seostetulla tinaoksidilla saatiin lasiin sekä NIR-absorptio että IR-heijastus. Absorboiva SnO₂-kalvo oli seostettu noin 30 prosentilla ja heijastava kalvo 2-3 prosentilla antimonioksidia. Valmistusmenetelmä oli sama kuin edellä mainitussa patentissa, eli spraypyrolyysi. Heijastavan kalvon valmistusajat olivat luokkaa 8 sekuntia.

25 Edellä kuvatuissa patenteissa tasolasi pinnoitettiin sen valmistusprosessin jälkeen. US patentissa 3,652,246 esitettiin menetelmä tasolasin pinnoittamiseksi spraypyrolyysimenetelmällä sen valmistusprosessin yhteydessä. Patentti ei käsittele low-e lasin valmistusta vaan lasin värjäämistä spraypyrolyysillä. Patentti mainitsee, että float-
30 prosessin tina- ja tinaoksidijäämät lasin pinnassa edesauttavat metallioksidikalvojen adheesiota lasin pintaan ja siten synnyttävät kestävämpiä pinnoitteita.

US patentti 3,850,679 esittää menetelmän, jossa kuuma lasi pinnoitetaan CVD:llä siten, että Reynoldsin luku kaasuseokselle CVD-suuttimen jättöpinnalla on vähintään 2500.

Selitysosassa Sopko preferoi Reynoldsin lukua vähintään 5000, jolla hänen mukaansa saavutetaan nopea depositio. Depositionopeutta ei kuitenkaan tarkemmin yksilöidä.

US patentissa 4,187,336 esitetään lasirakenne, joka vaimentaa low-e pinnoitteiden haittaa, eli interferenssivärejä. Patentin mukaan low-e pinnoitteissa yleisesti käytetyt paksuudet 0,1 - 0,75 μm aiheuttavat esteettisen haitan, jota ei hyväksytä rakennuslaseissa.

10 Paksummilla kerroksilla interferenssivärejä ei synny, mutta ne ovat kalliita valmistaa, aiheuttavat lasiin 'huntua' ja säröytyvät helposti. Patentoidussa menetelmässä tämä estetään kasvattamalla lasin ja tinaoksidikerroksen väliin kalvo, jonka taitekerroin on lasin ja tinaoksidin keskiarvo (siis noin 1.74) ja paksuus noin 70 nm. Patentissa esitetään kalvon kasvatus CVD:llä lasin lämpötilan ollessa 450 -500°C. Kalvon

15 kasvatusnopeudesta ei ole mainintaa.

US patentissa 4,584,208 esitetään menetelmä jauhemaisten lähtöaineiden käyttämisessä low-e pinnoitteiden tekemiseen. Tässä patentissa käytetään lähtöaineina hienoksi

20 jauhettuja heksahalostannaatteja $[\text{Y}_2(\text{SnHal}_6)_n]$, jossa halogeeni Hal sisältää sekä klooria että fluoria. Ensimmäisessä patenttivaatimuksessa mainitaan, että hienoksi jauhettu kiinteä aine kehittää (to evolve) lasin lämpötilassa tinaa sisältävän höyryn. Lasin lämpötila on 400-750°C. Keksinön mukaisessa menetelmässä jauhemaiset lähtöaineet reagoivat lasin pinnalla muodostaen pinnoitteen.

25 Pinnoitteiden tuottaminen lasin prosessoinnin, kuten lasin karkaisun yhteydessä vaatii pinnoitusprosessilta nopeutta, jota tunnetun tekniikan mukaisilla menetelmillä ei saavuteta. Julkaisussa "Chemical Vapour Deposition of Tin Oxide Thin Films" (Antonius Maria Bernardus van Mol, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2003, ISBN 90-386-2715-7) esitetään low-e pinnoitteissa oleellisen tinaoksidikalvon

30 kasvatusnopeuksia eri lämpötiloissa. Esimerkiksi lasin karkaisuprosessin yhteydessä

lämpötila on 600 -650°C, jolloin kasvatusnopeudet lähtöaineesta riippuen ovat taulukon I mukaisia.

- 5 Taulukko I: *Lähteen "Chemical Vapour Deposition of Tin oxide Thin Films" mukaiset tinaoksidikalvon kasvatusnopeudet eri lähtöaineilla lasille, jonka lämpötila on noin 600°C*

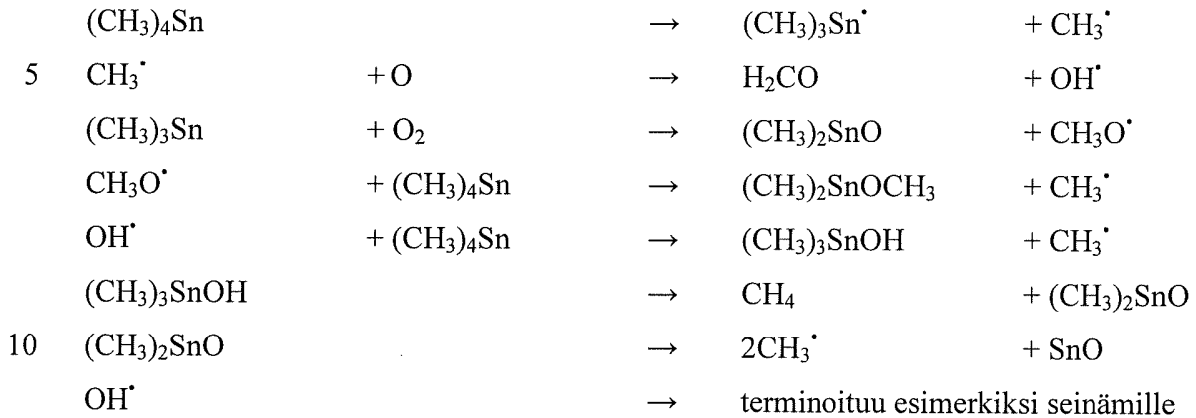
Lähtöaineet	Kasvatusnopeus,nm/s
SnCl_2+O_2	3
SnCl_4+O_2	4
$\text{SnCl}_4+\text{H}_2\text{O}$	10 - 25
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	1 - 10
$\text{SnCl}_2(\text{CH}_3)+\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	7

- 10 Tinadikloridin SnCl_2 reaktio hapen kanssa tinaoksidia tuottaen on ensimmäisen kertaluvun reaktio. Kasvu tapahtuu todennäköisesti tinadikloridin kemisorptiona kasvavan tinaoksidirakeen pintaan.

- 15 Kun tinatetrakloridi SnCl_4 reagoi hapen kanssa tinaoksidia tuottaen, on kasvunopeus varsin hidasta, joten käytännössä tinatetrakloridin kanssa käytetään yleensä vesihöyryä. Wartenberg (Wartenberg, E.W., Ackermann, P.W., Glastechn.Ber., 1988, 61, 256) on esittänyt, että vesihöyryn reaktiolla lasin pinnan kanssa on kasvunopeuteen oleellinen merkitys ja kasvun oletetaan tapahtuvan lasin pintaan muodostuvien Si-OH-ryhmien reaktioiden kautta.

- 20 Tetrametyylitinan, TMT, $\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_4\}$ depositio tinaoksidiksi-CVD-prosessissa on monimutkainen prosessi ja kirjallisuudessa esiintyy eri tulkintoja, jotka pohjautuvat erilaisissa olosuhteissa tehtyihin tutkimuksiin. Nyt käsillä olevan keksinnön kannalta keskeisin tulkinta liittyy kaasufaasissa tapahtuvien reaktioiden tutkimiseen. 1990 julkaistussa artikkelissa (Aleksandrov, Y.A., Baryshnikov, Y.V., Zakharov, LL., 25 Lazareva, T.I., Kinetika i Kataliz, 1990, 31, 727) esitetään, että kasvatusnopeutta

rajoittava tekijä CVD-prosessissa on ensimmäisen metyyliryhmän irtoaminen TMT:sta ja etta prosessissa esiintyy seuraavia reaktioita ja välituotteita:



Substraatin pinnalla välituotteet, kuten SnO nopeasti oksidoituvat SnO₂:ksi.

Myös Borman ja Gordon tulivat tutkimuksissaan siihen tulokseen, että kaasufaasireaktiot ovat CVD-kasvatusnopeutta rajoittava tekijä (Borman, C.G., Gordon, R.G., 1. Electrochem Soc., 1989, 136, 3820). Heidän tuloksiensa pohjalta on koottu kuviossa 1 esitetty kineettinen malli (Zawadzki, A.G., Giunta, C.J., Gordon, R.G., 1. Phys. Chem., 1992, 96(13), 5364). Kaasufaasissa tapahtuvat (kasvatusnopeutta rajoittavat) kemialliset reaktiot synnyttävät välireaktiotuotteita, jotka diffundoituvat substraatin pinnalle, johon ne absorboituvat ja edelleen oksidoituvat.

Tinaoksidin lähtöaineen vaikutusta tinaoksidikerroksen rakenteeseen ja ominaisuuksiin on vaikea analysoida, koska muiden muuttujien vaikutus saattaa peittää lähtöaineen vaikutuksen. Mikäli lähtöaine sisältää klooria, sisältää syntynyt tinaoksidi todennäköisesti klooria. Jos kloori korvaa rakenteessa happiatomin, syntyy rakenteeseen enemmän vapaita varauksenkuljettajia, jolloin tinaoksidin sähkönvastus pienenee. Jos kloori ei korvaa happea vaan sijaitsee kiderakenteen muussa kohdassa, toimii se elektroniloukkona, jolloin sähkönvastus kasvaa. Jos taas kloori reagoi lasimatriisin kanssa, saattaa tinaoksidikiteiden raerajoille syntyä natriumkloridia. Mikä edellä mainituista efekteistä on merkitsevin, riippuu lasimatriisista ja muista kasvatusparametreistä. Kloorin sitoutuminen rakenteeseen voidaan estää käyttämällä

klooria sisältävän tinahöyryn kantokaasuna vetyä, jolloin kloori reagoi kloorivedyksi ja poistuu kaasuna reaktioalueelta.

- Tinaoksidikalvon sähkönjohtavuus ja sen infrapunasäteilyn heijastavuus ovat
- 5 verrannollisia toisiinsa. Tinaoksidikalvon sähkönjohtavuus kasvaa kalvon paksuuden kasvaessa. Kalvon paksuuden kasvattaminen tarkoittaa yleensä pidempää kasvatusaikaa. Tällöin tinaoksidirakeet kalvossa kasvavat suuremmiksi, jolloin raerajojen määrä vähenee ja siten myös sironta raerajoista pienenee ja liikkuvuus kasvaa.
- 10 Tuotettaessa low-e kalvoja CVD-menetelmällä, on substraatin lämpötilalla merkittävä vaikutus kasvatetun kalvon sähkönjohtavuuteen. Van Molin mukaan maksimijohtavuus saavutetaan, kun substraatin lämpötila on 450°C ja kasvatetaan puhdasta tinaoksidia. Sen sijaan seostetussa tinaoksidissa ei vastaavaa maksimia löydy, vaan johtavuus kasvaa lämpötilan kasvaessa. Van Mol ei kuitenkaan anna tuloksia yli 500 °C lämpötiloissa.
- 15 Syyksi johtavuuden parantumiselle van Mol esittää, että korkeampi lämpötila johtaa suurempiin rakeisiin ja parempaan kiteisyyteen, josta aiheutuu suurempi varauksenkuljettajien konsentraatio ja siten parempi sähkönjohtavuus.

- Patenttijulkaisusta FI/EP0850203, Rhodia Chimie, 30.4.2001, tunnetaan menetelmä
- 20 titaanidioksidiin perustuvan pinnoitteen valmistamiseksi. Menetelmässä pinnoite valmistetaan pyrolysoimalla orgaaniseen liuottimeen sekoitettujen halkaisijaltaan 5-70 nm kokoisten TiO₂-hiukkasten ja vähintään yhden organometalliyhdisteen muodostamaa suspensiota. Käytettäessä titaanin organometalliyhdistettä on muodostuvan pinnoitteen koostumus sama kuin käytettyjen hiukkastenkin. Menetelmä soveltuu jatkuvatoimiseen
- 25 pinnoitukseen esim. tasolasille.

- Julkaisusta Wu, Y., et al., Thin films with nanotextures for transparent and ultra water-
- rellellent coatings produced from tri methyloxysilane by microwave plasma CVD, Chem. Vap. Deposition, maaliskuu 2002, vol.8, nro 2, s. 47-50, tunnetaan CVD-menetelmä, jolla
- 30 voidaan pinnoittaa esimerkiksi lasia. Kun trimetyylimetoksisilaani-lähdeaineen osapaineena reaktorissa on 50 Pa, kaasufaasissa muodostuu hiukkasia, jotka tarttuvat

substraatin pintaan muodostaen pinnoitteen. Vaikka julkaisussa ei määritetä muodostuvien hiukkasten kokoa, voidaan pintastruktuurin perusteella hiukkasten olettaa olevan suuruusluokaltaan noin 200 nm:n kokoisia.

- 5 Julkaisusta Skandan, G., et al., Low-pressure flame deposition of nanostructured oxide films, J.Amer.Cer.Soc., lokakuu 1998, vol. 81, nro 10, s. 2753-6, tunnetaan menetelmä nanohiukkasten tuottamiseksi liekissä ja substraatin pinnoittamiseksi tuotetuilla nanohiukkasilla. Liekissä muodostuvat noin 5-10 nm:n kokoiset nanohiukkaset tarttuvat substraatin pintaan. Menetelmällä voidaan valmistaa esimerkiksi piidioksidi- tai
10 tinaoksidipinnoitteita lasisubstraatille.

- Patenttijulkaisusta FI 117971 B, Beneq Oy, 15.5.2007, tunnetaan nanohiukkasten valmistaminen nesteliekkiruiskumenetelmällä sekä lasin pinnoittamismenetelmä. Pinnoituksessa valmistetut nanohiukkaset ohjataan pinnoitettavalle alustalle, johon
15 nanohiukkaset tarttuvat. Menetelmällä valmistettujen hiukkasten koko on 1-1000 nm.

- Patenttijulkaisusta JP 5070178 A, Asahi Glass Co., Ltd., 23.3.1993 /EPODOC tiivistelmä) tunnetaan lämpösäteilyä heijastava pinnoite lasille ja sen valmistaminen ruiskuttamalla. Menetelmässä käytetään alle 100 nm kokoisten SnO₂:Sb nanohiukkasten
20 suspensiota, joka sisältää lisäksi jonkin metallin, kuten Zr, alkoksidia. Suspensio ruiskutetaan lasille ja kuumennetaan pinnoitteen valmistamiseksi. Alan ammattimiehelle on ilmeistä, että julkaisun mukaista menetelmää voitaisiin käyttää myös pelkän SnO₂:Sb -pinnoitteen valmistamiseksi.

- 25 Patenttijulkaisuissa US 5,876,683 A, Glumac Nicholas et al., 2.3.1999; WO 00/44679 A1, Choi Man Soo, et al., 3.8.200 ja US 6,235,351 B1, DiMarzio Donald, et al., 22.5.2001 nanohiukkaset valmistetaan termisessä reaktorissa ja ohjataan substraatille pinnoitteen valmistamiseksi. Julkaisussa US 5,876,683 tuotetaan nanohiukkasia ja nanohiukkaspinnoitteita nesteliekkiruiskutusmenetelmällä. Julkaisussa ei kuitenkaan
30 mainita käytettävää substraattimateriaalia eikä muodostuvien nanohiukkasten kokoa. Julkaisussa US 6,235,351 valmistetaan 5-50 nm kokoisia titaanidioksidi-nanohiukkasia

plasmassa ja tuotetaan niiden avulla itsepuhdistuva pinta. Julkaisussa WO 00/44679 käytetään liekkiä hiukkasten muodostamiseen ja vaikutetaan hiukkasten kiteytymiseen lasersäteilyllä. Menetelmän avulla voidaan pinnoittaa esimerkiksi kvartsilasia lasihiukkasilla optisten materiaalien valmistamiseksi.

5

Seuraavassa taulukossa on koottu yhteen tunnetun tekniikan mukaisia lähtöaineita ja valmistustapoja low-e-pinnoitteen valmistamiseksi.

Taulukko II: Tunnetun tekniikan mukainen low-e pinnoitteiden valmistaminen

Lähde	Valmistusmenetelmä	Resepti
US Pat 2,564,708 (Mochel)	Spraypyrolyysi, substraatin lämpötila n. 1000 K	100g SnCl ₄ 5H ₂ O, 4g SbCl ₃ , 1g ZnCl ₂ , 50 cm ³ H ₂ O ja 10 cm ³ HCl
Us Pat 2,566,346 (Lytle & Junge)	Spraypyrolyysi, substraatin lämpötila noin 890 K	170 cm ³ SnCl ₄ 1000 cm ³ metanolia 6 g NH ₄ HF ₂ tai 4 g SnF ₂ 4 g metanolia 25 g vettä
US pat 2,651,585 (Lytle & Junge)	Spraypyrolyysi, substraatin lämpötila noin 940 K	90 painoprosenttia SnCl ₄ 5H ₂ O 10 painoprosenttia formaldehydin vesiliuosta, jossa 40% formaldehydia tai 1000 cm ³ SnCl ₄ 5000 cm ³ metanolia 100 g NH ₄ HF ₂
US Pat 3,331,702 (Dates & Davis)	CVD, substraatin lämpötila 820 K	99 painoprosenttia SnCl ₄ 5H ₂ O 1 painoprosentti SbCl ₃ sekoitettuna keskenään ennen höyrytämistä
US Pat 3,473,944 (Dates & Davis)	CVD, substraatin lämpötilaa ei ole mainittu	99 -20 painoprosenttia SnCl ₄ 5H ₂ O 1 -80 painoprosenttia SbCl ₃ sekoitettuna keskenään ennen höyrytämistä
US Pat 4,146,657 (Gordon) US Pat 4,265,974 (Gordon)	CVD, substraatin lämpötila 770 K	Höyryt tuotetaan pulputtamalla tyyppiä Sn(CH ₃) ₄ ja SnCF ₃ (CH ₃) ₃ -bublereiden läpi ja sekoittamalla höyryseoksen joukkoon happea siten että lopullisessa kaasuseoksessa on 1% Sn(CH ₃) ₄

		0,02 % SnCF ₃ (CH ₃) ₃ 10 % N ₂ lopun O ₂
US Pat 4,294,193 (Gordon)	CVD, substraatin lämpötila noin 570 K	Kalvo muodostuu kahdesta kerroksesta, ensimmäisen kerroksen resepti: 0,7 mol-% 1,1,2,2-tetrametyylidisilaani 1,4 mol-% Sn(CH ₃) ₄ 2,0 mol-% CF ₃ Br (Freon13BI) lopun kuivaa ilmaa toisen kerroksen resepti 1,6 mol-% Sn(CH ₃) ₄ 3,0 mol-% CF ₃ Br (Freon13BI) lopun kuivaa ilmaa
US Pat 4,500,567 (Kato, Kawahara & Hyohdou)	CVD, substraatin lämpötila 790 K	C ₄ H ₉ SnCl ₃ , bubblerin lämpötila 40 - 90 °C, tyyppeä bubblerin läpi 30 dm ³ /min; seostuskaasuna Cl-CHF ₂ , tai F-CHF ₂ , tai CH ₃ -CHF ₂
US Pat 4,524,718 (Gordon)	CVD, substraatin lämpötilaa ei mainita.	Raaka-aineet syötetään kahdesta eri syöttöpäästä ja ne reagoivat lasin pinnalla, jolloin saadaan aikaan noin 200 nm/s kasvunopeus. Seos 1: 0,5 -1 mol-% SnC14 kantokaasu (typpi tai ilma); noin 50% kantokaasun kokonaismäärästä Seos 2: 10 - 20 mol-% H ₂ O 0,03 - 0,06 mol-% HF 0 - 30 mol-% CH ₃ OH kantokaasu (typpi tai ilma): noin 50% kantokaasun kokonaismäärästä
US Pat 4,584,208 (Hargreaves)	Jauhemaisten aineiden reaktio pinnan kanssa, lasin pinnan lämpötila 920K	Ammoniumheksahalostannaatti, joka valmistetaan liuottamalla 100 rnl tislattua vettä 50 g SnC1 ₄ 5H ₂ O ja 5,3 g NH ₄ F. Liuos kuivattiin eksikkaattorissa (tyhjässä), kunnes tuloksena oli valkoista, kiteistä jauhetta. Tähän lisättiin 2% amorfista silikaa ja seos jauhettiin < 100 mm raekoon jauheeksi. Jauhe

		sekoitettiin kantokaasuun (leijupeti) ja johdettiin lasin pinnalle.
US Pat 4,721,632 (Brown)	Spraypyrolyysi, lasin lämpötila 810-950 K	Pinnoite koostuu kahdesta osasta, joista ensimmäinen 'fluorisoit' lasin pinnan ja toinen tuo mukaan tinaoksidin. Ensimmäisen pinnoitteen raaka-ainekoostumus: 5 – 10 painoprosenttia NH ₄ F 90-95 painoprosenttia metanoli-vesiseosta, jossa metanolia ja vettä sama painoprosentti. Toisen pinnoitteen raaka-ainekoostumus: 53,8 painoprosenttia C ₄ H ₉ SnCl ₃ 1,4 painoprosenttia NH ₄ F 1,4 painoprosenttia H ₂ O 43,4 painoprosenttia metanolia
US Pat 4,900,634 (Terneu & van Cauter)	Spraypyrolyysi, lasin lämpötila noin 820 K	1000 cm ³ vettä 900 g SnCl ₃ 65 g NH ₄ HF ₂ 40 g SbCl ₃ (emissiviteetti 0.18) tai 1000 cm ³ vettä 900 g SnCl ₃ 65 g NH ₄ HF ₂ 31 cm ³ HNO ₃ emissiviteetti 0.16
US Pat 4,990,286 (Gordon)	APCVD, substraatin lämpötila noin 720 K	500 cm ³ /min He (CH ₃ CH ₂) ₂ Zn bubblerin läpi (25°C), yhdistetään 5,5 dm ³ /min He-virtaukseen. Toinen virtaus.
US 5,830,530 (Jones)	MOCVD, substraatin lämpötila 520 -670 K	{Sn(OBu ^t) ₄ } bubblerissa (80°C), jonka läpi johdetaan typpivirtaus 75 cm ³ /min, lisätään typpivirtaukseen 100 cm ³ /min ja johdetaan lasin pinnalle.
US 6,797,388	CVD, substraatin lämpötila noin 930K	ATC (SbCl ₃) laimennetaan MBTC:iin (C ₄ H ₉ SnCl ₃); niin että ATC:n osuus liuoksessa on 7 painoprosenttia; Liuos lämmitetään 175 C lämpötilaan. Kuplitetaan typpellä, lisätään laimennustyyppiä siten, että reaktiivisten aineiden osuus kaasuvirtauksesta on noin 0.8 -1 mol-%. Höyry johdetaan lasin

		pinnalle ja lasin lämpö pyrolysoi reaktiiviset aineet. Reaktioiden kaasumaiset tuotteet (kuten suolahappo/kloori) johdetaan konventionaaliselle termiselle hapettimelle ja sen jälkeen konventionaalisen filtterin kautta ulos.
Elangovan & Ramamurthi, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol5 No.1, March 2003, PP. 45-54	Spraypyrolyysi	11 g SnCl ₂ 5H ₂ O liuotettiin 5 ml väkevää HCl:ää 90°C lämpötilassa, sekoitusaika 10 min. Liuos liuotettiin edelleen metanoliin. NH ₄ F liuotettiin (2 kertaa) tislattuun veteen ja lisättiin liuokseen.

Tunnetun tekniikan mukaisilla menetelmillä ei voida tuottaa lasin pinnoitteita nopeudella, millä lasi liikkuu esimerkiksi lasin prosessoinnissa, kuten lasin karkaisulinjassa.

5

Keksinnön yhteenveto

Esillä olevan keksinnön tavoitteena on poistaa tunnetun tekniikan ongelmat ja saada aikaan uusi menetelmä lasin pinnoittamiseksi tuotantonopeudella.

10

Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä lasi voidaan pinnoittaa lasin liikkua lasin valmistus- tai prosessointilinjalla. Tyypillisesti lasin nopeus on 0,4-1 m/s ja lasin lämpötila on 500 – 750 °C.

15

Esillä oleva keksintö perustuu ajatukseen, että lasituotteen pinnoittamisessa käytetyt raaka-aineet reagoivat yksittäisiksi tai monikomponenttisiksi oksideiksi pääsääntöisesti kaasufaasissa ennen kosketusta lasinpintaan, jolloin lasin pinnalla tapahtuvien reaktioiden hitaus ja/tai kaasufaasissa tapahtuvien ei-oksidoitumisreaktioiden hitaus ei rajoita kasvatusnopeutta.

20

'Pääsääntöisesti' tarkoittaa tässä yhteydessä sitä, että osa pinnoitusaineen oksidoitumisreaktioista tapahtuu vasta lasin pinnalla ja nämä reaktiot aikaansaavat pinnoitteen kemisorption lasin pintaan.

5 Keksinnön mukaisesti siis lasin pinnalle kasvatettava pinnoite koostuu ainakin osittain hiukkasista, joiden koostumus on oleellisesti sama kuin CVD-menetelmällä kasvatettavan pinnoitteen koostumus, joiden halkaisija on alle 200 nm. Hiukkasten ansiosta pinnoitteen efektiivinen kasvunopeus on huomattavasti tavanomaista CVD-tai spraypyrolyysiprosessin kasvunopeutta suurempi.

10

Keksinnön mukainen pinnoitusmenetelmä voidaan toteuttaa käyttämällä lähtökohtana joko CVD-menetelmää tai spraypyrolyysimenetelmää tai niiden yhdistelmää.

15

Täsmällisemmin keksinnölle on tunnusomaista se, mitä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Käyttämällä esillä olevaa menetelmää voidaan lasin pinnoittaminen integroida lasin prosessointilinjaan, mikä oleellisesti parantaa pinnoitettujen ja prosessoitujen lasien tuotannon taloudellisuutta.

20

Edustavia esimerkkejä on kuvattu alla viitaten mukana oleviin piirustuksiin.

Lyhyt piirustusten kuvaus

25 Kuvio 1 esittää menetelmän mukaista pinnoitetta, jossa lasin päällä oleva pinnoite on fluorilla seostettua tinaoksidia.

Kuvio 2 esittää menetelmän mukaisen pinnoitteen tuottamista käyttämällä lähtökohtana CVD-pinnoitusmenetelmää. Pinnoitus tapahtuu lasin karkaisulinjan lämmitysosassa.

30

Kuvio 3 esittää menetelmän mukaisen pinnoitteen tuottamiseen tarkoitettua modifioitua CVD-poltinpäätä ja prosessia.

5 Kuvio 4 esittää pinnoitteen tuottamista käyttämällä lähtökohtana spraypyrolyysi-pinnoitusmenetelmää. Pinnoituslaite on lasin valmistuslinjan tinakylvyn ja jäähdytysuunin välissä.

10 Kuvio 5 esittää pinnoitetta, jossa pinnoitteen rakeiden raerajoille on kasvatettu materiaalia, jonka sähkönjohtavuus on parempi kuin rakeiden sähkönjohtavuus.

15 Kuvio 6 esittää pinnoitteen tuottamista käyttämällä lähtökohtana suomalaisessa patentissa FI98832 mainittua liekkiruiskutusmenetelmää. Pinnoituslaite on lasin karkaisulinjan lämmitysosan ulostulossa. Pinnoitteen rakeiden raerajoille kasvatetaan menetelmän mukaisesti materiaalia, jonka sähkönjohtavuus on parempi kuin rakeiden sähkönjohtavuus.

Keksinnön yksitviskohtainen kuvaus

20 Esillä oleva keksintö koskee menetelmää lasin pinnoittamiseksi, joka perustuu siihen, että ainakin osa pinnoitteesta tuodaan lasin pintaan pienikokoisina hiukkasina, jolloin lasin pinnalla tapahtuvat reaktiot eivät ole lasin pinnoitusnopeutta rajoittava tekijä.

25 Menetelmää voidaan käyttää useille erilaisille lasimateriaaleille, kuten soodallasille, borosilikaattilasille, kristalli- ja puolikristallilasille sekä kvartsilasille. Menetelmää voidaan käyttää myös lasitetuille tuotteille, kuten lasitetuille keraamisille tuotteille, esimerkiksi lasitetuille keraamisille laatoille.

30 Osa materiaalikasvusta tapahtuu kaasufaasissa syntyvien tai sinne erikseen tuotavien pienhiukkasten pinnalle. Pienhiukkaset voidaan tuottaa käyttämällä CVD-, spraypyrolyysi-, tai nesteliekkiruiskutusmenetelmää tai jotain muuta menetelmää.

Pienhiukkasella tarkoitetaan tässä hiukkasta, jonka halkaisija on pienempi kuin näkyvän valon aallonpituuden neljäsosa, eli tyypillisesti pienempi kuin 200 nm.

5 Pinnoite voi olla esimerkiksi energiasäästölaseissa tarvittava low-e -pinnoite, jonka materiaali on tyypillisesti fluorilla ja/tai antimonilla seostettu tinaoksidi. Tyypillisesti tällaisen pinnoitteen paksuuden tulisi olla 200-600 nm, edullisimmin noin 400 nm. CVD-prosessilla tällaisen pinnoitteen kasvunopeus on noin luokkaa 20 nm/s, jolloin pinnoitteen kasvuaika on noin 20 sekuntia. Koska esimerkiksi lasin karkaisuprosessissa lasin pinta on pinnoituskohdassa vain alle sekunnin ajan, on CVD-kasvatus sellaisenaan liian hidas
10 menetelmä. Keksinnön mukaisesti prosessiin luodaan tai tuodaan seostettuja tinaoksidihiuksia, joiden halkaisijan mediaani on 30 nm. Tällaisten hiukkasten annetaan kulkea kaasuvirtauksen mukana, jolloin niiden pinnalle kasvaa seostettua tinaoksidia suurin piirtein samalla nopeudella kuin lasin pinnalle. Täten yhden sekunnin aikana hiukkasten pinnalle kasvaa noin 20 nm kerros, eli hiukkaset kasvavat
15 halkaisijaltaan noin 70 nm hiukkasiksi. Brownin liikkeen, termoforeesin ja/tai sähköisten voimien vaikutuksesta hiukkaset ajautuvat lasin pintaan. Lasin ja hiukkasten pinnalla tapahtuvat kemialliset reaktiot kiinnittävät hiukkaset kemiallisesti lasin pintaan, jolloin saadaan aikaan yhtenäinen pinnoite. Efektiivinen kasvunopeus, eli kasvunopeus lasin pintaan tällaiselle pinnoitteelle on luokkaa 300 nm/s.

20

Kokemusperäinen tieto low-e -pinnoitteista on, että hyvin sähköjohtavalle kalvolle emissiivisyys on pieni. Sähkönjohtokyky kalvossa riippuu paitsi varauksenkuljettajien tiheydestä, myös niiden liikkuvuudesta μ , joka voidaan määrittellä verrannollisuuskertoimena kiihdyttävän sähkökentän E ja varauksenkuljettajan nopeuden v välillä, $v = \mu E$.

25

Varauksenkuljettajan liikkuvuuden määräävät väliaineen sirontaparametrit, joita on monia, ja joita voidaan käsitellä esimerkiksi Boltzmannin kuljetusteorian avulla. Kokonaissironnan voimistuessa liikkuvuus pienenee. Ideaalisessa, periodisessa hilassa
30 liikkuva elektroni ei koe sirontaa, ja liikkuvuus kasvaa hyvin suureksi.

Suprajohdemateriaalit sopivan alhaisessa lämpötilassa muistuttavat tällaista ympäristöä. Kalvon johtavuus riippuu varauksenkuljettajien lukumäärän ja liikkuvuuden tulosta. Low-e kalvon sähkönjohtokyvyn maksimointi pelkästään liikkuvuuteen vaikuttamalla ei siis välttämättä johda emissiivisyyden pienemiseen.

5

Ohutkalvo ei välttämättä ole homogeenista, vaan voi sisältää suuria määriä erilaisia kidevirheitä. Paikallinen kiderakenne saattaa myös muuttua kidetyypistä toiseen. Rakeiden rajoilla kalvon sähköiset ominaisuudet ovat merkittävästi erilaiset kuin syvällä rakeen sisällä. Sähkönkuljetus raerajojen yli riippuu monista tekijöistä ja on yleisesti seurausta kidehilan periodisuuden päättymisestä ja tavoista, joilla rakeen reunalla olevat sidospaikat ovat täyttyneet vierasatomeilla tai molekyyileillä. Sidospaikkojen täyttyminen määrää, jääkö rakeen pinta negatiivisesti vai positiivisesti varatuksi, vai pysyykö se sähköisesti neutraalina. Tyypillinen täyteaine on vety. Esimerkiksi kemiallisesti puhtaan piidioksidin pinta, joka voidaan aikaansaada halkaisemalla puhdas piikide tyhjössä, jää positiivisesti varautuneeksi, kunnes pinta saastuu vierasatomeilla ja neutraloituu niiden elektroneista. Piidioksidin pinnan käsittely suotuisaksi on yleisesti käytössä MOSFET – teknologiassa integroitujen piirien valmistuksen yhteydessä.

Ohutkalvojen ja raerajojen yhteydessä varauksenkuljettajan kannalta rajoitettu tila on helposti alle 300 Å. Tällöin on syytä huomata, että rakenteen fyysiset mitat jäävät alle vapaan elektronin kvanttimekaanisen aaltofunktion ulottuvuuden, jolloin elektroni ei enää vastaa klassisesti lokalisoitunutta hiukkasta. Aaltofunktio eli hiukkasen todennäköisyysamplitudi kuvaa omalla tavallaan elektronin sisältämän energian todennäköisimmän vaikutusalueen. Tällä on suuri merkitys aineen sähkökemialliseen käyttäytymiseen, ja kalvon ominaisuuksia joudutaankin usein ajattelemaan kvanttimekaniikan käsitteistön kautta. Kuvitellulla elektronilla voi siten esimerkiksi olla merkittävä todennäköisyys tunneloitua raerajalla rakeesta toiseen. Samalla tavalla esimerkiksi liekkireaktioiden kautta muodostuvia kemiallisia hiukkasia ei voi pitää klassisina hiukkasina ennenkuin niiden "koko" ylittää ainakin vapaan elektronin aaltofunktion vaatiman pituuden. Alle 30 nm kokoisessa rakeessa ei siten ole "vapaata" varauksenkuljettajaa sanan varsinaisessa merkityksessä, ja esimerkiksi sen "pinta" voi

silloin käyttäytyä eri tavoin kuin makroskooppisella vastaavalla hiukkasella, koska klassisen elektronin vapaa mitta ulottuisi koko rakenteen yli.

Pinnan sähkökenttä kuvataan yleensä materiaalin energiavöiden taipumisena. Jos pinta on varautunut positiiviseksi, siitä puuttuu elektroneja (tyhjennysalue) ja vyöt kuvataan taipuneina ylöspäin. Riippuen siitä, kuinka syvälle rakeen sisään taipuma yltää suhteessa rakeen kokoon, vapaiden varauksenkuljettajien alue kapenee ja rakeen sähkönvastus kasvaa. Koska kalvon emissiivisyys riippuu vapaiden varauksenkuljettajien määrästä, on low-e -pinnoitteiden kannalta tärkeää vaikuttaa raerajojen koostumukseen siten, että kokonaisvarauksenkuljettajatiheys pysyy korkeana. Tämä voidaan tehdä esimerkiksi seostamalla pinta sopivalla seostusaineella varausneutraalisuuden palauttamiseksi, tai ainakin pintavarauksen saatamiseksi edullisesti kalvon toiminnan kannalta. Rakeen pintaan voidaan tuoda sopivia metalleja, jotka sitoutuvat kemiallisesti rakeeseen. Tinaoksidin tapauksessa tällainen metalli voi olla esimerkiksi hopea.

15

Esimerkit

Keksintöä kuvataan seuraavassa tarkemmin esimerkeillä ja kuvioihin 1-6 viitaten.

20 Esimerkki 1: low-e pinnoitteen tuottaminen muokatulla CVD-menetelmällä

Kuvioon 1 viitaten lasin 101 pinnalle kasvatetaan pinnoite, joka koostuu pinnoitematriisista 102 ja hiukkasista 103, jotka oleellisesti ovat samaa materiaalia kuin pinnoitematriisi 102. Esimerkin mukaisessa low-e pinnoitteessa molemmat materiaalit ovat fluorilla seostettua tinaoksidia.

25

Kuvioon 2 viitaten kuviossa 1 esitetty pinnoite saadaan aikaan lasin 201 pintaan lasin karkaisulaitteistossa 202. Lasilevy 201 asetetaan ensin latausyksikköön 203, josta lasilevy 201 liikkuu kuljetusrullien 206 avulla lämmitysuniin 204. Unissa 204 lasilevyä 201 lämmitetään säteilylämmittimillä 205. Lämmityksen jälkeen lasi siirtyy nopeasti jäähdytyskammioon 207, jossa lasi jäähdytetään ilmasuihkujen 208 avulla. Tämän jälkeen

30

lasi siirtyy ulostulorullille 209. Lasin 201 pintaan aikaansaadaan low-e kalvo 236 muokatulla CVD-kasvatulaitteella 234. Kasvatustaite 234 koostuu CVD-syöttökammioista 212 ja hiukkasgeneraattorista 235. Esimerkissa hiukkasgeneraattori 235 on patentin FI98832 mukainen nesteliekkiruiskutuslaite, jossa vety-happi liekin 210 avulla synnytetään 10 -100 nm suuruisia hiukkasia 211. Hiukkasten syntymekanismeja ja keksinnön mukaista menetelmää kuvataan edempänä tarkemmin kuvioon 3 viitaten.

CVD-syöttökammioon 212 ja hiukkasgeneraattoriin 235 syötetään neste-, höyry- ja kaasumaisia raaka-aineita. Kaasupullosta 214 syötetään hiukkasgeneraattoriin 235 liekin muodostuksen polttokaasuksi vetyä syöttölinjaa 218 pitkin. Kaasupullosta 215 syötetään hiukkasgeneraattoriin 235 liekin muodostuksen kaasuksi happea syöttölinjaa 219 pitkin. Kaasupullosta 216 syötetään hiukkasgeneraattoriin 235 liekin säätöön typpeä syöttölinjaa 220 pitkin. Selvyyden vuoksi syöttölinjoissa olevat virtaussäätimet ja -mittarit, sulku- ja takaiskuventtiilit, suodattimet ja vastaavat alan ammattimiehelle itsestään selvät komponentit on jätetty merkitsemättä.

Kaasupullosta 222 johdetaan typpeä pulloon 224, jolloin pullo 224 paineistuu. Pullossa 224 on nesteseosta, joka on valmistettu liuottamalla 22 g kidevedellistä tinakloridia, $\text{SnCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10 cm^3 väkevää suolahappoa. Tämä seos on edelleen liuotettu 1200 cm^3 metanolia. Seokseen on sitten lisätty 20 cm^3 tislattua vettä ja liuotettu 2,8 g ammoniumfluoridia, NH_4F . Liuos johdetaan pullosta 50 cm^3/min tilavuusvirtauksella. Selvyyden vuoksi linjassa olevat virtaussäätimet ja -mittarit, sulku- ja takaiskuventtiilit, suodattimet ja vastaavat alan ammattimiehelle itsestään selvät komponentit on jätetty merkitsemättä. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää sopivaa tina- ja fluoriyhdisteiden seosta, joka höyrystetään pulputtimella 225.

Kaasupullosta 222 johdetaan typpeä pulputtimelle 228, jolloin pulputtimessa 228 oleva tinatetrakloridi SnCl_4 höyrystyy ja kulkeutuu edelleen kaasuputkea 230 pitkin CVD-syöttökammioon 212. Vaihtoehtoisesti CVD-syöttökammioon 212 voidaan tinayhdiste atomisoida paineistamalla syöttöpullo 229. Syöttökammioon 212 syötetään myös fluoriyhdistettä ClCHF_3 kaasupullosta 217 kaasuputkea 221 pitkin. Jälleen linjoissa

- olevat virtaussäätimet ja -mittarit, sulku- ja takaiskuventtiilit, suodattimet ja vastaavat alan ammattimiehelle itsestään selvät komponentit on jätetty merkitsemättä. Tinatetrakloridin ja fluoriyhdisteen suhde säädetään sellaiseksi, että yhdisteistä CVD-kasvulla syntyvän kalvon koostumus on oleellisesti sama kuin hiukkasgeneraattorissa 235 syntyvien
- 5 hiukkasten koostumus. Fluoriyhdisteen tilavuusvirtauksen säätö voidaan hoitaa yksinkertaisesti esimerkiksi massavirtasäätäjää käyttämällä. Tinatetrakloridin massavirta voidaan laskea kaavalla:

$$Q_i = \frac{p_i p}{(p - p_i) RT_0} \eta_i V,$$

- 10 missä Q_i on massavirta (mol/min), V on typpivirtaus pulputtimeen (l/min), p on ilmanpaine ja p_i on tinatetrakloridin osapaine, R on yleinen kaasuvakio, T_0 on absoluuttinen lämpötila ja η_i on höyrystymishyötysuhde.

- Esimerkkitapauksessa typpivirtaus bubblerin läpi oli 1300 cm³/min, bubblerin lämpötila
- 15 50 C ja fluorikaasuvirtaus 20 cm³/min.

Synnytettyt hiukkaset 211 ja CVD syöttökammiossa 212 sekoittunut kaasuseos johdetaan edelleen yhdistämiskammion 213 kautta karkaisu-uuniin 204.

- 20 Kuvioon 3 viitaten keksinnön mukaisen laitteiston 301 CVD-syöttökammioon 302 syötetään raaka-aineet syöttökanavista 304 ja 305 ja raaka-aineet sekoittuvat kaasuseokseksi 306. Vastaavasti laitteistoon 301 kuuluvaan hiukkasgeneraattoriin 303 syötetään raaka-aineet ja poltтокаasut syöttökanavista 307, 308, 309, 310 ja 311.
- 25 Nestemäiset raaka-aineet atomisoidaan atomisaattorissa 312 ja kaikki raaka-aineet sekoittuvat ja kulkeutuvat liekkiin 313, jossa ne reagoivat ja muodostavat pienhiukkasia 314, joiden halkaisija on tyypillisesti välillä 10 -100 nm. Hiukkasten halkaisija määräytyy pääsääntöisesti liekin välittömässä läheisyydessä olevasta hiukkaspitoisuudesta ja esillä olevassa esimerkissä hiukkaskonsentraatio on sellainen, että hiukkasten
- 30 mediaanihalkaisija on 30 nm.

Syntyneet hiukkaset 314 sekoittuvat edelleen kaasuseokseen 306 sekoitusputkessa 315 ja kulkeutuvat karkaisulinjan uuniin 316. Uunissa 316 lasia 317, joka liikkuu kuljetusrullien 318 päällä lämmitetään säteilylämmittimillä 319. Lasin lämpötila nostetaan tyypillisesti 600-650 °C. Tässä lämpötilassa tinatetrakloridi SnCl_4 ei reagoi hiukkasiksi vaan karkaisu-
 5 uunissa 316 tapahtuu CVD-kasvu hiukkasten 320 ja lasin 317 pinnalle. Koska hiukkasten yhteenlaskettu pinta-ala on moninkertainen lasin pinta-alaan nähden, tapahtuu kiinteän aineen lisääntyminen pääosin hiukkasten 320 pinnalle. Hiukkaset keräytyvät edelleen lasin pintaan Brownin liikkeen, gravitaation, termoforeesin ja sähköisten voimien vaikutuksesta, jolloin lasin pintaan saadaan hiukkasten kerääntymisen ja CVD-kasvun
 10 yhteisvaikutuksena aikaan yhtenäinen pinnoite 322 kasvatusnopeudella, joka on oleellisesti lasin pintaan tapahtuvaa CVD-kasvunopeutta suurempi.

Esimerkki 2: pinnoitteen tuottaminen muokatulla spray-pyrolyysimenetelmällä

15 Kuvioon 4 viitaten lasin valmistuslinjassa ("float-linjassa") 401 kulkeva lasiraina 402 pinnoitetaan tinakylvyn 403 ja jäähdytysuunin 406 väliin jäävässä tilassa 404, jossa lasin lämpötila on 550 – 650 °C. Valmistuslinjan ulostulosta 407 saadaan pinnoitettua lasia. Pinnoitus tehdään keksinnön mukaisesti käyttämällä spraypyrolyysisuutinta 408, jossa raaka-aine 412 sumutetaan pienipisaraiseksi sumuksi 409 ja ohjataan lasirainan 402
 20 pinnalle, jolloin lasiin lämmön vaikutuksesta raaka-aineet reagoivat muodostaen pinnoitteen 414.

Raaka-aineen 412 sekaan on sekoitettu halkaisijaltaan 200 nm suuruisia hiukkasia 415. Hiukkaset 415 on tuotettu esimerkiksi patentissa FI98832 kuvattu
 25 nesteliikkiruiskutusmenetelmällä, laserablaatiolla, märkämenetelmällä, laminaarisella liekkipolttimella, putkireaktorilla tai muulla tunnetun tekniikan mukaisella nanomateriaalin tuottomenetelmällä. Hiukkasten koostumus on oleellisesti sama kuin spraypyrolyysimenetelmässä syntyvän kalvon koostumus. Hiukkaset 415 kulkeutuvat nestevirtauksen mukana sumuun 409, 410 ja edelleen pinnoitteeseen 414. Hiukkaset
 30 muodostavat merkittävän osan pinnoitteen massasta ja täten tuotettavan pinnoitteen

kasvunopeus on merkittävästi suurempi kuin pelkän spraypyrolyysipinnoitteen kasvunopeus.

Esimerkki 3: low-e pinnoitteen tuottaminen raerajojen sähkönjohtavuutta parantamalla

5

Kuvioon 5 viitaten keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan lasin 501 pinnalle tuottaa pinnoite 502, joka koostuu nanokokoisista hiukkasista koostuvasta perusmateriaalista 503 ja perusmateriaalihiukkasten 503 ympärille kasvatetusta materiaalista 504, jonka

10 sähkönjohtavuus on suurempi kuin perusmateriaalilla 503. Tällä tavoin saadaan raerajoilla tapahtuvaa sirontaa vähennettyä ja pinnoitteen sähkönjohtavuutta kasvatettua. Tällä tavoin ohut low-e -pinnoite toimii samalla tavoin kuin paksumpi perusmateriaalista 503 kasvatettu pinnoite, eli efektiivisesti pinnoitteen kasvatusnopeus suurenee.

15 Kuviossa 5 esitetty pinnoite voidaan toteuttaa esimerkiksi lasinkarkaisun yhteydessä käyttäen kuviossa 6 esitettyä laitteistoa.

Kuvioon 6 viitaten kuviossa 5 esitetty pinnoite saadaan aikaan lasin 603 pintaan lasin karkaisulaitteistossa 601. Lasilevy 603 asetetaan ensin latausyksikköön 602, josta lasilevy

20 603 liikkuu kuljetusrullien 604 avulla lämmitysuniin 605. Uunissa 605 lasilevyä 603 lämmitetään säteilylämmittimillä 606 lämpötilaan 600 -700 °C. Lämmityksen jälkeen lasi siirtyy nopeasti jäähdytyskammioon 608, jossa lasi jäähdytetään ilmasuihkujen 609 avulla. Tämän jälkeen lasi siirtyy ulostulo-osaan 610.

25 Lämmitysyksikön 605 ja jäähdytysyksikön 608 väliin jäävään osaan 607 sijoitetaan nesteliekkiruiskutuslaitteisto 611. Nesteliekkiruiskutusmenetelmä on kuvattu suomalaisessa patentissa FI98832. Nesteliekkiruiskussa 611 raaka-aineet reagoivat liekissä 613 muodostaen nanohiukkasia 613, jotka edelleen kasvavat lasin 603 pintaan pinnoitteeksi 614.

30

Nesteliiekkiruiskussa nanohiukkaset muodostuvat siten, että raaka-aineet höyrystyvät, reagoivat mahdollisesti hapen kanssa muodostaen metallioksiedeita, tiivistyvät (nukleoituvat) pieniksi hiukkasiksi ja kasvavat edelleen kondensaation vaikutuksesta 10-100 nm hiukkasiksi, koon riippuessa metallin konsentraatiosta liekissä ja sen välittömässä läheisyydessä. Aineet, jotka reagoivat helposti hapen kanssa, kuten tina, oksidoituvat helposti ja muodostavat hiukkasia korkeammassa lämpötilassa kuin heikosti hapettuvat metallit, kuten jalometallit. Täten menetelmällä on mahdollista tuottaa yhdessä prosessissa hiukkasia, joissa metallioksididintä ympäröi jalometallipinta. Esillä olevassa keksinnössä tätä ilmiötä käytetään hyväksi low-e -pinnoitteen tuottamisessa.

- 5
- 10 Kaasusäiliöistä 615 ja 616 johdetaan nesteliiekkiruiskulle 611 liekin aikaansaamiseksi vety- ja happikaasu syöttöputkia 619 ja 620 pitkin. Kaasusäiliöstä 617 johdetaan liekin 612 säätöön tarvittavaa tyypeä syöttökanavaa 621 pitkin. Selvyyden vuoksi syöttölinjoissa olevat virtaussäätimet ja -mittarit, sulku- ja takaiskuventtiilit, suodattimet ja vastaavat alan ammattimiehelle itsestään selvät komponentit on jätetty
- 15 merkitsemättä. Kaasupullosta 618 johdetaan tyypeä raaka-ainesäiliöille 623 ja 624. Raaka-ainesäiliö 623 sisältää esimerkissä 1 mainittua liuosta SnO₂:F-hiukkasten tuottamiseksi. Raaka-ainesäiliö 624 sisältää metanoliin liuotettua hopeanitraattia, AgNO₃.

20 Raaka-aineet johdetaan lähelle nesteliiekkiruiskua 611 syöttökanavia 625 ja 626 pitkin ja syötöt yhdistetään ennen nesteliiekkiruiskua 611.

Raaka-aineet reagoivat liekissä siten, että tina oksidoituu, tinaoksidi seostuu fluorilla ja oksidihiuksat nukleoituvat ja kasvavat kondensoitumisen seurauksena. Myöhemmässä vaiheessa liekkiä hopea kondensoituu hiukkasten pinnalle. Osa hopeasta ja osa tinaoksidista voi myös kasvaa suoraan lasin 603 pinnalle. Lasin pinnalle kasvaa pinnoite 614, joka on oleellisesti kuviossa 5 esitetyn pinnoitteen kaltainen, eli hiukkasten rajapinnoilla on ainakin saarekkeista hopeaa, joka edesauttaa sähköjohtavuutta hiukkasten välillä. Tällöin saadaan aikaan perusmateriaalia johtavampi kalvo, eli efektiivisesti suurempi kalvon kasvatusnopeus.

30

Alan ammattimiehelle on selvää, että esimerkeissä esitettyjä rakenteita voidaan aikaansaada muullakin tavoin ja että keksinnön kannalta on oleellista se, että kalvon kasvunopeutta nostetaan tuomalla osa materiaalista kiinteinä hiukkasina. Edelleen, low-e -kalvojen efektiivistä kasvunopeutta voidaan kasvattaa kalvossa olevien rakeiden rajapintojen sähkönjohtavuutta parantamalla.

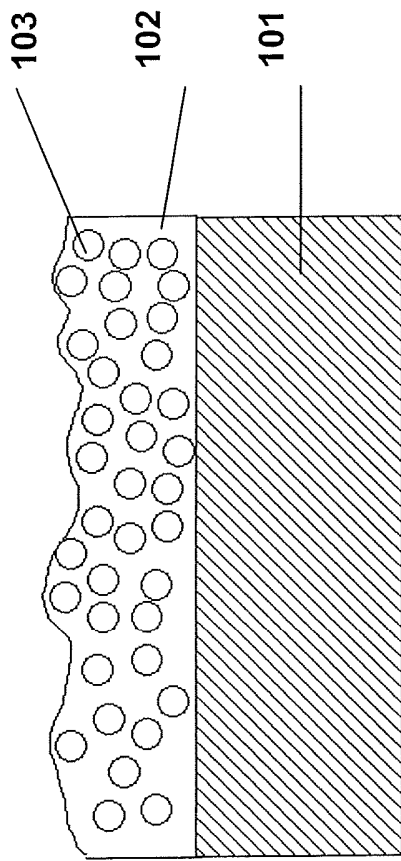
Patenttivaatimukset

- 5 1. Menetelmä lasin pinnoittamiseksi, jossa menetelmässä osa pinnoitemateriaalista tuodaan pinnoitteen kasvattamiseksi vaadittavaan kaasuseokseen kiinteinä hiukkasina, joiden koostumus on oleellisesti sama kuin kasvatettavan pinnoitteen koostumus ja joiden halkaisija on alle 200 nm, tunnettua siitä, että pinnoite kasvatetaan kaasufaasikasvatusmenetelmällä (CVD).
- 10 2. Patenttivaatimuksessa 1 mainittu menetelmä, tunnettua siitä, että pinnoitteen kiinnittyminen lasinpintaan tapahtuu pääasiallisesti CVD- kasvatuksen aikaansaaman kemisorption avulla.
3. Patenttivaatimuksessa 1 mainittu menetelmä, tunnettua siitä, että kasvatettava pinnoite heijastaa infrapunasäteilyä siten, että heijastuvan infrapunasäteilyn määrä on yli 70% (matalaemissiviteetti-, eli low-e -pinnoite).
- 15 4. Patenttivaatimuksessa 1 mainittu menetelmä, tunnettua siitä, että kasvatettava pinnoite on itsepuhdistuva pinnoite.
5. Laitteisto lasin pinnoittamiseksi patenttivaatimuksessa 1 mainitulla menetelmällä, tunnettua siitä, että laitteisto käsittää ainakin osat kaasuseokseen sekoitettujen, halkisijaltaan alle 200 nm hiukkasten johtamiseksi yhdessä kaasuseoksen kanssa
20 CVD-laitteistoon.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen laitteisto, tunnettua siitä, että se on integroitu lasin karkaisulinjaan.
7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen laitteisto, tunnettua siitä, että se on integroitu tasolasin valmistuslinjaan.

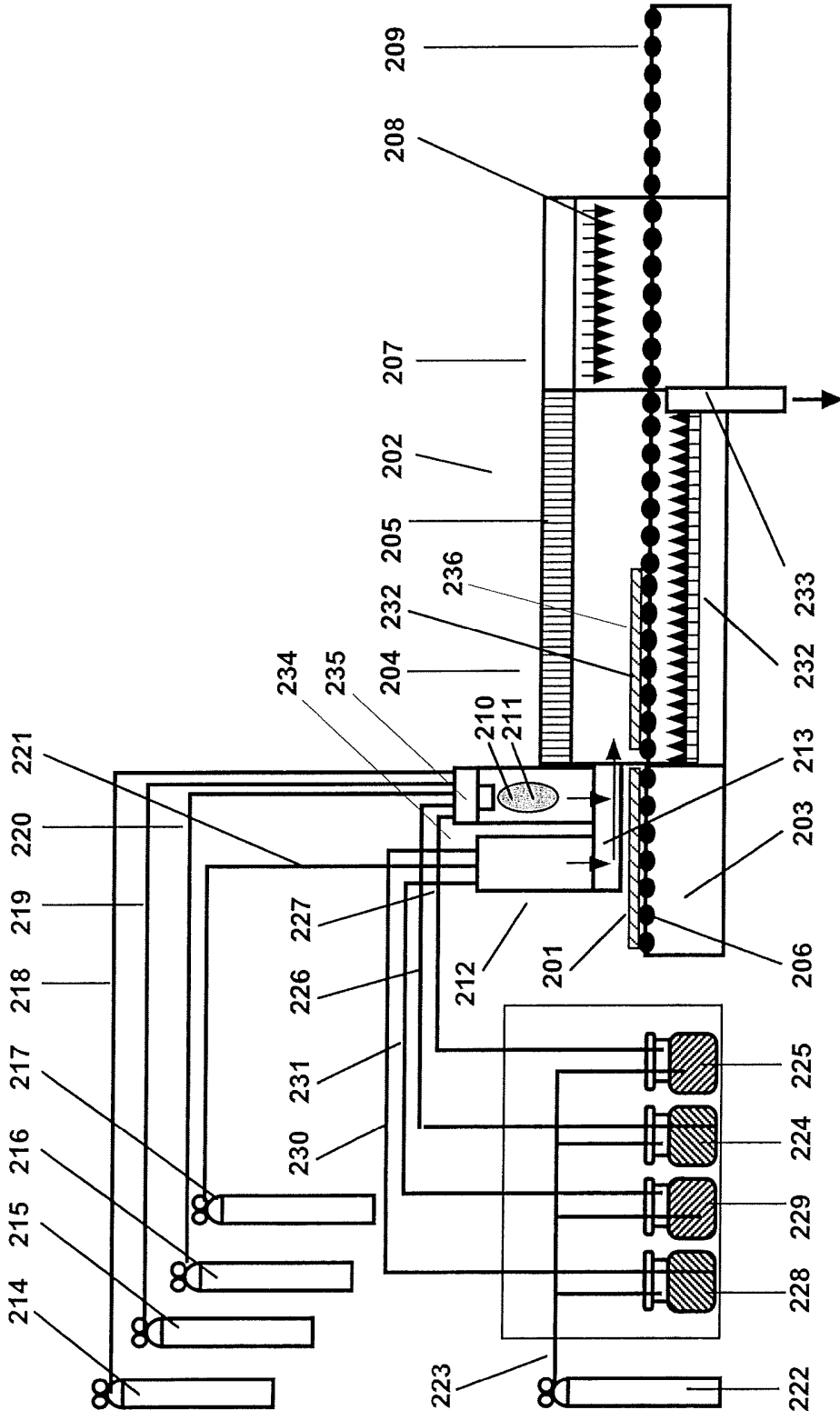
25

Patentkrav

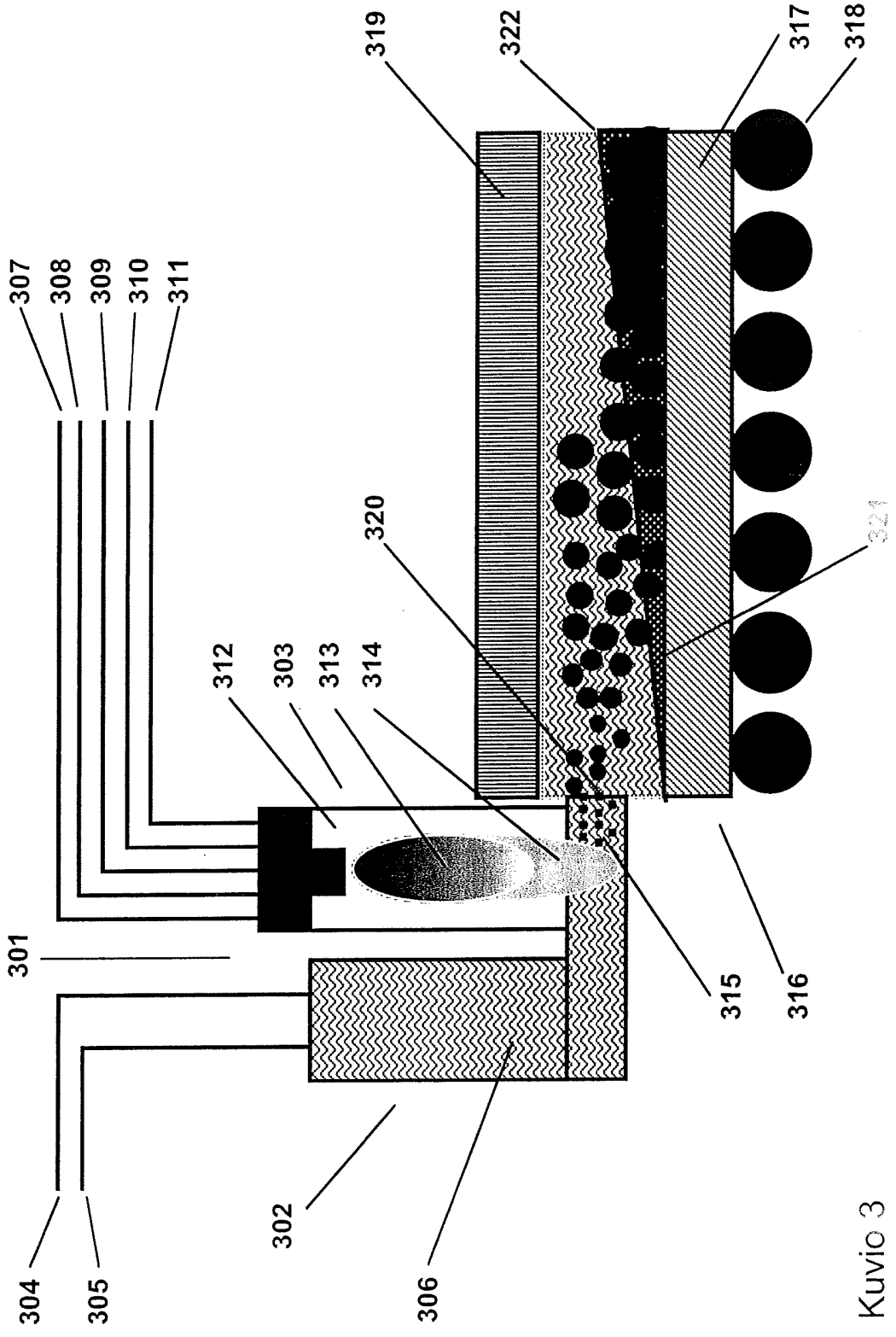
- 5 1. Metod för beläggning av glas, i vilken metod en del av beläggningsmaterialet förs, för utökning av beläggningen, till den krävda gasblandningen som fasta partiklar, vars konsistens är väsentligt den samma som konsistensen på beläggningen som ska utökas och vilkas diameter är under 200 nm, kännetecknad av, att beläggningen utökas med en
- 10 förångningsdeponeringsmetod (CVD).
2. Metod enligt patentkrav 1, kännetecknad av, att beläggningens fästning på glasytan i huvudsak sker genom en kemisk sorption åstadkommen av CVD-utökningen.
3. Metod enligt patentkrav 1, kännetecknad av, att beläggningen som ska utökas reflekterar infraröd strålning på så sätt, att mängden infraröd strålning som
- 15 reflekteras uppgår till över 70 procent (låg emissivitet, dvs. low-e-beläggning).
4. Metod enligt patentkrav 1, kännetecknad av, att ytan som ska utökas är en självrengörande beläggning.
5. Anordning för beläggning av glas enligt metod i patentkrav 1, kännetecknad
- 20 av, att anordningen innefattar åtminstone delar av partiklar under 200 nm blandade i gasblandningen som tillsammans med gasblandningen leds till CVD-anordningen.
6. Anordning enligt patentkrav 5, kännetecknad av, att den är integrerad i glasets härdningslinje.
- 25 7. Anordning enligt patentkrav 5, kännetecknad av, att den är integrerad i planglasets tillverkningslinje.



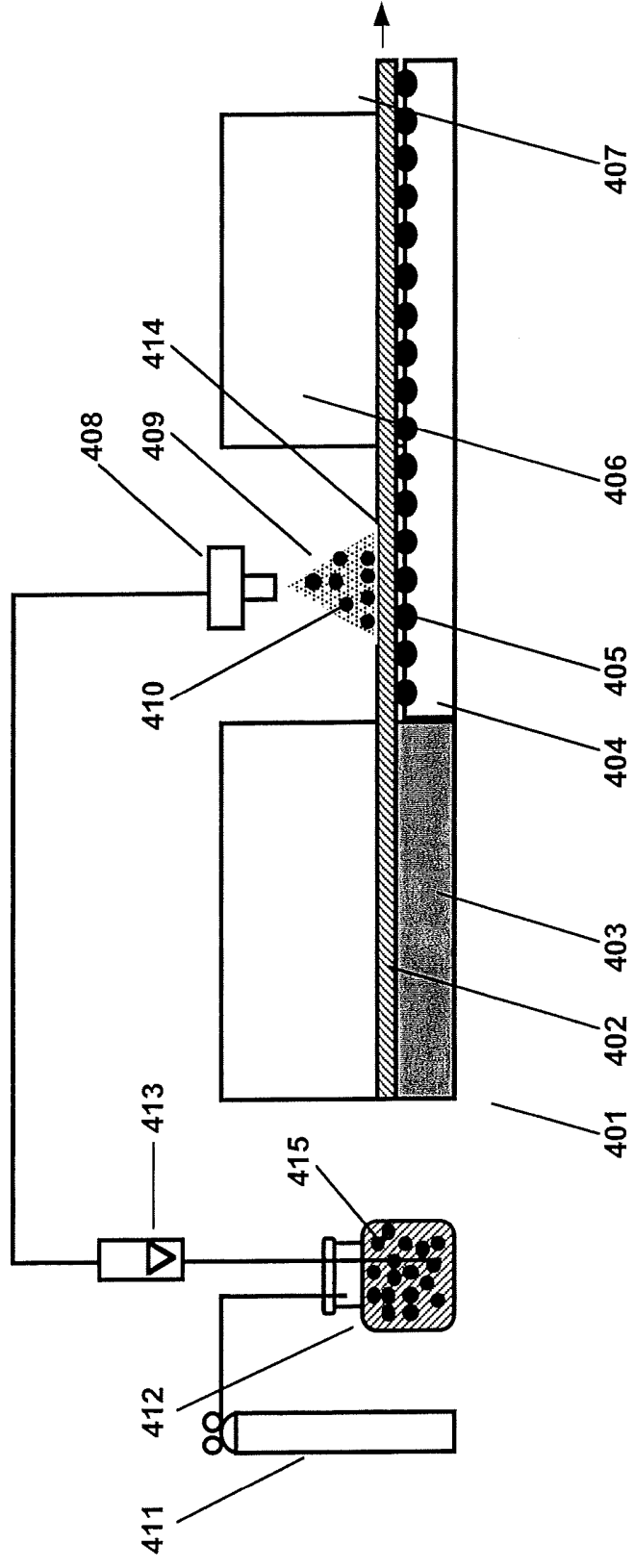
Kuvio 1



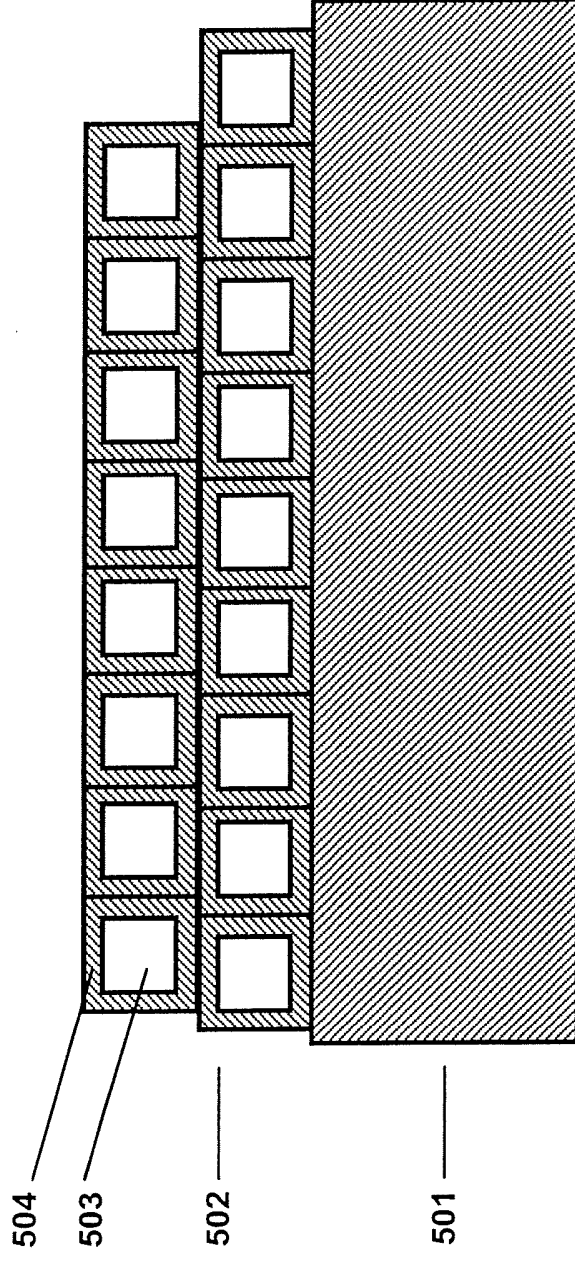
Kuvio 2



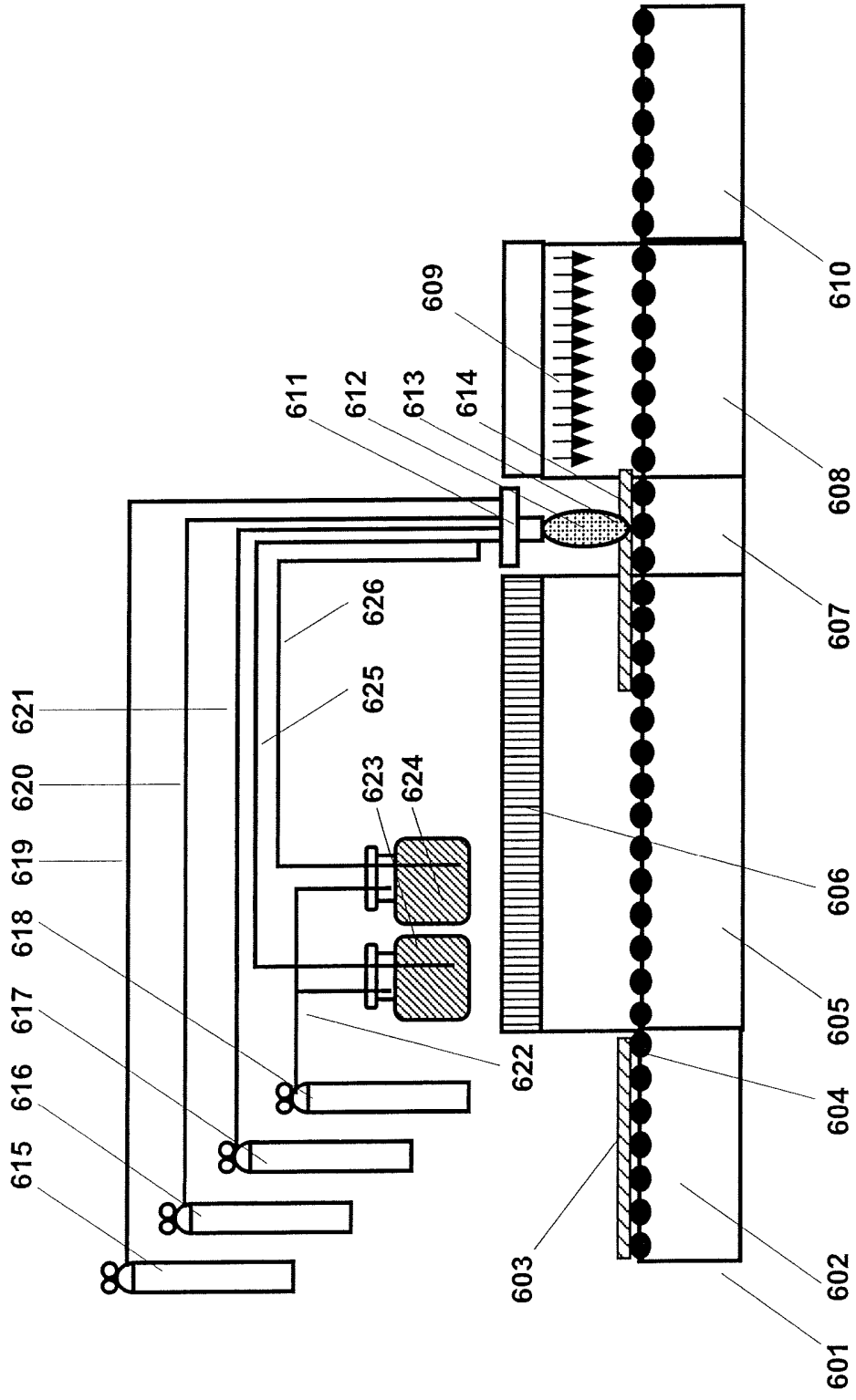
Kuvio 3



Kuvio 4



Kuvio 5



Kuvio 6