



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 41 28 601 B4 2008.06.12**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **P 41 28 601.4**
 (22) Anmeldetag: **28.08.1991**
 (43) Offenlegungstag: **05.03.1992**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **12.06.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C03C 17/34 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
9019117 01.09.1990 GB

(73) Patentinhaber:
Glaverbel, Brüssel/Bruxelles, BE

(74) Vertreter:
**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
 Patent Attorneys, 81671 München**

(72) Erfinder:
**Terneu, Robert, Thiméon, BE; Hannotiau, Michel,
 Jodoigne, Piétrain, BE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:
GB 15 47 719 A
GB 13 97 741 A
US 43 08 316 A
US 41 60 061 A

(54) Bezeichnung: **Beschichtetes Glas und Verfahren zur Herstellung desselben**

(57) Hauptanspruch: Glassubstrat mit einer pyrolytisch hergestellten Beschichtung aus Metalloxiden, wobei die Beschichtung eine Unterschicht aus Vanadiumoxid-dotiertem Aluminiumoxid mit einem Brechungsindex von mindestens 1,67 und einer geometrischen Dicke im Bereich von 65 bis 100 nm sowie eine Oberschicht aus Zinnoxid mit einer geometrischen Dicke im Bereich von 250 bis 700 nm aufweist, wobei der Brechungsindex der Unterschicht der Quadratwurzel des Produkts der Brechungsindizes von Glassubstrat und Oberschicht entspricht.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Glassubstrat, das eine pyrolytisch geformte Metalloxidbeschichtung trägt, und ein Verfahren zur pyrolytischen Formung einer Metalloxidbeschichtung auf einem heißen Glassubstrat durch Kontaktieren des Substrats mit Beschichtungsvorläufermaterial in der Gegenwart von Sauerstoff.

[0002] Die Erfindung bezieht sich insbesondere und spezifisch auf Glas, das eine Zinnoxidbeschichtung trägt.

[0003] Zinnoxidbeschichtungen auf Glas sind an sich bekannt und finden an Stellen Anwendungen, wo eine Erhaltung der Wärmeenergie von ökonomischer Bedeutung ist. Dotierte Zinnoxidbeschichtungen sind bei der Reflexion von Infrarotstrahlen effektiv, insbesondere bei einer Strahlung mit Wellenlängen größer als 3000 nm, und sie erlauben somit die Transmission von Sonnenwärmeenergie, während der Durchgang von Infrarotstrahlung mit langen Wellenlängen aus Quellen mit niedrigerer Temperatur, wie dem Inneren eines Gebäudes, verhindert wird. Wenn jedoch Beschichtungen über große Glasflächen geformt werden, treten Schwierigkeiten darin auf, die Beschichtung einheitlich herzustellen, und dies kann aus optischen oder ästhetischen Gesichtspunkten Probleme ergeben. Konsequenterweise kann die Verwendung von zinnoxidbeschichteten Verglasungen in Wohngebäuden, im Gegensatz zu solchen Strukturen wie Gewächshäusern, nicht so umfangreich sein, wie dies aus Energieerhaltungs- und ökonomischen Erwägungen gerechtfertigt erschiene. Leitende Zinnoxidbeschichtungen können auch für andere Zwecke z.B. in elektrisch widerstandsfähigen Heizkörpern verwendet werden, und ähnliche optische und ästhetische Erwägungen können dort ebenso angebracht sein.

[0004] Das Problem ist zweifach. Wenn eine hohe spezifische Transmission benötigt wird, ist es notwendig, Gebrauch von einer dünnen Beschichtung zu machen. Unglücklicherweise haben derartige dünne Zinnoxidschichten optische Dicken der ersten wenigen Interferenzordnungen bzw. -grade, und jegliche Abweichung in der Beschichtungsdicke, wobei es keine Rolle spielt wie gering, ruft als Konsequenz das Hervortreten von deutlich sichtbaren Interferenzfarben in der Reflexion hervor. Ein derartiges Schillern kann auf sehr kleine, unvermeidbare Abweichungen in der Dicke der Zinnoxidbeschichtungen zurückzuführen sein, aber sogar im Fall einer Beschichtung mit einer perfekten einheitlichen Dicke kann ein Schillern (in allen Regenbogenfarben) hervorgerufen werden, da der Betrachtungswinkel der beschichteten Verglasung variiert: Dieses Phänomen kann von Bedeutung sein, wenn große verglaste Flächen in die Planung mit einbezogen werden, die ein Merkmal

von beträchtlicher moderner Architekturpraxis sind.

[0005] Die grundlegenden theoretischen Prinzipien, mit denen ein Schillern (in allen Regenbogenfarben) erklärt werden kann, sind schon seit Jahren gut bekannt. Ein vorgegebener Anteil einfallenden Lichts wird an jeder Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes (n_1 und n_2) reflektiert. Dies ist durch die Fresnel'sche Gleichung vorgegeben, die festlegt, daß der Anteil an normal einfallendem Licht, der so reflektiert wird, $(n_1 - n_2)^2 / (n_1 + n_2)^2$ ist.

[0006] Somit wird Licht an der Grenzfläche zwischen einer Zinnoxidbeschichtung und einem Glassubstrat reflektiert. Wenn die Zinnoxidbeschichtung eine optische Dicke innerhalb eines bestimmten Bereiches aufweist, wird das an dieser Grenzfläche reflektierte Licht mit dem Licht, das von der Frontseite der Zinnoxidbeschichtung reflektiert wird, interferieren. Sogar, wenn die Zinnoxidbeschichtung eine perfekte einheitliche geometrische Dicke aufweist, wird sich ihre tatsächliche optische Dicke mit dem Betrachtungswinkel ändern, und daher wird eine Farbveränderung gegenüber dem beschichteten Bereich wahrgenommen.

[0007] Zinnoxidbeschichtungen neigen ebenfalls dazu, einen bestimmten Lichtanteil diffusen durchzulassen, wodurch Trübungen verursacht werden können. Das Problem der Trübung wird im allgemeinen dem Vorhandensein von Natriumionen in der Zinnoxidbeschichtung zugeschrieben. Pyrolytische Zinnoxidbeschichtungen werden oft unter Verwendung von Zinnchlorid als Beschichtungsvorläufermaterial hergestellt, und einer der häufigsten Trübungsgründe ist der, daß Natriumionen des (Kalk-Natron)Glases mit dem Chlor des Vorläufermaterials reagieren. Was immer auch das präzise Derivat des Natriums in der Beschichtung ist, es ist klar, daß Natrium-enthaltende Zinnoxidbeschichtungen eine Trübung zeigen.

[0008] Es wurden viele Vorschläge gemacht, das Schillern und/oder die Trübung zu vermindern. Unter den hauptsächlich relevanten Vorschlägen gibt es solche, die sich auf die Formung einer Unterschicht auf dem Glassubstrat, bevor die Zinnoxidbeschichtung aufgebracht wird, stützen. Beispielsweise wurde vorgeschlagen, eine Siliciumoxidunterschichtung von der Abscheidung einer Zinnoxidoberschicht aufzubringen. Die Siliciumdioxidbeschichtung kann im wesentlichen darauf ausgerichtet werden, die Migration von Natriumionen des Glases in die Zinnoxidbeschichtung zu verhindern.

[0009] Ebenfalls ist der Begriff der Ausstattung mit "Anti-Reflexions"-Beschichtungen schon seit mehreren Jahren bekannt. Es folgt aus den Fresnel'schen-Gleichungen, daß, wenn eine Schicht eines dritten Mediums zwischen zwei anderen Medien

eingbracht wird, und wenn das dritte Medium einen Brechungsindex n_3 der Zwischenschicht zwischen n_1 und n_2 hat, die Brechungsindizes dieser zwei Medien, die Menge an reflektiertem Licht an den zwei so gebildeten Grenzflächen im Vergleich mit dem reflektierten Licht an der vorhergehenden einzelnen Grenzfläche reduziert werden.

[0010] Es folgt ebenfalls, daß die Lichtmengen, die an den zwei Grenzflächen, die durch die intermediäre (n_3) bzw. Zwischen-Schicht gebildet werden, reflektiert werden, gleich sein werden, wenn der Brechungsindex dieser Schicht gleich der Quadratwurzel des Produkts der Brechungsindizes der zwei anderen Medien ist. Daher, wenn die Dicke der Zwischenschicht so ausgewählt ist, daß an ihren zwei Grenzflächen reflektiertes Licht mit einer vorgegebenen Wellenlänge 180° außer Phase ist, dann wird ein signifikanter Anteil an sichtbarem Licht, das innen an der beschichteten Struktur reflektiert wird, durch Interferenz ausgelöscht werden, und der schillernde Effekt wird weiter vermindert werden.

[0011] Vorausgesetzt, daß der Brechungsindex einer pyrolytisch geformten Zinnoxidbeschichtung etwa 1,9 ist, und der Brechungsindex eines typischen Natrium-Kalk-Glases 1,52 ist, sagt somit die Theorie voraus, daß es wünschenswert wäre, eine Zwischenschicht eines Materials zu formen, die einen Brechungsindex von etwa 1,7 hat, und um eine Interferenzauslöschung des reflektierten Lichts mit einer Wellenlänge λ von etwa 560 nm in der Region, wo das menschliche Auge am empfindlichsten ist, zu erreichen, so daß die Zwischenschicht einen Lichtweg mit einer effektiven Länge gleich $\lambda/2$ festlegt und somit eine optische Dicke von $\lambda/4$, nämlich 140 nm aufweist, so daß ihre geometrische Dicke etwa 80 nm betragen würde.

[0012] US-A 4 308 316 offenbart ein Schichtsystem für Glassubstrate mit einer Infrarot-Energie reflektierenden Schicht und einer Zwischenschicht aus Metalloxid, die eine verminderte Trübung und ein reduziertes Schillern zeigt. Als Lösung des Problems wird angegeben, zwischen der Glasoberfläche mit einem Brechungsindex von 1,52 und einer Halbleiterschicht aus einem hochbrechenden Metalloxid ($n = 2,0$) eine Zwischenschicht aus einem Metalloxid mit einem dazwischenliegenden Brechungsindex von etwa 1,744 anzuordnen, wenn die Dicke für den Halbleiterfilm im Bereich von 150–400 nm liegt und die Dicke der Zwischenschicht etwa 72 nm beträgt. Die beschichteten Glassubstrate weisen aber eine unbefriedigende mechanische Stabilität auf.

[0013] US-A 4 160 061 offenbart die Beschichtung eine Glasplatte mit einem Metalloxid enthaltende Aluminiumoxid und mindestens eines der Oxide von Cr, Co, Ni, Fe, Zn, Sn, Cu, Mn und Ti, um den Reflektivitätsverlust des Oxid-beschichteten Glases durch Er-

wärmung zu vermindern.

[0014] US-A 1 397 741 offenbart die pyrolytische Abscheidung von bestimmten Metalloxidschichten aus einer Acetylacetonablösung auf ein Substrat. Dadurch lassen sich auf vielen Substraten Oxidschichten von gleichmäßiger Dicke und Zusammensetzung herstellen. Als zusätzliche Möglichkeit wird die Abscheidung einer weiteren Schicht aus Zinnoxid erwähnt.

[0015] US-A 1 547 719 befaßt sich mit der Aufgabe, die Einheitlichkeit und die Haftung von Metalloxidbeschichtungen zu verbessern und die Abscheidung zu vereinfachen. Als Lösung der Aufgabe wird die Abscheidung von Metalloxiden der Gruppe IIIB, IV und VB des Periodensystems empfohlen.

[0016] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Glassubstrat mit einer Mehrfachbeschichtung bereitzustellen, die einen pyrolytisch geformten Zinnoxidüberzug einschließt, der eine akzeptabel geringe Trübung hat und ein akzeptabel geringes Schillern, was auf die Anwesenheit einer Unterschicht mit einer neuen Zusammensetzung zurückzuführen ist und dessen Unterschicht verbesserte mechanische Eigenschaften aufweist.

[0017] Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale der Ansprüche 1, 2 und 6 gelöst.

[0018] Die Unteransprüche bilden die Erfindung weiter.

[0019] Gemäß der Erfindung wird ein Glassubstrat zur Verfügung gestellt, daß eine pyrolytisch geformte Metalloxidbeschichtung trägt. Diese Beschichtung ist gegliedert in eine pyrolytisch geformte Metalloxidschicht („die Unterschicht“), in der als Metall Aluminium neben einem relativ geringen Anteil Vanadium vorliegt und eine pyrolytisch geformte obere Schicht („die Oberschicht“) aus Zinnoxid über der Unterschicht. Die optische Dicke der Unterschicht ist zur Reduktion von reflektierten sichtbaren Lichtinterferenzeffekten, die auf die Oberschicht zurückzuführen ist, entsprechend ausgebildet.

[0020] Die Erfindung erstreckt sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen beschichteten Glassubstrats und betrifft somit ein Verfahren zur pyrolytischen Formung einer Metalloxidbeschichtung auf einem heißen Glassubstrat durch Kontaktieren des Substrats mit dem Beschichtvorläufermaterial in der Gegenwart von Sauerstoff, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Metalloxidbeschichtung („die Unterschicht“) dieser Beschichtung, die pyrolytisch durch Kontaktieren des Substrats in einer Unterschichtungsstation mit einem Unterschichtvorläufermaterial, das Aluminiumatome und einen relativ geringen Anteil an Vanadiumatomen enthält, geformt

wird, so daß das Metalloxid dieser Unterschicht Aluminium mit eifern geringen Anteil an Vanadium umfaßt, wonach eine Oberschicht ("die Oberschicht") aus Zinnoxid pyrolytisch über der Unterschicht geformt wird, wobei die optische Dicke der Unterschicht zur Reduktion von reflektierten sichtbaren Lichtinterferenzeffekten, die auf die Oberschicht zurückzuführen ist, entsprechend ausgewählt ist.

[0021] Eine derartige Beschichtung ist in der Reflexion im wesentlichen neutral, und sie zeigt eine geringe Trübung. Das Produkt kann daher in Form von Verglasungspanelen bzw. Scheiben ausgeführt sein, die optisch und ästhetisch für den Einbau in Wohngebäuden akzeptabel sind, sogar wenn eine große verglaste Fläche vorliegt. Das Produkt kann in Form einer Infrarotstrahlen-absorbierenden Scheibe mit niedrigem Emissionsvermögen, oder in Form einer Widerstandsheizungsscheibe, z.B. einer heizbaren Fahrzeugscheibe ausgeführt sein. Das Verfahren der Erfindung kann unter Verwendung einer Vorrichtung eines Typs, der an sich bekannt ist, z.B. mit einer Vorrichtung die in dem britischen Patent GB-B 2,185,249 (Glaverbel) beschrieben ist, durchgeführt werden.

[0022] In der Tat ist Glas, das eine derartige Aluminiumoxid/Vanadium-Beschichtung aufweist, selbst neu und vorteilhaft.

[0023] Man glaubt, daß die Inkorporation bzw. Einarbeitung von untergeordneten Anteilen an Vanadiumoxid in der Aluminiumoxidüberzugsschicht von speziellem Wert beim Bereitstellen eines Kontrollmaßes über den Brechungsindex der Überzugsschicht ist, so daß der Brechungsindex auf einen Wert in dem mittleren Bereich zwischen den Werten der Brechungsindizes von Glas und Zinnoxid gebracht werden kann. In der Tat ist der theoretische Brechungsindex von massivem kristallinem Aluminiumoxid 1,76, aber Aluminiumoxidbeschichtungen, die durch Pyrolyse geformt werden, haben im allgemeinen einen Brechungsindex von etwa 1,6. Durch Dotierung mit Vanadium ist es leicht möglich, einen Brechungsindex für die Aluminium-/Vanadiumoxid-Schicht von 1,67 oder mehr zu erreichen. Dies ist ein insgesamt unerwarteter Effekt, da der theoretische Brechungsindex von Vanadumpentoxid, das sehr viel stabiler als Vanadiumoxid und leichter herzustellen ist, nicht größer als der von Aluminiumoxid ist. Der Effekt ist daher nicht der Tatsache zuzuschreiben, daß man ein Material mit hohem Brechungsindex hinzumischt, wenn man in der Tat erwartet, daß der Brechungsindex der Mischung aus den Brechungsindizes der Ingredienzien und ihren Eigenschaften in der Mischung berechnet werden. Dies geschieht nicht, um anzudeuten, daß die Überzugsschicht notwendigerweise Vanadumpentoxid als solches enthält. In der Tat wurden einige Beispiele, die solch eine Überzugsschicht einschließen, einer Röntgenstrahldiffraktionsanalyse unterzogen und das Diffraktionsmuster von Vanadi-

umpentoxid war nicht vorhanden. Es kann sein, daß das Vanadium als Aluminiumvanadat vorliegt, aber dies ist nicht sicher.

[0024] Dennoch ist es üblich von dieser Schicht zu sprechen, da sie eine Mischung aus Aluminium- und Vanadiumoxiden enthält.

[0025] Es wurde gefunden, daß die Unterschicht kristallin ist und daß die kristalline Struktur im tetragonalen System ist. Es kann sein, daß es diese Modifikation des kristallinen Aussehens von Aluminiumoxid ist, dem wir die Gegenwart des Vanadiums zuschreiben, das den Anstieg des Brechungsindex bewirkt, aber die Gründe für dieses Phänomen sind nicht völlig klar.

[0026] Eine andere mögliche Erklärung ist die, daß die Gegenwart von Vanadium in der auf Aluminiumoxid basierenden Beschichtung die Kompaktheit dieser Überzugsschicht fördert, so daß dies zu dem beobachteten hohen Brechungsindex führt.

[0027] Es gibt sogar einen noch überraschenderen Effekt der Verwendung einer auf Aluminium/Vanadium basierenden Oxidschicht als Substrat neben einer Schicht, die auf Zinnoxid basiert. Wenn eine Oxidschicht, die auf Aluminium/Vanadium basiert, mit einem Brechungsindex von 1,67, mit einer auf Zinnoxid basierenden Schicht überschichtet wird, steigt der effektive Brechungsindex der Unterschicht auf etwa 1,695 an.

[0028] Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß ein gegenseitiges Durchdringen der zwei Schichten während der Bildung der Überzugsschicht stattfindet. Die Ähnlichkeit des kristallinen Aussehens der zwei Schichten – sie liegen beide im tetragonalen System vor – kann bei diesem Phänomen eine Rolle spielen. Aber es kann sein, daß der Anstieg des Brechungsindex merklich ist, und dies hängt nicht von jeglichen theoretischen Erklärungen ab.

[0029] Ein weiterer Vorteil der Vanadium enthaltenden Aluminiumoxidbeschichtungen gemäß der Erfindung liegt in ihren sehr verbesserten mechanischen Eigenschaften im Vergleich mit pyrolytisch geformten Aluminiumoxidbeschichtungen. In der Abwesenheit von Vanadium sind diese Beschichtungen in irgendeiner Form pulverförmig und sie zeigen kein gutes Adhäsionsvermögen auf dem Glas. Der Einfluß von Vanadium hat den überraschenden Effekt, daß die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung wesentlich verbessert werden.

[0030] Die Zinnoxidüberzugs- bzw. Oberschicht ist zu einer geometrischen Dicke in dem Bereich von 250 nm bis 700 nm geformt. Es wurde gefunden, daß dotierte Zinnoxidbeschichtungen mit einer derartigen geometrischen Dicke wirkungsvoll zum Erzielen ei-

nes niedrigen Emissionsvermögens von Infrarotstrahlung und einer hohen spezifischen Transmission sind, und ebenfalls sind solche Beschichtungen in diesem Bereich der geometrischen Dicke insbesondere für das Hervorbringen von Schimmern verantwortlich, so daß die Übernahme der Erfindung dort die größten Vorteile liefert. Die Unterschicht ist zu einer geometrischen Dicke im Bereich von 65 nm bis 100 nm geformt und insbesondere in dem Bereich von 75 nm bis 100 nm. Es wurde gefunden, daß Dicken für die Unterschicht innerhalb eines derartigen Bereiches die größten Vorteile sowohl bezüglich der Trübungsverminderung und in der Verminderung des Schillerns liefern.

[0031] Es gibt verschiedene Wege, auf die eine derartige Unterschicht geformt werden kann. Nach der Erfindung wird eine Unterschicht-Vorläuferlösung, die Aluminiumacetylacetonat und Vanadiumacetylacetonat enthält, aufgesprüht. Derartige organometallische Verbindungen zersetzen sich unter pyrolytischen Beschichtungsbedingungen schnell, um eine gemischte Oxidbeschichtung aus Aluminiumoxid und Vanadiumoxid zu ergeben, deren Brechungsindex zuverlässig und gleichmäßig mit einer vorgegebenen Zusammensetzung aus der aufgesprühten Mischung reproduzierbar ist. Für eine derartige Vorläuferlösung ist besonders Eisessig als Lösungsmittel geeignet.

[0032] Die Unterschicht enthält in einer Ausführungsform Vanadiumatome in einem Anteil von zwischen 2 und 10% der Aluminiumatome, wobei dieser Bereich aus der Zahl an Impulsen, die mittels einer Röntgenstrahlenfluoreszenztechnik beobachtet werden, abgeleitet ist. Die Zugabe derartiger Mengen an Vanadium zur Metalloxidunterschicht ist beim Ausstraten dieser Schicht mit einem Brechungsindex, der nahe der Quadratwurzel des Produkts der Brechungsindizes von Glas und Zinnoxid ist, besonders vorteilhaft. Dies ist für die Erniedrigung der Reflexion an der Grenzfläche zwischen der Zinnoxidoberfläche und der nächsten darunterliegenden Oberfläche wertvoll, in dem so eine inhärent niedrige Kapazität für das Schillern geliefert wird. Der Anteil an Vanadiumoxid in der Schicht, die auf Aluminiumoxid basiert, wird niedrig gehalten, da seine Anwesenheit dazu neigt, Lichtabsorption innerhalb dieser Schicht zu fördern, und eine derartige Absorption ist normalerweise nicht erwünscht.

[0033] Vorteilhafterweise wird die Unterschicht auf einem frisch geformten Band aus heißem Glas geformt. Dies spart Energie beim Wiedererhitzen von kaltem Glas, z.B. von vorgeschrittenen Glasbahnen, auf Temperaturen, die für die stattfindenden pyrolytischen Beschichtungsreaktionen benötigt werden, und stellt sicher, daß die Oberfläche des Glases in jungfräulichem Zustand in bezug auf den Erhalt der Beschichtung ist. Die zwei Beschichtungsstationen, die für die Anbringung der Unterschicht und der

Oberschicht der Erfindung benötigt werden, können z.B. zwischen dem Ausgang einer Glasband-formenden Vorrichtung und dem Eingang zu einem Tunnelglühofen für dieses Glasband angeordnet sein.

[0034] Die Glasverband-formende Vorrichtung kann eine Glasziehvorrichtung sein, aber es ist bevorzugt, daß das Glasband ein Band aus Floatglas ist. Floatglas hat im allgemeinen eine höhere optische Qualität als gezogenes Glas, so daß für die Beschichtung ein Substrat aus Floatglas bevorzugt ist.

[0035] Die Erfindung wird nun durch Beispiele beschrieben.

[0036] Zwei Beschichtungsstationen sitzen in Reihe zwischen dem Ausgang einer Floatglaskammer, in der ein kontinuierliches Glasband geformt wird und einem horizontalen Tunnelglühofen, durch den dieses Glasband hindurchgeführt wird, bevor es in Bahnen geschnitten wird. Jede Beschichtungsstation enthält eine Auftrags-spritzpistole, die zur Hin- und Her- bzw. Auf- und Abbewegung quer über den Weg des Glasbandvorschubes montiert ist, und einen Entlüfter zum Abziehen von Beschichtungsreaktionsprodukten und nicht verwendetem Beschichtungs-vorläufermaterial. Ein Heizstrahler ist oberhalb des Weges des Glasbandes zwischen den zwei Beschichtungsstationen angeordnet, um jeglichen Hitzeverlust oder Temperaturungleichheiten in dem Glasband zu kompensieren, die auf die Energie zurückzuführen sind, die durch die Beschichtungsreaktionen aufgenommen worden ist, die in der ersten Beschichtungsstation stattfinden, wo die Unterschicht abgeschieden wird.

Beispiel 1

[0037] In einem spezifischen praktischen Beispiel zur Formung der Unterschicht wird eine Lösung in Eisessig gebildet, die pro Liter 220 Gramm Aluminiumacetylacetonat $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, und etwa 12 Gramm Vanadiumtriacetylacetonat $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ enthält. Diese Lösung wird durch einen sich hin- und herbewegenden Sprühkopf aufgesprüht, um das sich bewegende Band aus heißem Glas zu kontaktieren, während seine Temperatur 550°C übersteigt, um in situ eine Beschichtung von 75 nm in der geometrischen Dicke zu formen. Die resultierende Beschichtung wird aus einer oxidierten Mischung aus Aluminium und Vanadium geformt. Die Beschichtung hat einen Brechungsindex von 1,67.

[0038] Das unterbeschichtete Glassubstrat geht dann unterhalb des Heizstrahlers durch und dann in die zweite Beschichtungsstation, wo die Oberschicht aus Zinnoxid in einer ans sich bekannten Weise durch Aufsprühen einer wäßrigen Lösung aus Zinn(II)chlorid geformt wird, die Ammoniumbifluorid enthält (für die Bereitstellung von Dotierungsionen in

der Beschichtung), um eine Beschichtung mit 300 nm in der geometrischen Dicke zu formen. Der effektive Brechungsindex der Grundbeschichtungsschicht wird auf 1,695 erhöht.

[0039] Die resultierende Beschichtung ist in Reflexion neutral und somit frei von erkennbarem Schillern. Die Hunter-Farbkoordinaten für diese Zweischichtbeschichtung sind $a = -0,1$ und $b = +0,5$. Es wird festgestellt, daß die Trübung weniger als 0,3% diffuser Transmission hat. Das Emissionsvermögen der Zinnoxidbeschichtung bezüglich Infrarotstrahlung mit Wellenlängen größer als 3000 nm ist 0,16 und die gesamte sichtbare Lichttransmission der beschichteten Glasbahn (6 mm in der Dicke) ist 82%. Abweichungen in der Dicke der Zinnoxidüberschicht von bis zu ± 40 nm können, ohne erkennbare Interferenzeffekte zu verursachen, toleriert werden.

Beispiel 2

[0040] In einem zweiten spezifischen, praktischen Beispiel zur Formung der Unterschicht wird eine Lösung in Eisessig gebildet, die pro Liter 180 Gramm Aluminiumacetylacetonat $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, und etwa 20 Gramm Vanadiumtriacetylacetonat $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ enthält. Diese Lösung wird durch einen sich hin- und herbewegenden Sprühkopf aufgesprüht, um mit dem sich bewegenden Band aus heißem Glas in Berührung zu treten bzw. zu kontaktieren, während seine Temperatur 550°C übersteigt, um in situ eine Beschichtung mit 70 nm in der geometrischen Dicke zu formen. Die resultierende Beschichtung wird aus einer oxidierten Mischung aus Aluminium und Vanadium geformt.

[0041] Das unterschichtete bzw. grundbeschichtete Glassubstrat geht dann unter dem Heizstrahler durch und in die zweite Beschichtungsstation, wo eine Überzugsschicht aus Zinnoxid in einer an sich bekannten Art und Weise auf eine geometrische Strecke von 500 nm unter Verwendung des Vorläufermaterials von Beispiel 1 geformt wird. Die Grundbeschichtungsschicht hat einen effektiven Brechungsindex von 1,7.

[0042] Die resultierende Beschichtung ist in der Reflexion neutral und somit frei von erkennbarem Schillern. Die Hunter Farbkoordinaten für diese Zweischichtbeschichtung sind nahe an 0. Es wird bemerkt, daß die Trübung weniger als 0,3% an diffuser Transmission ausmacht. Das Emissionsvermögen der Zinnoxidbeschichtung bezüglich der Infrarotstrahlung mit Wellenlängen größer als 3000 nm ist 0,2 und die gesamte sichtbare Lichttransmission der beschichteten Glasbahn (6 mm in der Dicke) ist 78%.

Patentansprüche

1. Glassubstrat mit einer pyrolytisch hergestell-

ten Beschichtung aus Metalloxiden, wobei die Beschichtung eine Unterschicht aus Vanadiumoxid-dotiertem Aluminiumoxid mit einem Brechungsindex von mindestens 1,67 und einer geometrischen Dicke im Bereich von 65 bis 100 nm sowie eine Oberschicht aus Zinnoxid mit einer geometrischen Dicke im Bereich von 250 bis 700 nm aufweist, wobei der Brechungsindex der Unterschicht der Quadratwurzel des Produkts der Brechungsindizes von Glassubstrat und Oberschicht entspricht.

2. Glassubstrat mit einer pyrolytisch hergestellten Beschichtung aus Metalloxiden, wobei die Beschichtung eine Unterschicht aus Vanadiumoxid-dotiertem Aluminiumoxid mit einer geometrischen Dicke im Bereich von 65 bis 100 nm sowie eine Oberschicht aus Zinnoxid mit einer geometrischen Dicke im Bereich von 250 bis 700 nm aufweist, wobei der Anteil der Vanadiumatome der Unterschicht bezogen auf den Anteil der Aluminiumatome 2 bis 10% beträgt.

3. Beschichtetes Glassubstrat nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Unterschicht eine geometrische Dicke im Bereich von 75 bis 100 nm aufweist.

4. Beschichtetes Glassubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Unterschicht einen Brechungsindex von wenigstens 1,69 aufweist.

5. Glassubstrat mit einer pyrolytisch hergestellten Beschichtung aus Metalloxiden, wobei die Beschichtung eine Unterschicht aus Vanadiumoxid-dotiertem Aluminiumoxid mit einem Brechungsindex von 1,67 bis 1,7 und einer geometrischen Dicke im Bereich von 65 bis 100 nm ist.

6. Verfahren zur pyrolytischen Herstellung einer Beschichtung aus Metalloxiden auf einem heißen Glassubstrat mit einer Unterschicht aus Vanadiumoxid-dotiertem Aluminiumoxid mit einem Brechungsindex von mindestens 1,67 und einer geometrischen Dicke im Bereich von 65 bis 100 nm sowie einer Oberschicht aus Zinnoxid mit einer geometrischen Dicke im Bereich von 250 bis 700 nm, wobei der Brechungsindex der Unterschicht der Quadratwurzel des Produkts der Brechungsindizes von Glassubstrat und Oberschicht entspricht, wobei zur Bildung der Unterschicht eine Lösung, die Aluminiumacetylacetonat und Vanadiumacetylacetonat enthält, in Gegenwart von Sauerstoff auf das heiße Glassubstrat aufgesprüht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6 bei dem für die Unterschichtvorläuferlösung Eisessig als Lösungsmittel verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, bei dem für die Abscheidung der Oberschicht eine wässrige Lösung aus Zinn(II)chlorid verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die wässrige Lösung außer Zinn(II)chlorid noch Aluminiumbifluorid enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, bei dem als Substrat ein frisch gebildetes Band aus heißem Glas, vorzugsweise Floatglas, verwendet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen