

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 160253 B

PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1647/84

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> C 03 C 17/36

(22) Indleveringsdag: 23 mar 1984

(41) Alm. tilgængelig: 26 sep 1984

(44) Fremlagt: 18 feb 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 25 mar 1983 DE 3310916 06 maj 1983 DE 3316548

(71) Ansøger: \*FLACHGLAS AKTIENGESELLSCHAFT; Otto-Seeling-Promenade 10-14; 8510 Fuerth, DE

(72) Opfinder: Rolf \*Groth; DE, Dieter \*Mueller; DE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til overtrækning af et transparent substrat med et optisk flerlags-filter

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1647-84

En fremgangsmåde til overtrækning af et transparent substrat med et af flere lag bestående optisk filter, som omfatter et sølvlag og et udenpå dette anordnet afspejlingslag (reflektionsnedsættende lag) af tinoxid, der er påført ved en magnetronkatodeforstøvning ved et foreskrevet afspejlingslag-oxygen-partialtryk og en foreskrevet afspejlingslag-forstøvningsrate, består deri, at man ved en magnetron-katodeforstøvning først, på sølvlaget, påfører et i forhold til afspejlingslaget tyndere metaloxid-beskyttelseslag. Det sker ved et i forhold til afspejlingslag-oxygenpartialtrykket reduceret beskyttelseslag-oxygenpartialtryk og en overfor afspejlingslag-forstøvningsraten reduceret beskyttelseslag-forstøvningsrate. Dernæst påføres afspejlingslaget på beskyttelseslaget. Derved opnås et overtrukket substrat, hvis infrarød-reflektionsegenskaber for sølvlaget ikke er væsentlig påvirket eller forringet af det efterfølgende afspejlingslag.

DK 160253 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til overtrækning af et transparent substrat med et optisk flerlags-filter, som mindst omfatter ét sølvlag og et uden på dette anordnet antirefleksionslag af tinoxid, hvorved antirefleksionslaget er opnået ved hjælp af en magnetronkatodeforstøvning ved et forud givet oxygenpartialtryk og en forud givet forstøvningsrate.

Sølvlaget eller sølvlagene kan påføres på forskellig måde, men i praksis sker det fortrinsvis ved hjælp af en magnetronkatodeforstøver. Antirefleksionslaget påføres fortrinsvis ved hjælp af en reaktiv magnetron-katodeforstøvning. Fremgangsmåden gennemføres fortrinsvis, men ikke nødvendigvis, i gennemløb under anvendelse af gennemløbssluseanlæg. Substratet kan være en glasskive eller en kunststofplade.

Tynde sølvlag udmærker sig ved høj lysgennemtrængelighed i forbindelse med høj refleksion for infrarøde stråler og har af den grund opnået forskellige anvendelser, f.eks. til at forbedre varmedæmpningen af vinduesruder. Disse selektive egenskaber af sølvlag kan forbedres yderligere, når der på den side af sølvlaget, der vender bort fra substratet, anbringes et for det synlige område afpasset antirefleksionslag af et dielektrisk materiale med et brydningsindeks over 1,7.

Ifølge yderligere udførelsesformer for sådanne filtre kan der mellem det transparente substrat og sølvlaget findes endnu et dielektrisk lag, der tjener som vedhæftningsmiddel og ved udformning som et lag med en tykkelse på en fjerdedel bølgelængde medfører en antirefleksionseffekt.

Det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnåede filter kan mellem substratet og sølvlaget yderligere omfatte et eller flere andre metaloxidlag. Antirefleksionslaget kan også være forsynet med et eller flere yderligere afdæk-

ningsspejlingslag. Endvidere kan der også mellem det transparente substrat og sølvlaget samt mellem metaloxidlagene og sølvlaget være anbragt metallag eller metallegeringslag, f.eks. af chrom, nikkel, titan eller chromnikkel-legeringer, for at forbedre vedhængningsevnen. Til dette formål er det som bekendt tilstrækkeligt med meget tynde lag på kun nogle få atomlags tykkelse, se DE-OS 21 44 242.

10 Ved magnetron-forstøvning, jvf. US patent nr. 4 013 532, drejer det sig om en vakuummetode, der udmærker sig ved høje overtrækningshastigheder. Denne metode gør det muligt på særlig økonomisk måde at fremsille de i sammenligning med sølvlaget forholdsvis tykke antireflek-  
15 tionslag. Til fremstilling af antirefleksionslag, især når det drejer sig om et tinoxidlag, anvendes den reaktive magnetron-forstøvningsmetode. I en gasatmosfære, der indeholder oxygen forstøves metal- eller metallegerings-  
elektroder, hvorved der ved den reaktive proces på sub-  
20 stratet dannes et metaloxid- eller et metalblandingsoxid, der fungerer som dielektrisk antirefleksionslag.

I det efterfølgende vil der af hensyn til den terminologiske forenkling ved dannelse af antirefleksionslaget  
25 blive anvendt nogle forkortelser, som skal defineres nærmere. Således benyttes udtrykket E-partialtryk for oxygenpartialtrykket ved dannelse af antirefleksionslaget og E-forstøvningsraten for forstøvningsrate ved dannelse af antirefleksionslaget.

30 Ved gennemførelse af den kendte fremgangssåde har det vist sig, at der ved påføring af antirefleksionslaget på sølvlaget i en reaktiv oxygenholdig plasma sker en forringelse af sølvlagets infrarøde reflektionsegenskaber.  
35 Således synker den infrarøde reflektion af sølvlaget fra en begyndelsesværdi på 90 % før påføringen af tinoxidlaget til en værdi mellem 10 % og 40 %. Det er ganske vist

muligt at kompensere for tabet af infrarød reflektion i det mindste delvis derved, at sølvlaget forud påføres i en noget større tykkelse. Denne foranstaltning medfører dog et tab af gennemskinnelighed i det sigtbare spektral-

5 område, hvilket også forringer virkningen af et sådant filter. Årsagen til disse forandringer af sølvlaget ved påføringen af antirefleksionslaget er ikke kendt.

Opfindelsen har til opgave at forbedre fremgangsmåden af den i krav 1's indledning angivne art på en sådan måde, at forringelsen af de infrarøde reflektionsegenskaber af sølvlaget ikke finder sted, og især ikke når der ved på-

10 føring af antirefleksionslaget arbejdes med en reaktiv magnetron-katodeforstøvning.

15 Dette problem løses ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ved, at der på sølvlaget ved en magnetron-katodeforstøvning først påføres et i forhold til antirefleksionslaget tyndere metaloxid-beskyttelseslag, hvilket sker ved et i

20 forhold til E-partialtrykket reduceret oxygenpartiltryk (S-partialtryk) over for beskyttelseslaget og ved en i forhold til E-forstøvningsraten reduceret beskyttelseslag-forstøvningsrate (S-forstøvningsrate), og at antirefleksionslaget dernæst påføres beskyttelseslaget.

25 Ifølge en foretrukken udførelsesform for opfindelsen bliver beskyttelseslaget af metaloxid påført ved hjælp af en reaktiv magnetron-katodeforstøvning. Metaloxid-beskyttelseslaget kan påføres ved hjælp af elektroder af et af

30 stofferne tin, indium, med tin doteret indium, bly, zink, titan eller tantal, og laget består af henholdsvis tinoxid, indiumoxid, med tinoxid doteret indiumoxid, blyoxid, zinkoxid, titanoxid og tantaloxid. Ifølge en anden udførelsesform for opfindelsen opnås metaloxid-beskyttelseslaget ved en magnetron-katodeforstøvning ved hjælp

35 af metaloxid-elektroder, fortrinsvis af et af stofferne tinoxid, indiumoxid, med tinoxid doteret indiumoxid, bly-

oxid, zinkoxid, titanoxid eller tantaloxid.

Ved den omhandlede fremgangsmåde arbejdes med antireflek-  
tionslag af en sådan tykkelse, som er sædvanlig ved over-  
trækning af substrater med optiske filtre af den beskrev-  
ne opbygning. Tykkelsen af beskyttelseslaget og S-par-  
5 tialtrykket samt S-forstøvningsraten er variabel inden  
for et stort område. Som en rettesnor kan angives, at be-  
skyttelseslaget bør påføres ved et S-partialtryk og en S-  
10 forstøvningsrate, som med en faktor på mindst 0,5 er  
mindre end E-partialtrykket og E-forstøvningsraten. For-  
trinsvis bliver der på sølvlaget med en tykkelse på  
mellem 50 Å og 300 Å forstøvet et beskyttelseslag med en  
tykkelse mellem 20 Å og 100 Å, og på dette beskyttelses-  
15 lag pådampes antirefleksionslaget af tinoxid i en tykkel-  
se mellem 250 Å og 600 Å. I denne sammenhæng er en fore-  
trukken udførelsesform for opfindelsen ejendommelig ved,  
at beskyttelseslaget påføres med et S-partialtryk mindre  
end eller lig med  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar samt med en S-forstøv-  
20 ningsrate på mindre end eller lig med 8 Å/sek, medens an-  
tirefleksionslaget påføres med et E-partialtryk på større  
end eller lig med  $7 \cdot 10^{-4}$  mbar ved en E-forstøvningsrate  
større end eller lig med 20 Å/sek, fortrinsvis 35 Å til  
40 Å/sek.

25

Opfindelsen er baseret på den erkendelse, at man ved  
påføring af antirefleksionslaget på i og for sig kendt  
måde, især ved hjælp af den reaktive plasma ved den reak-  
tive magnetron-katodeforstøvning, kan indskydes atomare  
30 dele i de øverste lag af sølvlaget, som bevirker de oven-  
for beskrevne forstyrrende overfladeforandringer. Det har  
således ifølge opfindelsen overraskende vist sig, at en  
beskadigelse af sølvlaget kan forhindres fuldstændig. Be-  
skyttelseslaget forhindrer en beskadigelse af sølvlaget  
35 ved påføring af antirefleksionslaget. Det gælder overras-  
kende også, når man både ved påføring af beskyttelses-  
laget og ved påføring af antirefleksionslaget arbejder

med reaktiv magnetron-katodeforstøvning. Det har vist sig, at allerede lagtykkelser på 20 Å er tilstrækkelige til opnåelse af en beskyttelsesvirkning for beskyttelseslaget.

5

Ved udførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen ved et gennemløbssluseanlæg går man hensigtsmæssigt således frem, at katoden for påføring af beskyttelseslaget er anbragt mellem sølvkatoden og den eller de katoder for antirefleksionslaget, hvorved de substrater, som skal overtrækkes, passerer efter hinanden forbi disse påsprøjtningstationer. Opfindelsen er ikke begrænset til udøvelse i forbindelse med gennemløbsmetoden. Således kan beskyttelseslaget og antirefleksionslaget påføres efter hinanden med den samme katode, idet påføringsparametrene efter påføringen af beskyttelseslaget skal ændres efter de krav, der gælder for antirefleksionslaget. Ved fremstilling af beskyttelseslaget benyttes i almindelighed elektroder af det pågældende metal eller metallegering til forstøvning. Der kan dog også anvendes oxid-elektroder. Derved er forstøvningssraten ganske vist ringere end ved metalelektroder, men de for beskyttelseslaget nødvendige rater på få Ångstrøm pr. sekund kan uden videre opnås derved.

25

Anvendelsen af oxidholdige elektroder har den fordel, at det for dannelsen af et oxidlag uden forstyrrende restabsorption for det synlige lys nødvendige oxygentryk i reaktionskammeret er lavere end ved benyttelse af metalliske elektroder. Derved opnås en større sikkerhedsmargin til det maksimalt tilladelige oxygentryk for at forhindre en beskadigelse af sølvlaget.

35

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal i det efterfølgende illustreres nærmere ved hjælp af nogle udførelseseksempler.

EKSEMPEL I, sammenligningseksempel

I et vakuumovertræksanlæg, som var udrustet med katoder for magnetron-katodeforstøvning, blev der indført en flydeglassplade af en tykkelse på 4 mm, format 200 cm x 100 cm. Substratoverfladen blev ved et tryk på  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar underkastet en glimrensning. I tilslutning hertil blev trykket nedsat til den for gennemførelse af overtrækningen nødvendige værdi. Overtrækningen skete på den måde, at glaspladen blev bevæget forbi den lineære katode med målene 125 cm x 23 cm med en konstant hastighed. Til overtrækningen benyttedes tre elektroder, der var udstyret med elektroplader af henholdsvis sølv, tin og en indiumtinlegering med sammensætningen 90 % In/10 % Sn.

De i det efterfølgende nævnte lag blev påført i den angivne rækkefølge:

- et tinoxidlag på 330 Å ved reaktiv forstøvning af tin,
- et med tinoxid doteret indiumlag af en tykkelse på 40 Å ved reaktiv forstøvning af legeringen 90 % indium/10 % tin,

(disse to lag udgør tilsammen et mellem glasbæreren og sølvlaget anordnet første antirefleksionslag, der også fungerer som vedhæftningslag),

- et sølvlag med en tykkelse på 80 Å ved forstøvning af sølv i en argon-atmosfære.

På sølvlaget blev derefter påført et tinoxidlag med en tykkelse på 400 Å ved reaktiv forstøvning af tin-elektrodepladen. Forstøvningsraten udgjorde 35 Å/sek. Forstøvningen blev udført i en  $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$ -atmosfære, hvorved E-partialtrykket udgjorde  $1,4 \cdot 10^{-3}$  mbar.

En efterfølgende måling af infrarødrelektionen af den overtrukne plade ved bestråling fra luftsiden af overtrækket gav ved en bølgelængde på 8  $\mu\text{m}$  en reflektion på 12 %. Gennemskinneligheden for pladen ved 5500 Å udgjorde 51 %.

#### EKSEMPEL II

På samme måde som angivet i eksempel I blev der på en flydeglasplade først påført et tinoxidlag på 330 Å, derefter et med tinoxid doteret indiumoxidlag på 40 Å og et sølvlag på 80 Å. Derefter blev ved reaktiv forstøvning med en tinelektrode påført et  $\text{SnO}_2$ -lag på 30 Å tykkelse. Forstøvningen skete med en S-forstøvningsrate på 3 Å/sek i en  $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$ -atmosfære ved et S-partialtryk på  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar.

I tilslutning hertil fulgte en overtrækning med endnu et tinoxidlag på 360 Å tykkelse ved en E-forstøvningsrate på 35 Å/sek i en  $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$ -atmosfære ved et E-partialtryk på  $1,4 \cdot 10^{-3}$  mbar.

En måling af den infrarøde reflektion af den overtrukne plade fra luftsiden af laget gav ved  $\lambda = 8 \mu\text{m}$  en reflektion på 92 %. Transmissionen udgjorde 84 % ved 5500 Å.

#### EKSEMPEL III

På samme måde som angivet i eksempel I blev der først påført et tinoxidlag på 330 Å, et med tinoxid doteret indiumoxidlag på 40 Å og et sølvoxidlag på 80 Å. I tilslutning hertil påførtes ved reaktiv forstøvning med legeringen 90 % In/10 % Sn et med tinoxid doteret indiumoxidlag med en tykkelse på 30 Å. S-forstøvningsraten udgjorde 2 Å/sek, og S-partialtrykket i  $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$ -atmosfære var på  $8 \cdot 10^{-5}$  mbar.

I tilslutning hertil udførtes overtrækningen med et tin-oxidlag af en tykkelse på 360 Å ved en E-forstøvningsrate på 35 Å/sek i en Ar/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-atmosfære ved et E-partialtryk på  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mbar.

5

Den infrarøde reflektion af den overtrukne plade ved  $\lambda = 8 \mu\text{m}$  udgjorde 92 %, og transmissionen var 84,5 % ved 5500 Å.

10

Den på tegningen viste figur er et diagram over den spektrale transmissionskurve og reflektionskurven på den overtrukne plade, sidstnævnte målt fra lagets luftside. Spektralkurven viser, at den overtrukne plade har gode filtreringsegenskaber. Medens der i området for høj transmission i det synlige område med en lysgennemgang på 15 83 %, beregnet på lysfølsomheden for det menneskelige øje, er der i det tilsluttede nære infrarøde område en høj reflektion, som i det fjerne infrarøde område opnår reflektionsværdier på 92 %.

20

25

30

35

## P a t e n t k r a v:

-----

5 1. Fremgangsmåde til overtrækning af et transparent sub-  
strat med et optisk flerlagsfilter, som mindst omfatter  
ét sølvlag og et uden på dette anordnet antirefleksionslag  
af tinoxid, hvorved antirefleksionslaget er opnået ved  
hjælp af en magnetron-katodeforstøvning ved et forud gi-  
vet oxygenpartialtryk (E-partialtryk) over for antire-  
10 flektionslaget og forud givet forstøvningsrate (E-  
forstøvningsrate), k e n d e t e g n e t ved, at der på  
sølvlaget ved en magnetron-katodeforstøvning først påfø-  
res et i forhold til antirefleksionslaget tyndere metal-  
oxid-beskyttelseslag, hvilket sker ved et i forhold til  
15 E-partialtrykket reduceret oxygenpartialtryk (S-partial-  
tryk) over for beskyttelseslaget og ved en i forhold til  
E-forstøvningsraten reduceret beskyttelseslag-forstøv-  
ningsrate (S-forstøvningsrate), og at antirefleksions-  
laget dernæst påføres beskyttelseslaget.

20

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t  
ved, at metaloxid-beskyttelseslaget påføres ved hjælp af  
en reaktiv magnetron-katodeforstøvning.

25

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t  
ved, at metaloxid-beskyttelseslaget opnås ved hjælp af  
elektrodematerialer af et af stofferne tin, indium, med  
tin doteret indium, bly, zink, titan eller tantal.

30

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t  
ved, at metaloxid-beskyttelseslaget opnås ved hjælp af  
metaloxid-elektrodematerialer, der fortrinsvis består af  
et af stofferne tinoxid, indiumoxid, med tinoxid doteret  
indiumoxid, blyoxid, zinkoxid, titanoxid eller tantal-  
35 oxid.

5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-4, k e n-  
d e t e g n e t ved, at beskyttelseslaget påføres ved et  
S-partialtryk og en S-forstøvningsrate, som er mindre end  
E-partialtrykket og henholdsvis E-forstøvningsraten med  
5 en faktor på mindst 0,5.

6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-5, k e n-  
d e t e g n e t ved, at der på sølvlaget med en lagtyk-  
kelse mellem 50 Å og 300 Å påføres beskyttelseslaget i en  
10 lagtykkelse mellem 20 Å og 100 Å, og at der på dette be-  
skyttelseslag påføres antirefleksionslaget i en tykkelse  
mellem 250 Å og 600 Å.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t  
15 ved, at beskyttelseslaget påføres ved et S-partialtryk på  
mindre end eller lig med  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar og med en S-for-  
støvningsrate på mindre end eller lig med 8 Å/sek, at  
antirefleksionslaget påføres ved et E-partialtryk større  
end eller lig med  $7 \cdot 10^{-4}$  mbar med en E-forstøvningsrate  
20 større end eller lig med 20 Å/sek, fortrinsvis 35 Å til  
40 Å/sek.

25

30

35

