

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 166017 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0082/86

(51) Int.Cl.5

C 03 C 17/25
C 03 C 17/34

(22) Indleveringsdag: 08 jan 1986

(24) Løbedag: 06 maj 1985

(41) Alm. tilgængelig: 08 jan 1986

(44) Fremlagt: 01 mar 1993

(86) International ansøgning nr.: PCT/US85/00821

(86) International indleveringsdag: 06 maj 1985

(85) Videreførelsesdag: 08 jan 1986

(30) Prioritet: 14 maj 1984 US 609587

(71) Ansøger: ROY GERALD *GORDON; 22 Highland Street; Cambridge; MA 02138, US

(72) Opfinder: SAMME

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Fremgangsmåde til frembringelse af et meget tyndt metaloxidovertæk på glas

(56) Fremdragne publikationer

Andre publikationer: Chem. Abstr. vol 99, nr. 162913 w

(57) Sammendrag:

82-86

En hurtig fremgangsmåde til afsætning af antiiridiscens-basislag på glasunderlag går ud på at sprøjteforstøve en vandfri opløsning af et aluminiumalkoxid-chelatmateriale og endnu en refraktions-modificerende chelatreaktant på en varm glasoverflade.

DK 166017 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til frembringelse af et meget tyndt metaloxidovertræk på glas, der kan anvendes til iridiscensundertrykning. Det iridiscensundertrykkende overtræk er normalt anbragt mellem
5 et glasunderlag og et transparent, funktionelt overtræk såsom et mindre end $1\text{ }\mu\text{m}$ tykt lag af et fjernt infrarødt lys reflekterende tinoxidovertræk.

Baggrunden for udviklingen og brugen af iridiscensundertrykning ved anvendelse af ultratynde, ikke-metalliske,
10 højtransparente overtræk er angivet i US patentskrifterne nr. 4.187.336, 4.308.316, 4.206.252 og 4.377.613. Disse patentskrifter indeholder de geometriske og optiske overvejelser, der ligger til grund for udvælgelse af iridiscensundertrykkende overtræk. Et typisk farveundertrykningslag,
15 der er beskrevet i disse patentskrifter, er et transparent lag med en tykkelse på ca. $800\text{ }\text{\AA}$ og med et brydningsindeks på ca. 1,67, anbragt mellem et glassubstrat og et infrarødt lys reflekterende tinoxidovertræk. Et andet relevant aspekt af det, som angives i US patentskrift nr. 4.187.336, er, at
20 amorf aluminiumoxidovertræk har værdi til undertrykning af uklarhed, når de anbringes ved overtrækning på et natronkalk-glasunderlag, og der derpå afsættes et tinoxidlag ovenpå aluminiumoxidet. Disse iridiscensundertrykkende overtræks effektivitet har gjort det ønskeligt at søge efter hurtigere
25 overtrækningsmetoder, således at overtrækkene kan afsættes med hastigheder, som er passende for kommercielle glasfremstillingsoperationer, og med så få særskilte overtrækningszoner som muligt.

I de ovennævnte US patentskrifter fremhæves først og
30 fremmest brugen af gasformige overtrækningssystemer. Andre arbejder, således som de i US patentskrift nr. 4.147.556 og 3.185.586 beskrevne, angiver sprøjtning af flydende sammensætninger ind i glasovertrækningsreaktionszonen. Hidtil har ingen dog endnu foreslået et sprøjteforstøvningssystem, som
35 ville være effektivt til de meget tynde, iridiscensundertrykkende lag som omhandlet i de førstnævnte US skrifter,

og som kunne opnås med en tilpas hastighed til trods for behovet for at styre både tykkelse og brydningsindeks for de tilvejebragte overtræk.

Bedømmelsen af farve, især iridiscens, er diskuteret i US patentskrifterne nr. 4.187.336 og 4.206.252. Det bemærkes imidlertid også, at det af MacAdam i Applied Optics, bind 10, nr. 1 (januar 1971) fremførte tillige har værdi ved bedømmelsen af små farveforskelle. MacAdams formler blev udviklet på grundlag af iagttagelser gjort af et antal farvenormale observatører og synes at have værdi for dem, der er interesseret i at gøre uønskelige farvevirkninger minimale i "farveløse" glasprodukter.

Ifølge den kendte teknik er aluminiumoxidfilm blevet afsat kemisk fra fire forskellige klasser af aluminiumforbindelser.

1) Trialkylaluminiumforbindelser, primært trimethylaluminiumdampe, er blevet omsat med nitrogenmonoxid til dannelse af aluminiumoxidfilm således som beskrevet af Hall og Robinette i Journal of Electrochemical Society, bind 118, side 1624-1626 (1971). Denne metode kræver imidlertid kritisk styring af betingelser såsom koncentration og temperatur og tilvejebringer også kun langsomme afsætningshastigheder, selv ved så høje temperaturer som 650°C, at natronkalkglas bliver blødt.

2) Damp af aluminiumtrialkoxider, fortrinsvis aluminiumtri(isopropoxid), er blevet benyttet til at fremstille aluminiumoxidfilm. Disse forbindelser reagerer ved forholds-mæssigt lave temperaturer såsom 400°C, men det frembragte aluminiumoxid har tendens til at blive porøst og udvise lav densitet, og afsætningshastighederne er temmelig lave. Typiske referencer hertil er US patentskrift nr. 2.989.421 og Aboaf, Journal of Electrochemical Society, bind 114, side 948-952 (1967).

3) Dampafsætning af aluminiumoxid fra aluminiumchelater, såsom aluminiumacetylacetonat, er blevet beskrevet i US patentskrift nr. 4.160.061 og i US patentskrift nr.

4.187.336. Dog er den afsætningshastighed, som opnås ved disse fremgangsmåder, temmelig lav, selv ved temmelig høje glastemperaturer såsom 600°C.

4) Aluminiumoxidfilm er blevet afsat ved omsætning af aluminiumchloriddamp med carbondioxid og hydrogen. Henvisninger hertil omfatter Colment m.fl., Journal of Electrochemical Society, bind 129, side 1367-1372 (1982) og de deri anførte referencer. Denne reaktion er meget langsom ved temperaturer under ca. 900°C og kan derfor ikke anvendes til overtrækning af natronkalkglas, som er meget blødt ved så høje temperaturer.

I Chemical Abstracts, vol. 99, nr. 20, 162.813 w (1983) er der beskrevet en metalforbindelse til overtrækning af en glasplade. Denne forbindelse indeholder mindst én oxygen-bærende organisk chelat-ligand og mindst én alkoxy-ligand, og forbindelsen dekomponerer til efterladelse af en tynd metaloxidfilm dannet af et metal og oxygen, der til dels hidrører fra alkoxy- og chelat-liganden, idet metallet er Al, Ti eller Zr. Den afsætningshastighed, der opnås ved dispergering af forbindelsen på en glasplade ved 400°C, er imidlertid også forholdsvis lav.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er af den i det foregående angivne art, er ejendommelig ved følgende trin: en metalforbindelse, som bærer mindst én β -diketonat-chelat-ligand og mindst én alkoxy-ligand, sprøjteforstøves på en varm glasplade, som holdes på en temperatur fra 500 til 600°C, og forbindelsen dekomponeres, således at der efterlades en tynd, amorf metaloxidfilm dannet ud fra metallet og oxygen, der til dels hidrører fra alkoxy- og chelat-liganderne, ved en afsætningshastighed på mindst 400 Å pr. sekund, hvorhos i det mindste en overvejende andel af metallet er aluminium.

Der tilvejebringes hermed en sikker og hurtig metode til fremstilling af iridiscensundertrykkende glasovertræk.

Opfindelsen omfatter anvendelsen af et reaktions-system, der let kan modificeres med hensyn til dets stœkio-

metri og brydningsindeks uden væsentlig modifikation af de grundlæggende driftsparametre for det apparatur, i hvilket fremgangsmåden udføres.

Metalkomplekserne indeholdende alkoxy- og β -diketonat-
5 -ligander betegnes i det følgende som "alkoxy-chelater".

De metalbærende alkoxy-chelat-reaktanter kan bæres af et ikke-brændbart, ikke-toksisk, vandfrit, flydende system. Reaktanternes metalatomer oxideres på glassubstratet til dannelse af det ønskede iridiscensundertrykkende over-
10 træk. Afsætningen af overtræksmaterialet kan ske i en fuldstændig oxygenfri atmosfære, fordi reaktanterne selv på ønskelig måde vælges således, at de har en mængde tilgængeligt oxygen, der er tilstrækkelig til at oxidere metallerne under overtrækningsbetingelserne.

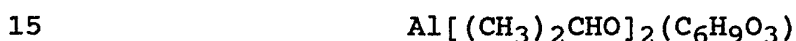
15 I konsekvens heraf ligger det indenfor den foreliggende opfindelses ramme at tilvejebringe ultratynde oxid-overtræk ved at omsætte blandinger af alkoxy-chelater omfattende et andet metal eller metaller ud over aluminium til opnåelse af de ønskede egenskaber med hensyn til amorft
20 oxid.

En anden fordel ved alkoxy-chelater anvendt ifølge opfindelsen, sammenlignet med alkoxyreaktanter som beskrevet i den kendte teknik, er de førstnævntes større modstandsdygtighed mod angreb fra fugt, som utilsigtet kan være til
25 stede i reaktionszonen. Desuden gør alkoxy-chelaternes væskeform eller flydende tilstand det også muligt, at de kan sprøjteforstøves i forholdsvis koncentrerede opløsninger eller endog påføres som spray med kun ringe eller slet ingen fortynding på det varme glasunderlag. De fleste af de fore-
30 trukne rene alkoxy- eller rene chelat-materialer, som er blevet foreslået i den kendte teknik, er faststoffer, som har skullet anvendes i sammenhæng med en betydelig mængde opløsningsmiddel, hvis de i øvrigt har været velegnet til brug ved en fremgangsmåde af spraytypen.

35 Ved udnyttelse af overtrækningsfremgangsmåden på varme, transparente glasunderlag skal glasset have en tempe-

ratur på 500°C til 600°C. Det er således særlig værdifuldt af finde alkoxy-chelat-forbindelser, der reagerer fuldstændigt og hurtigt indenfor dette temperaturområde, som er lavt nok til, at glasset ikke vil blive blødt, men dog er
 5 højt nok til at opnå hurtig afsætning af det ønskede overtræk uden rekondensation, dannelse af pulverafsætninger og andre problemer.

En essentiel reaktant ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er en aluminiumholdig alkoxy-chelat-forbindelse,
 10 der binder aluminiumatomet til én eller flere alkoxygrupper og til én eller flere β -diketonat-ligander, f.eks. et materiale såsom aluminium-di(isopropoxid)-acetoeddikesyreester-chelat, dvs. med formlen

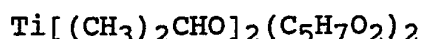


Denne forbindelse er letopløselig i hensigtsmæssige organiske opløsningsmiddelsystemer og dekomponerer således, at der efterlades et amorft aluminiumoxidovertræk ved pas-
 20 sende høje temperaturer. Alternativt kan den rene væske sprøjteforstøves direkte på underlaget, som skal overtrækkes, hvis der anvendes et hensigtsmæssigt sprøjteforstøvningsapparat, der effektivt kan dispergere denne viskose væske.

Når forbindelsen anvendes alene, vil den danne et
 25 fremragende, uklarhedsundertrykkende spærrelag på natronglas. Ved de fleste anvendelser som iridiscensundertrykkende overtræk anbragt imellem et glasunderlag og et halvledende overlejret overtræk vil man tilsætte endnu en reaktant til frembringelse af en samtidigt fældet (copræcipiteret) oxidfilm,
 30 som har det nøjagtige brydningsindeks, som er velegnet eller hensigtsmæssigt til den specifikke anvendelse. Det har f.eks. vist sig, at brydningsindekset for aluminiumoxidfilm dannet ud fra aluminium-di(isopropoxid)-acetoeddikesyreester-chelat har et brydningsindeks på under 1,67. Et samtidigt afsat
 35 oxid med et brydningsindeks på over 1,67 såsom titaniumoxid er derfor til hjælp ved at hæve brydningsindekset til det interval, der kræves for at undertrykke iridiscens hos en derefter afsat tinoxidfilm. En overtrukket metaloxidfilm

med en tykkelse på ca. 800 Å og et brydningsindeks på ca. 1,67 har vist sig at være særlig fordelagtig.

Et materiale, som er særlig anvendeligt sammen med aluminium-chelat-reaktanten, er den titaniumoxidydende forbindelse titanium-di(isopropoxid)-bis(acetylacetonat), som har formlen



Andre forbindelser, som kan anvendes, er de analoge zirconium- og hafniumforbindelser.

Man kan benytte et enkelt sprøjteforstøvningshovede (med spraydyse), der forsynes med disse alkoxy-chelat-reaktanter, til at behandle et varmt glasunderlag ved så høje hastigheder som ca. 12,7 m/minut eller mere under tilvejebringelse af et overtræk på ca. 800 Å. Det er overraskende, at så høje væksthastigheder nu kan opnås, eftersom dette ikke har kunne gennemføres med nogen af afsætningsmetoderne ifølge den kendte teknik. Afsætningshastigheder på mindst 400 Å pr. sekund kan opnås. Overtrækkene vil sædvanligvis have en tykkelse på under 1000 Å, idet de typisk vil afsættes indenfor ca. 1 sekund.

Opfindelsen illustreres nærmere i de følgende eksempler.

25

Eksempel 1

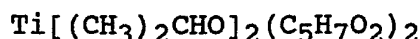
En opløsning fremstilles ved at opløse 275 g aluminium-di(isopropoxid)-acetoeddikesyreester-chelat,

30



og 91 g titanium-di(isopropoxid)-bis(acetylacetonat),

35



i tilstrækkelig tør methyldichlorid, CH_2Cl_2 , til frembringelse af 1 liter opløsning. Natronkalkglas opvarmes til 593°C og sprøjteforstøves med atomiserede smådråber af sprayopløsningen under anvendelse af en sprøjtepistol med komprimeret luft, hvis sprøjtedyse er anbragt i en afstand på ca.

40

20 cm fra glasoverfladen og hælder således, at sprøjtefor-
støvningen rammer glasoverfladen i en vinkel på ca. 30° fra
den vandrette glasoverflade. Den pågældende spray opererer
i ca. 1 sekund over det areal, der overtrækkes.

5 Den sprøjtede del af glasoverfladen viser sig at
have et klart, transparent overtræk, der kun kan konstateres
med øjet i kraft af sin svagt forøgede reflektivitet af
synligt lys. Ellipsometrisk måling viser, at overfladen af
det direkte sprøjtede areal er dækket med en film med en
10 tykkelse på ca. 800 Å, som antages at være amorf, og som
har et brydningsindeks på ca. 1,67.

Glasset overtrækkes derefter med et infrarødt-reflek-
tivt, elektrisk ledende, transparent overtræk af fluor-dopet
tinnoxid, hvilket er velkendt indenfor teknikken, ved opvarm-
15 ning af det overtrukne glas til 593°C og kontakt mellem
dette og en gasblanding indeholdende 1,5% tetramethyltin,
2% bromtrifluormethan og resten tør luft i 10 sekunder. Den
overtrukne prøve har et farveløst, dvs. iridiscensfrit udse-
ende i både reflekteret og transmitteret lys. Den har lav
20 varmeudsendelse (termisk emissivitet) på ca. 0,1 og lav
elektrisk flademodstand på ca. 10 ohm pr. kvadrat.

Aluminium- og titaniumforbindelserne som ovenfor
beskrevet fås fra ALFA Products, som er en del af the Ventron
Division i Thiokol Corporation, under katalognumrene hhv.
25 89350 og 89360.

Eksempel 2 og 3

Eksempel 1 gentages, idet man enten anvender hafnium
eller zirconium i stedet for titanium i metalchelatatet. De
30 øvrige betingelser er som anført i eksempel 1, og der opnås
film med nogenlunde samme kvalitet som tilvejebragt ifølge
eksempel 1.

P A T E N T K R A V .

1. Fremgangsmåde til frembringelse af et meget tyndt metaloxidoovertræk på glas, k e n d e t e g n e t ved følgende trin: en metalforbindelse, som bærer mindst én β -diketonat-chelat-ligand og mindst én alkoxy-ligand, sprøjteforstøves på en varm glasplade, som holdes på en temperatur fra 500 til 600°C, og forbindelsen dekomponeres, således at der efterlades en tynd, amorf metaloxidfild dannet ud fra metallet og oxygen, der til dels hidrører fra alkoxy- og chelat-liganderne, ved en afsætningshastighed på mindst 400 Å pr. sekund, hvorhos i det mindste en overvejende andel af metallet er aluminium.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at metaloxidfilmene dannes ud fra en blanding af aluminium- og titaniumoxider.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at alkoxy-chelat-forbindelsen er aluminium-di(isopropoxid)-acetoeddikesyreester-chelat.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at aluminium- og titaniumoxiderne er dekomponeringsrester af en blanding af aluminium-di(isopropoxid)-acetoeddikesyreester-chelat og titanium-di(isopropoxid)-bis(acetylacetonat)-chelate.

5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at filmen har en tykkelse på fra 400 til 1000 Å.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsernes andele er udvalgt således, at de giver en film på glasset, hvilken film er ca. 800 Å tyk og har et brydningsindeks på ca. 1,67.

7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at et lag af et fjernt infrarødt lys reflekterende materiale påføres på det aluminiumoxidholdige lag, hvorhos tykkelsen af dette lag eller
5 det reflekterende materiale andrager mindre end $1\text{ }\mu\text{m}$.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at det infrarødt lys reflekterende materiale er tinoxid.

10 9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at filmen afsættes med en hastighed på mindst 800 Å pr. sekund.

15 10. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at filmen afsættes med en hastighed på fra 400 til 1000 Å pr. sekund.