



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 303280

(13) B1

(51) Int Cl<sup>6</sup> C 03 C 17/34, 17/23

## Patentstyret

---

(21) Søknadsnr	912905	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	25.07.91	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	25.07.91	(30) Prioritet	31.08.90, GB, 9019069
(41) Alm. tilgj.	02.03.92		
(45) Meddelt dato	22.06.98		

(73) Patenthaver	Glaverbel, 166, Chaussée de la Hulpe, B-1170 Brussel, BE
(72) Oppfinner	Robert Terneu, Thiméon, BE Michel Hannotiau, Jodoigne (Piétrain), BE
(74) Fullmektig	Jan E. Helgerud, Bryns Patentkontor AS, 0106 Oslo

---

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av et belegg omfattende et pyrolytisk tildannet oksydsjikt på et varmt glass-substrat**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

I fremgangsmåter for fremstilling av belegg bestående av pyrolytisk tildannede oksydsjikt på varme glass-substrater i bevegelse, bringes substratet i kontakt med beleggsforløpermaterialet i nærvær av oksygen.

For å forhindre interaksjon mellom beleggsforløpermaterialet som benyttes for å påføre et øvre beleggsstratum, og/eller for å lette modifisering av de optiske eller andre egenskaper i belegget som helhet, blir et oksydsstratum i belegget ("underbelegget") tildannet pyrolytisk i ufullstendig oksydert tilstand ved å bringe substratet, i et underbelegningskammer, i kontakt med underbeleggsforløpermaterialet i nærvær av oksygen i utilstrekkelig mengde til total oksydasjon av underbeleggs materialet på substratet, hvorefter underbelegget overbelegges med et øvre beleggssjikt mens det fremdeles er i ufullstendig oksydert tilstand og mens substratet fremdeles er varmt, for derfor å bevare underbelegget i ufullstendig oksydert tilstand.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for tildanning av et belegg bestående av et pyrolytisk tildannet oksydsjikt på et varmglass-substrat i bevegelse ved kontakt mellom substratet og et beleggsforløpermateriale i nærvær av  
5 oksygen.

Det er velkjent å belegge glass for forskjellige formål. Ledende belegg av forskjellige typer kan påføres for å danne en del av en elektrisk krets eller for å redusere emissiviteteten for den belagte overflate med henblikk på innfrarød  
10 stråling. Reflekterende belegg av for eksempel et metall kan påføres for avskjerming av solarstråling, på samme måte som adsorberende belegg.

15 Oppfinnelsen angår spesielt flersjiktsbelegg der det foreligger et underbelegg av et oksyd med et eller flere derpå anbragte sjikt som kan være oksyd eller et annet materiale.

20 Det er også velkjent å tildanne flersjiktsbelegg omfattende et oksydunderbelegg og et eller flere derpå anordnede beleggssjikt. Det er forskjellige grunner for påføring av et flersjikts pyrolytisk belegg, disse har som hovedmål å modifisere den måte på hvilken det eller de øvre sjikt  
25 avsettes, eller for å redusere interaksjonen mellom det øvre beleggsmateriale og glass i substratet og/eller å modifisere egenskapene for det totale belegg, eller for å redusere interaksjonen mellom et undersjikt av belegget som for eksempel oksydundersjiktet og atmosfæren, for å beskytte  
30 dette undersjikt fra forurensning eller sågar fra slitasje og derved å bevare egenskapene som dette undersjikt gir platen.

Det kan være nyttig å forhindre interaksjon mellom glasset i  
35 substratet og materialet i et øvre beleggssjikt. Som eksempel kan silisiumdioksydbelegg benyttes som underlagssjikt som overlegges med andre beleggssjikt som kan være av et eller

flere forskjellige oksyder eller andre materialer som metaller. Nærværet av et silisiumdioksyd-underbelegg på soda-kalkglass har den spesielle fordel at man inhiberer migrering av natriumioner fra glasset, enten ved diffusjon eller på  
5 annet måte, inn i et øvre beleggssjikt, enten under dannelsen av det øvre beleggssjikt eller under en efterfølgende høytemperaturbehandling. Som et eksempel er det funnet at, ved pyrolytisk tildanning av et tinnoksydbelegg fra tinnklorid på et soda kalkglass substrat, har natriumklorid en  
10 tendens til å bli innarbeidet i belegget som et resultat av en reaksjon mellom glasset og beleggsforløpermaterialet eller dets reaksjonsprodukter, og dette fører til uklarhet i belegget.

15 Alternativt kan det være ønskelig å modifisere de optiske egenskaper for et belegg som påføres for strålingsskjermingsformål. De spesielle strålingsskjermingsbelegg man tar sikte på tenderer mot å være tynne og i henhold til dette påvirkes deres utseende, enten det betraktes i transmittert eller  
20 reflektert lys, av interferensvirkninger og mindre variasjoner i beleggstykkelsen kan ha en vesentlig virkning ved modifisering av den tilsynelatende farve av belegget. For å redusere effekten av tykkelsesvariasjoner på beleggets tilsynelatende farve, har det vært foreslått å tilveiebringe  
25 et oksyd under belegg og dette kan ha en meget fordelaktig virkning med henblikk på å redusere uønskede interferensvirkninger på grunn av variasjoner i tykkelsen av det totale belegg, forutsatt at den optiske tykkelse for underbelegg selv velges riktig.

30

Også alternativt kan det være ønskelig å tilveiebringe et oksyd-underbelegg som gir platen som helhet visse spesielle egenskaper, og å beskytte underbelegget ved hjelp av et  
35 slitasjemotstandsdyktig belegg også tjener til å beskytte underbelegget fra kjemisk angrep fra den omgivende atmosfære.

En hovedgjenstand for oppfinnelsen er å tilveiebringe en fremgangsmåte for tildanning av et flersjiktts pyrolytisk belegg på glass hvori et beleggundersjikt i seg selv har visse egenskaper, eller som virker i kombinasjon med minst et ytterligere beleggssjikt for å oppnå spesielle egenskaper på det belagte glass.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes det således en fremgangsmåte for tildanning av et belegg omfattende et pyrolytisk tildannet oksydsjikt på et varmt glass-substrat i bevegelse ved å bringe substratet i kontakt med beleggsforløpermaterialet i nærvær av oksygen, og fremgangsmåten karakteriseres ved at et oksyds substratum av belegget ("underbelegget") pyrolytisk tildannes i ufullstendig oksydert tilstand ved kontakt mellom substratet i et underbelegningskammer med et underbeleggs-forløpermateriale i nærvær av molekylært oksygen i utilstrekkelig mengde til full oksydasjon av underbeleggs materialet på substratet, og at underbelegget overbelegges med et øvre beleggssjikt mens det fremdeles er i ufullstendig oksydert tilstand, og mens substratet fremdeles er varmt, for derved å bevare underbelegget i ufullstendig oksydert tilstand.

Oppfinnelsen tilveiebringer således en fremgangsmåte for tildanning av et ufullstendig oksydert underbelegg fulgt av et øvre beleggssjikt som bevarer egenskapene i underbelegget av ufullstendig oksydert materiale for derved å bevare de derved oppnådde egenskaper. Uttrykket "ufullstendig oksydert materiale" benyttes her for å angi et virkelig suboksyd, det vil si et oksyd med en lavere valenstilstand for et multivalent element (for eksempel  $\text{VO}_2$  eller  $\text{TiO}$ ), og angir også et oksydmateriale som inneholder oksygenhull i strukturen: et eksempel på det sistnevnte materialet er  $\text{SiO}_x$  der  $x$  er mindre enn 2, som kan ha den generelle struktur for  $\text{SiO}_2$ , men har et antall hull som ellers ville fylles med oksygen til dioksydet.

Denne nøyaktige art av de spesielle egenskaper som kan oppnås ved underbelegget av ufullstendig oksydert materiale avhenger i det minste delvis av arten av dette materialet.

5 For eksempel kan underbelegget bestå av et halvledersjikt. Halvledersjikt kan dannes av sink- eller kadmiumoksyder, av titanoksyd eller av vanadiumdioksyd, og slike sjikt kan lett tildannes ved en fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen til en gitt oksydasjonsgrad, og de kan bevares i en tilstand av  
10 ufullstendig oksydasjon ved hjelp av overbeleggssjikt. Overbeleggssjiktet eller strekksjiktene kan lett velges for å beskytte underbelegget mot ytterligere oksydasjon på grunn av atmosfærisk oksygen, mot andre kjemiske angrep på grunn av omgivelsesatmosfæren og mot slitasje.

15 Man tar imidlertid i dag sikte på at foreliggende oppfinnelse finner vesentlig industriell anvendelse ved fremstilling av underbelegg av ufullstendig oksydert silisiumdioksyd. Som allerede angitt har nærværet av et silisiumdioksydbelegg på  
20 soda-kalkglass en fordelaktig virkning med henblikk på å redusere eller å eliminere natriumforgiftning av et derpå anordnet belegningssjikt. Videre, og dette er også meget viktig, varierer refraksjonsindeksen for silisiumoksyd i hehold til oksydasjonstilstanden og i forhold til antall  
25 huller som er tilstede i strukturen. Således vil en tilpasning av foreliggende oppfinnelse gi en ytterligere kontrollparameter for dannelse av underbeleggssjiktet, for eksempel av silisiumoksyd, som så letter kontroll av den optiske tykkelse av dette underbelegg. Det er selvfølgelig  
30 den optiske tykkelse for de forskjellige beleggssjikt som bestemmer mange av de optiske og strålingstransmitterings-egenskaper for belegget som helhet, og den optiske tykkelse for et beleggssjikt er produktet av den virkelige tykkelse og refraksjonsindeksen for materialet av hvilket beleggssjiktet  
35 er fremstilt. (Når det gjelder interferens-refleksjon kan den viktige faktor være det dobbelte av produktet av den virkelige tykkelse og refraksjonsindeksen.) Forskjellige

oksyder av forskjellige elementer viser forskjellige refraksjonsindekser og derfor tillater foreliggende oppfinnelse ikke bare kontroll av den virkelige tykkelse i hvilken et underbelegg legges på, men også et mål for uavhengig kontroll av den optiske tykkelse ved egnet valg av oksydasjonsgraden som tillates i underbelegget.

Det kan være meget enklere å kontrollere graden av oksydasjon av materialet i et underbelegg enn det er å kontrollere den nøyaktige tykkelse i hvilken underbelegget og overbelegget pålegges, spesielt under storskala-fremstilling av belagt glass. Beleggsapparatene kan innstilles til å tilveiebringe et enhetlig belegg med omtrent den krevde virkelige tykkelse, tatt i betraktning arten av beleggsmaterialet, og justeringer kan foretas for å oppnå den ønskede optiske tykkelse i dette underbelegg ganske enkelt ved å kontrollere mengden oksygen som tillates å tre inn i underbelegningskammeret.

Hvis det underbelagte glass-substrat eksponeres til en oksyderende atmosfære i et tilstrekkelig langt tidsrom, skulle man vente at underbelegget ville ha en tendens til å bli fullt oksydert slik at de ønskede egenskaper går tapt. I henhold til oppfinnelsen blir et slikt underbelegg derfor overbelagt med et øvre beleggssjikt mens det fremdeles befinner seg i ufullstendig oksydert tilstand, og mens substratet fremdeles er varmt, for derved å bevare underbelegget i ufullstendig oksydert tilstand.

Tidspunktet i løpet av hvilket det nettopp underbelagte glass-substrat kan eksponeres til en oksyderende atmosfære som luft og før underbelegget er overbelagt, uten å skade egenskapene for underbelegget, vil avhenge av glasstemperaturen under denne eksponering og av arten av underbelegget. Uttrykt generelt og for silisiumoksyder kan eksponeringstider på 15 sekunder, muligens opp til et halvt minutt, tolereres. Slike tidsrom kan være utilstrekkelige for å fullføre

oksydasjonen av underbelegget og den resulterende økning i oksydasjonen kan være forutsigelig og således tilpasses ved å endre graden av oksydasjon som tillates i det egentlige underbelegningstrinn.

5

Fortrinnsvis omgis underbelegningskammeret av en reduserende atmosfære. Tilpasning av dette trekk understøtter forhindring av omgivelsesluft fra å tre inn i underbelegningskammeret og tillater i henhold til dette bedre kontroll av de oksyderende betingelser i underbelegningskammeret.

10

Oppfinnelsen kan benyttes for fremstilling av suboksydbelegg på ferdig tilskårede eller gjenoppvarmede glassplater hvis dette er nødvendig. Når det er ønskelig å fremstille pyrolytisk belagte flatt glass er det imidlertid best å gjøre dette når glasset er nyfremstilt. Å gjøre dette har økonomiske fordeler idet det ikke er noe behov for å gjenoppvarme glasset for at de pyrolytiske reaksjoner skal skje og man oppnår videre fordeler når det gjelder glassbelegget for det sikres at overflaten av glasset er i helt ren nyfremstilt tilstand. Derfor blir fortrinnsvis underbelegg forløpermaterialiet bragt i kontakt med en øvre flate av et varmt glass-substrat bestående av nyfremstilt flatt glass.

15

20

Underbelegningskammeret kan for eksempel befinne seg i eller nær oppstrømsenden av en utglødningsovn gjennom hvilken banen føres frem, og banen kan dannes enten i en trekkemaskin eller et float-kammer.

25

Det er imidlertid funnet visse problemer i forbindelse med konvertering av en utglødningsovn som tidligere ble brukt for å utgløde ikke-belagte glass, for å være en terskel og eller flere belegningsstasjoner for fremstilling av glass, belagt med et flersjiktbelegg. Slike problemer oppstår som et resultat av de eventuelt forskjellige temperaturbetingelser for tildanning av belegget på den ene side og for riktig utglødning av glasset på den annen, og som et resultat

30

35

av begrensninger på rommet som er tilgjengelig for å lokalisere de forskjellige belegningsstasjoner. Videre har belegningsreaksjonene en avkjølede virkning på glass, ikke bare i det at glasset avkjøles totalt, men videre vil den belagte overflate ha en tendens til å avkjøles mer enn den ikke-belagte overflate: det opprettes derfor ofte forskjellige temperaturbetingelser innen en utglødningsovn utstyrt med to eller flere belegningsstasjoner når man endrer fra produksjon av belagt glass til ikke-belagt glass og tilbake, og enkelte ganger også når vesentlige endringer gjennomføres når det gjelder tykkelsen av belegget som påføres på glasset.

For å bøte på disse problemer er det som regel foretrukket at underbeleggs-forløpermaterialet bringes i kontakt med en øvre flate av et varmt float-glass-substrat i det nevnte underbelegningskammeret lokalisert i et float-kammer der float-glasset fremstilles.

Ved å arbeide i henhold til denne foretrukne utførelsesform av oppfinnelsen og ved å tildanne underbelegget i float-kammeret, unngås enhver nødvendighet for å finne rom for underbelegningsstasjonen i eller nær oppstrømsenden av en utglødningsovn. Videre er det funnet at det er mulig å sikre at temperaturene i glassbanen som forlater float-kammeret i det vesentlige er upåvirket, uansett om banen underbelegges eller ikke, og i henhold til dette er det ikke noe behov for å modifisere temperaturbetingelsene i en utglødningsovn når man kobler underbelegningskammeret inn i eller ut av drift.

Det er heller overraskende å foreslå å tildanne et oksyd under belegg i et floatkammer. Float-kammeret inneholder et bad av smeltet metall, helt eller delvis av tinn, som er relativt lett oksyderbart ved den temperatur som kreves for at glassbanen skal spre seg ut å bli flammepolert, og i henhold til dette er det vanlig praksis å opprettholde en reduserende atmosfære i float-kammeret fordi alt overflate-

dross som fanges opp av glassbanen fra overflaten av metallbadet, ville være en kilde for defekter i det fremstilte glass. Karakteristisk inneholder en slik atmosfære ca. 92 til 95 % nitrogen og ca. 8 til 5 % hydrogen og holdes under et overtrykk for å forhindre at oksygen legger inn i kammeret fra omgivelsesatmosfæren. Det er også forsket mye på å fjerne dross som så og alltid dannes på overflaten av metallbadet på tross av alle de forholdsregler som tas for å unngå innslipp av oksygen til kammeret. Det går derfor mot den generelle lære på dette området for fremstilling av floatglass, med vilje å opprettholde betingelser i floatkammeret. Det er imidlertid funnet at det er mulig å skape oksyderende betingelser uten at dette gir grunn til de forventede problemer. Det antas at dette i det minste delvis skyldes det faktum at underbeleggs-forløpermaterialet bringes i kontakt med flaten i et underbelegningskammer. Bruken av et underbegrensningskammer letter begrensningen av de oksyderende betingelser, av underbelegnings-forløpermaterialet og av underbelegnings-reaksjonsproduktene slik at deres virkning på badet av metall i float-kammeret kan gjøres meget små eller sågar neglisjerbare.

Det å anbringe et underbelegningskammer i et float-kammer er også en meget enkel måte for sikring at underbelegningskammeret omgis av en reduserende atmosfære, og det kreves ikke tilveiebringelse av ytterligere utstyr for å opprettholde denne atmosfære.

Underbelegget kan dannes på en hvilken som helst posisjon langs float-kammeret nedstrøms den posisjon der banen har nådd sin endelige bredde, den virkelige posisjon som velges vil avhenge av temperaturen som ønskes for å initiere belegningen av glasset. Glasset trekkes av fra float-kammeret for føring til utglødningsovn ved en temperatur som vanligvis er i området 570 til 650°C. Banetemperaturer over 570°C er inherent egnet for pyrolytiske belegningsreaksjoner slik at belegningsstasjonen bør befinne seg heller nær utløpet fra

float-kammeret. Imidlertid kommer beleggsforløpermaterialet fortrinnsvis i kontakt med glasset i en posisjon langs float-kammeret slik at glasset har en temperatur som er minst 50°C og fortrinnsvis minst 100°C høyere enn den temperatur med  
5 hvilken glasset trer ut av float-kammeret hvis det ikke dannes noe belegg. Tilpasningen av dette foretrukne trekk ifølge oppfinnelsen gir den fordel at det er rikelig tid for banen til å gjenvinne sin varme som ble avgitt under belgningsreaksjonene slik at banen når den forlater float-  
10 kammeret har en temperatur som i det vesentlige er upåvirket av belgningsoperasjonen.

Selv om glasset ikke underbelegges i et float-kammer er det foretrukket at substratet når underbelgningskammeret med en  
15 temperatur på minst 400°C. Slike temperaturer er meget egnet for hurtig dannelse av for eksempel et silisiumoksydbelegg fra en silanholdig beleggsforløper. Det er også å merke seg at som en generell regel gjelder det at jo høyere temper-  
aturen i glasset er under belegg-dannelsen, jo hurtigere er  
20 belgningsreaksjonen, slik at belgningsutbyttet, det vil si forholdet mellom belgnings-forløpermaterialet som omdannes til brukbart beleggsoksyd, økes, og for en gitt banefrem-  
føringshastighet er det mulig å danne et tykkere belegg hvis dette skulle være ønskelig. Også av denne grunn er det  
25 foretrukket at underbeleggs-forløpermaterialet først kommer i kontakt med glasset når glasset har en temperatur på minst 650°C. For mange formål kan glasset ha en temperatur på mellom 700 og 750°C når det først kommer i kontakt med underbeleggs-forløpermaterialet.

30 Det oksygen som er nødvendig for underbelgningsreaksjonene er tilstede i form av molekylært oksygen. Det kan mates til som rent oksygen men dette bidrar kun unødvendig til å heve omkostningene og det er i henhold til dette foretrukket at  
35 luft mates til underbelgningskammeret for å innføre oksygen dertil.

Fordelaktig blir underbeleggs-forløpermaterialet valgt til å inneholde silisium for dannelse av et silisiumoksyd underbelegg på glasset. Silisiumoksydbelegg er brukbare som underbelegg av forskjellige grunner. Det er spesielt egnet til å danne et underbeleggs-forløpermateriale som omfatter et silan.

Bruken av et silan, spesielt  $\text{SiH}_4$ , er velkjent per se for fremstilling av pyrolytiske belegg på glass. Silan dekomponerer ved temperaturer over  $400^\circ\text{C}$  og silisiumbelegg kan dannes. Det er imidlertid vanskelig å oksydere et silisiumbelegg in situ for å danne et silisiumoksydbelegg. Av denne grunn er det foretrukket å omsette silanet direkte med oksygen. For at denne reaksjon skal skje for å avsette silisiumoksyd på glass-substratet og ikke på noen del av belegningsapparatet, har alle tidligere publiserte forslag for anvendelse av et silanholdig belegningsforløpermateriale ved dannelse av et silisiumoksydbelegg, insistert på at belegningsforløpermaterialet kun bør tillates blanding med oksygen i et belegningskammer som er åpent mot substratet som skal belegges, på en lokasjon der disse materialer er frigitt til å komme i kontakt med substratet direkte. Det er nu imidlertid funnet at dette ikke er gunstig for fremstilling av høykvalitets silisiumoksydbelegg.

I de fleste utførelsesformer av oppfinnelsen blir det silanbelagte underbeleggs-forløpermaterialet grundig blandet med oksygen før det tillates kontakt med glasset. Det er funnet at denne tidligere blanding av underbeleggsreagensene gir store fordeler med henblikk på å oppnå et enhetlig underbelegg på tvers av substratbredden. Overraskende fører den tidligere blanding ikke til noen for tidlig reaksjon for beleggsforløpermaterialet, slik man skulle vente ut fra den kjente teknikks lære, i virkeligheten er dette et gunstig trekk for fremstilling av høykvalitets silisiumoksydbelegg.

I en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen blir silan som beleggs-forløpermateriale transportert mot belegningskammeret i dampfase i en i det vesentlige inert bærergass-strøm hvorefter oksygen innføres i den silanholdige bærergass-strøm før inntreden i belegningskammeret. Mens det er ønskelig at oksygen og beleggs-forløpersilan grundig blandes før inngang i belegningskammeret, er det også en fordel å kunne være i stand til å kontrollere tidsrommet i hvilket disse reagenser blandes før de mates til belegningskammeret. Transport av silanet mot belegningskammeret i en i det vesentlige inert bærergass-strøm og derefter å innføre oksygen i bærergass-strømmen, tillater valg av det punkt der oksygenet skal innføres for å oppnå kontroll.

Fortrinnsvis blir nitrogen benyttet som i det vesentlige inert bærergass. Nitrogen er tilstrekkelig inert for det tilsiktede formål og er rimelig sammenlignet med edelgassene.

Beleggsforløperen og/eller oksygenet kan hensiktsmessig tilsettes til bærergass-strømmen ved hjelp av en venturi.

I en foretrukket utførelsesform induseres turbulens i bærergass-strømmen for å sikre grundig blanding av den i det vesentlige inerte bærergass og silanet. En viss mengde turbulens vil induseres hvis en venturi benyttes som angitt ovenfor men dette kan bøtes på for eksempel ved bruk av en mateledning som har en innsnevring nedstrøms beleggsforløper-tilførselspunktet. En slik begrensning kan være assymetrisk. Grundig blanding av forløperen i bærergassen, sikres ved å indusere turbulens.

Av tilsvarende grunner er det fordelaktig at turbulens induseres i bærergass-strømmen etter innføring av oksygen i denne for å sikre grundig blanding av den silanholdige bærergass og oksygenet.

Det hastighet med hvilken beleggsreagensene mates til er i en viss grad avhengig av den ønskede tykkelse av underbelegget som skal dannes og av den hastighet med hvilken substratet føres forbi under belegningskammeret. Fortrinnsvis blir silan  
5 som underbeleggs-forløpermateriale tilført til underbelegningskammeret med et partialtrykk mellom 0,1 og 1,5 %. En konsentrasjon innen dette området er egnet for å tildanne underbelegg med tykkelse fra ca. 30 til 240 nm på et substrat som beveger seg med opp til 20 m/min.

10

Fordelaktig og for fremstilling av belagt gass som beveger seg med en hastighet på mindre enn ca. 10 m/min., blir silan som underbeleggs-forløpermaterialet tilført til underbelegningskammeret under et partialtrykk på mellom 0,1 og 0,4 %.

15

Fortrinnsvis tas det trinn for å hindre overføring av varmeenergi til underbeleggs-forløpermaterialet når dette beveger seg mot glasset. Dette opprettholder temperaturen i belegningsreagensene på et lavere nivå enn omgivelsesbetingelsene ellers ville diktere, og understøtter videre å  
20 redusere enhver tendens til for tidlig reaksjon.

Fordelaktig blir underbeleggs-forløpermaterialet matet til kontakt med glasset via minst en spalt som forløper, eller  
25 som sammenforløper, på tvers av i det minste mesteparten av bredden av underbelegget som skal dannes på glasset. Dette letter dannelsen av et underbelegg med enhetlig tykkelse på tvers av bredden av glass-substratet.

30 Fordelaktig kommer underbeleggs-forløpermaterialet i kontakt med glasset i underbelegningskammeret, hvilket kammer er definert av substrat-bevegelsesveien og en nedover-åpnet hette, og underbelegningskammeret suges av langs i det vesentlig hele periferien. Dette understøtter at man  
35 forhindrer utslipp av ikke-brukt underbeleggsforløper og beleggsreaksjonsprodukter fra underbelegningskammeret til det omgivende rom.

Fortrinnsvis induserer denne avsuging en innoverrettet strøm av omgivelsesatmosfæren som omgir i det vesentlige hele periferien av underbelegningskammeret. Dette skaper en pneumatisk pakning mellom oksydasjonstilstandene i belegningskammeret og den omgivende atmosfære, og som er spesielt verdifull med henblikk på å forhindre utslipp av oksyderende atmosfære fra underbelegningskammeret når kammeret befinner seg i et float-kammer.

Oppfinnelsen skal beskrives i større detalj under henvisning til de ledsagende tegninger der:

- figur 1 er et tverrgående tverrsnitt av et underbelegningskammer anordnet i et float-kammer,
- figur 2 er et langsgående tverrsnitt av underbelegningsapparatet ifølge figur 1,
- figur 3 er et diagramatisk planriss av underbelegningsapparatet, og
- figur 4 viser tilførselen av underbelegningsreagenser til en mateledning som mater underbelegningsstasjonen.

I tegningen 1 blir en glassbane 1 ført frem langs en bevegelsesvei, også antydnet med 1, mens den er båret av et bad av smeltet metall 2 inneholdt i et floatkammer 3. En underbelegningsstasjon omgis av en vegg- og takkonstruksjon, generelt antydnet med 4.

Underbelegningsstasjonen 4 omfatter en hette 5 som definerer et underbelegningskammer 6 som åpner seg nedover mot baneveien 1, en mateledning 7 for tilmatning av underbelegningsreagenser til underbelegningskammeret 6 samt en skorsten 8 for perifer avsuging rundt underbelegningskammeret.

Mateledningen 7 mates med en i det vesentlige inert bærergass som nitrogen fra en ikke vist kilde, og underbeleggsforløpermaterialet som silan innføres i bærergass-strømmen ved en første venturi 9. Mateledningen 7 som vist er spesielt

konstruert for å tilmate silan til underbelegningskammeret. Bærergass-strømmen med dispergert underbeleggsforløper strømmer langs mateledningen 7 til en første begrensning 10 som er anordnet for å gi turbulens i bærergass-strømmen for å sikre grundig blanding av bærergassen og medført underbeleggs-forløpermateriale. Lenger nedstrøms er det anordnet en andre venturi for tilførsel av oksygen, for eksempel som en bestanddel av luft. En ytterligere turbulens-induserende innsnevring 12 sikrer grundig blanding av oksygen og medført underbeleggs-forløpermateriale i bærergass-strømmen. Underbeleggsreagensene tilmates via mateledningen 7 til en strømningskontroll-blokk 13 med en utløpsspalte 14 som forløper på tvers av mesteparten av bredden av hetten 5.

Det er hensiktsmessig å mate til underbeleggs-forløpermaterialet og oksygen til mateledningen 7 utenfor float-kammeret 3. På alle punkter innen float-kammeret 3 er mateledningen omgitt av en kjølekappe 15 som er utstyrt med kjølevanninnløp 16 og utløp 17 som vist i figur 1. Hvis ønskelig kan kjølekappen forlenges inn i strømningskontroll-blokken 13 som vist ved 18 i stiplede linjer i figurene 2 og 4 slik at underbeleggs-reagensene beskyttes mot overheting inn til de slipper ut fra spalten 5 for kontakt med banen 1 i underbelegningskammeret 6.

Som vist i figur 2 er hetten 5 og strømningskontrollblokken 13 hensiktsmessig hengt opp i taket av float-kammeret 3 ved hjelp av stag 19. Det kan være hensiktsmessig å benytte gjengede stag 19 slik at høyden av bunnen av hetten 5 kan justeres for liten klaring, for eksempel 2 cm eller mindre, fra baneveien 1.

Hetten 5, underbelegningskammeret 6 og strømningskontrollblokken 13 omgis av en perifer passasje 20 via hvilken underbeleggs-reaksjonsproduktene og ikke forbrukt underbeleggs-forløpermateriale sammen med, hvis ønskelig, innsugd omgivelsesatmosfærisk materiale fra float-kammeret, kan suges

av oppover gjennom skorstenen 8. Hetten 5 og veggkonstruksjonen 4 i underbelegningsstasjonen er vist utstyrt med eventuelt perifert forløpende skjørt 21 ved bunnen av den perifere passasje 20. Disse skjørt består hensiktsmessig av fleksible ildfaste forheng for eksempel av typen Refrasil (varemerke).

Efter at glassbanen har forlatt float-kammeret 3 føres den til en ikke vist overbelegningsstasjon nær utløpet av enden av float-kammeret. Overbelegningskammeret i seg selv kan være av i og for seg kjent type og befinner seg ved eller før oppstrømsenden av en horisontal utglødningsovn gjennom hvilken banen føres før den skjæres til plater. Det er ønskelig at det er en lukket passasje mellom utløpsenden av float-kammeret og inngangen til overbelegningskammeret, spesielt hvis passasjen er mer enn noen få meter i lengde, og også at passasjen er fylt med en ikke-oksyderende eller reduserende atmosfære. Dette kan lett oppnås ved å blåse nitrogen inn sammen med det nytildannede underbelegg og kan suppleres ved lekkasje av float-kammer-atmosfæren langs passasjen.

#### Eksempel 1

I en spesiell praktisk utførelsesform og for belegning av float-glass som beveger seg med en hastighet på 7 m/min langs et float-kammer, er belegningsstasjonen anordnet ved en posisjon langs float-kammeret der glasset befinner seg ved en temperatur på ca. 700°C. Mateledningen mates med nitrogen og silan innføres dertil under et partialtrykk på 0,2 % og oksygen innføres med et partialtrykk på 0,36 % (forhold lik 0,55). Et belegg av silisiumoksyd SiO<sub>x</sub> der x omtrent er lik 1,8, oppnås med en refraksjonsindeks på ca. 1,69. Belegget som dannes har en tykkelse på 75 nm. Beleggsforløpermaterialet i sin bærergass mates langs mateledningen 7 og trer ut gjennom en spalt med en bredde ca. 4 mm i en slik hastighet at det tilmatede materialet strømmer mellom glasset og hetten 5 som befinner seg 15 mm over veien 1 for glasset,

i en hastighet på ca. 2 til 3 m/sek. i begge retninger parallelt med retningen for banefremføring. Hetten 5 har en lengde i denne retning på ca. 40 cm. Atmosfærisk materiale suges av gjennom skorstenen 8 i en slik mengde at det dannes en oppover rettet strøm av gasser i den perifere passasje 20 med en hastighet på ca. 7 til 8 m/sek., og dette forårsaker en kontinuerlig innoverrettet strøm av gass fra float-kammeret til bunnen av passasjen 20 rundt hele periferien av beleggingskammeret 6 for å forhindre utslipp inn i float-kammeret 5 av beleggsreagenser eller deres reaksjonsprodukter. Selvfølgelig trekker et slikt sug også av belegningsreaksjonsprodukter og ikke-brukte belegningsreagenser.

I et etterfølgende belegningstrinn, gjennomført på i og for seg kjent måte i en belegningsstasjon lokalisert nær utløpet fra float-kammeret og før oppstrøms-enden av en horisontal utglødningsovn, blir det dannet et øvre beleggsjikt av dopet  $\text{SnO}_2$  til en tykkelse på 225 nm ved pyrrolyse av  $\text{SnCl}_2$  i vandig oppløsning. En toleranse på  $\pm 45$  nm i tykkelsen for  $\text{SnO}_2$  overbelegget og  $\pm 4$  nm i underbelegget kan aksepteres uten at det gir grunn til uønskede farvevariasjoner på grunn av interferensvirkninger.

I fravær av et underbelegg oppviser et slikt tinnoksydsjikt en grønnaktig dominant bølgelengde i refleksjon og kan synes grønnaktig gul eller grønnaktig blå, alt etter den nøyaktige tykkelse fra sted til sted. En kvantitativ bedømmelse av den lysmodifiserende evne i belegget kan gies uttrykt ved de velkjente Hunter-koordinater. I fravær av et underbelegg har et slikt tinnoksyd-belegg en Hunters' a-koordinat på mellom -6 og -7 og et Hunter b-koordinat på mellom -7 og +5. Når det gjelder de to sjikt inneholdt i dette eksempel, med silisiumdioksyd underbelegg på ca. 75 nm med en refraksjonsindeks på 1,69 til 1,7, var Hunters' a- og b-koordinater begge mellom +2 og -2, noe som ga et mere jevnt nøytralt produkt.

### Eksempel 2

Det er nødvendig å fremstille glass belagt med et sjikt av dopet tinnoksyd med tykkelse ca. 500 nm for å avskjerme langbølget IR-stråling. Et slikt belegg kan lett tildannes ved en i og for seg kjent teknikk. Variasjoner i tykkelsen kan presentere variasjoner i tonen over den belagte plate fra grønnaktig (Hunter a-koordinat -15) til rødaktig (Hunter a-koordinat +7), noe som anses å være kommersielt ikke-akseptabelt. Derfor blir glasset først utstyrt med et underbelegg av ufullstendig oksydert silisiumoksyd med en tykkelse på 80 nm og en refraksjonsindeks på  $1,75 \pm 0,01$ . Dette skjer på enkel måte ved å justere strømningshastighetene for silanet og oksygenet inn i underbelegningskammeret i den prosess som er beskrevet i eksempel 1. Dette underbelegg har virkningen av å bøte på farvevariasjoner på grunn av interferensvirkninger slik at Hunters' a- og b-koordinater for tykkelsesvariasjoner i overbelegget på opp til  $\pm 30$  nm, begge var mellom +2 og -2, noe som ga et meget jevnere nøytralt produkt. Dette forble tilfelle for variasjoner opp til  $\pm 5$  nm for tykkelsen av underbelegget.

### Eksempel 3

Et lavemissivtetsbelegg av dopet sinkoksyd skal tildannes i en tykkelse på 310 nm ved pyrolyse av sinkacetat oppløst i vandig isopropanol som overbeleggs-forløpermateriale. Indiumklorid settes til overbeleggsforløpermaterialet for å gi de ønskede dopingsioner.

I henhold til oppfinnelsen blir glasset først utstyrt med et underbelegg, i dette tilfellet ufullstendig oksydert silisiumoksyd med en tykkelse på 73 nm og en refraksjonsindeks på 1,79, og overbelegget påføres for å bevare denne ufullstendige oksydasjonstilstand. Dette skjer på enkel måte ved å justere strømningshastighetene for silan og oksygen i underbelegningskammeret i den prosess som er beskrevet i eksempel 1. Dette har også den virkning at det markert bøter på farvevariasjoner på grunn av variasjoner i tykkelsen av

overbelegningssjiktet. Hunters' a- og b-koordinater var begge mellom +2 og -2.

5 Variasjoner i tykkelsen av overbelegget på opp til  $\pm 10$  nm, og variasjoner i tykkelsen av underbelegget på opp til  $\pm 3$  nm, kunne tolereres uten at det ga grunn til synlige variasjoner i teinten på det belagte glass, betraktet i refleks.

#### 10 Eksempel 4

Et lavemissivitetsbelegg av dopet sinkoksyd skulle tildannes i en tykkelse av 505 nm, nok en gang ved pyrolyse av sinkacetat oppløst i vandig isopropanol som overbeleggs-forløpermateriale. Indiumklorid ble tilsatt til overbeleggs-forløpermateriale for å tilveiebringe de nødvendige dopingioner.

I henhold til oppfinnelsen ble glasset først utstyrt med et underbelegg, i dette eksempel ufullstendig oksydert silisiumoksyd med en tykkelse på 78 nm og en refraksjonsindeks på 1,8, og overbelegget påføres for å bevare den ufullstendige oksydasjonstilstand. Dette skjer på enkel måte ved å justere strømningshastighetene for silan og oksygen inn i underbelegningskammeret i den prosess som er beskrevet i eksempel 1. Dette hadde virkningen av markert og redusere farvevariasjoner på grunn av variasjoner i tykkelsen av overbelegningssjiktet. Hunters- a- og b-koordinater var begge mellom +2 og -2.

30 Variasjoner i tykkelsen av overbelegget på opp til  $\pm 5$  nm og variasjoner i tykkelsen av underbelegget på opp til  $\pm 2$  nm kunne tolereres uten å gi grunn til synlig variasjoner i teinten i det belagte glass, betraktet i refleksjon.

#### Eksempel 5

35 Et lavemissivitetsbelegg av indium-tinnoksyd skulle tildannes i en tykkelse av 300 nm ved pyrolyse av indiumklorid og

tinnklorid, oppløst i dimetylformamid, som overbeleggsforløpermaterialet i en i og for seg kjent belegningsteknikk.

I henhold til oppfinnelsen ble glasset først utstyrt med et  
5 underbelegg, i dette eksempel av ufullstendig oksydert silisiumoksyd, med en tykkelse på 74 nm og en refraksjonsindeks på 1,77, og overbelegget påføres for å bevare denne ufullstendige oksydasjonstilstand. Dette skjer på enkel måte ved å justere strømningshastighetene for silan og oksygen inn  
10 i underbelegningskammeret i den prosess som er beskrevet i eksempel 1. Dette har i sin tur virkningen av på merkelig måte å eliminere farvevariasjoner på grunn av variasjoner i tykkelsen av overbelegningssjiktet. Hunters' a- og b-koordinater var begge mellom +2 og -2.

15 Variasjoner i tykkelsen av overbelegget på opp til  $\pm 10$  nm og variasjoner i tykkelsen av underbelegget på opp til  $\pm 2$  nm kunne tolereres uten å gi synlige variasjoner i teinten i glasset, betraktet i refleksjon.

20

#### Eksempel 6

Et lavemissivitesbelegg av indiumtinnoksyd skal dannes i en tykkelse av 500 nm.

25 Ifølge oppfinnelsen blir glasset først utstyrt med et underbelegg, i dette eksempel ufullstendig oksydert silisiumdioksyd med en tykkelse på 85 nm og en refraksjonsindeks på 1,8, og overbelegget påføres for å bevare denne ufullstendige oksydasjonstilstand. Dette skjer på enkel måte ved å justere  
30 strømningshastighetene for silan og oksygen til underbelegningskammeret i den prosess som er beskrevet i eksempel 1. Dette har virkningen av markert å redusere farvevariasjoner på grunn av variasjoner i tykkelsen av underbelegningssjiktet. Hunters' a- og b-koordinater var begge mellom +2 og -2.

35

Variasjoner i tykkelsen av overbelegget på opp til  $\pm 5$  nm og variasjoner i tykkelsen av underbelegget på opp til  $\pm 1$  nm

kunne tolereres uten at det ga synlige variasjoner i teinten i det farvede glass, betraktet i refleksjon.

#### Eksempel 7

5 Et halvledende underbelegg tildannes av ufullstendig oksydert sink ved å bringe en glassbane, i et underbelegningskammer, i et floatkammer, i kontakt med metallisk sinkdamp i nærvær av oksygen i utilstrekkelig mengde til fullstendig oksydering av sinkbelegget som således dannes på glasset.

10

Det halvledende ZnOx underbelegg dekkes så av et ledende sjikt med tykkelse 500 nm, dannet av dopet tinnoksyd, og som tjener til å bevare ZnOx-sjiktet i ufullstendig oksydert tilstand slik at det kan virke som halvleder og samtidig tjene som elektrode i det ferdige produkt.

15

#### Eksempel 8

En glassbane i et float-kammer tilveiebringes først med et undersjikt av silisiumdioksyd med 90 nm tykkelse. Dette kan skje ved å modifisere fremgangsmåten som beskrevet i eksempel 1 slik at tilstrekkelig oksygen benyttes for full oksydasjon av silisium. For å oppnå dette blir silan innført til undersjiktsbelegningsstasjonen med et partialtrykk på 0,25 % og oksygen innføres med et partialtrykk på 0,5 % (forhold 0,5).

25

Undersjiktet tjener til å forhindre at natrium forgifter et etterpå påført underbelegg av et vanadiumsuboksyd. Et underbelegg av vanadiumdioksyd dannes i en underbelegningsstasjon som også befinner seg i float-kammeret, nedstrøms undersjiktsbelegningsstasjonen, ved å bringe underbelegget på glasset i kontakt med vanadiumtriklorid i dampfase i nærvær av utilstrekkelig oksygen for tilstrekkelig oksydasjon av vanadium i suboksydunderbelegget som dannes på undersjiktet.

35

Ifølge oppfinnelsen blir så vanadiumdioksyd belagt mens det fremdeles er i en tilstand av ufullstendig oksydasjon. Et 500 nm tykt overbeleggsjikt av tinnoksyd påføres på underbelegget utenfor float-kammeret før utglødning av banen.

5

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for fremstilling av et belegg omfattende et pyrolytisk tildannet oksydsjikt på et varmt glass-substrat i bevegelse ved kontakt mellom substratet og beleggsforløper- materialet i nærvær av oksygen, k a r a k t e r i s e r t v e d at et oksyds substratum av belegget ("underbelegget") pyrolytisk tildannes i ufullstendig oksydert tilstand ved 10 kontakt mellom substratet i et underbelegningskammer med et underbeleggs-forløpermateriale i nærvær av molekylært oksygen i utilstrekkelig mengde til full oksydasjon av underbeleggs- materialet på substratet, og at underbelegget overbelegges med et øvre beleggsjikt mens det fremdeles er i ufullstendig 15 oksydert tilstand, og mens substratet fremdeles er varmt, for derved å bevare underbelegget i ufullstendig oksydert til- stand.

2.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at underbeleggsforløpermaterialet bringes i kontakt med en øvre flate av et varmt glass-substrat bestående av nyfremstilt flatt-glass.

3.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at underbeleggs-kammeret er omgitt av en reduserende atmosfære.

4.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 2 og 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at underbeleggs-forløpermaterialet bringes i kontakt med en øvre overflate av et varmt floatglass-substrat i underbelegningskammeret lokalisert i et float-kammer hvori 35 floatglass fremstilles.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at underbeleggsforløpermaterialet kommer i kontakt  
med glasset ved en posisjon langs float-kammeret slik at  
5 glasset har en temperatur som er minst 50°C og fortrinnsvis  
minst 100°C høyere enn den temperatur ved hvilken glasset vil  
tre ut fra float-kammeret hvis belegningen ikke skulle skje  
deri.

10 6.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående  
krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at substratet når  
underbelegningskammeret med en temperatur på minst 400°C.

15 7.

Fremgangsmåte ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at underbeleggs-forløpermaterialet først kommer i  
kontakt med glasset når glasset har en temperatur på minst  
650°C.

20

8.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at luft mates til underbelegningskammeret for å  
25 innføre oksygen dertil.

9.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående  
krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at underbeleggs-  
30 forløpermaterialet velges slik at det inneholder silisium,  
fortrinnsvis i form av et silan, for dannelselse av et silisium-  
oksyd underbelegg på glasset.

35

10.

Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at det silanholdige underbeleggs-forløpermaterialet  
grundig blandes med oksygen før det tillates kontakt med  
5 glasset.

11.

Fremgangsmåte ifølge krav 9 og 10, k a r a k t e r i s e  
r t v e d at silan som underbeleggs-forløpermaterialet  
10 transporteres mot underbeleggs-kammeret i dampfase i en i det  
vesentlige inert bærergass-strøm, fortrinnsvis nitrogen, og  
at oksygen innføres i den silanholdige bærergass-strømmen før  
den trer inn i underbelegningskammeret.

15 12.

Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at det dannes turbulens i bærergass-strømmen etter  
innføring av oksygen i denne for å sikre grundig blanding av  
den silanholdige bærergass og oksygen.

20

13.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående  
krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at silan som  
underbeleggs-forløpermaterialet innføres i underbelegnings-  
25 kammeret ved et partialtrykk på mellom 0,1 % og 1,5 %,  
fortrinnsvis mellom 0,1 % og 0,4 %.

30

35



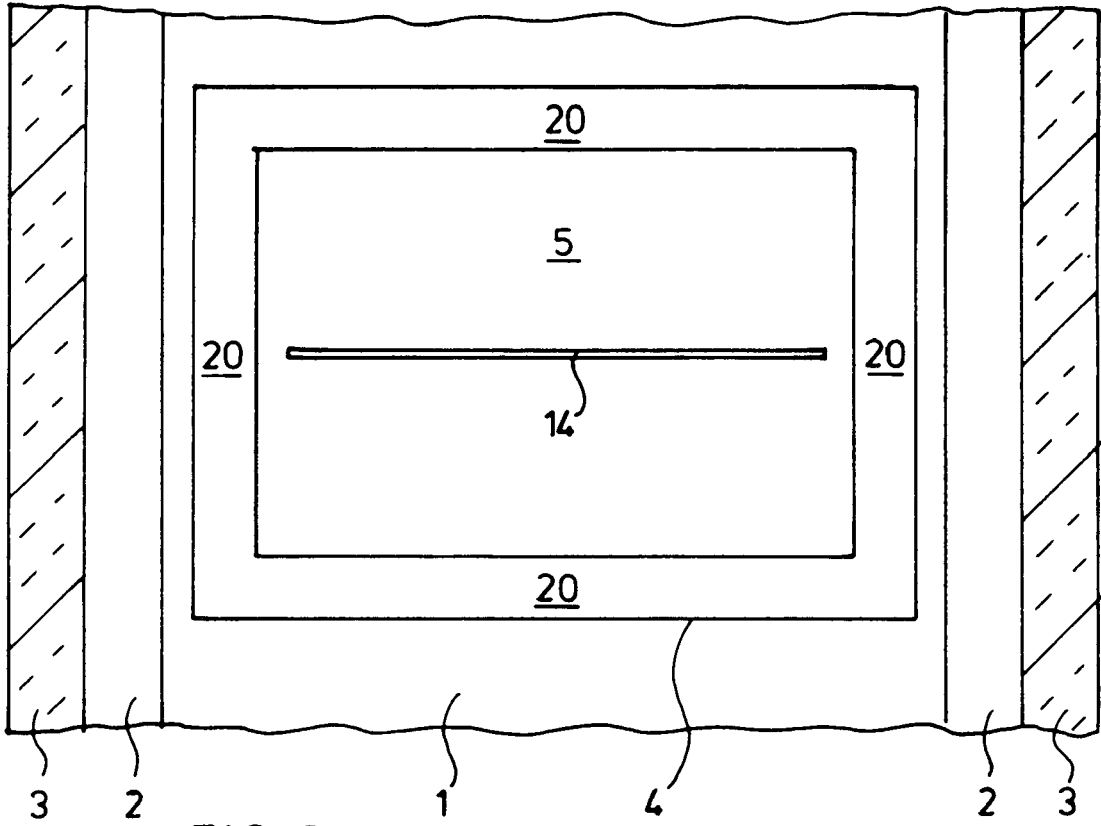


FIG. 3

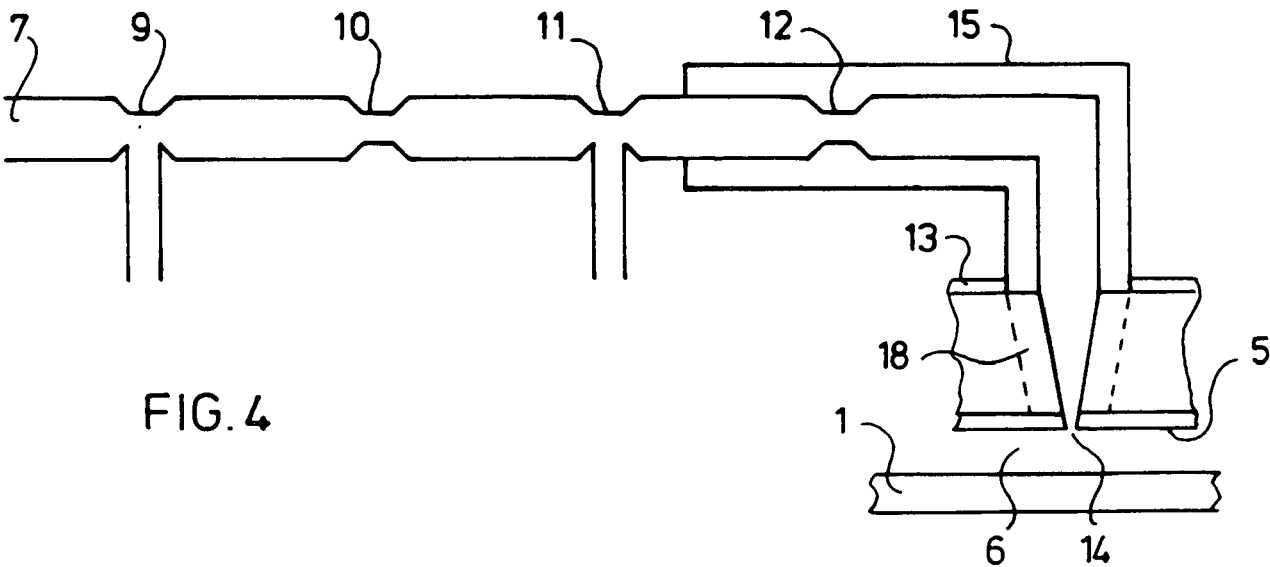


FIG. 4