



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 31 268 T2** 2006.09.28

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 847 965 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 31 268.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 403 006.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **11.12.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.06.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **20.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.09.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C03C 17/36** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9615265 **12.12.1996** **FR**

(73) Patentinhaber:

Saint-Gobain Glass France, Courbevoie, FR

(74) Vertreter:

Grosse, Bockhorni, Schumacher, 81476 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, LU, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

Boire, Philippe, 75015 Paris, FR; Didier, Fabrice, 92360 Meudon la Foret, FR; Grimal, Jean-Michel, 78300 Poissy, FR

(54) Bezeichnung: **Für den Sonnenschutz und/oder zur Wärmeisolierung dienende Verglasung bestehend aus einem mit dünnen Lagen mehrfach beschichtetem Substrat**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft transparente Substrate, die speziell aus einem starren anorganischen Material wie Glas bestehen, und welche mit einem Aufbau aus dünnen Schichten überzogen sind, der mindestens eine Schicht mit metallischem Verhalten umfasst, die auf die Sonneneinstrahlung und/oder Infrarotstrahlung mit großer Wellenlänge einwirken kann.

[0002] Sie ist insbesondere auf die Verwendung solcher Substrate zur Herstellung von Wärmeisolations- und/oder Sonnenschutzgläsern gerichtet. Diese Gläser sind zur Ausrüstung sowohl von Gebäuden als auch Fahrzeugen vorgesehen, um insbesondere die Klimatisierungsleistung und/oder eine übermäßige Erwärmung, die von immer größer werdenden verglasten Flächen bei Fahrgastzellen verursacht wird, zu senken.

[0003] Ein Typ eines Schichtaufbaus, der bekannt ist, um Substraten solche Eigenschaften zu verleihen, besteht aus mindestens einer Metallschicht wie einer Silberschicht, die zwischen zwei Beschichtungen aus dielektrischem Material vom Typ Metalloxid eingebettet ist. Dieser Schichtaufbau wird im Allgemeinen durch eine Abfolge von Abscheidvorgängen erhalten, die durch ein Vakuumverfahren wie die gegebenenfalls magnetfeldgestützte Kathodenzerstäubung durchgeführt werden. Es können auch zwei sehr feine Metallschichten auf beiden Seiten der Silberschicht vorgesehen werden, die Unterschicht als Haft- und Kristallisationsschicht und die Deckschicht als Schutz- oder Getterschicht, um eine Veränderung des Silbers zu verhindern, wenn die auf ihr befindliche Oxidschicht durch Kathodenzerstäubung in Gegenwart von Sauerstoff aufgebracht wird.

[0004] So sind aus den europäischen Patenten EP-0 611 213, EP-0 678 484 und EP-0 638 528 Schichtaufbauten dieses Typs mit ein oder zwei Silberschichten bekannt.

[0005] Gegenwärtig werden immer mehr dieser niedrigemittierenden oder Sonnenschutzgläser nachgefragt, die auch Eigenschaften besitzen, die den Substraten selbst eigen sind, insbesondere ästhetische (d.h., dass sie gebogen werden können), mechanische (d.h., dass sie widerstandsfähiger sind) oder Sicherheitseigenschaften (d.h., dass sie bei einem Zu-Bruch-Gehen keine Verletzungen verursachen). Dies erfordert, die Glassubstrate an sich bekannten Wärmebehandlungen vom Typ Biegen, Abkühlen im Kühllofen und Vorspannen zu unterwerfen. Diese sind insbesondere auf Gläser vom Typ Verbundglasscheiben gerichtet, die für die Ausstattung von Fahrzeugen vorgesehen sind und jetzt fast alle gebogen und/oder vorgespannt sind.

[0006] Deshalb ist der Schichtaufbau anzupassen, um die Integrität der Funktionsschichten vom Typ Silberschichten zu erhalten und insbesondere deren Veränderung zu verhindern. Dabei besteht eine erste Lösung darin, die Dicke der weiter oben genannten feinen Metallschichten, welche die Funktionsschichten umgeben, deutlich zu erhöhen, wodurch sichergestellt wird, dass der gesamte Sauerstoff, der in der Lage ist, aus der umgebenden Atmosphäre zu diffundieren und/oder aus dem Glassubstrat bei hoher Temperatur zu migrieren, von diesen Metallschichten "eingefangen" wird, wobei er diese aufoxidiert, ohne dabei die Funktionsschichten zu erreichen.

[0007] Diese Lösung ist jedoch nicht frei von Nachteilen: Da die zwei Metallschichten in hohem Maße anstelle der Silberschichten oxidieren, bewirken sie insbesondere eine starke Zunahme des Lichttransmissionsgrades, T_L , wobei so ein gebogenes oder vorgespanntes niedrig emittierendes bzw. Sonnenschutzglas mit einem T_L von mehr als 75 % und bis zu 80 % erhalten werden kann, während dieser Wert vor der Wärmebehandlung deutlich niedriger ist. Darüber kann man sich insbesondere aus der Patentanmeldung EP-A-O 506 507 anhand der Beschreibung eines Schichtaufbaus unterrichten, der "sich vorspannen lässt" und eine Silberschicht enthält, die zwischen einer Zinnschicht und einer Nickel-Chrom-Schicht angeordnet ist. Dabei ist jedoch klar, dass das beschichtete Substrat vor der Wärmebehandlung nur als Halbfertigprodukt angesehen wird, da es auf Grund seiner optischen Eigenschaften häufig als solches nicht verwendbar ist. Es war daher notwendig, parallel zwei Typen von Schichtaufbauten zu entwickeln und herzustellen, der eine für nicht gebogene/nicht vorgespannte und der andere für Gläser, die vorgesehen sind, vorgespannt oder gebogen zu werden, was insbesondere hinsichtlich der Lagerhaltung und Produktion kompliziert sein kann.

[0008] Eine im Patent EP-0 718 250 vorgeschlagene Verbesserung hat es erlaubt, diese Einschränkung zu überwinden; die Lehre jenes Dokuments besteht darin, einen derartigen Aufbau aus dünnen Schichten zu entwickeln, dessen optische wie thermische Eigenschaften praktisch unverändert bleiben, wenn das mit diesem Aufbau beschichtete Substrat gegebenenfalls einer Wärmebehandlung unterworfen wird. Man gelangte zu diesem Ergebnis, indem zwei Charakteristika miteinander kombiniert wurden:

- einerseits wird auf der (den) Funktionsschichten eine Schicht aus einem Material vorgesehen, das als Barriere gegen die Diffusion des Sauerstoffs bei hoher Temperatur dienen kann und selbst bei hoher Tem-

peratur keine chemische oder strukturelle Veränderung erleidet, die zu einer Modifizierung seiner optischen Eigenschaften führen würde; dabei kann es sich um Siliciumnitrid, Si_3N_4 , oder Aluminiumnitrid, AlN , handeln, und

– andererseits befindet (befinden) sich die Funktionsschichten) direkt mit der darunter liegenden dielektrischen Beschichtung, die insbesondere aus Zinkoxid, ZnO , besteht, in Berührung.

[0009] Wenn es diese Lösung auch effizient erlaubt, dem Substrat nach der Wärmebehandlung einen Wert von T_L und eine Reflexion in Außenansicht zu erhalten, die recht konstant sind, so ist sie doch noch in dem Sinne verbesserungsfähig, als bei diesem Typ eines Schichtaufbaus beobachtet wurde, dass nach der Wärmebehandlung optische Fehler auftreten können, die mitunter mit dem bloßen Auge wahrnehmbar sind und meist in Form von Sprenkeln aus hellen Punkten vom Typ "Nadelstiche" oder in Form eines etwas verschwommenen Aussehens vorliegen, was für Ästhetik und Produktivität selbstverständlich nachteilig ist, da sie zu einem anormal hohen Ausschussanteil führen können, insbesondere dann, wenn die Gläser gebogen/vorgespannt und gegebenenfalls vom Typ eines Verbundglases und zur Ausrüstung von Fahrzeugen vom Typ Kraftfahrzeug vorgesehen sind, für welche sehr strenge Normen gelten, die eine sehr hohe optische Qualität verlangen.

[0010] Deshalb liegt der Erfindung als Aufgabe zugrunde, diese Nachteile zu beheben, insbesondere indem ein neuer Typ eines Aufbaus aus einer oder mehreren funktionellen Schichten vom Typ der zuvor beschriebenen entwickelt wird, der Wärmebehandlungen bei hoher Temperatur vom Typ Biegen/Vorspannen oder Abkühlen im Kühllofen erfahren kann, wobei seine optische Qualität erhalten bleibt.

[0011] Die Erfindung hat eine Glasscheibe nach Patentanspruch 1 zum Gegenstand. Diese Glasscheibe umfasst mindestens ein Substrat aus transparentem Glas, das mit einem Aufbau aus dünnen Schichten versehen ist, der eine Abfolge aus (n) Funktionsschichten) mit Reflexion im Infrarot und/oder im Bereich der Sonneneinstrahlung, die metallisch auf der Basis von Silber oder einer silberhaltigen Metalllegierung (ist) sind, und (n + 1) Beschichtungen, wobei $n \geq 1$, umfasst. Diese Beschichtungen bestehen aus einer oder mehreren Schichten, davon mindestens eine aus einem dielektrischen Material. Diese Funktionsschichten und diese Beschichtungen sind so angeordnet, dass die (jede) Funktionsschicht zwischen zwei Beschichtungen eingebettet ist.

[0012] Um die optische Qualität des Schichtaufbaus zu erhalten, wenn das mit dem Aufbau versehene Substrat einer Wärmebehandlung vom Typ Vorspannen, Biegen und Abkühlen im Kühllofen unterworfen wird:

– enthält einerseits die Beschichtung, die auf der Funktionsschicht oder auf einer der Funktionsschichten und, in letzterem Fall, vorzugsweise auf der n-ten angeordnet ist, mindestens eine Barrierschicht aus einem Material, das wenigstens gegenüber Sauerstoff und Wasser eine Barriere bildet und auf der Basis von Siliciumverbindungen, SiO_2 , SiC , SiO_xC_y , SiO_xN_y , Siliciumnitrid oder einem Gemisch aus mindestens zwei dieser Verbindungen oder einem Gemisch aus AlN und Si_3N_4 ist, und

– ist andererseits mindestens eine "aufnehmende" oder "stabilisierende" Schicht aus einem Material, das in der Lage ist, das die Funktionsschicht bildende Material "aufzunehmen" oder "zu stabilisieren" Bestandteil entweder

→ der Beschichtung, die auf dieser Funktionsschicht und unter der Barrierschicht angeordnet ist, oder

→ der unter dieser Funktionsschicht angeordneten Beschichtung.

[0013] Vorzugsweise besteht die Barrierschicht aus einem Material, das in der Lage ist, gleichzeitig als Barriere gegen das die Funktionsschicht bildende Material zu dienen.

[0014] Von den Erfindern ist festgestellt worden, dass das Auftreten optischer Fehler nach einer Wärmebehandlung dieses Typs von Aufbauten aus dünnen Schichten im Wesentlichen von der Migration eines wenn auch sehr kleinen Teils des die Funktionsschicht konstituierenden Materials in die dieser benachbarten Schichten verursacht wird. Dabei ist unter einem "konstituierenden Material", wenn die Schicht metallisch ist, sowohl das betreffende metallische Element als auch das gegebenenfalls vollständig oder teilweise ionisierte Metall zu verstehen. So ist, wenn die Funktionsschicht aus Silber besteht, eine Migration des Silbers sowohl in Form von Ag als von Ag^+ in die darüber liegenden Schichten, d. h. diejenigen, die auf ihr angeordnet sind, beobachtet worden, eine Migration, die sich durch die Bildung von "Silberhaufen" auf der Oberfläche des Schichtaufbaus bemerkbar macht, die unschöne Sprenkel verursachen.

[0015] Für diese Migration gibt es zwei Gründe, einerseits mechanische und andererseits chemische.

[0016] Unter mechanischem Gesichtspunkt reagieren, wenn der Schichtaufbau auf eine hohe Temperatur, insbesondere in einem Temperaturbereich von 550 bis 650 °C, der für die üblichen Biege- und/oder Vorspann-

vorgänge für Glasscheiben erforderlich ist, alle Materialien, aus denen die dünnen Schichten bestehen, anders auf diese thermische Beanspruchung. Dabei dehnt sich die metallische Funktionsschicht auf der Basis von Silber stark und im Allgemeinen mehr als die anderen Schichten des Aufbaus, insbesondere diejenigen auf der Basis eines Dielektrikums, die ihr benachbart sind, aus. Die Funktionsschicht wird deshalb bei hoher Temperatur stark zusammengepresst, wobei dann das in metallischer und/oder ionischer Form vorliegende Silber die Tendenz hat, spröde zu werden, mit einer Verringerung der Haftung der Schicht an den benachbarten Schichten bis dahin, dass sie die Tendenz hat, in die anderen Schichten zu migrieren, um die thermomechanische Spannung, der sie ausgesetzt ist, auszugleichen.

[0017] Wenn die benachbarten Schichten, insbesondere die auf ihr angeordneten Schichten, chemisch nicht in der Lage sind, diese Migration vollständig zu verhindern, treten dann die weiter oben beschriebenen optischen Fehler auf. Dies kann auch der Fall sein, wenn sich als dielektrische Beschichtungen, die auf der Funktionsschicht angeordnet sind, bekannte Materialien vom Typ Metalloxid oder auch Materialien befinden, die ausgewählt worden sind, um als Barriere gegen Sauerstoff zu dienen, um die Migration von Sauerstoff von außen in die Funktionsschicht hinein, wie dies auf Si_3N_4 zutrifft, zu verhindern.

[0018] Die Erfindung besteht dann darin, für die Funktionsschicht vom Typ Silber einen doppelten Schutz vorzusehen.

[0019] Dabei ist es wichtig, weiterhin auf der Funktionsschicht mindestens eine Schicht aus einem Material vorzusehen, das in der Lage ist, die Migration von Sauerstoff und Wasser aus der umgebenden Atmosphäre in die Funktionsschicht zu verhindern, wobei sich die von der Atmosphäre verursachte Diffusion als stärker und deutlich nachteiliger für die Integrität der Funktionsschicht als eine eventuelle Migration von Sauerstoff, der aus dem Glas stammt, erwiesen hat. (Wegen der maximalen Sicherheit kann jedoch auch vorgesehen werden, auch unter der Funktionsschicht diesen Typ einer "Barrierschicht" anzuordnen.) So wird eine chemische Modifizierung der Funktionsschicht, insbesondere durch Oxidation/Hydratation, die ihre thermischen und gegebenenfalls ihre optischen Eigenschaften verschlechtern würde, wobei dieser chemische Abbau sich nicht kontrollieren lässt, verhindert.

[0020] Erfindungsgemäß wird jedoch zu diesem ersten Schutz entsprechend einer ersten erfindungsgemäßen Abwandlung ein Mittel hinzugefügt, um das Silber, das die Tendenz hat, aus der Schicht zu migrieren, einzufangen und zu absorbieren, und dies mittels einer Schicht, die in der Lage ist, eine bestimmte Menge des konstituierenden Materials der Funktionsschicht, die bei thermomechanischer Beanspruchung "überschüssig ist", aufzunehmen. Diese als "aufnehmende" Schicht bezeichnete Schicht erlaubt es so, die Migration zu den anderen Schichten des Aufbaus bis an die umgebende Atmosphäre zu stoppen.

[0021] Ihre Stelle im Schichtaufbau ist variabel. Wird sie auf der Funktionsschicht angeordnet, so ist es bevorzugt, damit sie ihre Aufgabe erfüllen kann, dass sie sich unter der zuvor beschriebenen Barrierschicht befindet, um zu vermeiden, dass eine Migration durch die Barrierschicht hindurch stattfindet, wobei die weiter oben genannten optischen Fehler entstehen würden, d.h. die Bildung von "Haufen" aus Material, das aus der Funktionsschicht, die insbesondere aus Silber besteht, stammt, und welche für unschöne Sprengel verantwortlich sind. Es kann auch vorgesehen werden, sie unter der Funktionsschicht anzuordnen.

[0022] Dabei wird die "aufnehmende" Schicht derart gewählt, dass sie vorzugsweise mindestens zwei Eigenschaften besitzt: Einerseits ist es wichtig, dass das Material, aus welchem sie besteht, eine gute chemische Affinität zu dem Material der Funktionsschicht hat, und andererseits, dass das Material der aufnehmenden Schicht das "überschüssige" Material der Funktionsschicht einfangen kann, wobei die Art und Weise des Einbaus des "überschüssigen" Materials verschieden sein kann, insbesondere als Einbau in Gitterzwischenplätze oder -fehlstellen.

[0023] Entsprechend einer zweiten Abwandlung ist es bevorzugt, keine "aufnehmende" Schicht, sondern eine "stabilisierende" Schicht zu verwenden. Dabei bedeutet erfindungsgemäß "stabilisierend", dass der Charakter der betreffenden Schicht derart gewählt wird, dass die Grenzfläche der Funktionsschicht mit dieser Schicht stabilisiert wird. Diese Stabilisierung führt dazu, dass die Haftung der Funktionsschicht an den sie umgebenden Schichten verstärkt wird, weshalb sie der Migration von deren konstituierendem Material entgegenwirkt, die im Allgemeinen in einer solchen Richtung stattfindet, dass es sich vom Substrat entfernt.

[0024] Dabei hat es sich gezeigt, dass ein besonders vorteilhaftes Material zur Bildung dieser "stabilisierenden" Schicht Zinkoxid ist, das vorzugsweise auf der Funktionsschicht angeordnet wird, um der Diffusion auf der Seite des Aufbaus, die dem Glassubstrat abgewandt ist, entweder direkt oder über eine feine Metallschicht

vom Typ Getterschicht (Dicke im Allgemeinen etwa 0,5 bis 2 nm) optimal entgegenzuwirken. (Sie kann sich auch unter der Funktionsschicht, vorzugsweise direkt mit dieser in Berührung befindlich, befinden.) Diese "stabilisierende" Schicht auf der Basis von ZnO hat vorteilhafterweise eine Dicke von mindestens 5 nm und insbesondere von 5 bis 25 nm.

[0025] Die Erfindung richtet sich nicht ausschließlich auf Aufbauten, die nur eine einzige "Funktionsschicht" umfassen, die zwischen zwei Beschichtungen angeordnet ist. Sie lässt sich auch auf Aufbauten anwenden, die eine Vielzahl von Funktionsschichten, insbesondere zwei Funktionsschichten, die mit drei Beschichtungen abwechseln, vom Typ desjenigen, der beispielsweise im Patent EP-0 638 528 beschrieben ist, oder drei Funktionsschichten, die mit vier Beschichtungen abwechseln, vom Typ desjenigen, der beispielsweise im Patent EP-0 645 352 beschrieben ist, umfassen.

[0026] Wenn für den Schichtaufbau mehrere Funktionsschichten verwendet werden, so hat es sich gezeigt, dass es oftmals vorteilhaft ist, wenn die letzte Funktionsschicht, d.h. diejenige, die am weitesten vom Substrat des Aufbaus entfernt ist, gleichzeitig mit einer Barrierschicht und einer aufnehmenden Schicht versehen wird, da es sich erwiesen hat, dass sie diejenige ist, die aufgrund ihrer Lage im Schichtaufbau am meisten "exponiert" in dem Sinne ist, dass sie am gefährdetsten ist, von der umgebenden Atmosphäre oxidiert zu werden, und diejenige ist, aus welcher am leichtesten ein Teil ihres konstituierenden Materials an die Oberfläche der letzten Schicht des Schichtaufbaus migrieren kann.

[0027] Selbstverständlich kann vorgesehen werden, dass alle funktionellen Schichten mit einer Barrierschicht und einer erfindungsgemäßen aufnehmenden Schicht versehen werden.

[0028] Dabei hat die funktionelle Schicht einen metallischen Charakter, sie besteht aus Silber oder einer silberhaltigen Metalllegierung.

[0029] Die erfindungsgemäße Barrierschicht wird vorzugsweise aus dielektrischen Materialien ausgewählt, deren Brechungsindex vorteilhafterweise ähnlich desjenigen der üblicherweise in diesem Typ eines Schichtaufbaus verwendeten ist, d.h. insbesondere 1,7 bis 2,5 beträgt. So kann sie die dielektrischen Schichten vom Typ Metalloxid "optisch" ersetzen und eine optische Interferenzfunktion und eine Barrierefunktion in sich vereinigen.

[0030] Die Barrierschicht ist auf der Basis von Siliciumverbindungen vom Typ Siliciumoxid, SiO_2 , Siliciumcarbidoxid, SiO_xC_y , oder Siliciumnitridoxid, SiO_xN_y . Sie kann auch auf der Basis von Nitriden vom Typ Siliciumnitrid, Si_3N_4 , oder eines Gemischs aus wenigstens Si_3N_4 und AlN sein.

[0031] Sie kann auch vom Typ Carbid wie SiC gewählt werden, wobei es aber dann bevorzugt ist, aufgrund ihres aufnehmenden Charakters, der den Aufbau hinsichtlich des Lichttransmissionsgrades, T_L , beeinträchtigen kann, ihre Dicke, wenn es erwünscht ist, dass das Glas einen hohen T_L besitzt, auf einen nicht zu hohen Wert zu beschränken.

[0032] Ganz allgemein wird anderenfalls vorzugsweise die geometrische Dicke der Barrierschicht derart gewählt, dass sie mindestens 10 nm, insbesondere mindestens 15 nm, speziell 15 bis 60 nm, oder auch 20 bis 50 nm beträgt.

[0033] Anschließend wird die Anordnung im Schichtaufbau und der Charakter der erfindungsgemäßen aufnehmenden Schicht beschrieben. Es war bereits zu entnehmen, dass sie es ermöglichen muss, den Komprimierungszustand der Funktionsschicht bei hoher Temperatur abzumildern, indem sie den Einbau eines Teils von deren Material in metallischer oder insbesondere in ionischer Form erlaubt. Entweder kann sie direkt in Berührung mit der Funktionsschicht, darunter oder darauf, angeordnet werden oder sie wird von dieser durch mindestens eine Zwischenschicht getrennt, die gegenüber der Migration des Materials in metallischer oder ionischer Form bei hoher Temperatur "durchlässig" ist, ohne dass dies zu einer chemischen oder strukturellen Modifizierung dieser Schicht mit einem nachteiligen Einfluss auf das Aussehen des Schichtaufbaus insgesamt führen würde. Diese Zwischenschicht(en), die zwischen der Funktionsschicht und der aufnehmenden Schicht sich befinden (kann) können, (ist) sind insbesondere feine Metallschichten, die als Kristallisationsschichten oder Getterschichten gegenüber der Funktionsschicht dienen.

[0034] Entsprechend der ersten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird das Material für die aufnehmende Schicht aus einem porösen Material gewählt, dessen Porosität insbesondere mindestens 2 % und vorzugsweise 5 bis 25 % beträgt. Dabei wird hier die Porosität durch die Relation $p \% = 1 - (d_1/d_0)$, mit d_0 die theoretische

Dichte des betreffenden Materials in % und d_1 dessen wirkliche Dichte, definiert. Diese Porosität drückt sich oftmals, wenn das Material ein Dielektrikum ist, durch das Absenken seines Brechungsindex in Bezug seines theoretischen Brechungsindex, etwa in denselben Proportionen wie seine Dichte, aus. Um ein ausreichendes Aufnahmevermögen zu bieten, wird im Allgemeinen vorgesehen, dass die geometrische Dicke der porösen Schicht mindestens 2 nm und insbesondere 2 bis 30 nm beträgt, wobei Porosität und Dicke gleichzeitig modifiziert werden können, um den gewünschten Effekt der vollständigen Aufnahme des "überschüssigen" Materials der Funktionsschicht zu erhalten.

[0035] Diese poröse Schicht kann in einem ersten Fall im Wesentlichen metallisch sein und insbesondere aus einem Material bestehen, das aus mindestens einem der folgenden Metalle: Ni, Cr, Nb, Sn und Ti, einer Legierung vom Typ NiCr oder Stahl ausgewählt ist. In diesem Fall ist es bevorzugt, ihre Dicke auf 2 bis 5 nm zu beschränken, da durch ihren optisch absorbierenden Charakter, wenn eine dickere Schicht gewählt wird, der Lichttransmissionsgrad zu sehr gesenkt wird, wenn man eine hoch transparente Verglasung möchte.

[0036] Gemäß einem zweiten Fall wird die poröse Schicht aus einem dielektrischen Material und insbesondere einem Material ausgewählt, das seinerseits aus mindestens einem der folgenden Oxide ausgewählt wird: Zinkoxid, ZnO, Titanoxid, TiO₂, Siliciumoxid, SiO₂, Zinnoxid, SnO₂, und Aluminiumoxid, Al₂O₃. In diesem Fall kann die Schicht deutlich dicker sein und auch im Schichtaufbau eine Interferenzfunktion haben.

[0037] Die Porosität dieser Materialien kann modifiziert werden, indem die Abscheidebedingungen angepasst werden. So erlaubt es, wenn diese Schichten durch gegebenenfalls magnetfeldgestützte Kathodenzerstäubung aufgebracht werden, die Wahl des in der Abscheidungskammer herrschenden Drucks, die Porosität der Schicht einzustellen, da mit größer werdendem Druck des Inertgases vom Typ Argon auch die Porosität größer wird.

[0038] Entsprechend einer zweiten erfindungsgemäßen Ausführungsform besteht das Material der aufnehmenden Schicht aus einem Material, das in der Lage ist, die Ionen des Metalls der Funktionsschicht und gegebenenfalls das nicht ionisierte Metall reversibel oder irreversibel einzubauen, gegebenenfalls, indem das Material zum Zeitpunkt seines Einbaus ionisiert wird. Dabei handelt es sich insbesondere um ein Material auf der Basis von mindestens einer der folgenden Komponenten: Wolframoxid, WO₃, Nickeloxid, NiO_x, Nioboxid, NbO_x, Iridiumoxid, IrO_x, Zinnoxid, SnO_x, und Vanadiumoxid, VO_x, wobei diese Oxide an Sauerstoff stöchiometrisch oder unterstöchiometrisch und gegebenenfalls hydratisiert sein können. Diese Materialien, insbesondere das Wolframoxid, sind für den reversiblen Einbau von Kationen vom Typ Ag⁺ in elektrochromen Verglasungen oder Vorrichtungen bekannt.

[0039] Die Dicke dieses Typs einer Insertionsschicht ist variabel, insbesondere in Abhängigkeit von ihrem Vermögen zum Einbau jedes der zuvor genannten Materialien. Vorzugsweise wird eine Schicht mit einer Dicke von mindestens 1 nm, insbesondere 1 bis 50 nm, und vorzugsweise 2 bis 30 nm vorgesehen.

[0040] Entsprechend einer dritten erfindungsgemäßen Ausführungsform besteht die aufnehmende Schicht im Wesentlichen aus einem Metall (oder einer Metalllegierung), das/die in der Lage ist, eine gegebenenfalls definierte feste Lösung mit dem Metall der metallischen Funktionsschicht zu bilden. Es ist insbesondere mindestens eins der folgenden Metalle oder Metalloide zu nennen: Cu, Pd, Zn, Au, Cd, Al und Si. Dabei ist hier unter einer "festen Lösung" eine Vereinigung zu verstehen, die nicht notwendigerweise eine eigentliche Legierung ist, sondern in welcher das Metall der aufnehmenden Schicht eine gewisse Menge des Metalls der Funktionsschicht in seiner Matrix "lösen" kann, wobei sich eine Verbindung bildet, die eine nicht definierte Stöchiometrie haben kann, d.h. ein Metall, das einen variablen Gehalt an Metall der Funktionsschicht einbauen kann, wobei dieser Gehalt mit 0 % "beginnt" und sich fortschreitend erhöhen kann.

[0041] Dabei kann auch vorgesehen werden, dass die Materialien der zweiten und der dritten erfindungsgemäßen Ausführungsform eine Porosität besitzen, wie sie für die erste Ausführungsform definiert ist.

[0042] Vorteilhafterweise kann vorgesehen werden, dass mindestens eine der Funktionsschichten mit einer feinen metallischen Getterschicht, die wenigstens teilweise aufoxidiert ist, insbesondere mit einer Dicke von 0,5 bis 4 nm, bedeckt ist, da diese es erlaubt, die Funktionsschicht vor Oxidation während des Aufbringens des Schichtaufbaus zu schützen, wenn die folgende Schicht auf der Basis eines Oxides ist, das durch reaktive Kathodenzerstäubung in Gegenwart von Sauerstoff aufgebracht wird. Dabei oxidiert die Getterschicht anstelle des Metalls der Funktionsschicht.

[0043] Es kann dann vorgesehen werden, dass die metallische aufnehmende Schicht, die insbesondere po-

rös und/oder in der Lage ist, eine feste Lösung zu bilden, direkt auf der Funktionsschicht angeordnet wird und dann auch die Funktion einer Getterschicht erfüllt. In diesem Fall muss ihre Dicke ausreichend sein, damit nach ihrer Oxidation während des Aufbringens der darüber liegenden Schicht eine ausreichende Dicke aus nicht oxidiertem Metall übrig bleibt, das seine Funktion als Aufnahmematerial erfüllen kann.

[0044] Weiterhin kann vorgesehen werden, dass die stabilisierende Schicht Bestandteil der Beschichtung ist, die auf der Funktionsschicht direkt oder über eine feine Getterschicht angeordnet wird.

[0045] Vorteilhafterweise enthält der Aufbau zwei Funktionsschichten, wobei jede davon mit einer Barrierschicht und einer aufnehmenden oder stabilisierenden Schicht verbunden ist.

[0046] Im Schichtaufbau kann die Barrierschicht oder wenigstens eine der Barrierschichten das erfindungsgemäß Wesentliche der Beschichtung bilden. Sie kann auch mit anderen Schichten aus dielektrischem Material kombiniert und insbesondere mit mindestens einer weiteren Schicht auf der Basis eines oder mehrerer Metalloxide wie Zinkoxid, ZnO, Zinnoxid, SnO₂, Titanoxid, TiO₂, Nioboxid, Nb₂O₅, Tantaloxid, Ta₂O₅, Aluminiumoxid, Al₂O₃, und Wolframoxid, WO₃, oder eines beliebigen Gemischs aus mindestens zwei dieser Oxide bedeckt werden. Dabei gibt es insbesondere zwei Arten des Aufbringens dieser Oxidschicht: entweder auf übliche Weise direkt in Form des Oxids oder, insbesondere, wenn sie die letzte Schicht des Aufbaus bildet, in metallischer Form, wobei ihre Oxidation dann nach dem Aufbringen, insbesondere bei der Wärmebehandlung an Luft, durchgeführt wird. Ihre Dicke wird vorzugsweise zwischen 0,5 und 20 nm und insbesondere zwischen 1 und 5 nm gewählt, wobei sie selbstverständlich wahlweise bleibt. Die Gründe können vielfältig sein, insbesondere können die Abscheidegeschwindigkeit dieser Schichten, der Preis der Ausgangsstoffe (der Targets, wenn ein Abscheideverfahren durch Zerstäubung angewendet wird) und die Brechungsindizes berücksichtigt werden. Dabei kann eine sorgfältige Auswahl der Schicht(en), die die Barrierschicht bedeckt (bedecken), auch die Optimierung der Haftung des Schichtaufbaus an der Folie aus einem Thermoplast vom Typ Polyvinylbutyral, PVB, berücksichtigen, wenn das mit dem Schichtaufbau überzogene Substrat zu einer Verbundglasscheibe assembliert wird. (In diesem Sinne wird auf die Lehre des Patents EP-0 433 136 hingewiesen.) Bei dieser Auswahl können auch die chemischen Korrosions- und/oder mechanischen Probleme, denen der Aufbau widerstehen können muss, beispielsweise in Abhängigkeit von der Atmosphäre, mit welcher er im Verfahren zur Herstellung der Glasscheibe (beispielsweise Atmosphäre bei der Wärmebehandlung) oder auch während ihrer Lagerung bzw. nach dem Einbau in Berührung kommt, berücksichtigt werden.

[0047] Weiterhin kann vorgesehen werden, dass die Funktionsschicht oder mindestens eine der Funktionsschichten auf einer Beschichtung angeordnet wird, deren letzte Schicht die Benetzung mit der Funktionsschicht erleichtert. Dabei handelt es sich insbesondere um eine Haftschicht auf der Basis von Zinkoxid, ZnO, Nioboxid, Nb₂O₅, oder Tantaloxid, Ta₂O₅, oder eine Abfolge aus zwei Schichten dieses Typs. Wegen Einzelheiten kann man sich aus den Patenten EP-0 611 213 und EP-0 678 434 unterrichten. Dabei ist es nicht ausgeschlossen, dass diese Haftschichten, indem sie porös gewählt werden, auch die Aufgabe einer aufnehmenden oder stabilisierenden Schicht erfüllen können, indem ihre Dicke und ihre Gestaltung wie diejenigen von stabilisierenden Schichten gewählt werden.

[0048] Entsprechend einer erfindungsgemäßen Ausführungsform ist wenigstens eine der Funktionsschichten mit einer Beschichtung bedeckt, welche die Abfolge aufnehmende oder stabilisierende Schicht/Barrierschicht vom Typ SnO₂/Si₃N₄, WO₃/Si₃N₄ oder ZnO/Si₃N₄ umfasst, wobei Si₃N₄ durch ein Gemisch aus AlN und Si₃N₄ ersetzt werden kann.

[0049] Die erfindungsgemäße Glasscheibe kann auch derart sein, insbesondere bei einem Aufbau mit zwei Funktionsschichten auf der Basis von Silber, dass sich mindestens eine dieser Schichten, insbesondere die letzte, auf einer Beschichtung befindet, welche die Sequenz ZnO/Si₃N₄/ZnO umfasst.

[0050] Diese Glasscheibe kann auch derart sein, dass mindestens eine Funktionsschicht, insbesondere die erste, sich auf einer Beschichtung befindet, welche die Sequenz SnO₂/ZnO oder Si₃N₄/ZnO umfasst.

[0051] Entsprechend einer anderen erfindungsgemäßen Ausführungsform hat man dieses Mal eine Abfolge vom Typ aufnehmende Schicht/Funktionsschicht/Barrierschicht (mit gegebenenfalls "Zwischenschichten" auf beiden Seiten der Funktionsschicht) mit insbesondere einer SnO₂-, WO₃- oder ZnO-Schicht unter der Funktionsschicht und einer Si₂N₄- oder AlN- und Si₃N₄-Schicht auf der Funktionsschicht.

[0052] Die erfindungsgemäße Glasscheibe umfasst mindestens das Substrat, das den Schichtaufbau trägt, gegebenenfalls mit mindestens einem weiteren Substrat verbunden. Diese können alle klar oder in der Masse

gefärbt sein, wobei insbesondere mindestens eines der Substrate aus einem Farbglass bestehen kann. Die Wahl der Färbung hängt von dem Lichttransmissionsgrad und/oder dem farblichen Aussehen ab, die für die Glasscheibe nach ihrer Herstellung erwünscht sind. So erfordern bei Glasscheiben, die für Fahrzeuge bestimmt sind, Normen, dass die Frontscheibe einen Lichttransmissionsgrad, T_L , von etwa 75 % besitzt, während ein solcher Transmissionsgrad beispielsweise für Seitenscheiben oder ein Autoschiebedach nicht gefordert wird. Die Farbgläser, die verwendet werden können, sind beispielsweise diejenigen, die bei einer Dicke von 4 mm einen T_L von 65 bis 95 %, einen Strahlungstransmissionsgrad, T_E , von 40 bis 80 % und eine bei Transmission maßgebende Wellenlänge von 470 bis 525 nm zusammen mit einem spektralen Farbanteil von 0,4 bis 6 % in Transmission bei Normlichtart D65, was sich in der Normfarbtafel (L, a^* , b^*) in Werten von a^* und b^* in Transmission von -9 bis 0 bzw. -8 bis +2 ausdrücken kann, besitzen.

[0053] Dabei kann es sich um Gläser handeln, die unter der Bezeichnung PARSOL von SAINT-GOBAIN VITRAGE vertrieben werden, insbesondere um diejenigen mit graugrüner Farbtonung. Es kann sich auch um die Produktpalette, die als "TSA" bezeichnet und ebenfalls von SAINT-GOBAIN VITRAGE vertrieben wird, und um Gläser, deren Zusammensetzung und Eigenschaften insbesondere in den Patenten EP-0 616 883, EP-0 644 164, EP-0 722 427 und WO-96/00394 beschrieben sind, handeln.

[0054] Die erfindungsgemäßen Glasscheiben können eine Verbundstruktur aufweisen, in welcher insbesondere mindestens zwei starre Substrate vom Typ Glas durch mindestens eine Thermoplastfolie miteinander verbunden sind, um eine Struktur vom Typ Glas/Aufbau aus dünnen Schichten/Folie(n)/Glas zu besitzen. Dabei kann das Polymer insbesondere auf der Basis von Polyvinylbutyral, PVB, Ethylvinylacetat, EVA, Polyethylenterephthalat, PET, und Polyvinylchlorid, PVC, sein.

[0055] Die Glasscheibe kann auch die Struktur einer asymmetrischen Verbundglasscheibe aufweisen, in welcher ein starres Substrat vom Typ Glas mit mindestens einer Folie aus einem Polymer vom Typ Polyurethan mit energieabsorbierenden Eigenschaften, gegebenenfalls mit einer weiteren Polymerschicht mit "selbstheilenden" Eigenschaften verbunden, verbunden ist. Wegen näheren Einzelheiten zu diesem Typ einer Verbundglasscheibe kann man sich insbesondere aus den Patenten EP-0 132 198, EP-0 131 523 und EP-0 389 354 unterrichten. Die Verbundglasscheibe kann dann eine Struktur vom Typ Glas/Aufbau aus dünnen Schichten/Polymervolie(n) aufweisen.

[0056] Die erfindungsgemäßen Glasscheiben können einer Wärmebehandlung ohne Beschädigung des Aufbaus aus dünnen Schichten unterworfen werden. Sie sind daher gegebenenfalls gebogen und/oder vorgespannt. Falls sie gebogen sind, insbesondere um Fahrzeugverglasungen zu bilden, befindet sich der Aufbau aus dünnen Schichten vorzugsweise auf einer wenigstens teilweise nicht planen Seite. In einer Verbundstruktur befindet er sich vorzugsweise in Berührung mit der Polymerfolie.

[0057] Die Glasscheibe kann auch gebogen und/oder vorgespannt sein, indem sie aus einem einzigen Substrat, demjenigen, das mit dem Schichtaufbau versehen ist, besteht. Man spricht dann von einer monolithischen Glasscheibe. Die Verglasung kann auch eine Mehrfachverglasung, insbesondere eine Doppelverglasung, sein, wobei wenigstens das den Schichtaufbau tragende Substrat gebogen und/oder vorgespannt ist. Bei einer Ausführung als Mehrfachverglasung ist es bevorzugt, dass sich der Schichtaufbau auf der Seite befindet, die zur Gasfüllung zeigt.

[0058] Wenn die Verglasung monolithisch oder eine Mehrfachverglasung vom Typ Doppelverglasung ist, kann wenigstens das den Schichtaufbau tragende Substrat aus einem vorgespannten Glas bestehen.

[0059] Die erfindungsgemäßen Glasscheiben sind ganz allgemein vorzugsweise derart entworfen, dass sie einen Lichttransmissionsgrad von 50 bis 85 % und insbesondere von 60 bis 80 % mit einem Reflexionsgrad, R_L , von unter 20 % und insbesondere von unter 13 % und bei Außenreflexion negativen Werten von a^* und b^* besitzen, da dadurch insbesondere der gesamte T_L -Bereich, der bei Fahrzeugverglasungen angetroffen wird, mit einem Farbton in Außenansicht mehr ins Blaugrüne, was gegenwärtig als ästhetisch angesehen wird, "überstrichen" werden kann.

[0060] Die Erfindung betrifft auch das Verfahren zur Herstellung dieser Glasscheiben, das darin besteht, den Aufbau aus dünnen Schichten auf das Glassubstrat durch ein Vakuumverfahren vom Typ gegebenenfalls magnetfeldgestützte Kathodenzerstäubung aufzubringen und anschließend mit dem beschichteten Substrat eine Wärmebehandlung vom Typ Biegen/Vorspannen oder Abkühlen im Kühllofen ohne Verschlechterung seiner optischen Qualität durchzuführen.

[0061] Dabei ist es jedoch nicht ausgeschlossen, dass die erste(n) Schicht(en) durch ein anderes Verfahren, beispielsweise durch ein Verfahren zur thermischen Zersetzung vom Typ Pyrolyse aufgebracht werden kann (können).

[0062] Weitere erfindungsgemäße vorteilhafte Merkmale und Einzelheiten werden anhand der folgenden Beispiele unter Bezugnahme auf die im Anhang befindliche [Fig. 1](#) für die Beispiele 1 bis 3 erläutert.

[0063] In [Fig. 1](#) ist ein erfindungsgemäßer Schichtaufbau gezeigt, bei welchem aus Gründen der Verdeutlichung die Proportionen zwischen den Dicken der verschiedenen Materialien nicht eingehalten sind.

[0064] In den folgenden Beispielen 1 bis 3 wurde der Schichtaufbau auf das Substrat **1** aufgebracht, das ein Substrat aus einem Kalk-Natron-Silicat-Klartglas mit einer Dicke von 2 mm war. Der Aufbau zerfällt in zwei funktionelle Silberschichten **3**, **6**, deren Dicken gegebenenfalls voneinander verschieden sind, wobei die erste Schicht **3** eine geringere Dicke als die zweite Schicht **6** hat gemäß der Lehre des Patents EP-0 638 528. Auf jeder der Funktionsschichten **3**, **6** ist eine feine metallische Getterschicht **4**, **7** angeordnet, die wenigstens teilweise aufoxidiert ist.

[0065] Unter jeder der Funktionsschichten **3**, **6** befindet (befinden) sich eine oder mehrere aufeinander angeordnete Schichten **2a**, **2b** und **5a**, **5b** auf der Basis eines dielektrischen Materials.

[0066] Auf der letzten Funktionsschicht **6**, gezählt ab dem Substrat, und auf der Getterschicht **7** befindet sich eine Schicht **8a**, **8b** oder eine Abfolge von Schichten aus einem dielektrischen Material.

[0067] Es liegt somit eine Struktur vor, in welcher eine erste Beschichtung, welche die Schichten **2a** und **2b** umfasst, eine Silberschicht **3**, eine zweite Beschichtung, welche die Schichten **4**, **5a** und **5b** umfasst, eine zweite Silberschicht **6** und eine dritte Beschichtung, welche die Schichten **7**, **8a** und **8b** umfasst, verwendet werden.

[0068] In den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 3 bestehen:

- die Getterschichten **4**, **7** aus Nb,
- die Schichten **2a** aus SnO₂,
- die Schichten **2b** aus ZnO,
- die Schichten **5a** aus Si₃N₄,
- die Schichten **5b** aus ZnO,
- die Schichten **8b** aus Si₃N₄ und
- die Schichten **3**, **6** aus Silber.

[0069] Die einzige Veränderung in den Beispielen 1 bis 3 ist der Charakter der Schicht **8a**. Erfindungsgemäß haben die Si₃N₄-Schichten **5a** und **8b** die Aufgabe einer Barrierschicht gegenüber Sauerstoff bzw. den Silberschichten **3** bzw. **6**, wobei die erfindungsgemäß "aufnehmende" Schicht die Schicht **8a** ist, die somit in der Lage ist, eine bestimmte Menge an aus der Silberschicht **6** migrierendem Silber aufzunehmen, auf welcher (oder unter welcher) sie angeordnet ist.

[0070] In diesen Beispielen erfolgte das Aufbringen der Schichten des Aufbaus durch magnetfeldgestützte Kathodenzerstäubung, wobei ein beliebiges anderes Abscheideverfahren dann vorgesehen werden kann, wenn es eine Steuerung und Beherrschung der Dicken der aufzubringenden Schichten erlaubt, die genauso gut sind.

[0071] Die Abscheidevorrichtung umfasst mindestens eine Zerstäubungskammer, die mit Kathoden versehen ist, die mit Targets aus geeignetem Material ausgerüstet sind, unter welchen das Substrat **1** nacheinander durchläuft. Die Abscheidebedingungen für die Schichten waren Folgende:

- die Schichten **3**, **6** auf Silberbasis wurden mittels eines Silbertargets unter einem Druck von 0,8 Pa in einer Argonatmosphäre aufgebracht,
- die Schichten **2a** auf der Basis von SnO₂ wurden durch reaktive Kathodenzerstäubung mittels eines Zinntargets unter einem Druck von 0,8 Pa in einer Argon/Sauerstoff-Atmosphäre, davon 36 Vol.-% Sauerstoff, aufgebracht,
- die Schichten **4**, **7** auf der Basis von Nb wurden mittels eines Niob-Targets unter demselben Druck und in einer Argonatmosphäre aufgebracht,
- die Schichten **5a**, **8b** aus Si₃N₄ wurden durch reaktive Kathodenzerstäubung mittels eines mit Bor oder Aluminium dotierten Siliciumtargets unter einem Druck von 0,8 Pa in einer Argon/Stickstoff-Atmosphäre, davon 20 Vol.-% Stickstoff, aufgebracht und

– die Schichten **2b** und **5b** aus ZnO wurden durch reaktive Kathodenzerstäubung mittels eines Zinktargets unter demselben Druck in einer Argon/Sauerstoff-Atmosphäre, davon 40 Vol.-% Sauerstoff, aufgebracht.

[0072] Die Leistungsdichten und Durchlaufgeschwindigkeiten des Substrats **1** wurden auf bekannte Weise eingestellt, um die gewünschten Schichtdicken zu erhalten.

Beispiel 1

[0073] In diesem Beispiel besteht die Schicht **8a** aus Wolframoxid, WO_3 , die durch reaktive Kathodenzerstäubung eines W-Targets unter einem Druck von 0,8 Pa in einer Argon/Sauerstoff-Atmosphäre, davon 20 Vol.-% Sauerstoff, erhalten wurde.

Beispiel 2

[0074] In diesem Beispiel wurde die Schicht **8a** aus "porösem" Zinkoxid unter einem Druck von 1,2 Pa aufgebracht, der deutlich höher als derjenige war, der für die Schichten **2b** und **5b** vorgesehen war. Ihre Porosität wurde mit 15 % bestimmt.

Beispiel 3

[0075] In diesem Beispiel wurde die Schicht **8a** aus SnO_2 wie die Schicht **2a** aufgebracht.

[0076] In Tabelle 1 sind für die drei Beispiele der Charakter und die Dicken (Nanometer) der betreffenden Schichten des Aufbaus angegeben.

Tabelle 1

		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Glas	(1)	–	–	–
SnO_2	(2a)	20	20	20
ZnO	(2b)	17	17	17
Ag	(3)	9	9	9
Nb	(4)	0,7	0,7	0,7
Si_3N_4	(5a)	65	65	65
ZnO	(5b)	25	25	25
Ag	(6)	9	9	9
Nb	(7)	0,7	0,7	0,7
Schicht 8a	(8a)	(WO_3) : 2	(ZnO) : 2	(SnO_2) : 2
Si_3N_4	(8b)	37,5	37,5	37,5

[0077] Diese beschichteten Substrate wurden danach bei mehr als 620 °C wärmebehandelt, anschließend gebogen und mit einem Substrat mit demselben Charakter, aber unbeschichtet und mit derselben Biegung mittels einer thermoplastischen Polyvinylbutyralfolie mit einer Dicke von 0,80 mm durch Kalandrieren in der Hitze auf bekannte Weise assembliert, um eine Verbundstruktur Substrat (1)/Schichten/PVB/Substrat (2) aufzuweisen, wobei die Seite des Substrats **1**, auf welcher sich der Schichtaufbau befand, in einer Verglasung vom Typ Kraftfahrzeugfrontscheibe eine nicht plane Form hatte.

[0078] In Tabelle 2 sind für die Beispiele angegeben:

- Lichttransmissionsgrad, T_L , % (Normlichtart D65),
- Strahlungstransmissionsgrad, T_E , %,

- die Werte für a^* und b^* in der Normfarbtafel (L, a^* und b^*) bei Transmission $a^*(T)$ und $b^*(T)$,
- äußerer Lichtreflexionsgrad, R_L , % (Normlichtart D65) und
- die Werte für a^* und b^* in der Normfarbtafel (L, a^* und b^*) bei Reflexion $a^*(R)$ und $b^*(R)$

und dies einerseits für die beschichteten Substrate (1) vor dem Biegen und Assemblieren ("monolithisch") und andererseits für die beschichteten Substrate (1) nach dem Biegen und zu einer Verbundglasscheibe assembliert.

Tabelle 2

	T_L	T_E	$a^*(T)$	$b^*(T)$	R_L	$a^*(R)$	$b^*(R)$
<u>Beispiel 1</u>							
monolithisch	80	51	-2,1	1,9	5	-1	-1,5
Verbund	75	42	-2,9	5,9	11	-1,7	-16,6
<u>Beispiel 2</u>							
monolithisch	80	51	-2,1	1,9	5,5	-1,1	-1,5
Verbund	75	41	-3	5,7	10,5	-2	-14,7
<u>Beispiel 3</u>							
monolithisch	80	51	-2,1	1,9	5,5	-1	-1,5
Verbund	75	41	-3	5,7	11	-2,2	-14,5

[0079] Außerdem besaßen die beschichteten Substrate nach dem Biegen eine optische Qualität, die gleich derjenigen war, die sie vor der Wärmebehandlung hatten: Es traten weder sichtbare Sprengel noch ein Restschleier auf.

[0080] Aus diesen Ergebnissen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- selbst bei einer nicht hohen Schichtdicke sind die aufnehmenden Schichten **8a**, entweder vom "porösen" Typ (ZnO) oder vom Typ für den Einbau von Ag^+ (WO_3 , SnO_2), ausreichend wirksam, um die Spannungen der letzten Silber-schicht **6** auszugleichen, indem sie deren "überschüssiges" Silber aufnehmen und so die Probleme einer zufälligen optischen Verschlechterung zu beheben, die bei ähnlichen Schichtaufbauten vorkommen können, die diesen Typ einer Schicht nicht enthalten,
- die "zusätzlichen" aufnehmenden Schichten stören den Schichtaufbau thermisch oder optisch nicht: die Glasscheiben bleiben bei Reflexion im blau-grünen Bereich ($a^*(R)$ und $b^*(R)$ sind negativ), ob es sich um eine monolithische oder eine Verbundglasscheibe handelt, und können Werte von T_L von mindestens 75 % bei der Verbundglasscheibe beibehalten, was auf dem Gebiet des Automobilbaus von Bedeutung ist, wenn dieser Typ einer Glasscheibe als Frontscheibe verwendet wird.
- der Biegevorgang ist eine Wärmebehandlung, die als mechanisch und thermisch noch "beanspruchender" als das Vorspannen betrachtet werden kann, weshalb diese Glasscheiben erst recht als nicht gebogene vorgespannte Glasscheiben verwendet werden können, beispielsweise in einer Doppelverglasung für Gebäude, wobei dieselbe optische Qualität erhalten wird, und
- weiterhin ist festzustellen, dass der Vorteil der im Patent EP-0 718 250 beschriebenen Schichtaufbauten in dem Sinne erhalten bleibt, dass beim thermischen Vorspannen der Glasscheibe nicht nur deren optische Qualität erhalten bleibt (was die erfindungsgemäße Aufgabe war), sondern außerdem, insbesondere aufgrund des Vorhandenseins der Si_3N_4 -Barrierschichten ihre optischen/thermischen Eigenschaften nicht signifikant verändert werden (die Senkung des T_L der Verbundglasscheibe gegenüber der monolithischen Glasscheibe ist selbstverständlich auf den Zusatz der PVB-Folie und des zweiten Glases zurückzuführen).

[0081] Es wurde das Beispiel 4 realisiert, mit bestimmten Modifizierungen gegenüber den vorhergehenden Beispielen, die im Wesentlichen darin bestanden, Schichten **4** und **7** auf der Basis von Titan, eine anschließend als Schicht (**5a-a**) bezeichnete ZnO-Schicht zwischen der Getterschicht (**4**) und der Schicht (**5a**) auf der Basis von Si_3N_4 einzufügen, und schließlich als Schicht (**8a**) eine nicht (oder wenig) poröse "stabilisierende" ZnO-Schicht zu verwenden.

[0082] In Tabelle 3 ist die Abfolge der Schichten mit ihren Dicken in nm (in Klammern ist der vorteilhafteste Dickenbereich für jede Schicht angegeben) aufgeführt.

Tabelle 3

		Beispiel 4
Glas	(1)	–
SnO ₂	(2a)	17 bis (5 bis 20)
ZnO	(2b)	17 bis (5 bis 20)
Ag	(3)	9 bis (8 bis 12)
Ti	(4)	1 bis (0,5 bis 1,5)
ZnO	(5a-a)	11
Si ₃ N ₄	(5a)	55
ZnO	(5b)	20
Ag	(6)	9 bis (8 bis 12)
Ti	(7)	1 bis (0,5 bis 1,5)
ZnO	(8a)	10
Si ₃ N ₄	(8b)	25

[0083] Vorzugsweise beträgt die Summe der geometrischen Dicken der Schichten (**5a-a** + **5a** + **5b**) 70 bis 90 nm und die Summe der geometrischen Dicken der Schichten **8a** und **8b** 30 bis 50 nm.

[0084] In diesem Aufbau findet sich wieder die Barrierschicht (**8b**) aus Si₃N₄ und eine nicht (oder wenig) poröse "stabilisierende" Schicht aus ZnO. Die andere, nicht oder nur wenig poröse ZnO-Schicht (**5a-a**) kann zu dem stabilisierenden Effekt beitragen, der durch die ZnO-Schicht (**8a**) erhalten wird.

[0085] In Tabelle 4 sind die (bereits für Tabelle 2 erläuterten) photometrischen Werte des so beschichteten Substrats, das anschließend unter denselben Bedingungen wie zuvor verbunden worden war, mit außerdem dem Strahlungsreflexionsgrad R_E in Prozent angegeben.

Tabelle 4

	Bsp. 4 (Verbundglas)
T _L	80,5 %
T _E	47 %
a*(T)	-2,6
b*(T)	2,6
R _L	9,5 %
a*(R)	-2,0
b*(R)	-7,8
R _E	34,5

[0086] Es wurde ein weiteres Beispiel 4a realisiert, das darin bestand, den Schichtaufbau von Beispiel 4 zu

wiederholen, wobei aber der chemische Charakter der letzten Schicht (**8a**) aus Si_3N_4 gemäß der Lehre der Patentanmeldung FR 97/09223 vom 21. Juli 1997 leicht modifiziert wurde, diese letzte Schicht wurde in dem Sinne "dotiert", dass sie einen geringen Gehalt an einem Metall, hier Aluminium, mit einem Anteil von etwa 10 Atom-% enthielt, wobei es diese "Dotierung" erlaubte, die Beständigkeit der Si_3N_4 -Schicht gegenüber korrosiven Spezies, insbesondere Spezies vom Typ Na_2O , zu erhöhen, die in der Atmosphäre vorhanden sein können, in welcher die anschließende Wärmebehandlung des Substrats stattfindet.

[0087] Schließlich wurde ein Beispiel 5, ähnlich Beispiel 4, realisiert, wobei jedoch unter der ersten Silberschicht **3** keine Abfolge SnO_2/ZnO , sondern eine Abfolge $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ verwendet wurde. Außerdem entschied man sich dafür, jeder Silberschicht **3** und **6** nicht nur Ti-Getterschichten **4** und **7** auf ihnen, sondern auch feine Ti-Schichten **2c** und **2c'** unmittelbar unter ihnen hinzuzufügen. Dabei ist jedoch festzustellen, dass auch vorteilhafte Aufbauten ohne diese Ti-Getterschichten **4**, **7** und/oder Ti-Unterschichten **2c** realisiert wurden, weshalb sie optional sind.

[0088] In Tabelle 5 ist die Schichtabfolge zusammengefasst.

Tabelle 5

		Beispiel 5
Glas	(1)	–
Si_3N_4	(2a)	9
ZnO	(2b)	21
Ti	(2c)	1
Ag	(3)	9
Ti	(4)	1
ZnO	(5a-a)	16
Si_3N_4	(5a)	57
ZnO	(5b)	16
Ti	(2c')	1
Ag	(6)	10
Ti	(7)	1
ZnO	(8a)	20
Si_3N_4	(8b)	18

[0089] Im Falle der Figur finden sich die Si_3N_4 -Barrierschicht **8b** und wie in Beispiel 4 eine nicht oder nur wenig poröse "stabilisierende" ZnO-Schicht **8a**, deren Wirksamkeit durch das Vorhandensein der darunter befindlichen ebenfalls wenig oder nicht porösen ZnO-Schicht **5b** noch verstärkt werden kann.

[0090] Beispiel 5a bestand in der Realisierung eines Beispiels, das sonst gleich Beispiel 5 war, wobei jedoch als "Dotiermittel" wie in Beispiel 4 die letzte Si_3N_4 -Schicht **8a** mit Aluminium.

[0091] Die Erfindung erlaubt somit zwei ganz beträchtliche Vorteile, wenn diese Schichtaufbauten Wärmebehandlungen unterworfen werden sollen, durch eine vorteilhafte Kombination von zwei "Typen von Schichten, welche vorgesehen sind, die Silberschichten zu "enthalten" und die Integrität ihres konstituierenden Materials zu bewahren, zu kumulieren.

Patentansprüche

1. Glasscheibe, die mindestens ein Substrat (1) aus transparentem Glas umfasst, das mit einem Aufbau aus dünnen Schichten versehen ist, der eine Abfolge aus n Funktionsschichten (3, 6), die metallisch auf der Basis von Silber oder einer silberhaltigen Metalllegierung sind und im Infrarot und/oder im Bereich der Sonneneinstrahlung reflektieren, und (n + 1) Beschichtungen, wobei $n > 1$ und sich die Beschichtungen aus einer oder mehreren Schichten zusammensetzen, wovon mindestens eine aus einem dielektrischen Material (2a, 2b, 5a, 5b, 8a, 8b) besteht, derart umfasst, dass jede Funktionsschicht (3, 6) zwischen zwei Beschichtungen (2a, 2b; 4, 5a, 5b; 7, 8a, 8b) angeordnet ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass, um die optische Qualität des Schichtaufbaus zu erhalten, wenn das mit ihm versehene Substrat (1) einer Wärmebehandlung vom Typ Vorspannen, Biegen und Abkühlen im Kühllofen unterworfen wird:

– einerseits die Beschichtung, die auf mindestens einer der Funktionsschichten (3, 6), insbesondere der n-ten, angeordnet ist, mindestens eine Barrierschicht aus einem Material enthält, das wenigstens gegenüber Sauerstoff und Wasser eine Barriere bildet und auf der Basis von Siliciumverbindungen, SiO_2 , SiC, SiO_xC_y , SiO_xN_y , Siliciumnitrid oder einem Gemisch aus mindestens zwei dieser Verbindungen oder einem Gemisch aus AlN und Si_3N_4 ist, und

– andererseits mindestens eine "aufnehmende" Schicht aus einem Material, das in der Lage ist, das die Funktionsschicht bildende Material "aufzunehmen", oder eine gegenüber diesem konstituierenden Material "stabilisierende" Schicht Bestandteil entweder

- der Beschichtung, die auf dieser Funktionsschicht (3, 6) und unter der Barrierschicht angeordnet ist, oder
- der unter dieser Funktionsschicht (3, 6) angeordneten Beschichtung ist.

2. Glasscheibe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schichtaufbau eine einzige zwischen zwei Beschichtungen angeordnete Funktionsschicht enthält.

3. Glasscheibe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schichtaufbau zwei Funktionsschichten (3, 6) enthält, die mit drei Beschichtungen (2a, 2b, 4, 5a, 5b; 7, 8a, 8b) abwechseln.

4. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die geometrische Dicke der Barrierschicht mehr als oder gleich 10 nm und insbesondere 15 bis 60 nm beträgt.

5. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die "aufnehmende" Schicht aus einem porösen Material besteht, dessen Porosität insbesondere mehr als oder gleich 2 % und vorzugsweise 5 bis 25 % beträgt.

6. Glasscheibe nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die geometrische Dicke der porösen "aufnehmenden" Schicht mindestens 2 nm und insbesondere 2 bis 30 nm beträgt.

7. Glasscheibe nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse "aufnehmende" Schicht eine Dicke von speziell 2 bis 5 nm besitzt, im Wesentlichen metallisch ist und insbesondere aus einem Material besteht, das aus mindestens einem der Metalle Ni, Cr, Nb, Sn und Ti oder einer Legierung vom Typ NiCr oder Stahl ausgewählt ist.

8. Glasscheibe nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse "aufnehmende" Schicht aus einem dielektrischen Material besteht, insbesondere einem Material, das aus mindestens einem der Oxide ZnO, TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 und Al_2O_3 ausgewählt ist.

9. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die "aufnehmende" Schicht aus einem Material besteht, das in der Lage ist, reversibel oder irreversibel die Kationen des Metalls der Funktionsschicht(en), insbesondere die Ag^+ -Kationen, einzubauen.

10. Glasscheibe nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die "aufnehmende" Insertionsschicht auf der Basis von mindestens einem der Materialien ist, die zur Gruppe der Oxide WO_3 , NiO_x , NbO_x , IrO_x , SnO_x und VO_x gehören, wobei diese Oxide an Sauerstoff unterstöchiometrisch und/oder hydratisiert sein können.

11. Glasscheibe nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der "aufnehmenden" Insertionsschicht mehr als oder gleich 1 nm, vorzugsweise 1 bis 50 nm, und insbesondere zwischen 2 und 30 nm beträgt.

12. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die "aufnehmende"

Schicht im Wesentlichen aus einem Metall oder einer Metalllegierung besteht, das/die in der Lage ist, eine gegebenenfalls definierte feste Lösung mit dem Metall der Funktionsschicht zu bilden und insbesondere aus mindestens einem der Metalle oder Metalloide Cu, Pd, Zn, Au, Cd, Al und Si ausgewählt ist.

13. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Funktionsschichten von einer wenigstens teilweise aufoxidierten feinen metallischen Getterschicht mit insbesondere einer Dicke von 0,5 bis 4 nm bedeckt ist.

14. Glasscheibe nach den Ansprüchen 7 und 13 oder 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische "aufnehmende" Schicht ein Bestandteil der Beschichtung ist, die auf der Funktionsschicht angeordnet ist und sich direkt im Kontakt mit dieser befindet, wobei sie auch die Aufgabe einer Getterschicht hat.

15. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die "stabilisierende" Schicht auf der Basis von Zinkoxid ist und vorzugsweise eine geometrische Dicke von mindestens 5 nm und insbesondere 5 bis 25 nm besitzt.

16. Glasscheibe nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die "stabilisierende" Schicht auf der Basis von Zinkoxid nicht oder nur wenig porös ist.

17. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die "stabilisierende" Schicht Bestandteil der Beschichtung ist, die auf der Funktionsschicht angeordnet ist, und sich direkt oder über eine feine Getterschicht mit dieser in Berührung befindet.

18. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit einem Schichtaufbau versehen ist, der die Schichten in folgender Reihenfolge umfasst:
 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ti}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ti}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$.

19. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit einem Schichtaufbau versehen ist, der die Schichten in folgender Reihenfolge umfasst:
 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$.

20. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Schichtaufbau zwei Funktionsschichten (**3**, **6**) enthält, welchen jeweils eine Barrierschicht und eine "aufnehmende" Schicht zugeordnet ist.

21. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Barrierschicht oder mindestens eine der Barrierschichten in der Beschichtung unter mindestens einer anderen Schicht befindet, insbesondere aus einem oder mehreren Metalloxiden, das/die aus der Gruppe ausgewählt ist/sind, die ZnO , SnO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 und WO_3 oder ein Gemisch aus mindestens zwei dieser Oxide umfasst.

22. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht oder mindestens eine der Funktionsschichten auf einer Beschichtung angeordnet ist, deren letzte Schicht die Benetzung mit der Funktionsschicht erleichtert und aus einem der Oxide Ta_2O_5 , Nb_2O_5 und ZnO ausgewählt ist.

23. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Funktionsschichten von einer Beschichtung bedeckt wird, welche die Abfolge $\text{SnO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{WO}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ oder $\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$ umfasst.

24. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Funktionsschichten (**3**, **6**) auf einer WO_3 - SnO_2 - oder ZnO -Schicht und unter einer Schicht aus Si_3N_4 oder einem Gemisch aus Si_3N_4 und AlN angeordnet ist.

25. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Funktionsschichten, insbesondere die letzte, sich auf einer Beschichtung befindet, welche die Abfolge $\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ umfasst.

26. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Funktionsschichten, insbesondere die erste, sich auf einer Beschichtung befindet, welche die Abfolge

SnO_2/ZnO oder $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ umfasst.

27. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eines der sie bildenden transparenten Substrate aus Klarglas oder Farbglass besteht.

28. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Glasscheibe ist, in welcher insbesondere mindestens zwei starre Substrate vom Typ Glas durch mindestens eine thermoplastische Polymerfolie miteinander verbunden sind, und die Struktur vom Typ Glas/Aufbau aus dünnen Schichten/Polymerfolie(n)/Glas ist.

29. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Glasscheibe vom Typ einer asymmetrischen Glasscheibe ist, in welcher ein starres Substrat vom Typ Glas mit mindestens einer Polymerfolie auf der Basis von Polyurethan mit energieaufnehmenden Eigenschaften verbunden ist, und die Struktur vom Typ Glas/Aufbau aus dünnen Schichten/Polymerfolie(n) ist.

30. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie gebogen ist.

31. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die monolithisch oder in eine Mehrfachverglasung vom Typ Doppelverglasung eingebaut wird, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens das den Schichtaufbau tragende Substrat aus vorgespanntem Glas besteht.

32. Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen T_L von 50 bis 85 %, einen R_L von unter 20 % und vorzugsweise bei äußerer Reflexion negative Werte von a^* und b^* besitzt.

33. Verfahren zur Herstellung einer Glasscheibe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Aufbau aus dünnen Schichten durch ein Vakuumverfahren vom Typ gegebenenfalls magnetfeldgestützte Kathodenzerstäubung auf das Glassubstrat aufgebracht wird, und dass anschließend das Substrat gebogen, vorgespannt oder im Kühllofen abgekühlt wird, ohne dabei seine optische Qualität zu beeinträchtigen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

