

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 154497 B



(21) Patentansøgning nr.: 3629/77

(51) Int.Cl.⁴ C 03 C 17/34

(22) Indleveringsdag: 16 aug 1977

(41) Alm. tilgængelig: 16 apr 1978

(44) Fremlagt: 21 nov 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 okt 1976 DE 2646513

(71) Ansøger: *BFG GLASSGROUP; 43 Rue Caumartin; 75009 Paris, FR

(72) Opfinder: Rolf *Groth; DE

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Giersing & Stelling ApS

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af en varmereflekterende natron-kalk-silikatrude

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 1065689, 1596816
CS pat. nr. 127261, 123696

DK 154497 B

- 1 -

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af en varmereflekterende natron-kalk-silikatglasrude ifølge indledningen til krav 1.

Varmereflekterende silikatglasruder, hvor der ved pådampning af et titanlag i vacuum og følgende oxydation af dette lag ved højere temperaturer i luft frembringes et varmereflekterende TiO_2 -lag, er kendt og fx. beskrevet i en publikation af G. Hass med titlen "Preparation, Properties and Optical Applications of thin films of Titanium Dioxide" (G. Hass, Vacuum Vol. 11, nr. 4, siderne 331 - 345 (1952)). Afhængigt af de betingelser, under hvilke Ti-laget pådampes i vacuum, opstår der ved den påfølgende oxydation af Ti-lagret i luft to TiO_2 -modifikationer. Pådampes titan hurtigt ved godt vacuum, altså ved et vacuum på 10^{-5} Torr eller bedre, kommer det til dannelse af en rutil-modifikation, mens der ved forholdsvis langsommere fordampning ved dårligere vacuum, fx. ca. 10^{-4} Torr, opstår anatas-modifikationen. Således fremstillede TiO_2 -lag har fundet optisk anvendelse til beklædning af glasruder, fx. som lysdeler samt som solstrålereflekterende beklædning, hvor lagtykkelsen for at opnå størst mulig refleksion er udformet som kvartbølgelængde-interferenslag - i relation til det spektralområde, hvor en modifikation af refleksionsegenskaberne af substratet er ønskelig.

Et specielt anvendelsesområde for varmereflekterende glasruder af førnævnte art er, at sådanne glasruder kan anvendes i facadeelementer eller brystværnsplader. Det er ønskeligt ved sådanne brystværnsplader med TiO_2 -belagte glasplader, som udmærker sig ved en høj, farvenutral refleksion - i givet fald med en let blålig eller gullig tone - inden for det synlige spektralområde. Ved sådanne brystværnsplader er TiO_2 -interferenslaget i almindelighed placeret på den udvendige side af bygningen, medens bagsiden af glassubstratet er forsynet med en ugenomsigtig emalje eller en lak for at forhindre, at man kan se gennem det til bygningsdele, som ligger bagved brystværnspladen. Specielt for sidstnævnte anvendelsesområde er TiO_2 -lag med rutilstruktur af betydelig fordel, fordi TiO_2 -lag af rutilmodifikationen har et højere brydningsindex end anatas-lag, hvorved der kan opnås højere, ved facadeelementer eller brystværnsplader meget ønskelige refleksionsværdier. Desuden har det vist sig, at rutillag har væsentlig større hårdhed og slidstyrke end anataslag. Derfor kan glasruder, hvor det på den udven-

- 2 -

dige side af bygningen placerede TiO_2 -interferenslag er forsynet med en rutilmodifikation, umiddelbart uden skade også i længere tid udsættes for den udvendige atmosfære. Desuden kan der til rengøring af sådanne glasruder eller brystværnsplader anvendes de til udvendige glasflader almindeligt brugte rengøringsmidler.

Ved forskellige anvendelser af TiO_2 -belagte glasruder af førnævnte art, specielt ved anvendelse som facadeelement eller brystværnsplade, er det nødvendigt at forspænde glasset for at overholde sikkerhedsreglementerne. En sådan forspænding er nødvendig, når med rutiltag forsynede brystværnsplader er emaljeret på bagsiden: som følge af det stråleugennemsgtige emaljelag kan glasset i dette tilfælde ved solindstråling opledes så stærkt, at der, hvis glassubstratet ikke er forspændt, optræder varmesprængninger. Forspændingen af glasset sker så på kendt vis ved opvarmning af glasset over transformationstemperaturen til temperaturer med begyndende blødgøring og derpå følgende chokagtig afkøling. Ved natron-kalk-silikatglas, der har kemisk sammensætning som almindeligt fladt glas, er det hertil nødvendigt med temperaturer på $570^\circ - 620^\circ\text{C}$.

Principielt er det naturligvis ønskeligt, at kunne gennemføre oxydationen af Ti-laget til TiO_2 i rutil-modifikation på kortest mulig tid. Man ved - G. Hass, Vacuum, Vol. 11, nr. 3, side 335, fig. 3 - at oxydationen går så meget desto hurtigere, jo højere oxydationstemperatur der vælges. Men hæver man oxydationstemperaturen ved den kendte metode til de i sig selv for en hurtig oxydationsproces nødvendige værdier, nemlig over ca. 550°C , optræder der i rutil-lagene lagændringer. Lagene bliver matte og uigennemsgtige og spreder lyset både ved transmission og ved reflektion i en sådan grad, at ruder fremstillet på denne måde ikke mere kan anvendes til de nævnte anvendelsesformål, især altså som brystværnsplader eller som facadeelementer. De samme vanskeligheder, nemlig at rutil-lagene får lagændringer, optræder naturligvis også, når der på den yderligere ovenfor beskrevne måde skal ske en termisk forspænding af glasruderne, da det hertil på den ovennævnte måde er nødvendigt med temperaturer over ca. 550°C , i tilfældet natron-kalk-silikatglas fortrinsvis ca. 570° til 620°C .

Fra "Physics of thin Films", Vol. 5 (1969), siderne 87 - 143, især

- 3 -

siderne 109 - 111, kendes en fremgangsmåde af den indledningsvis angivne art, hvor der først påføres et siliciumoxidlag på en natron-kalk-silikatglasrude ved neddypning (med efterfølgende indbrænding). Derpå påføres der et TiO_2 -lag med et tilskud af BiCl_3 ligeledes ved neddypning
5 (med efterfølgende indbrænding), hvorpå omdannelsen til rutilmodifikationen finder sted ved en opvarmning til temperaturer på over 850°C for vinduesglas.

Til grund for opfindelsen ligger den opgave at videreudvikle en fremgangsmåde af den indledningsvis angivne art til fremstilling af en
10 varmereflektende natron-kalk-silikatglasrude således, at der i en for den termiske forspænding nødvendige arbejdsgang samtidig kan fremstilles stabile rutillag.

Ifølge opfindelsen løses denne opgave ved den indledningsvis angivne fremgangsmåde ved de i den kendetegnende del af krav 1 anførte
15 ejendommeligheder.

Det afhængige krav kendetegner en særligt foretrukket videreudformning af opfindelsen.

Til grund for opfindelsen ligger den overraskende erkendelse, at det lykkes at undgå de ufordelagtige lagændringer i TiO_2 -laget med rutil-struktur ved opvarmning til temperaturer på over 550°C , som er specielt nødvendige til den termiske forspænding, hvis der mellem glassubstratet og rutil-laget er anbragt et siliciumoxydlag, hvorhos rutilla-
20 get dannes uden yderligere tilskud til et Ti-pådampningslag alene ved den alligevel nødvendige opvarmning til en temperatur på mellem 570° og
25 620°C .

Genstanden for opfindelsen indskrænker sig til fremstillingen af ruder, hvor TiO_2 -lagene fremstilles ved pådampning under godt vacuum og efterfølgende oxydation. Kun ved vacuumfordampning ved godt vacuum er det nemlig muligt at få TiO_2 -lag med rutil-struktur.

30 Ud fra teknikkens stadi har fagmanden ikke kunnet få inspiration til opfindelsen. Således er der ganske vist beskrevet kombinerede titanoxyd- og siliciumoxydlag i DE-offentliggørelsesskrift 1 596 816, men siliciumoxidlaget ligger imidlertid ikke mellem glaspladen og titanoxidlaget, men snarere ligger titanoxidlaget direkte på glaspladen.
35 Endvidere beskrives der i dette skrift en lagplacering, hvor der på

- 4 -

glaspladen eller glassubstratet ligger et blandingslag af siliciumoxyd og titanoxyd, hvorpå der så først følger et titanoxydlag og til sidst et siliciumoxydlag. På lignende måde viser også CA-patentskrift 464 446 lagplaceringer, hvor der på et glassubstrat er placeret et blandingslag af titanoxyd og siliciumoxyd samt ren titanoxyd eller siliciumdioxyd-
5 lag efter hinanden, men imidlertid kan der af dette skrift, hvor frembringelsen af laget sker ved nedbrydning, ligeså lidt som ved DE-offentliggørelsesskrift 1 596 816, udledes en henvisning til opfindelsens genstand til undgåelse af lagændringer ved ruder af den indledningsvis
10 anførte art, hvor altså fremstillingen af TiO_2 -laget sker ved vacuumfordampning og efterfølgende oxidation, ved at anbringe et meget tyndt silicium-oxydlag mellem glassubstratet og Ti-laget.

Endvidere er det fra DE-fremlæggeskrift 1 771 575 allerede kendt, på en germaniumplade, som allerede er forsynet med en tynd siliciumoxydfilm, at danne en titandioxydfilm. Derved opstår der så ganske
15 vist en struktur, hvor der mellem substratet og TiO_2 -filmen er tale om en siliciumdioxxydfilm, men heraf fremgår heller ikke, hvorledes der på den beskrevne måde ifølge opfindelsen på overfladen af glassubstratet før vacuumpådampning af Ti-laget skal anbringes et mellemlag af siliciumoxyd. Endvidere viser US-PS 2 478 817 en almindelig fremstilling af
20 TiO_2 -lag ved neddykning, men her er der ejheller nogen henvisning til placeringen ifølge opfindelsen af siliciumoxydlaget mellem glaspladen og det vacuumpådampede Ti-lag. Lagplaceringer med lagfølgen glas- SiO_2 -aluminium- SiO_2 - TiO_2 eller glas- TiO_2 - SiO_2 er iøvrigt også beskrevet i
25 de tjekkoslovakiske patentskrifter nr. 127 261, se fx. eksempel 2, og nr. 123 696, uden at der her fandtes nogen henvisning til opfindelsen med at anbringe et tyndt siliciumoxydlag mellem glassubstratet og Ti-laget før oxydationen ved de høje temperaturer, som er nødvendige for forspændingen af glastruden.

30 I det følgende forklares udførelseseksempler for opfindelsen i enkeltheder ved hjælp af den skematiske tegning.

Den af en eneste figur bestående tegning viser opbygningen af en varmereflekerende glastrude i henhold til opfindelsen set i snit.

Som det ses på tegningen, er en varmereflekerende glastrude ifølge
35 opfindelsen forsynet med et glassubstrat 10 af natron-kalk-silikatglas,

- 5 -

hvor der efter hinanden er anbragt et siliciumoxidlag 12 og et TiO_2 -lag 10. Fremstillingen af denne lagplacering kan ske på den måde, at der på glassubstratet 12 først anbringes siliciumoxydlaget 12 og derpå et Ti-lag, hvilket sidste så ved oxydation ved en hertil tilstrækkelig temperatur oxyderes til TiO_2 i rutil-modifikation. Den på tegningen viste lagplacering består af termisk forspændt glas, med andre ord, glassubstratet er efter belægningen blevet ophedet til en temperatur inden for området 570° til 620°C og så afskrækket. Fortrinsvis går man i denne forbindelse frem på den måde, at det med siliciumoxydlaget 12 og Ti-laget 10 forsnyede glassubstrat af natron-kalk-silikat straks ophedes til en temperatur inden for området 570° til 620°C , hvorved der både sker en omdannelse af det pådampede Ti-lag til TiO_2 og også opvarmning af glassubstratet 10 til den for den termiske forspænding nødvendige temperatur, så afskrækningen straks kan følge efter. Ufordelagtige lagændringer af det på denne måde i rutil-modifikation foreliggende TiO_2 -lag 14 har ikke kunnet iagttages.

I det følgende beskrives endnu to eksempler, hvor man dels er gået frem efter teknikken stude - eksempel 1 - og dels efter opfindelsen - eksempel 2.

20

Eksempel 1:

I et vacuumsfordampningsanlæg blev en fladglasrude med en tykkelse på 8 mm og udvendig diameter på 300 cm x 245 cm først rensat ved et tryk på 3×10^{-2} Torr på sædvanlig vis ved glødeudladning. Derpå blev der ved et tryk på 3×10^{-5} Torr pådampet et Ti-lag. Den belagte rude blev så ophedet i en sædvanlig termisk forspændingsovn til 620°C og derpå afskrækket. Under ophedningsprocessen var titan-laget oxyderet til et TiO_2 -lag på 520 Å tykkelse med rutil-struktur. Men laget var uigennemsigtigt og mat, så at glasruden ikke kunne anvendes, da sådanne ruder specielt ved anvendelse som brystværnsplade eller facadeelement ikke tolereres af arkitektoniske grunde.

30

Eksempel 2:

Der blev gået frem som i eksempel 1 med den forskel, at efter gløderengøringen og før pådampningen af titan-laget ved et tryk på 1,3

35

- 6 -

$\times 10^{-4}$ Torr blev der tilvejebragt et 130 Å tykt Si_2O_3 -mellemlag gennem reaktiv fordampning af silicium-monoxyd. Den belagte rude forspændtes på lignende måde som i eksempel 1. TiO_2 -laget udviste ligeledes rutilstruktur. Men det var i modsætning til den ifølge eksempel 1 fremstillede glasrude fuldstændig klart, så at den således fremstillede glasrude udmærket kunne anvendes som brystværnsplade eller facadeelement.

- 7 -

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en varmereflekerende natronkalk-silikatglasrude med et siliciumoxidlag, som virker interferenshæmmende, og et oven på dette anbragt TiO_2 -lag i rutil-modifikationen, som er frembragt ved oxidation ved forøget temperatur, k e n d e t e g -
5 n e t ved, at både siliciumoxid-laget og Ti-laget fremstilles ved vacuumpådampning, og at oxidationen af Ti-laget sker ved en temperatur i området mellem $570^\circ - 620^\circ\text{C}$, hvorpå glasskiven afskrækkes.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at siliciumoxid-laget fremstilles ved reaktiv fordampning af siliciumoxid ved
10 et vacuum omkring 10^{-4} Torr med en til Si_2O_3 svarende sammensætning.

DK 154497 B

