

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2003-1338

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :
C 03 C 17/36

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21.11.2001**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **25.11.2000**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10058700**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.02.2005**
(Věstník č. 2/2005)
(86) PCT číslo: **PCT/FR2001/003657**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/042234**

(71) Přihlašovatel:
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE, Courbevoie, FR

(72) Původce:
Schicht Heinz, Bethau, DE
Schindler Herbert, Torgau, DE
Schmidt Uwe, Falkenberg, DE
Marold Axel, Süptitz, DE

(74) Zástupce:
JUDr. Miloš Všečetka, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Transparentní substrát, opatřený vícevrstevným
povlakem sestávajícím z tenkých vrstev, s
kovovým odrazem**

(57) Anotace:
Transparentní substrát opatřený vícevrstevným povlakem sestávajícím z tenkých vrstev, s kovovým odrazem a s vysokou tepelnou odolností, je zejména uzpůsobený pro tepelné zpracování (ohýbání, tvrzení, žihání). Vícevrstvý povlak obsahuje dielektrickou základní vrstvu, kovovou vrstvu s vysokým odrazem, z chromu nebo ze slitiny kovů, obsahující nejméně 45 % hmotn. chromu, a dielektrickou nitridovou krycí vrstvu. Dielektrická základní vrstva sestává z nejméně jedné oxidové dílčí vrstvy, přilehlé nebo nepřilehlé k transparentnímu substrátu, mající index lomu $\geq 2,0$, a dílčí nitridové vrstvy, přilehlé ke kovové vrstvě. Oxidová dílčí vrstva dielektrické základní vrstvy je s výhodou na bázi SnO_2 a/nebo ZnO a/nebo TiO_2 .

CZ 2003 - 1338 A3

OTV. MILO VSETECHNA
advokát
150 00 PRAHA 2, HÁNKOVA 2

Transparentní substrát, opatřený vícevrstevným povlakem sestávajícím z tenkých vrstev, s kovovým odrazem

Oblast techniky

Vynález se týká transparentního substrátu, opatřeného vícevrstevným povlakem sestávajícím z tenkých vrstev, s kovovým odrazem, s vysokou tepelnou odolností, zejména transparentních substrátů uzpůsobených pro tepelné zpracování (ohýbání, tvrzení, žíhání), aniž by se výrazně měnil vzhled a optické vlastnosti vrstev. Vícevrstevný povlak obsahuje dielektrickou základní vrstvu, kovovou vrstvu s vysokým odrazem, z chromu nebo ze slitiny kovů, obsahující nejméně 45 hmotn.% chromu, a dielektrickou nitridovou krycí vrstvu. Vynález se však také týká "zasklívacích dílců", jejichž substrát nesoucí vícevrstevný povlak je transparentní ale není ze skla, zejména tuhý substrát typu polyethylentereftalátu PET a tedy na bázi organických polymerů.

Dosavadní stav techniky

Substráty povlečené tímto způsobem, mající vysoký kovový odraz a relativně nízkou propustnost světla jsou velmi dekorativní. V architektuře jsou často používány pro obklady stěn, obvodové pláště (zasklívací a obkladové dílce), jako zrcadlové dílce, jako polotransparentní zrcadla nebo jako skleněné dekorativní desky. Mohou rovněž být opatřeny přídatným dekoračním potiskem a/nebo mohou být popřípadě používány v zakřivené nebo ohýbané formě. Jsou-li používány jako zasklívací dílce z monolitního skla, je povrchová vrstva vystavena bez jakékoli ochrany atmosféře, takže musí mít zvláště vysokou odolnost vůči atmosférickým vlivům. Z bezpečnostních důvodů a/nebo za účelem zvýšení jejich odolnosti

28.07.03

proti ohýbání a nárazům jsou substráty z povlečeného skla, určené pro tyto oblasti použití, často předpínány tepelnou cestou, t.j. zahřívány na teplotu vyšší než 500°C , 550°C nebo 600°C a potom velmi rychle ochlazovány. Vícevrstvý povlak z tenkých odrazivých vrstev musí proto také překonávat bez poškození toto tepelné namáhání tak, že jím nebudou poškozeny vlastnosti zasklívacích dílců z povlečených skel, zejména estetické, optické, tepelné, energetické.

Ze spisu EP 0 962 429 A1 je znám zasklívací dílec s vysokou tepelnou pevností, opatřený vícevrstvným povlakem v úvodu zmíněného typu, který splňuje tyto požadavky. V případě tohoto známého vícevrstvého povlaku sestává základní dielektrická vrstva z SiO_2 , Al_2O_3 , SiON , Si_3N_4 nebo AlN nebo směsi nejméně dvou těchto materiálů. Všechny tyto materiály mohou být nanесeny na skleněnou tabuli pouze relativně nízkou rychlostí katodového rozprašování a/nebo s velmi značným vynaložením technologických prostředků. Protože průmyslová zařízení pro vytváření povlaků z ekonomických důvodů pracují při co možná nejvyšších rychlostech posouvání, základní vrstva tedy může být v případě obvyklých zařízení ukládána pouze v relativně malé tloušťce. Může však být požadována větší tloušťka základní vrstvy jako interferenční vrstvy pro měnění vzhledu skleněné tabule v odrazu světla (barvy, intenzity barvy), a to i ve světelném odrazu na straně skla a ve světelném prostupu.

Ze spisu EP 0 436 045 A1 je rovněž znám vícevrstvý povlak, způsobilý předchozího zakřivení a/nebo předběžného vystavení napětí, mající vrstvu chromu jako odrazivou vrstvu. V tomto případě však sestává krycí vrstva ze slitiny

hliníku s titanem a/nebo zirkoniem. Vzhledem k přítomnosti dokončovací vrstvy tohoto druhu se zvýšená odrazivá schopnost vrstvy chromu na straně povlaku ztrácí a odraz na straně skla dosahuje maximálně hodnoty 50%. Základní vrstva sestává v tomto případě z TiO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 nebo SiO_2 . Základní vrstva ovšem musí být v tomto případě ukládána s takovou tloušťkou, že působí jako interferenční vrstva měnící barvu, přičemž zvyšování tloušťky vrstvy je u těchto materiálů naopak omezené z technologických a ekonomických důvodů.

Ve spisu EP 0 536 607 B1 jsou popsány povlečené skleněné tabule s kovovým vzhledem, jejichž transparentní povlaky jsou rovněž vhodné pro tepelné zpracování. Vrstva s kovovými vlastnostmi však sestává v tomto případě z kovové sloučeniny, a to boridu kovu, karbidu kovu, nitridu kovu nebo oxynitridu kovu. Tyto kovové sloučeniny nemají ve světelném odrazu stejný lesk jako čistě kovové vrstvy. Na této vrstvě je uložena ochranná kovová vrstva, například z chromu, která se při tepelném zpracovávání oxiduje. Vícevrstvé povlaky, popsané v tomto dokumentu, jsou v první řadě povlaky se zvýšenou transparentností a použití kovového odrazu na obou stranách skleněných tabulí z dekorativních důvodů nehraje v případě těchto vícevrstevných povlaků žádnou roli.

Je žádoucí zajistit, aby barevný dojem světla odraženého interferenčním působením základní vrstvy byl regulovatelný cíleným způsobem, aniž by bylo nutné za tímto účelem provádět zvláštní technologická opatření nebo zmenšovat rychlost pohybu skleněné tabule v kontinuálně pracujícím povlékacím zařízení. Vícevrstvý povlak tohoto druhu by měl zajistit odolnost proti korozi (mechanické, chemické) a zvý-

šenou tvrdost a měl by zachovat své vlastnosti, po procesu tepelného zpracování typu ohýbání, tvrzení a žíhání, zejména vysoký odraz světla, v podstatě barevně neutrální na straně povlaku, a propustnost světla v podstatě od 2 do 15%.

Vynález si klade za úkol vytvořit zlepšený vícevrstvý povlak výše uvedeného druhu, který by měl vysoký kovový odraz na obou stranách skleněných tabulí s takovým povlakem.

Podstata vynálezu

Uvedeného cíle je dosaženo podle vynálezu znaky podle patentového nároku 1. Závislé patentové nároky přinášejí výhodná zdokonalení předmětu vynálezu.

Základní krycí dielektrická vrstva tedy sestává z nejméně jedné oxidové dílčí vrstvy, přilehlé nebo nepřilehlé k transparentnímu substrátu, mající index lomu $\geq 2,0$, a nitridové dílčí vrstvy, přilehlé ke kovové vrstvě.

Základní vrstva jednoduše na bázi oxidu snadno rozprašovatelného katodovým rozprašováním se sama o sobě neosvědčila, protože se v tomto případě ukázalo, že kovová vrstva chromu podléhá během tepelného zpracování změně barvy nebo že při tomto zpracování dokonce dochází k jejímu zničení. Toto riziko je zcela vyloučeno tvorbou více vrstev základní vrstvy podle vynálezu, při níž se ukládá bezprostředně pod kovovou vrstvu tenká dílčí vrstva z nitridu kovu. Vzhledem k uspořádání druhé dílčí vrstvy, přilehlé k povrchu skla, na bázi oxidu kovu snadno rozprašovatelného katodovým rozprašováním, mající index lomu nejméně 2,0, nedochází k rušení tepelné odolnosti vícevrstvého povlaku. Vzhled ve

28.07.03

světelném odrazu (barva, intenzita barvy) odraženého světla může být měněn jednoduše v širokých rozmezích. Rychlost postupu skleněných tabulí povlakovacím zařízením však přitom nemusí být podstatně zmenšena. Dílčí oxidové vrstvy tohoto druhu mohou být nanášeny bez problému v tloušťce až 90 nm, takže je k dispozici značné rozmezí pro vzhled v odrazu světla, který může být dosažen.

Podle zdokonaleného provedení vynálezu, sestává nitridová dílčí vrstva základní dielektrické vrstvy z Si_3N_4 a/nebo AlN , která může popřípadě obsahovat menšinové prvky (hliník, bor atd.), které jsou dotujícími látkami terčů, a má tloušťku vrstvy nejméně 10 nm. Dílčí oxidová vrstva nebo dílčí oxidové vrstvy základní dielektrické vrstvy je/ jsou na bázi SnO_2 a/nebo ZnO a/nebo TiO_2 a/nebo Nb_2O_5 a/nebo ZnO_2 a má/mají tloušťku od 30 do 90 nm.

Zvláště vysoký lesk skleněných tabulí s povlakem se získá použitím čistého chromu pro kovovou vrstvu s vysokým odrazem. Díky vrstvám z čistého chromu je možné dosáhnout míry odrazu ve viditelné části spektra až 60%. Jako kovové slitiny obsahující chrom jsou však rovněž vhodné slitiny CrAl obsahující 75-80 hmotn.% chromu, slitiny CrSi obsahující 45-85 hmotn.% chromu a slitiny CrAlSi obsahující 70-80 hmotn.% chromu.

Jako příklad mohou být použity následující způsoby umožňující dosáhnout vrstvy oxidů kovů a vrstvy nitridů. Je-li nanášení reaktivní, může se provádět z terče ze suboxidovaného kovu (v případě kovových vrstev), z terče z křemíkového kovu (eventuelně dotovaného hliníkem nebo borem)

nebo subnitridovaného terče (v případě nitridových vrstev). Je-li nanášení nereaktivní, může se provádět z keramických terčů (v případě kovových vrstev) nebo z nitridových terčů (v případě nitridových vrstev).

Podle výhodného zdokonalení vynálezu se uloží na nitridovou krycí vrstvu vícevrstvého povlaku ochranná vrstva o tloušťce 1 až 3 nm z kovu nebo kovové slitiny jako Zr, Ti, TiCr, ZrCr nebo TiNi. Tato kovová ochranná vrstva se přeměňuje při tepelném zpracování tak, že se tvoří odpovídající oxidová vrstva.

Vícevrstvé povlaky podle vynálezu podle vynálezu mohou být nanášeny na tabule ze skla jako celistvé vrstvy, ulpívající na sobě po celé jejich ploše. Zvláště estetické účinky je možné získat, když je odrazivý vícevrstvý povlak ukládán na povrch skla jako nesouvislá vrstva ve formě dekorace nebo vzorku nebo jsou-li vzorky nebo dekorace z například vypalovací barvy natištěny na pohlékané straně skla. Vypalovací barva může být vypalována po procesu tepelného zpracování.

Výhody a další podrobnosti vynálezu vyplynou z následujícího popisu tří příkladů provedení, s nimiž budou srovnávány dva srovnávací příklady podle stavu techniky.

Příklady provedení vynálezu

Jako zkoušky pro vyhodnocení odolnosti vícevrstvého povlaku proti korozi byly provedeny zkoušky v solné mlze podle normy ISO 9227, zkouška na SO₂ podle normy DIN 50018, Taberova zkouška na otěr podle normy DIN EN 1096-1,-2, zkouška na

"opocení" podle normy DIN 50017 a zkouška "Cass" podle normy ISO 9227. Měření propustnosti T_{VID} a odrazu R_{VID} ve viditelné oblasti spektra, jakož i barevné souřadnice a^* a b^* za účelem určení barvy v odrazu, byla provedena podle normy DIN 5033.

SROVNÁVACÍ PŘÍKLAD 1

V průmyslovém zařízení na katodové rozprašování se provedlo povlečení způsobem magneticky podporovaného katodového rozprašování na skla ze skla float o tloušťce 6 mm, mající plošné rozměry 6 x 3,21 m² k vytvoření souvrství z vrstev: sklo - 10 nm SiO₂ - 35 nm Cr - 6 nm Si₃N₄. Vzorky odebrané po šířce skel poskytly následující hodnoty v odrazu R_{VID} a T_{VID} :

R_{VID} :

- na straně povlaku 57,0%
- na straně skla 48,7%

T_{VID} : 2,5%

Barva v odrazu (laboratorní systém)

- | | | |
|---------------------|-------|-------|
| - na straně povlaku | a^* | -0,36 |
| | b^* | 1,43 |
| - na straně skla | a^* | -0,53 |
| | b^* | 0,32 |

Barvy v odrazu na straně skla a na straně povlaku jsou téměř totožné, avšak strana povlaku vykazuje lehké žlutavé zbarvení, jak je také patrné z kladné hodnoty $b^* = 1,43$.

Zkoušky týkající se odolnosti proti korozi a tvrdosti

28.07.03

vrstvy poskytly následující výsledky:

Zkouška na solnou mlhu:	úspěšná
Zkouška na SO ₂ :	úspěšná
Taberova zkouška v otěru:	úspěšná
Zkouška na opocení:	úspěšná
Zkouška Cass:	úspěšná

SROVNÁVACÍ PŘÍKLAD 2

Na stejném zařízení na katodové rozprašování, jaké bylo použito v případě srovnávacího příkladu 1, byl proveden pokus provést povlečení skla stejným vícevrstevným povlakem, avšak se základní vrstvou takové tloušťky, aby barva v odrazu na straně skla byla modrá. Za tímto účelem bylo potřeba nanést základní vrstvu SiO₂ v tloušťce 100 nm. Přes použití speciálních katod z křemíku bylo možné uskutečnit vytvoření základní vrstvy o tloušťce 100 nm pouze při podstatně snížené rychlosti posunu skla.

Měřením optických vlastností se získaly následující hodnoty:

R_{VID}:

- na straně povlaku	57,3%
- na straně skla	28,3%

T_{VID}: 3,0%

Barva v odrazu (laboratorní systém)

- na straně povlaku	a*	-0,5
	b*	+1,5
- na straně skla	a*	-1,1
	b*	-8,3

Ve srovnání se srovnávacím příkladem 1 je patrné silné zmenšení odrazu na straně skla. Produktivita při vytváření povlaku je kromě toho značně snížena. Všechny zkoušky na odolnost proti korozi a tvrdost byly naproti tomu bez problémů úspěšné, jako ve srovnávacím příkladě 1.

PŘÍKLAD PROVEDENÍ 1

Na stejném zařízení na katodové rozprašování byl v průmyslovém měřítku zhotoven vícevrstvý povlak podle vynálezu s následujícím souvrstvím: sklo - 58 nm SnO_2 - 17 nm Si_3N_4 - 35 nm Cr - 6 nm Si_3N_4 - 2 nm Zr. Po šířce skleněné tabule se odebraly různé vzorky. Vzorky byly podrobeny tepelnému zpracování. Měření optických vlastností na vzorcích vystavených předchozím namáhání poskytlo následující hodnoty:

R_{VID} :

- na straně povlaku 57,4%
- na straně skla 30,0%

T_{VID} : 3,5%

Barva v odrazu (laboratorní systém)

- | | | |
|---------------------|-------|-------|
| - na straně povlaku | a^* | 0,13 |
| | b^* | 4,03 |
| - na straně skla | a^* | -0,01 |
| | b^* | -0,96 |

Všechny zkoušky na odolnost proti korozi a tvrdost byly bez problémů úspěšné. Barva v odrazu na straně skla byla neutrální a na straně vícevrstvého povlaku byl patrný zvlášť vysoký odraz mající teplý a příjemný žlutý odstín.

PŘÍKLAD PROVEDENÍ 2

Ve stejném cyklu zkoušek při stejných zkušebních podmínkách

28.07.03

byl při použití přídavné katody zhotoven vícevrstvý povlak podle vynálezu s následujícím souvrstvím: sklo - 42 nm SnO_2 - 8 nm ZnO - 17 nm Si_3N_4 - 17 nm Cr - 18,5 nm Si_3N_4 - 2 nm Zr.

Byly určeny následující optické vlastnosti:

R_{VID} :

- na straně povlaku 38,4%

- na straně skla 19,0%

T_{VID} : 14,0%

Barva v odrazu (laboratorní systém)

- na straně povlaku a^* -0,39

b^* 16,8

- na straně skla a^* -0,86

b^* -11,6

Všechny zkoušky na odolnost proti korozi a tvrdost byly bez problémů úspěšné. Barva v odrazu na straně skla je intenzivně modrá, zatímco na straně vícevrstvého povlaku je žlutá. Skleněný dílec tohoto druhu může být použit jako polotransparentní zrcadlo, například jako celoskleněné dveře, jejichž jedna strana se v odrazu jeví modrá a druhá strana se jeví žlutá.

PŘÍKLAD PROVEDENÍ 3

Na zařízení na katodové rozprašování v průmyslovém měřítku byl v jinak totožných podmínkách zhotoven vícevrstvý povlak podle vynálezu s následujícím souvrstvím: sklo - 56 nm SnO_2 - 34 nm Si_3N_4 - 35 nm Cr - 6 nm Si_3N_4 - 2 nm Zr.

Určením optických vlastností se získaly následující hodnoty:

28.07.03

 R_{VID} :

- na straně povlaku 55,5%
- na straně skla 39,5%

 T_{VID} : 2,5%

Barva v odrazu (laboratorní systém)

- na straně povlaku a^* 0,13
 b^* 3,98
- na straně skla a^* -6,53
 b^* -2,0

Všechny zkoušky na odolnost proti korozi a tvrdost byly bez problémů úspěšné. Skleněný dílec vypadá v odrazu na straně skla modrozelený a na straně vrstvy má zvýšený odraz s žlutavým odstínem. Skleněný dílec tohoto druhu může být například použit se stranou skla obrácenou do vnějšího prostředí, jako fasádní dílec, zatímco strana povlaku nemá v tomto případě žádnou dekorativní funkci.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Transparentní substrát, opatřený vícevrstevným povlakem sestávajícím z tenkých vrstev, s kovovým odrazem a s vysokou tepelnou odolností, zejména uzpůsobený pro tepelné zpracování (ohýbání, tvrzení, žíhání), přičemž vícevrstvý povlak obsahuje dielektrickou základní vrstvu, kovovou vrstvu s vysokým odrazem, z chromu nebo ze slitiny kovů, obsahující nejméně 45 hmotn.% chromu, a dielektrickou nitridovou krycí vrstvu, vyznačený tím, že dielektrická základní vrstva sestává z nejméně jedné oxidové dílčí vrstvy, přilehlé nebo nepřilehlé k transparentnímu substrátu, mající index lomu $\geq 2,0$, a nitridové dílčí vrstvy, přilehlé ke kovové vrstvě.

2. Substrát podle nároku 1, vyznačený tím, že oxidová dílčí vrstva nebo oxidové dílčí vrstvy dielektrické základní vrstvy je/jsou na bázi SnO_2 a/nebo ZnO a/nebo TiO_2 .

3. Substrát podle nároku 1 nebo 2, vyznačený tím, že oxidová dílčí vrstva nebo oxidové dílčí vrstvy dielektrické základní vrstvy má/mají tloušťku 30 až 90 nm.

4. Substrát podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, vyznačený tím, že nitridová dílčí vrstva dielektrické základní vrstvy je na bázi Si_3N_4 a/nebo AlN a eventuelně menšinových prvků.

5. Substrát podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, vyznačený tím, že nitridová dílčí vrstva dielektrické základní

vrstvy má tloušťku nejméně 10 nm.

6. Substrát podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, vyznačený tím, že slitina obsahující chrom je slitina CrAl obsahující 75-80 hmotn.% chromu, slitina CrSi obsahující 45-85 hmotn.% chromu a slitina CrAlSi obsahující 70-80 hmotn.% chromu.

7. Substrát podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, vyznačený tím, že kovová vrstva z chromu nebo slitiny chromu má tloušťku 15 až 50 nm.

8. Substrát podle kteréhokoli z nároků 1 až 7, vyznačený tím, že na krycí nitridovou vrstvu je uložena ochranná vrstva, o tloušťce 1 až 3 nm, z kovu nebo slitiny kovů, jako Zr, Ti, TiCr, ZrCr nebo TiNi, která je převedena, po tepelném zpracování takto povlečeného substrátu, na odpovídající vrstvu oxidů.

9. Substrát podle kteréhokoli z nároků 1 až 8, vyznačený tím, že nitridová krycí vrstva je na bázi Si_3N_4 a/nebo AlN a má tloušťku nejméně 6 nm.

10. Substrát podle kteréhokoli z nároků 1 až 9, vyznačený tím, že vícevrstvý povlak je uložen na substrátu jako souvislý povlak.

11. Substrát podle kteréhokoli z nároků 1 až 9, vyznačený tím, že vícevrstvý povlak je uložen na substrátu jako nesouvislá vrstva ve formě dekorace nebo vzorku.

12. Substrát podle kteréhokoli z nároků 1 až 11, vyznačený tím, že takto povlečený substrát je podroben tepelnou cestou mechanickému nebo chemickému zpracování.